

VĚDECKÉ SPISY VYSOKÉHO UČENÍ TECHNICKÉHO V BRNĚ

*Edice Habilitační a inaugurační spisy, sv. 495*

ISSN 1213-418X

**Petr Křivík**

**NOVÉ POZNATKY VE VÝVOJI,  
VÝZKUMU A OPTIMALIZACI  
OLOVĚNÝCH AKUMULÁTORŮ**

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ  
Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií  
Ústav elektrotechnologie

**Ing. Petr Křivík, Ph.D.**

**NOVÉ POZNATKY VE VÝVOJI, VÝZKUMU A OPTIMALIZACI  
OLOVĚNÝCH AKUMULÁTORŮ**

**NEW FINDINGS IN RESEARCH, DEVELOPMENT AND OPTIMIZATION  
OF LEAD-ACID BATTERIES**

ZKRÁCENÁ VERZE HABILITAČNÍ PRÁCE



BRNO 2015

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Olověný akumulátor, vnitřní odpor, tepelné změny, kladná elektroda, aktivní hmota, separátor, VRLA, HEV, RAPS, distribuce proudu.

## **KEYWORDS**

Lead-acid battery, internal resistance, thermal changes, positive electrode, active mass, separator, VRLA, HEV, RAPS, current distribution.

## **MÍSTO ULOŽENÍ PRÁCE:**

Rukopis habilitační práce je uložen na Ústavu elektrotechnologie.

## Obsah

1	ÚVOD .....	5
1.1	Princip činnosti olověného akumulátoru.....	5
1.2	Složení olověného akumulátoru.....	8
1.3	Rozdělení olověných akumulátorů.....	10
2	DESIGN MŘÍŽKY VRLA BATERIE SE SPIRÁLOVITĚ STOČENÝMI ELEKTRODAMI. 11	
2.1	Úvod do problematiky .....	11
2.2	Popis modelu.....	12
2.3	Distribuce proudu.....	14
3	PŘÍMĚSI V ZÁPORNÉ HMOTĚ OLOVĚNÉHO AKUMULÁTORU V REŽIMU PSoC ..... 17	
3.1	Úvod do problematiky .....	17
3.2	Srovnání uhlíku a oxidu titaničitého .....	17
3.3	1. PSoC běh.....	17
3.4	2. PSoC běh.....	18
4	TEPELNÉ ZMĚNY V OLOVĚNÉM AKUMULÁTORU.....	19
4.1	Teoretický rozbor.....	19
4.2	Experiment.....	21
5	ZÁVĚR.....	27
6	LITERATURA.....	28

## Odborný životopis



Ing. Petr Křivík, Ph.D.

V roce 2002 byl vybrán ve výběrovém řízení na místo odborného asistenta na Ústavu elektrotechnologie FEKT VUT v Brně.

Odborně se profiluje do problematiky elektrochemických a obnovitelných zdrojů elektrické energie a problematiky elektrotechnických materiálů a technické dokumentace.

Podílí se na výuce povinného předmětu bakalářského studia Materiály a technická dokumentace, kde vede laboratorní, počítačová a numerická cvičení, dále se podílel na výuce předmětu Počítače a programování. V rámci magisterského studia se podílí na výuce volitelného mezioborového předmětu Alternativní zdroje energie a Alternative energy sources, kde přednáší a vede laboratorní cvičení. Je garantem volitelného oborového předmětu Obnovitelné zdroje energie, který v roce 2009 zavedl, kde přednáší a vede laboratorní cvičení. Je autorem či spoluautorem řady učebních textů, elektronických skript a dalších multimediálních pomůcek. Od roku 2004 působí v organizačním výboru konference Nekonenční zdroje elektrické energie.

Podílel se na řešení jak českých grantových projektů a výzkumných záměrů GAČR (GA102/93/0248, GA102/96/0963, GA102/98/1170, GA102/02/0794), VZ (MSM 262200010, MSM0021630516), CVVOZE (ED0014/01/01), FRVŠ (A/a 236), FR-TI3/198, FEKT-S-10-14, FEKT-S-11-7, tak zahraničních ALABC (B-001.1, N4.2, C2.2, 1012H). Byl hlavní řešitel grantového projektu GAAV (B2813305) a FRVŠ (IV-663/A a).

O uznání mezinárodní vědeckou komunitou svědčí řada publikací v renomovaných časopisech (J. Power Sources 62, 161-166, J. Power Sources 64, 123-129, J. Power Sources 67, 85 – 91, J. Power Sources 78, 94 – 98, J. Power Sources 85, 145 – 148, J. Power Sources 95, 97 – 107, J. Power Sources 105, 35 – 44, J. Power Sources, 154, 518-522, Journal of Power Sources 158, 864 – 867, Journal of Power Sources 191, 154 – 158, Journal of Power Sources 196, 3988 – 3992, Journal of Power Sources 207, 37 – 44, Journal of Power Sources 209, 15 – 19, kapitola v knize Energy Storage – Technologies and Applications, 79-100, stejně jako desítky citací těchto článků. Je také autorem nebo spoluautorem mnoha příspěvků na mezinárodních a národních konferencích.

# 1 ÚVOD

Olovené akumulátory jsou známy již více než 120 let. Během této doby se na velmi vysoké úrovni zvládly všechny aspekty technologie jejich výroby. Jsou poměrně levné, spolehlivé a co do instalovaného výkonu v současné době představují ve světovém měřítku asi 60 % všech prodaných baterií.

Olovený akumulátor má oproti svým konkurenčním elektrochemickým zdrojům řadu předností. Mezi ně patří mimo jiné nízká cena a dostupnost olova, dobrá spolehlivost, vysoké jmenovité napětí (2 V), vysoká elektrochemická účinnost, životnost se pohybuje od několika set až k tisícům cyklů nabití - vybití. Díky těmto vlastnostem je v současné době nejpoužívanějším sekundárním zdrojem elektrické energie. Vzhledem ke své perspektivnosti (zejména v automobilovém průmyslu) se počítá s jeho dalším zdokonalováním. Mezi nevýhody patří zejména velká hmotnost olova a s tím související nižší měrná energie.

Olovené baterie jsou používány v širokém spektru různých aplikací s různými požadavky na jejich užité vlastnosti. Ve vozidlech s vnitřním spalovacím motorem baterie poskytuje rychlý krátký impuls vysokého proudu pro nastartování vozidla a nižší ustálený proud pro ostatní účely; baterie zůstává po většinu času v režimu vysokého stavu nabití. Totéž platí pro baterie používané v záložních systémech v telekomunikacích i v dalších aplikacích s nepřerušovaným napájením, v takových aplikacích by baterie měla být jen zřídka podrobena vybíjení. Na druhé straně od trakčních baterií pro elektrická vozidla (EV) se očekává, že podstoupí hluboká vybití a opětná nabití v průběhu periody několika hodin. Mezi těmito mezními případy jsou baterie v hybridních elektrických vozidlech (HEV) a v systémech vzdálené dodávky energie (RAPS). Baterie v nich stráví většinu času ve stavu částečného nabití (PSoC), často poblíž 50 % nabití.

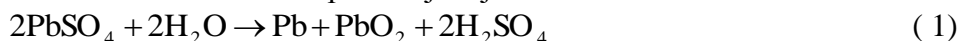
Pro mobilní aplikace je důležitým parametrem také hmotnost baterie. V podstatě by baterie měla mít vysokou specifickou energii, tj. energii vztaženou na jednotku hmotnosti [Wh/kg]. Vysoká nabíjecí účinnost (náboj odevzdaný při vybíjení / náboj dodaný při nabíjení) je také významný parametr šetřící primární energii a je silně závislá na způsobu nabíjení.

A nakonec, bezpodmínečně nutná je přijatelná cena. Faktory, které je nutno vzít v úvahu jsou počáteční cena baterie, životnost baterie v provozu a přidružené náklady na údržbu. Olovené akumulátory jsou po zhodnocení všech parametrů nejhodnější pro středně a velkovýkonové systémy akumulace energie, protože nabízejí přijatelnou kombinaci výkonových parametrů a ceny, která je podstatně nižší v porovnání s alternativními systémy. Naopak pro malovýkonové systémy jsou nevhodné.

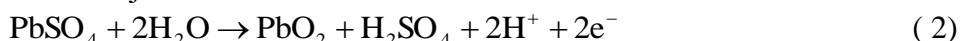
## 1.1 PRINCIP ČINNOSTI OLOVĚNÉHO AKUMULÁTORU

Olovený akumulátor je složen z kladné a ze záporné elektrody, elektrolytem je vodný roztok  $H_2SO_4$  (kyselina sírová). Molekuly  $H_2SO_4$  jsou ve vodě rozštěpeny (disociovány) na záporné ionty síranové a kladné ionty vodíkové do 1. stupně ( $H^+$  a  $HSO_4^-$ ) a zčásti do 2. stupně ( $2H^+$  a  $SO_4^{2-}$ ). Nabitá záporná elektroda obsahuje Pb (olovo) a kladná elektroda  $PbO_2$  (oxid olovičitý). Vybitá kladná i záporná elektroda obsahují  $PbSO_4$  (síran olovnatý).

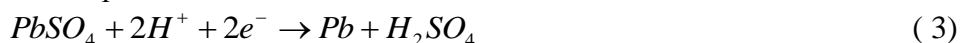
Celková reakce v článku při nabíjení je:



Dílčí nabíjecí reakce na kladné elektrodě:



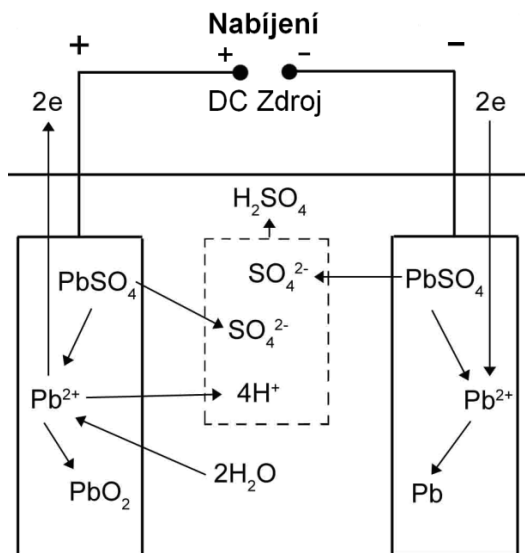
A na záporné elektrodě:



Je zřejmé, že během nabíjení se v roztoku vytvářejí další molekuly kyseliny sírové a elektrolyt houstne (zvyšuje se obsah  $H_2SO_4$  v elektrolytu – kyselina sírová má větší hustotu než voda). Po



ukončení nabíjení vzniká článek, jehož záporná elektroda je potažena vrstvou rozptýleného šedého houbovitého olova, kdežto kladná elektroda hnědočernou vrstvou oxidu olovičitého. Napětí jednoho takového článku se obvykle pohybuje v rozmezí 2,0–2,1 V. Množství látek obsažených v elektrolytu a vyloučených na elektrodách zůstává nezměněno, avšak vložená elektrická energie se přeměnila na energii chemickou.



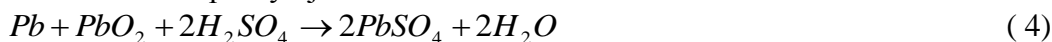
Obr. 1: Nabíjení olověného akumulátoru

Velmi důležitá je rovněž volba správného postupu nabíjení. Nabíjení přitom probíhá ve třech etapách. První etapa je po připojení napájecího zdroje charakterizovaná dosti strmým nárůstem napětí (v oblasti od 1,75–2,2 V) vyvolaným rychlou tvorbou molekul  $H_2SO_4$  v pórech obou olověných desek. Druhá etapa je charakterizována dalším pozvolným nárůstem napětí v rozmezí od 2,2 do 2,4 V. Pokud nyní neodpojíme napájecí zdroj, začne se kromě  $PbSO_4$  rozkládat i voda a článek začne plynovat (3. etapa). Po ukončení rozkladu síranu olovnatého v obou elektrodách dosáhne napětí článku 2,7–2,8 V a poté se již veškerá dodávaná energie spotřebovává na elektrolýzu vody. Ta je charakterizována prudkým plynováním, avšak napětí se už dál výrazněji nezvětšuje.

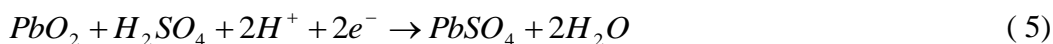
Rozkladné napětí vody (1,23 V) leží hluboko pod klidovým napětím olověného akumulátoru. V důsledku přepětí vodíku na záporné a kyslíku na kladné elektrodě je však tato reakce velmi pomalá. S rychlostí technicky významnou probíhá až od napětí asi 2,4 V a výše. Snížení přepětí vodíku na záporné elektrodě může způsobit řada nečistot, především kovové kationty. Ty se na záporné elektrodové hmotě vylučují v kovové formě a vytvářejí nežádoucí lokální články. Na nich se pak vodík vyvíjí při potenciálech o 0,2 až 0,3 V nižších. Zvláštní pozornost si při tom zaslouží antimon, který je běžnou příměsí v mřížkových slitinách a který se dostává do elektrolytu v důsledku koroze mřížky kladné elektrody.

Jestliže začneme nabitý olověný akumulátor vybíjet, začne jím protékat elektrický proud, přičemž na obou elektrodách probíhají opačné reakce než při nabíjení. Na záporné elektrodě dochází k oxidaci olova, na kladné elektrodě k redukci olova. Aktivní hmota (polovodič oxidového typu oxid olovičitý na kladné elektrodě a houbovitě olovo na záporné elektrodě) reaguje s kyselinou sírovou a obě elektrody se znovu pokrývají vrstvou nevodivého síranu olovnatého  $PbSO_4$  a elektrolyt řídne.

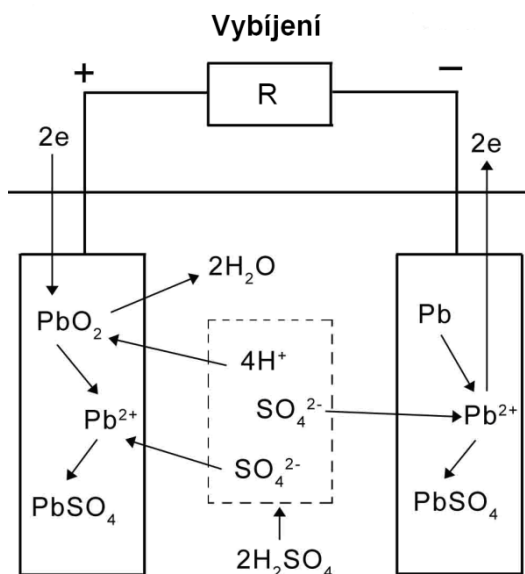
Celková reakce při vybíjení:



Na kladné elektrodě při vybíjení probíhá reakce:



A na záporné elektrodě při vybíjení probíhá reakce:



Obr. 2: Vybíjení olověného akumulátoru

Tím se opět dostáváme do stavu charakteristického pro vybitý akumulátor - proces je tedy vratný. Obě vybíjecí reakce jsou doprovázeny expanzí aktivní hmoty. Nárůst objemu po transformaci  $\text{PbO}_2$  na  $\text{PbSO}_4$  je 92 %, zatímco po transformaci  $\text{Pb}$  na  $\text{PbSO}_4$  164 %.

V ideálním případě by vybíjecí kapacita olověné baterie, vyjádřená v Ah, měla být konstantní v celém průběhu života. Dokonce i pro nejnovější komerční baterie je praktické využití aktivní hmoty omezené na méně než 50 % při vybíjecím proudu 5 h nebo méně. Během činnosti baterie v průběhu života se díky přidruženým degradačním mechanismům dále snižuje již tak nízké využití aktivní hmoty.

Poměrně důležitou vlastností elektrod je jejich pórovitá struktura umožňující průnik elektrolytu do objemu elektrod. Porozita nabitých elektrod může být až 50 % a střední průměr pórů je u kladných elektrod 0,05 až 2  $\mu\text{m}$  a u záporných elektrod okolo 10  $\mu\text{m}$ . Specifický povrch nabitých kladných elektrod dosahuje 6,4  $\text{m}^2/\text{g}$ , u záporných

0,5–0,8  $\text{m}^2/\text{g}$  [ 13]. Během vybíjení specifický povrch a porozita elektrod značně klesají, protože měrný objem vznikajícího  $\text{PbSO}_4$  (48,2  $\text{cm}^3/\text{mol}$ ) je větší než měrný objem  $\text{Pb}$  (18,3  $\text{cm}^3/\text{mol}$ ) a  $\text{PbO}_2$  (24,6  $\text{cm}^3/\text{mol}$ ) a vznikající  $\text{PbSO}_4$  postupně zaplňuje póry obou elektrod.

Při vybíjení se v důsledku vytváření  $\text{PbSO}_4$  na rozhraní mezi aktivní hmotou obou elektrod a elektrolytem vytváří koncentrační spád iontů  $\text{HSO}_4^-$  a  $\text{H}^+$ . Ten se vyrovnává pomalým mechanismem difúze. Přitom difúzní koeficient  $\text{HSO}_4^-$  je  $1,3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , u  $\text{H}^+$  je vyšší,  $9,3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

Navíc vzhledem k velkému rozdílu mezi vodivostí aktivní hmoty obou elektrod a elektrolytu není rozdělení proudu do nitra elektrod rovnoměrné. Více jsou proudově zatíženy oblasti při povrchu elektrody. V konečné fázi vybíjení nedostačuje přísun síranových iontů difúzí a potenciál klesá pod technicky využitelnou mez. To je jednou z příčin využití aktivní hmoty jen z 50 %. Podobně nepříznivý efekt má i snížená teplota, která zhoršuje vodivost elektrolytu a zpomaluje difúzi iontů.

Jak již bylo uvedeno, při přeměně  $\text{PbO}_2$  na  $\text{PbSO}_4$  narůstá objem aktivní hmoty. Olověná mřížka je přitom napínána a v nepříznivém případě by mohla prasknout. Proto je nebezpečné



přílišné vybíjení. Při opačném procesu vzniká při tvorbě  $\text{PbO}_2$  mechanické pnutí v matici aktivní hmoty, v jehož důsledku se  $\text{PbO}_2$  láme na menší částičky. Ty pak ztrácejí mezi sebou kontakt a způsobují nárůst vnitřního odporu. Tím narůstají Jouleovy ztráty a dochází k poklesu kapacity olověného akumulátoru. Navíc na konci nabíjení se na kladné elektrodě uvolňuje kyslík, který strhává uvolněný  $\text{PbO}_2$ , ten pak padá ke dnu nádoby, kde tvoří kal. Narůstá tím také nebezpečí mezielektrodoých svodů.

Pro zamezení opadávání aktivní hmoty se do mřížek přidává antimon. Antimon příznivě ovlivňuje adhezi oxidu olovičitého k mřížce, zlepšuje elektrický kontakt a zmenšuje kontaktní odpor mezi mřížkou a aktivní hmotou. K potlačení vypadávání aktivní hmoty se též používá syntetických vláknitých materiálů (např. PTFE, PP aj.) do aktivní hmoty kladné elektrody.

Významné zvětšení životnosti přineslo také zavedení expandérů v záporných elektrodách (např.  $\text{BaSO}_4$ , kyselina huminová, Vanisperse apod.). Přídavkem expandérů do záporné aktivní hmoty bylo dosaženo toho, že  $\text{PbSO}_4$  vznikající při vybíjení se vyloučí více na částicích  $\text{BaSO}_4$  než přímo na povrchu olova. Síran barnatý spolu s organickými vysokomolekulárními látkami navíc brání rekrystalizaci  $\text{PbSO}_4$  během nečinnosti akumulátorů, kdy větší krystalky  $\text{PbSO}_4$  rostou na úkor menších. Expandéry tak zabraňují slinování olověné houby a zvyšují počet zárodků krystalů  $\text{PbSO}_4$  vznikajících při vybíjení, čímž přispívají k tvorbě kypřejší vrstvy a zabraňují tím snižování kapacity záporných elektrod.

Kapacita baterie (v Ah nebo Wh) je silně závislá jak na rychlosti vybíjení, tak i na teplotě. Přitom při nižším vybíjecím proudu sice vzrůstá momentální kapacita, ale také roste hloubka vybíjení a tím pádem klesá životnost olověné baterie – vybíjecí reakce se zúčastňuje větší množství aktivní hmoty a urychlují se degradační mechanismy.

Důležitým parametrem olověného akumulátoru je také jeho vnitřní odpor. Ten je velmi malý (na úrovni desetin až tisícín  $\Omega$  v závislosti na typu baterie) ale silně závisí na teplotě, hustotě elektrolytu a stavu aktivních hmot. Při vybíjení narůstá přibližně na dvojnásobek až desetinásobek oproti nabitému stavu a snižování teploty má za následek jeho zvýšení asi o 0,4 % na 1 K. Z experimentů vyplynulo, že průběh změn vnitřního odporu závisí zejména na vytváření a zpětném rozpouštění krystalů  $\text{PbSO}_4$  v aktivní hmotě a to zejména kladné elektrody, která bývá ve většině případů limitující (z důvodu její menší kapacity v porovnání se zápornou elektrodou) a také má v nabitěm i vybitěm stavu řádově větší odpor než záporná elektroda. V případě, že limitující je záporná elektroda, vnitřní odpor na konci vybíjení nevzroste tak výrazně. Na průběh vnitřního odporu má také značný vliv rychlost vybíjení, resp. nabíjení, protože tento parametr ovlivňuje tvar, velikost a rozmístění vznikajících, resp. rozpouštějících se krystalů  $\text{PbSO}_4$  v aktivní hmotě obou elektrod.

## 1.2 SLOŽENÍ OLOVĚNÉHO AKUMULÁTORU

Mezi hlavní části olověné baterie patří kladná a záporná elektroda, separátor, elektrolyt a nádoba s víkem a ventily. Přitom kladná a záporná elektroda se separátorem a elektrolytem tvoří článek olověného akumulátoru. Skutečný olověný akumulátor bývá sestaven z několika do série zapojených článků.

Elektroda se skládá z kolektoru (mřížky) a aktivní hmoty. Kolektor musí být především dostatečně mechanicky odolný a kolektor kladné elektrody navíc musí být odolný vůči oxidaci (korozi), která vyvolává konverzi slitiny olova na oxidy olova s nižší mechanickou pevností a elektrickou vodivostí. Kolektor záporné elektrody neoxiduje, musí pouze udržet požadované množství aktivního materiálu. Kolektory bývají vyrobeny ze slitin olova. Užívá se především slitin Pb–Ca nebo Pb–Sb, s příměsí aditiv jako Sn, Cd a Se, které zvyšují odolnost proti korozi. Tyto slitiny mají současně vyšší mechanickou pevnost než čisté olovo a také zvyšují adhezi aktivní hmoty ke kolektoru.

Kolektory záporných elektrod se vyrábějí pro všechny typy startovacích, trakčních a staničních akumulátorů jako mřížkové odléváním nebo válcováním a tažením mřížek z olověného pásu.

U kladných elektrod, rozeznáváme dva základní typy kolektorů: ploché a trubkové, ploché se dále dělí na mřížkové a velkopovrchové (Plantého) kolektory.

Velkopovrchové kolektory mívají tloušťku 7 až 12 mm, aktivní hmota se vytváří na povrchu olova formováním elektrod ve zředěné kyselině sírové za přísady oxidačních látek (např. chloristanu draselného) pro urychlení formování. Povrch elektrod se zvětšuje žebrováním. I přes uvedenou úpravu nepřesahuje vytvořená aktivní hmota 25 % hmotnosti elektrod, zbytek 75 % tvoří olovená kostra. Z tohoto důvodu mají velkou životnost, a proto se používají pro staniční aplikace, kde příliš nevádí velká hmotnost těchto elektrod.

Mřížkové kolektory se vyrábějí s různými tloušťkami. Tenčí než 2,5 mm mají menší vnitřní elektrický odpor a proto se používají k výrobě startovacích baterií. Nevýhodou je jejich menší životnost. Tlustší kolektory mají životnost vyšší, a proto se používají pro staniční a trakční baterie. Aktivní materiál pochází z oxidu olovnatého ve formě pasty, který se nanáší na mřížku. Ten se pak při formaci elektrod elektrochemicky přemění na oxid olovičitý na kladné elektrodě a na olovo na záporné elektrodě. Samotná pasta kromě PbO obsahuje také  $H_2SO_4$ , vodu a některé další přísady. Někteří výrobci užívají místo PbO i oxid diolovnatý-olovičitý  $Pb_3O_4$  ( $2PbO \cdot PbO_2$ ), který je vodivější pro usnadnění elektrochemické formace  $PbO_2$ .

Trubkové (pancéřové) kolektory mají dlouhou životnost podobně jako velkopovrchové elektrody, ale hmotností a objemem se blíží lehčím mřížkovým elektrodám. Elektrody jsou sestaveny z kolektorů ve formě oloveného hřebene, jehož trny jsou zasunuty v trubcích z textilních vláken odolných kyselině sírové. Aktivní hmota pak vyplňuje prostor kolem trnů v trubcích. Vzhledem k vyššímu elektrickému odporu než u mřížkových kolektorů se používají spíše pro staniční a trakční baterie.

Diskové elektrody mají kruhový tvar a jsou z jedné strany vyduté jako disk. Používají se zejména pro staniční baterie. U diskových elektrod se tlak expandující aktivní hmoty stejnoměrně rozkládá do zesíleného kruhového obvodu elektrod. Zamezuje se tím nerovnoměrnému rozložení tlaků expandující aktivní hmoty spojené s praskáním mřížek, což je typické u klasických plochých kolektorů.

U spirálových elektrod jsou kladná a záporná mřížková elektroda spolu se separátorem stočeny do spirály. Tyto elektrody mají nízký vnitřní odpor, a proto jsou výhodné zejména pro startovací baterie.

Mezi další typy elektrod patří bipolární elektrody. Tyto elektrody obsahují z jedné strany kladnou aktivní hmotu, z druhé strany aktivní hmotu zápornou. Elektrody se sestavují do série tak, že vždy kladná aktivní hmota jedné elektrody se zápornou hmotou sousední elektrody tvoří spolu s elektrolytem samostatný článek. Elektrolyt každého článku musí být proto od sousedního článku dokonale oddělen, aby nedocházelo ke zkratu mezi jednotlivými články.

Separátory elektricky oddělují kladné elektrody od záporných. Požaduje se, aby umožňovaly co nejlepší průchod iontů  $HSO_4^-$ , měly minimální elektrický odpor a zabraňovaly průchodu částic aktivní hmoty k protielektrodě. Používají se buď ve tvaru listů přesahujících za všech stran okraje elektrod, a nebo také ve tvaru obálek, do kterých je zasunuta kladná elektroda.

Můžou být papírové (celulózové) impregnované fenolformaldehydovou nebo jinou vhodnou pryskyřicí. Výhodou je nízká cena, nevýhodou krátká životnost, způsobená degradací celulózových vláken v prostředí kyseliny sírové.

Mikroporézní separátory se vyrábějí většinou z polyetylenu nebo polyvinylchloridu. Tloušťka takových separátorů se pohybuje od 0,1 do 1 mm, velikost pórů od 0,03–5  $\mu m$ , porozita okolo 80 %. Mají dlouhou životnost a malou stlačitelnost. Alternativou je tzv. elektrolyt zgelující separátor (AJS), který je vyroben z polyetylenu a určitého množství  $SiO_2$  uvnitř jeho pórů. Střední velikost pórů AJS separátoru je 0,2  $\mu m$ , porozita nad 80 %. Částičky  $SiO_2$  uvnitř pórů AJS separátoru vytvářejí spolu s elektrolytem tixotropní gel.

Vysoce porézní separátory ze skelných vláken (AGM) se používají většinou u ventilem řízených (VRLA) bezúdržbových akumulátorů. Nevýhodou AGM separátorů je, že dostatečně

nebrání v expanzi aktivní hmoty obou elektrod z důvodu jejich snadné stlačitelnosti. Užití velmi vysokých tlaků uvnitř článku je omezené kvůli mechanickým vlastnostem skelných vláken, u kterých dochází ke zborcení jejich struktury. V AGM bateriích je elektrolyt vázán ve tkanině ze skelných vláken s velmi vysokou porozitou nad 90 %. Střední velikost pórů separátorů ze skelných vláken je několik  $\mu\text{m}$ , průměr vláken se pohybuje od 0,5 do 5  $\mu\text{m}$ . Tyto separátory mají extrémně nízký elektrický odpor a jsou tedy vhodné pro baterie, u nichž je požadován vysoký výkon (startovací baterie).

Elektrolytem v olověném akumulátoru je vodný roztok  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Změnou jeho hustoty lze významně ovlivňovat kapacitu, vnitřní odpor i životnost baterie. Většinou se jedná o kapalinu, do níž jsou ponořeny elektrody, nebo je kompletně absorbován pouze v separátorech. Někdy bývá zahuštěn do podoby gelu pomocí částic  $\text{SiO}_2$ , přidávaných do elektrolytu, které spolu s elektrolytem vytvářejí trojrozměrnou strukturu.

Nádoba musí snést namáhání způsobené tíhou vnitřních částí baterie a vnitřní tlak plynů, které mohou vznikat během činnosti baterie. Nejčastěji používaným materiálem bývá polypropylen, PVC nebo pevná pryž. Pokud v baterii během nabíjení vzroste tlak plynů, odvádí se ventily umístěnými zpravidla ve víku nádoby.

### 1.3 ROZDĚLENÍ OLOVĚNÝCH AKUMULÁTORŮ

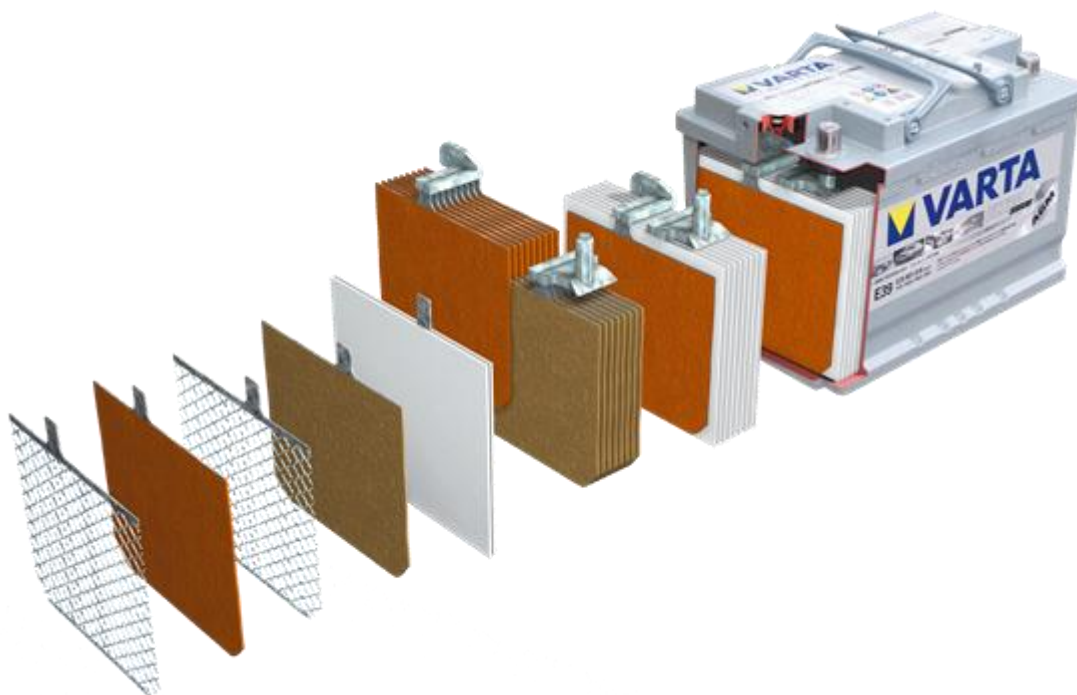
Konstrukce olověného akumulátoru závisí na jeho konkrétním využití. Podle něho se akumulátory dělí na staniční, trakční, startovací a baterie v pro hybridní elektrická vozidla.

Staniční baterie zajišťují nepřerušované napájení elektrickou energií v případě výpadku napětí rozvodné sítě. Jsou trvale dobíjeny a během svého života prodělají jen malý počet cyklů. Životnost baterií se pohybuje okolo 20 let.

Trakční baterie se používají například k pohonu plošinových, zvedací nebo invalidních vozíků, elektromobilů apod. Pracují v cyklickém provozu hlubokého vybíjení / nabíjení. Životnost těchto baterií se udává okolo 5 let, což odpovídá až 1000 cyklům.

Startovací baterie slouží jako zdroj elektrické energie ke spouštění spalovacích motorů motorových vozidel. Jsou krátce (několik sekund) vybíjeny vysokými proudy, kdy se vybije jen zlomek jejich kapacity a pak jsou po dobu provozu motoru nabíjeny tak, aby byly udržovány v téměř nabitěm stavu. K hlubokému vybití dochází výjimečně.

Baterie v hybridních elektrických vozidlech, do kterých je možno zahrnout i baterie v systémech vzdálené dodávky energie pracují převážnou většinu času ve stavu částečného nabití, často poblíž 50 % nabití a to z toho důvodu, aby umožnili dodat i přijmout elektrickou energii ve stejném čase s velkou účinností. V systémech vzdálené dodávky energie tyto baterie pracují spolu s přídatným zdrojem energie z obnovitelných zdrojů, většinou se jedná o využití větrné energie z větrných elektráren nebo sluneční energie z fotovoltaických panelů.



Obr. 3: Schéma VRLA startovací baterie.

## 2 DESIGN MŘÍŽKY VRLA BATERIE SE SPIRÁLOVITĚ STOČENÝMI ELEKTRODAMI

### 2.1 ÚVOD DO PROBLEMATIKY

Kromě tradičního designu AGM baterií s plochými deskami je další možností výroba cylindrických článků se spirálovitě stočenými elektrodami s AGM separátory. Důležitou vlastností je to, že spirálovitý design a pevně stočené elektrody s mřížkami z čistého olova nebo ze slitiny olova a cínu umožňují udržet separátor pod vysokou kompresí. To vede k dosažení dlouhé životnosti, nízkého vnitřního odporu a vysokého výkonu baterie. Tento design článků má mnohem větší aktivní povrch elektrod, než u konvenční (či AGM) baterie s plochými deskami.

Tento design byl vyvinutý speciálně pro automobilové startovací baterie a HEV. Tyto baterie dosahují životnosti až 12 000 startů, oproti klasickým akumulátorům, jejichž životnost je zhruba 4 000 startů.

Měrná energie baterie vztažená na jednotku objemu je však nižší kvůli cylindrickému tvaru článků, kdy část objemu nemůže být použita pro elektrochemické děje. Z tohoto důvodu není tento design vhodný pro staniční aplikace.

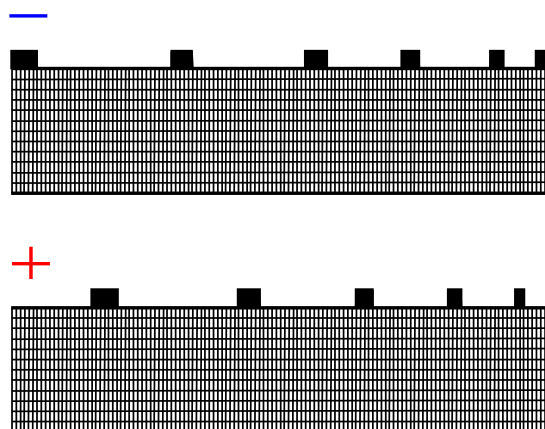


Obr. 4: AGM spirálová baterie pro automobilové aplikace.

## 2.2 POPIS MODELU

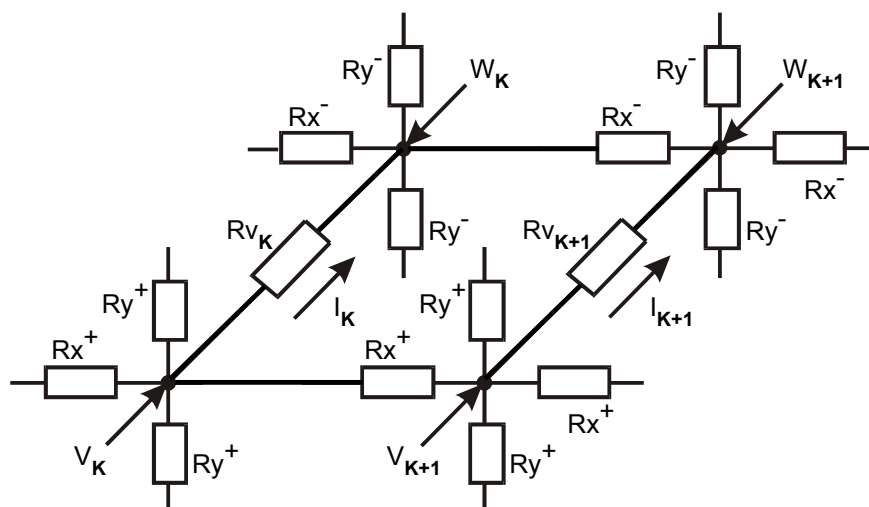
Distribuce proudu po povrchu elektrod olověného akumulátoru v průběhu vybíjení pro rozvinutý model VRLA cylindrického článku se spirálovitě stočenými elektrodami byla zjišťována matematicky užitím metody výpočtů na ekvivalentním elektrickém obvodu (Obr. 6).

V návaznosti na předchozí výzkumy, týkající se modelování distribuce proudu po povrchu standardních deskových elektrod olověného akumulátoru pro různé varianty vstupních proudových praporců v průběhu vybíjení [ 8], byl použit podobný model i pro články cylindrického typu, používaného ve VRLA aplikacích. Rozvinutý model tohoto článku je uveden na Obr. 5.



Obr. 5: Rozvinutý model článku válcového typu. Nahoře záporná elektroda, dole kladná elektroda.

Užitá metoda založená na matematickém výpočtu ekvivalentního elektrického obvodu byla s úspěchem aplikována na případ, kdy elektrody byly vybíjeny konstantním proudem, způsobujícím v průběhu vybíjení změny ve vnitřním odporu článku. Závislost vnitřního odporu základního elementu článku použitá pro simulační výpočty je na Obr. 7.



Obr. 6: Část ekvivalentního elektrického obvodu užívaného pro výpočet distribuce proudu, náboje a vnitřního odporu po povrchu elektrod.

Změna vnitřních odporů  $R_{v_k}$  mezi jednotlivými základními elementy elektrod je v průběhu vybíjení funkcí procházejícího proudu  $I$  a prošlého náboje  $Q$ . Přesný průběh změn vnitřního odporu v průběhu vybíjení byl zjišťován na pokusném laboratorním článku pro různé vybíjecí proudy. Hodnoty vnitřního odporu  $R_{v_k}$  jednotlivých elementů článku zahrnující odpor elektrolytu, kontaktní odpor mezi mřížkou a aktivní hmotou, odpor aktivní hmoty a polarizační odpor byly proloženy náhradní matematickou exponenciální funkcí pomocí metody nejmenších čtverců:

$$R_{v_k} = 3,18 + 23000 \cdot Q \cdot I + 1,5 \cdot 10^{-11} \cdot \exp(4565 \cdot Q + 2556 \cdot I - 28) \quad (7)$$

Pro jednotlivé odpory kladné a záporné mřížky byly změřeny následující hodnoty:

$$\begin{aligned} R_x^+ &= 4,33 \cdot 10^{-3} \, \Omega & R_y^+ &= 1,732 \cdot 10^{-3} \, \Omega \\ R_x^- &= 3,215 \cdot 10^{-3} \, \Omega & R_y^- &= 9,285 \cdot 10^{-4} \, \Omega & R_{x_0} &= 4,48 \cdot 10^{-4} \, \Omega, \end{aligned}$$

kde  $R_x$  je odpor horizontálního úseku žebra délky 4 mm,  $R_y$  je odpor vertikálního úseku žebra délky 10 mm a  $R_{x_0}$  je odpor úseku okrajového žebra délky 4 mm.

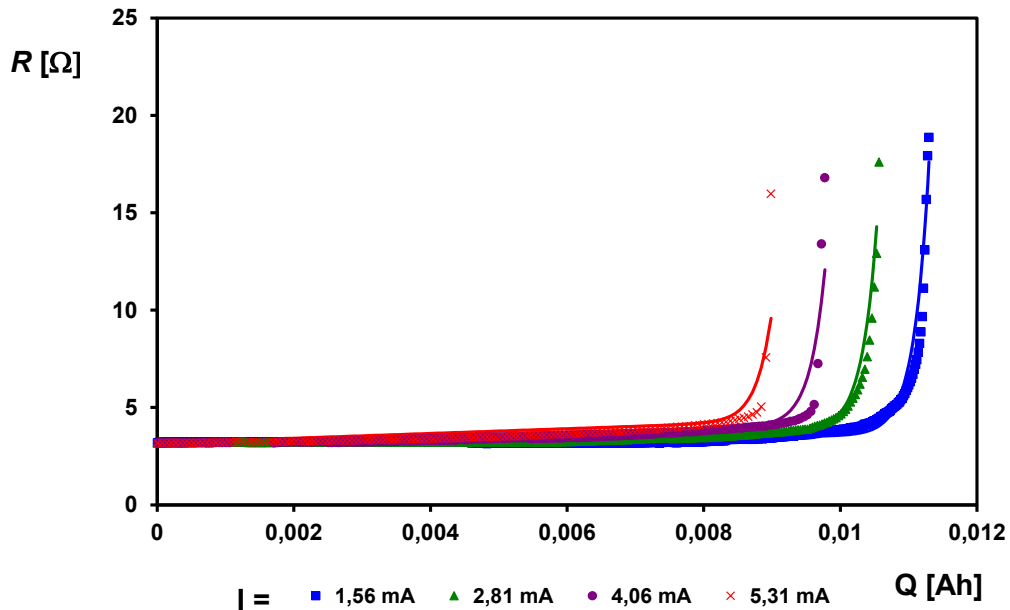
U kladné elektrody vodivost aktivní hmoty přispívá k vodivosti mřížky jen minimálně. Avšak u záporné elektrody je vodivost aktivní elektrody srovnatelná s vodivostí mřížky a proto je nutno ji brát při výpočtech v úvahu.

Bylo zjištěno, že vodivost záporné aktivní hmoty klesá v průběhu vybíjení prakticky lineárně. Závislost odporů jednotlivých elementů aktivní hmoty na prošlém náboji  $Q$  může být vyjádřena následujícími přibližnými rovnicemi:

$$R_x^- = 1/(310 - 4570 \cdot Q) \quad (8)$$

$$R_y^- = 1/(1077 - 28547 \cdot Q) \quad (9)$$





Obr. 7: Závislost vnitřního odporu elementu článku na prošlém náboji pro vybíjecí proudy od 1,56 mA do 2,81 mA. Experimentálně naměřené body jsou proloženy náhradní matematickou funkcí podle rovnice ( 7).

Po aplikaci 1. a 2. Kirchhoffova zákona na uzly a smyčky pro celý ekvivalentní elektrický obvod dostaneme systém lineárních rovnic, jejichž řešení dává hledanou distribuci potenciálů a proudů. Abychom vzali v úvahu změny odporů s časem, výpočty byly provedeny v následujících krocích:

1. krok:  $i = 1$ ,  $t_1 = 1$  s,  $\Delta t_1 = 1$  s. Počáteční hodnota  $R_1 = 3,18 \Omega$  je stejná pro všechny elementy reprezentující vnitřní odpor  $R_{v_k}$  a je vypočítána distribuce potenciálu v uzlech ekvivalentního obvodu. Potenciály uzlů  $k$ -tého elementu  $V_k^1$  and  $W_k^1$  jsou užity pro výpočet příslušného napětí a proudu:

$$U_k^1 = V_k^1 - W_k^1, \quad (10)$$

$$I_k^1 = U_k^1 / R_k^1 \quad (11)$$

Náboj prošlý  $k$ -tým elementem je spočítán z proudu jako:

$$Q_k^1 = I_k^1 \times \Delta t_1 \quad (12)$$

2. krok:  $i = 2$ ,  $t_2 = 160$  s,  $\Delta t_2 = t_2 - t_1$ . Vnitřní odpor odpovídající  $k$ -tému elementu je spočítán z rovnice ( 7). Poté je opět propočítána distribuce jednotlivých potenciálů a z nich vypočítány odpovídající hodnoty napětí a proudů podobně jako v 1. kroku. Náboj prošlý  $k$ -tým elementem je pak spočítán jako

$$Q_k^2 = Q_k^1 + I_k^2 \times \Delta t_2 \quad (13)$$

Výpočet podle 2. kroku probíhá opakovaně až do hodnoty  $t_n = 15900$  s (100% vybití článku).

Interval  $\Delta T = 159$  s je vhodný, jelikož chyba v linearizaci je zanedbatelná. Vyšší hodnoty  $\Delta T$  způsobují růst chyby linearizace, nižší hodnoty vedou ke značnému prodloužení času výpočtu.

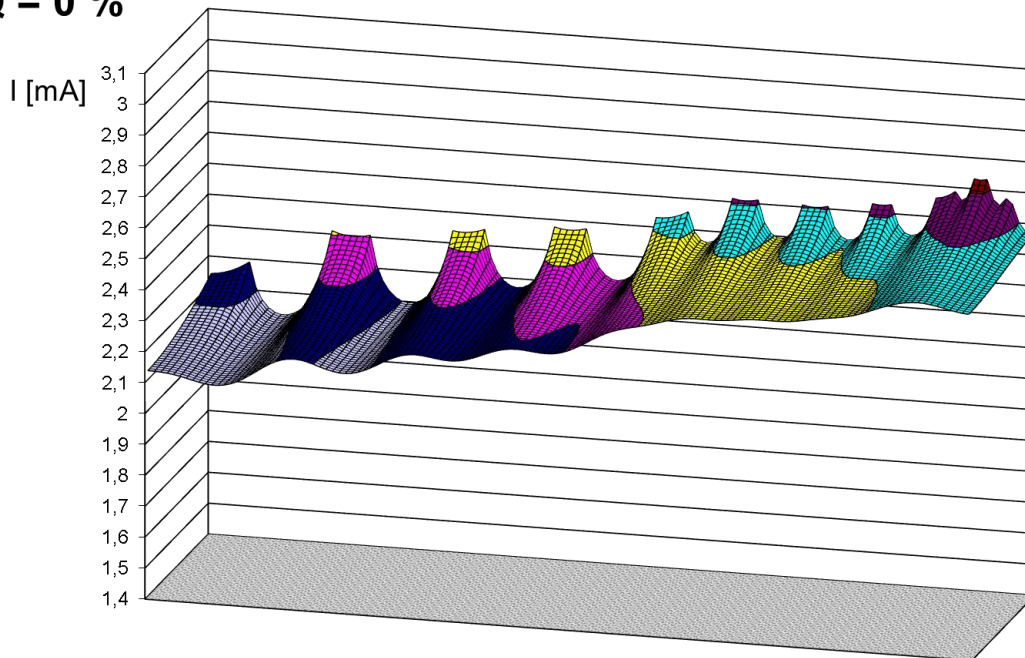
Výsledky výpočtů distribuce proudu po povrchu elektrod jsou prezentovány ve formě 3-D grafů na Obr. 8 – pro hodnoty  $Q$  odpovídající 0, 60, 90 a 100 % vybití. Celkový vybíjecí proud  $I = 4$  A a kapacita článku  $C = 17,66$  Ah.

### 2.3 DISTRIBUCE PROUDU

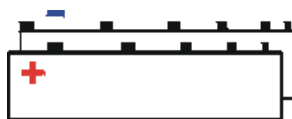
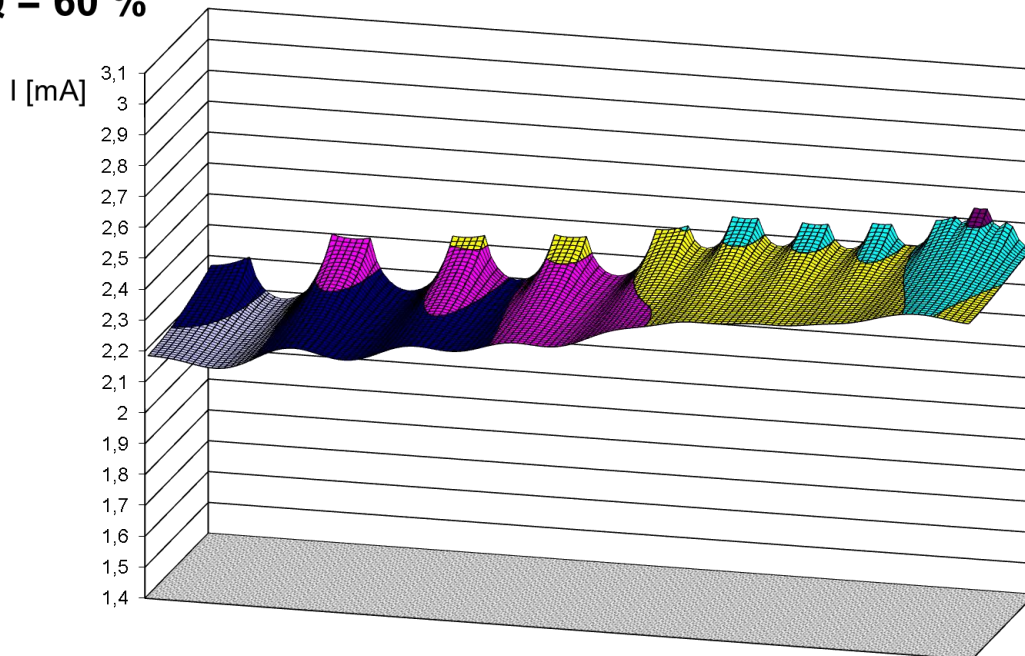
Jak je zřejmé z Obr. 8, pro první a druhý model rozložení proudových praporečů, na počátku vybíjení jsou nejvíce vytěžovány oblasti nejbližší proudovým praporečům a to zejména v centrální oblasti článku s velkou hustotou proudových praporečů. Proto tyto oblasti dosáhnou vybitého stavu

nejrychleji a v souvislosti s vybíjením se zde nejvíce zvyšuje vnitřní odpor. Protože vybíjecí proud zůstává konstantní, pokles proudu v těchto oblastech způsobený nárůstem odporu vede zejména v posledních fázích vybíjení ke vzrůstu proudu v dalších oblastech elektrody, původně méně proudově zatížených. To vede v průběhu vybíjení k postupnému vytěžování všech oblastí elektrody.

**Q = 0 %**

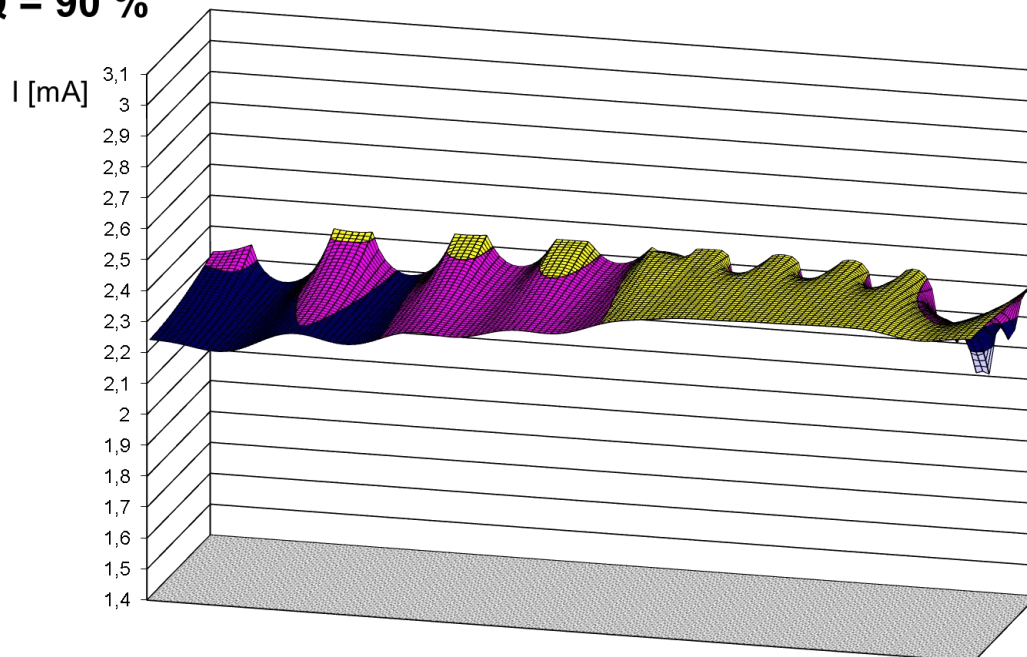


**Q = 60 %**

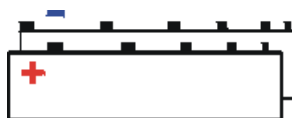
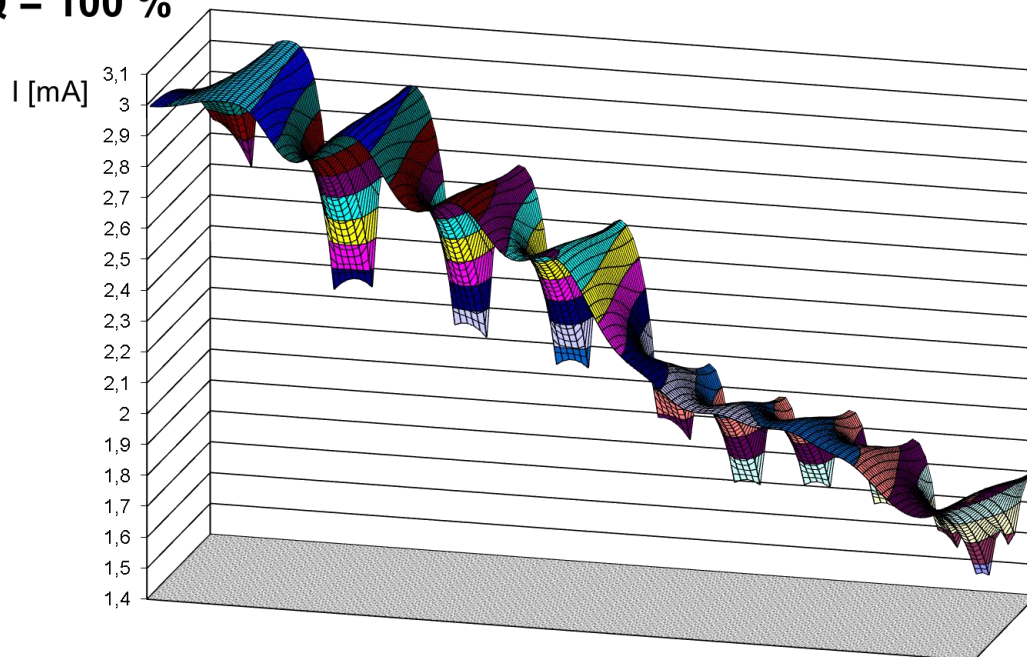


Obr. 8: Distribuce proudu po povrchu elektrod pro rozvinutý článek válcového typu. Stupeň vybití 0 % a 60 %.

**Q = 90 %**



**Q = 100 %**



Obr. 9: Distribuce proudu po povrchu elektrod pro rozvinutý článek válcového typu. Stupeň vybití 90 % a 100 %.

### **3 PŘÍMĚSI V ZÁPORNÉ HMOTĚ OLOVĚNÉHO AKUMULÁTORU V REŽIMU PSOC**

#### **3.1 ÚVOD DO PROBLEMATIKY**

V rámci rozsáhlých výzkumů pro konsorcium ALABC byl mimo jiné sledován kombinovaný vliv příměsí v záporné aktivní hmotě a přítlaku aplikovaného na aktivní hmotu elektrod na užité vlastnosti olovených akumulátorů pracujících v režimu částečného nabití (PSoC).

#### **3.2 SROVNÁNÍ UHLÍKU A OXIDU TITANIČITÉHO**

V předchozích pracích, které se zabývaly vlivem uhlíku obsaženého v aktivní hmotě záporné elektrody na užité vlastnosti článků oloveného akumulátoru, byl zjištěn vliv velikosti částic uhlíku v záporné aktivní hmotě na životnost článků pracujících v režimu částečného nabití. Životnost článků byla tím vyšší, čím menší byla velikost částic uhlíku v záporné aktivní hmotě [ 13]. V dalším výzkumu byla pozornost zaměřena na zjištění optimálního množství uhlíku v záporné aktivní hmotě. Porovnáním různých množství uhlíku v záporné aktivní hmotě článků oloveného akumulátoru bylo zjištěno, že nejvyšší životnosti v režimu částečného nabití při cyklování, které simuluje provoz v hybridním elektrickém vozidle, se dosáhne přidávkou 0,6 – 1,1 % uhlíku. Dále bylo zjištěno, že rychlost formace klesá s rostoucím množstvím uhlíku v záporné aktivní hmotě. Pokud množství příměsí uhlíku v záporné aktivní hmotě je příliš velké (nad 5 %), částice uhlíku vyplní nadkritické množství pórů houbovitého olova a dojde k zhoršení transportních pochodů kyseliny sírové ve vnitřních strukturách záporné aktivní hmoty, což má zřejmě negativní vliv jak na kapacitu, tak i na životnost článků. Bylo také ověřeno, že životnost článků může být dále zvýšena aplikací přítlaku na aktivní hmoty elektrod pokusných článků oloveného akumulátoru [ 14].

Pro experiment zkoumající vliv rozdílných příměsí v záporné aktivní hmotě a přítlaku na užité vlastnosti článků olovených akumulátorů pracujících v režimu částečného nabití bylo vytvořeno šest záporných elektrod s nespojitým systémem rovnoběžných žebířků. Každá záporná elektroda byla umístěná mezi dvěma kladnými protielektrodami (s přebytkem aktivní hmoty) a spolu s AGM separátory typu BG260 EB170 tloušťky 1,7 mm byla vložena do nádob umožňujících hermetizaci. Žebířka ze slitiny PbCaSn byla napastována standardní zápornou a kladnou pastou od firmy Johnson Controls Autobaterie s r.o. Česká Lípa. V záporných aktivních hmotách 4 elektrod bylo navíc přimícháno 1 % příměsí uhlíku N 134 carbon black, získaného od společnosti S.D. Richardson Co., Acron, OH, USA, se střední velikostí zrn 1,9 nm a měrným povrchem  $137 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Pro srovnání bylo v záporných aktivních hmotách jiných 4 elektrod přimícháno 1 % prášku oxidu titaničitýho ( $\text{TiO}_2$ ), získaného od společnosti Lach-Ner s.r.o., ČR, s velikostí zrn 1–3  $\mu\text{m}$ .

Vzhledem k nízké vodivosti oxidu titaničitýho se nepředpokládá po použití tohoto aditiva zlepšení vodivosti záporné aktivní hmoty, jako by tomu mohlo být v případě uhlíku, a to ani ve vybitém stavu. Spíše částice oxidu titaničitýho v záporné aktivní hmotě mohou fungovat pro síran olovnatý jako nukleační centra a tak udržovat střední velikost krystalů síranu olovnatýho malou a plochu povrchu záporné aktivní hmoty velkou.

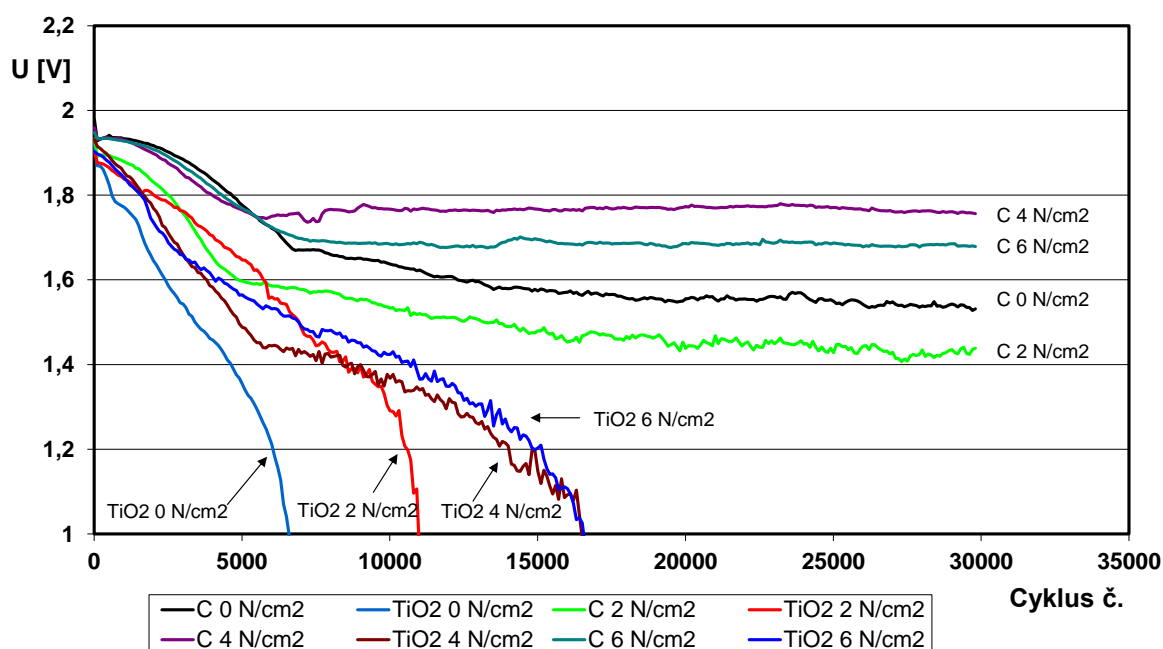
#### **3.3 1. PSOC BĚH**

Z experimentálních článků, na kterých již proběhly kondicionační cykly, byl vysát volný elektrolyt a články byly hermetizovány. Následoval další doformovací cyklus ke zjištění kapacity v hermetizovaném stavu a částečné vybití na 50 % jejich celkové kapacity. Poté již byly články zatíženy symetrickým PSOC během následující specifikace. Nejprve byly články nabíjeny konstantním proudem 2,5 A po dobu 25 s, následně byly články 3 s ve stavu stání. Dále probíhalo

vybíjení proudem 2,5 A po dobu 25 s a posledním stavem PSoC běhu bylo opět stání trvající 3 s. Konec daného PSoC běhu byl určen poklesem napětí při vybíjení pod 1,0 V.

Na Obr. 10 je závislost napětí na konci vybíjení článků během 1. PSoC běhu. Průběhy napětí všech článků odpovídají průběhům potenciálů záporných elektrod. Z průběhů napětí měřených na konci vybíjení je patrné, že s rostoucím přitlakem roste životnost článků. U článků s aditivem  $\text{TiO}_2$  měla nejkratší životnost článek bez přitlaku, který dosáhl 6 000 cyklů, s přitlakem  $2 \text{ N/cm}^2$  11 000 cyklů, u přitlaku 4 a  $6 \text{ N/cm}^2$  to bylo cca 17 000 cyklů. U článků s aditivem uhlíku nedošlo k poklesu napětí pod limitní hranici do konce 1. PSoC běhu (30 000 cyklů), napětí na konci vybíjení se pohybovalo mezi 1,76 V a 1,44 V, přičemž články s vyšším přitlakem měly vyšší napětí na konci vybíjení. Rozdíly ve velikosti napětí na konci vybíjení u článků s aditivem uhlíku může souviset s rozdílnou velikostí vnitřního odporu článků. Vzhledem k různé velikosti přitlaku je u těchto článků různá vzdálenost mezi elektrodami, což přímo souvisí s velikostí vnitřního odporu.

Pozitivní vliv uhlíku v 1. PSoC běhu při vybíjení je evidentní, uhlík má příznivější vliv na cyklovací životnost než  $\text{TiO}_2$ . Stejně tak se prokázal pozitivní vliv přitlaku vyvozovaného na aktivní hmotu u všech článků, přičemž rozdíl v průbězích napětí u vyšších přitlaků 4 a  $6 \text{ N/cm}^2$  nebyl výrazně odlišný.



Obr. 10: Závislost napětí článků na konci vybíjení během 1. PSoC běhu.

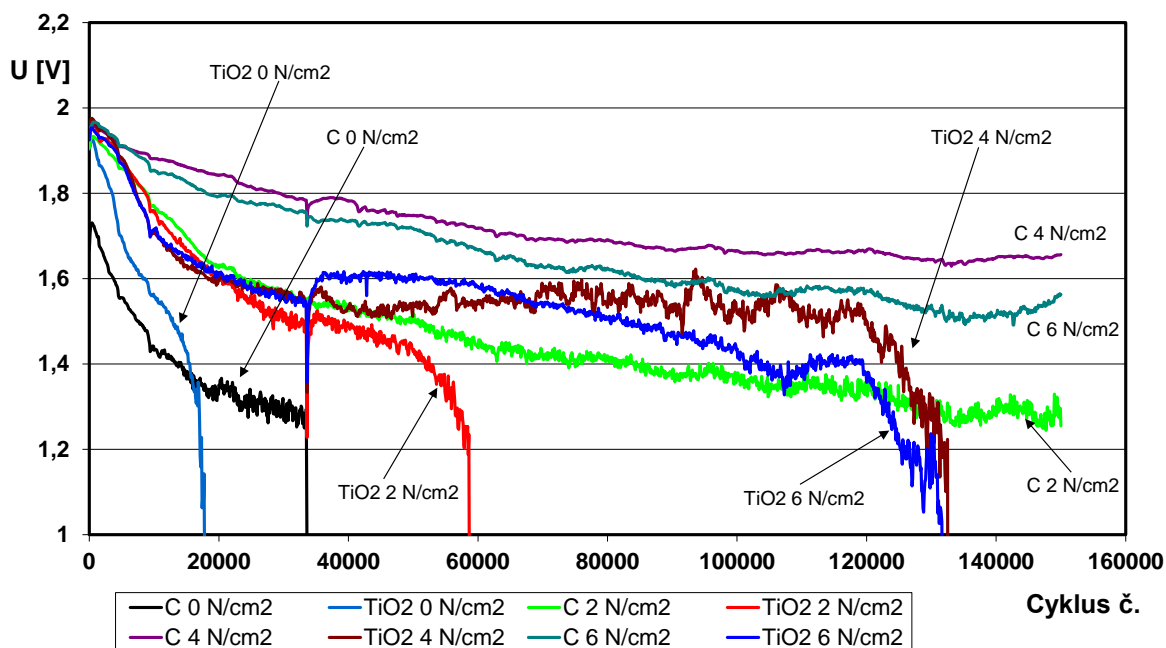
### 3.4 2. PSOC BĚH

Po ukončení 1. PSoC běhu byly články opět zaplaveny a bylo na nich provedeno několik kondiovacích cyklů. Poté byl vysát volný elektrolyt a články byly hermetizovány. Následovalo částečné vybití na 50 % kapacity a byl nastartován 2 PSoC běh se stejným cyklovacím režimem jako u 1. PSoC běhu.

Průběhy napětí na konci vybíjení během 2. PSoC běhu jsou znázorněny na Obr. 11.

Napětí na konci vybíjení na začátku 2. PSoC běhu se u všech článků s výjimkou článku s uhlíkem bez přitlaku zvýšilo v porovnání s 1. PSoC během o cca 40 mV, což svědčí o celkově nižším vnitřním odporu těchto článků. Počáteční napětí u článku s uhlíkem bez přitlaku bylo o cca 200 mV nižší než u ostatních, což svědčí o zvýšeném vnitřním odporu článku. U všech článků s aditivem  $\text{TiO}_2$  bylo dosaženo větší životnosti, než v 1. PSoC běhu. U článků s přísadou grafitu s přitlakem vyšším než  $0 \text{ N/cm}^2$  nedošlo k poklesu napětí pod 1 V do konce 2. PSoC běhu, což bylo

150 000 cyklů, přičemž článek s přitlakem 2 N/cm<sup>2</sup> měl konečné napětí na konci vybíjení 1,3 V, článek s přitlakem 6 N/cm<sup>2</sup> 1,55 V a článek s přitlakem 4 N/cm<sup>2</sup> 1,65 V.



Obr. 11: Závislost napětí článků na konci vybíjení během 2. PSoC běhu.

## 4 TEPELNÉ ZMĚNY V OLOVĚNÉM AKUMULÁTORU

Tepebné změny v olověném akumulátoru během vybíjení a nabíjení jsou ovlivněny konstrukcí článku, jeho stářím a zejména způsobem cyklování. Mají vliv na užité vlastnosti elektrodových systémů a ovlivňují jak kapacitu, tak i životnost článků olověného akumulátoru.

### 4.1 TEORETICKÝ ROZBOR

Problematikou tepelných změn v článku olověného akumulátoru se zabývalo několik autorů, často s protichůdnými výsledky [ 3] - [ 10]. Pro správné určení tepelných změn článku olověného akumulátoru je potřeba počítat se všemi příspěvky jednotlivých druhů tepel. Jedná se o teplo vznikající vlivem elektrochemických reakcí, teplo vznikající vlivem ohmických a polarizačních ztrát (Jouleovo teplo) a teplo, které se ztrácí kontaktem s okolním prostředím:

$$Q = Q_R + Q_J + Q_Z \quad [\text{J}] \quad (14)$$

Termodynamické parametry elektrochemické reakce probíhající v článku olověného akumulátoru jsou [ 3]:

1. Entalpie reakce  $\Delta H$  – představuje celkové množství energie uvolněné nebo absorbované během elektrochemické reakce za předpokladu, že chemická energie reakce je kompletně přeměněna na teplo.

2. Volná entalpie reakce  $\Delta G$  nebo také Gibbsova volná energie popisuje množství chemické energie, která může být přeměněna na elektrickou energii a naopak.

3. Entropie reakce  $\Delta S$  popisuje reverzibilní energetickou ztrátu nebo zisk spojený s elektrochemickou reakcí.

Vzájemné vztahy mezi těmito třemi parametry jsou:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{nebo také} \quad \Delta H - \Delta G = T\Delta S, \quad (15)$$

kde T: je teplota v K.



Rozdíl mezi  $\Delta H$  a  $\Delta G$  je tedy  $T\Delta S$  a nazývá se reverzibilní tepelný účinek. Představuje výměnu tepla s okolím během elektrochemické reakce.

Teplo vzniklé vlivem elektrochemické reakce se spočítá podle vzorce:

$$Q_R = -\frac{T\Delta S}{nF}It = -U_R It, \quad (16)$$

kde  $T$  je teplota (298,15 K),  $\Delta S$  změna entropie příslušné elektrochemické reakce s jednotkou [ $\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ],  $n$  je počet elektronů vyměněných během reakce (pro vybíjecí reakci článku olověného akumulátoru  $n=2$ ),  $F$  je Faradayova konstanta ( $96485 \text{ Asmol}^{-1}$ ),  $I$  je elektrický proud [A],  $t$  je vybíjecí čas [s] a  $U_R$  je reverzibilní napětí reakce [V].

Jouleovo teplo je úměrné změně napětí způsobené průchodem proudu podle rovnice:

$$Q_J = \Delta UIt = (U - U^0)It = (\eta_+ - \eta_-)It, \quad (17)$$

kde  $U$  je aktuální napětí a  $U^0$  je napětí ve stavu stání,  $\eta_+$  a  $\eta_-$  je polarizace kladné a záporné elektrody [V]. Pro jednotlivé polarizace elektrod platí:

$$\eta_+ = U_+ - U_+^0, \text{ respektive } \eta_- = U_- - U_-^0, \quad (18)$$

kde  $U_+$  a  $U_-$  je aktuální potenciál kladné a záporné elektrody a  $U_+^0$  a  $U_-^0$  je rovnovážný potenciál kladné a záporné elektrody ve stavu stání.

$\Delta U$  zahrnuje změnu napětí způsobenou průchodem proudu vnitřním ohmickým odporem elektrod i elektrolytu a zároveň i přepětím na elektrodách.

Při vybíjení lze Jouleovo teplo vypočítat ze vztahu:

$$Q_J = RI^2t, \quad (19)$$

kde  $R$  je vnitřní odpor článku [ $\Omega$ ].

Jouleovo teplo bude vždy při vybíjení i nabíjení kladné, přispívá tedy k oteplování článku.

Teplo vznikající v článku se ztrácí do okolního prostředí několika mechanismy [3]:

1. Tepelnou radiací
2. Vedením tepla přes jednotlivé komponenty článku
3. Vertikálním prouděním vzduchu v otevřených systémech
4. Aktivním chlazením (např. vzduchem, olejem, vodou apod.)

Vynecháme-li aktivní chlazení, tak nejvíce dochází ke chlazení článků přes boční stěny nádoby článku, které mají kontakt s elektrolytem. Podlaha má většinou stejnou teplotu jako článek, horní povrch článku má při chlazení jen malý význam (horní víko není v kontaktu s elektrolytem a vrstva vzduchu zabraňuje většímu chlazení díky své nízké tepelné vodivosti).

Ztráty tepla tepelnou radiací:

$$Q_{ZR} = S\varepsilon\sigma(T^4 - T_0^4)t, \quad (20)$$

kde  $S$  je plocha, která emituje záření [ $\text{m}^2$ ],  $\varepsilon$  je Stefan-Boltzmannova konstanta ( $5,67 \cdot 10^{-8} \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-4}$ ),  $\sigma$  je emisní poměr s ohledem na ideální zářič (cca 0,95 pro PVC, 0,96 pro vodu, 0,43 pro  $\text{PbO}_2$ , 0,07 pro Pb),  $T$  je aktuální teplota článku [K],  $T_0$  je teplota okolí [K],  $t$  je čas [s].

Pro malé teplotní rozdíly článku a okolního prostředí (řádově 1 K) můžeme stanovit ztráty tepla na  $5\text{--}6 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$ .

Ztráty tepla vedením (kondukcí):

$$Q_{ZV} = S\lambda \frac{\Delta T}{d}t, \quad (21)$$

kde  $S$  je plocha, přes kterou se ztrácí teplo vedením [ $\text{m}^2$ ],  $\lambda$  je měrná tepelná vodivost materiálu [ $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ] (35 pro Pb, 17 pro vodu, 0,16 pro PVC,  $1,5 \cdot 10^{-5}$  pro vzduch),  $\Delta T$  je rozdíl aktuální teploty článku a teploty okolí [K],  $d$  je tloušťka materiálu [m].

Materiály, které tvoří článek, mají vysokou tepelnou vodivost. Z toho důvodu tok tepla uvnitř článku poměrně rychle vyrovnává teplotu v článku. U plastových nádob (např. z PVC) je tepelná

vodivost mnohem nižší a přestup tepla pomalejší. Ztráty tepla přes nádobu z PVC při tloušťce nádoby 20 mm jsou  $8 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$ .

Další způsob chlazení je volné vertikální proudění (konvekce) vzduchu nad hladinou elektrolytu u otevřených článků zaplavené konstrukce. Pro malé teplotní rozdíly článku a okolního prostředí můžeme stanovit ztráty tepla vertikálním prouděním vzduchu na  $2\text{--}4 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$ .

Ztráty tepla prouděním (konvekci):

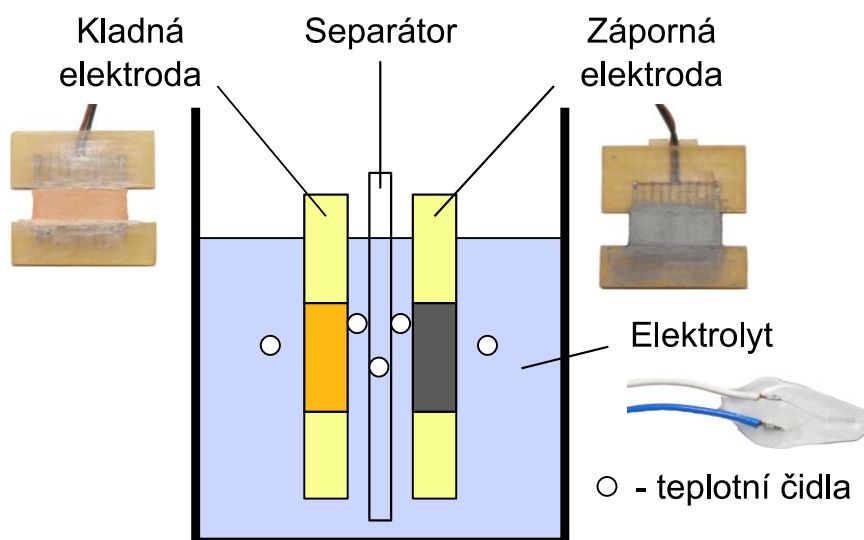
$$Q_{zV} = hS(T - T_0)t , \quad (22)$$

kde  $h$  je koeficient konvekčního přenosu tepla [ $\text{Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$ ],  $S$  je plocha, přes kterou se ztrácí teplo prouděním [ $\text{m}^2$ ],  $T - T_0$  je rozdíl aktuální teploty článku a teploty okolí [K].

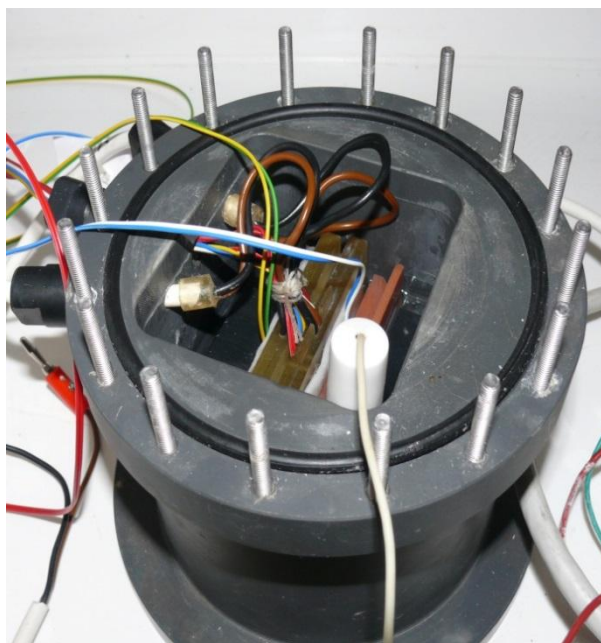
Přibližně je možno odhadnout velikost tepelných ztrát do okolního prostředí v závislosti na jednotlivých mechanismech ochlazování. U tepelné radiace za standardních podmínek je to  $5\text{--}6 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$ , vedením tepla přes PVC desku tloušťky  $d$  [mm] je to  $160/d \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$ , vertikálním prouděním vzduchu  $2\text{--}4 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$ , aktivním chlazením vzduchem  $25 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$ , olejem  $57 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$  a vodou  $390 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$  [ 3].

## 4.2 EXPERIMENT

Pro přesnější potvrzení výpočtů tepelných změn bylo potřeba provést následný experiment na pokusném článku s měřením napětí a proudu, teploty záporné i kladné aktivní hmoty, elektrolytu i okolní teploty (Obr. 12 a Obr. 13). Pro měření teplot byl článek doplněn teplotními platinovými čidly. Teplotní čidla Pt100 byla chráněna epoxidovou pryskyřicí proti účinkům kyseliny sírové. Čidel bylo celkem šest a byla umístěna v oblastech elektrolytu poblíž kladné elektrody (1 mm od aktivní hmoty z vnější strany elektrody, od elektrody oddělené AGM separátorem), elektrolytu poblíž záporné elektrody, mezi kladnou a zápornou elektrodou (oddělené od elektrod AGM separátorem), v oblasti kladné aktivní hmoty (zevnitř), záporné aktivní hmoty a mimo vlastní článek (snímání teploty okolí). Pro měření potenciálů byla použita merkurosulfátová referenční elektroda. Pokusný článek s teplotními čidly byl po naformování podroben několika experimentům zkoumajícím teplotní změny během vybíjení, nabíjení i stání [ 13].



Obr. 12: Schéma pokusného článku olověného akumulátoru s teplotními čidly [ 12].



Obr. 13: Pokusný člunek olověného akumulátoru s teplotními čidly [ 12].

V prvním experimentu byl člunek vybíjen proudem 0,4 A do napětí 1,6 V, poté byl nabíjen stejným proudem 0,4 A s napěťovým omezením 2,45 V. V tomto experimentu byl z člunku vysát elektrolyt, pouze malé množství elektrolytu zůstalo nasáklé v separátoru a aktivních hmotách elektrod. Výsledné závislosti napětí a teplot v jednotlivých částech člunku jsou na Obr. 14.

Teplotní průběhy jednotlivých částí člunku se od sebe příliš neliší, neboť ve vnitřním prostředí člunku dochází vlivem velké tepelné vodivosti jednotlivých částí člunku (jak elektrod, tak elektrolytu) k rychlému vyrovnávání teplot. V průběhu vybíjení dochází k nárůstu teploty na všech čidlech umístěných v člunku vlivem Jouleova tepla vybíjecí reakce. To závisí na vnitřním odporu, velikosti vybíjecího proudu a na délce vybíjení. Jouleovo teplo převažuje nad jevy ochlazování, což je ochlazování od okolního prostředí a vlivem záporného reverzibilního tepla vybíjecí reakce. V průběhu vybíjení dále roste vnitřní odpor díky vytváření síranu olovnatého v aktivních hmotách elektrod a tím pádem roste i Jouleovo teplo, které přispívá k oteplování člunku.

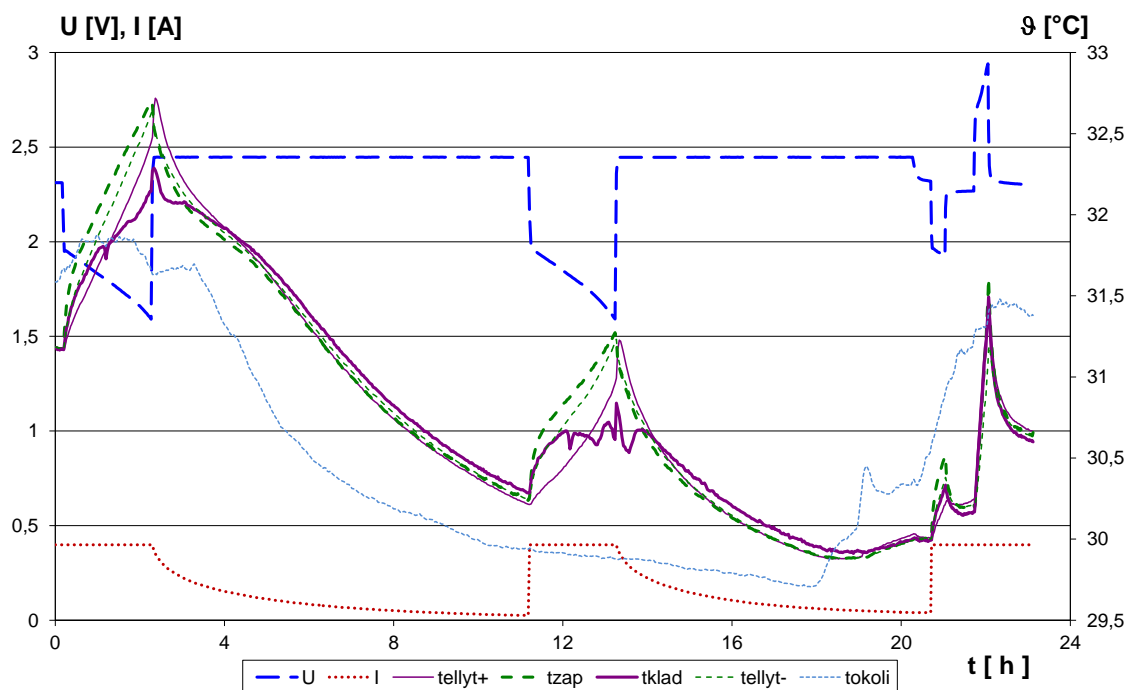
Na konci vybíjení a na začátku nabíjení čidlo teploty kladné elektrody vykazovalo pokles hodnot naměřených teplot v porovnání s čidly umístěnými v jiných částech člunku. To bylo zřejmě způsobeno vytvořením vrstvy síranu olovnatého tvořícího se během vybíjení mezi čidlem a kladnou aktivní hmotou. Tato vrstva síranu olovnatého tepelně izolovala čidlo, protože síran olovnatý je dobrý elektrický i tepelný izolant. Na začátku nabíjecí periody došlo ke zpětnému rozpouštění síranu olovnatého v aktivní hmotě kladné elektrody a hodnota teploty naměřené na čidle v aktivní hmotě kladné elektrody se opět blížila k teplotám naměřeným na ostatních čidlech. Během nabíjení pak klesala teplota na všech čidlech, což souvisí jednak s poklesem vnitřního odporu, jednak s poklesem nabíjecího proudu. Tím klesají ztráty Jouleovým teplem a převažuje ochlazování od okolí, zejména vedením stěnami nádoby a proudovými přívody. Toto ochlazování také převyšuje kladné reverzibilní teplo celkové exotermické nabíjecí reakce, které se snižujícím se proudem také klesá. Navíc polarizační odpor, který se uplatňuje při nabíjení, je omezen maximálním napětím 2,45 V, čímž se omezí i plynování člunku. Většina nabíjecího proudu se tak zužitkuje na nabíjecí reakci.

Na konci nabíjení byl člunek podroben krátkodobému (cca 20 minut) vybíjení, stání a nabíjení proudem 0,4 A a byly sledovány opět změny teplot jednotlivých částí člunku. Je vidět, že v případě, že je člunek nabitý, tak při nabíjení roste jeho teplota mnohem rychleji než při vybíjení. To souvisí s mnohem větší hodnotou polarizačního odporu člunku během nabíjení, který výrazně přispívá k Jouleovým ztrátám oproti vnitřnímu odporu člunku, který přispívá k Jouleovým ztrátám

při vybíjení. K tomu ještě částečně přispívá podíl tepla reverzibilní elektrochemické reakce uvolněného (při nabíjení) nebo spotřebovaného (při vybíjení).

V následném stání se článek ochlazoval od okolního prostředí. Ochlazování probíhalo zejména vedením přes stěnu nádoby, dále také přívodními proudovými vodiči, v menší míře prouděním okolního vzduchu a radiací.

Nárůst teploty okolí od cca 20. hodiny byl způsoben slunečním zářením, které dopadalo přímo na teplotní čidlo a zkruslovalo tím skutečnou hodnotu teploty okolního vzduchu.



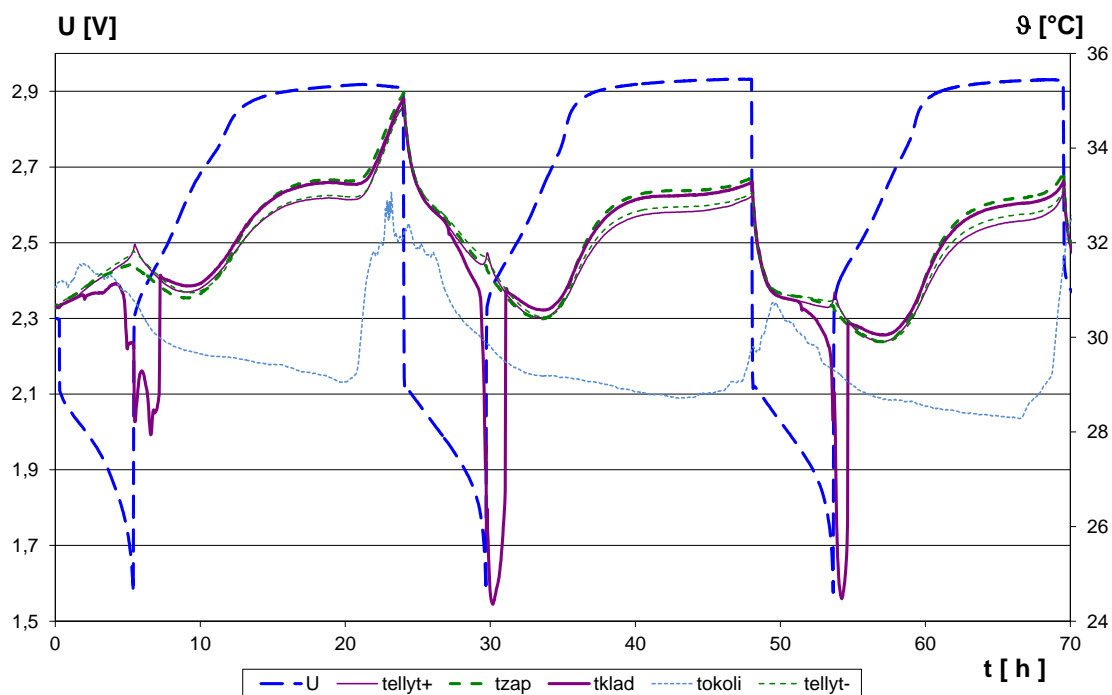
Obr. 14: Závislost napětí a teplot v jednotlivých částech článku při vybíjení a nabíjení článku konstantním proudem  $I = 0,4 \text{ A}$  s napěťovým omezením  $2,45 \text{ V}$  (článek s elektrolytem nasáklým pouze v separátoru).

Ve druhém experimentu byl článek vybíjen proudem  $0,2 \text{ A}$  do napětí  $1,6 \text{ V}$ , poté byl nabíjen stejným proudem  $0,2 \text{ A}$  bez napěťového omezení. V tomto experimentu byl z článku také vysát elektrolyt a pouze malé množství elektrolytu zůstalo nasáklé v separátoru a aktivních hmotách elektrod. Výsledné závislosti napětí a teplot v jednotlivých částech článku jsou na Obr. 15.

Teplotní průběhy při vybíjení a na počátku nabíjení kopírují teplotní průběhy v předchozím experimentu. V další části nabíjení s růstem napětí pak docházelo k prudkému nárůstu teploty vlivem nárůstu polarizačního odporu (plynování článku se začíná uplatňovat na úkor nabíjecí reakce). V závěru nabíjení pak vlivem nárůstu teploty okolí (zvýšená okolní teplota snižuje rychlost ochlazování a zrychluje odpar vody v elektrolytu) a nasycení AGM separátoru plyny vznikajícími při elektrolýze vody došlo k nastartování kyslíkového a vodíkového cyklu. To dále prudce zvýšilo teplotu článku. V dalších cyklech už k nastartování kyslíkového a vodíkového cyklu nedošlo vlivem nízké teploty okolí a tím i snížené rychlosti odparu vody v elektrolytu.

V následujícím vybíjení došlo k prudkému poklesu teploty v článku s výjimkou konce vybíjení, kde opět došlo k mírnému nárůstu teploty vlivem prudkého zvýšení vnitřního odporu. Tento pokles pokračoval i na začátku nabíjení a souvisí se zvýšenou rychlostí ochlazování vlivem vysokého rozdílu teploty článku a okolí. Toto ochlazování převyšuje oteplování článku Jouleovým teplem, které je na začátku vybíjení a nabíjení konstantním proudem menší než na konci vybíjení a nabíjení konstantním proudem.

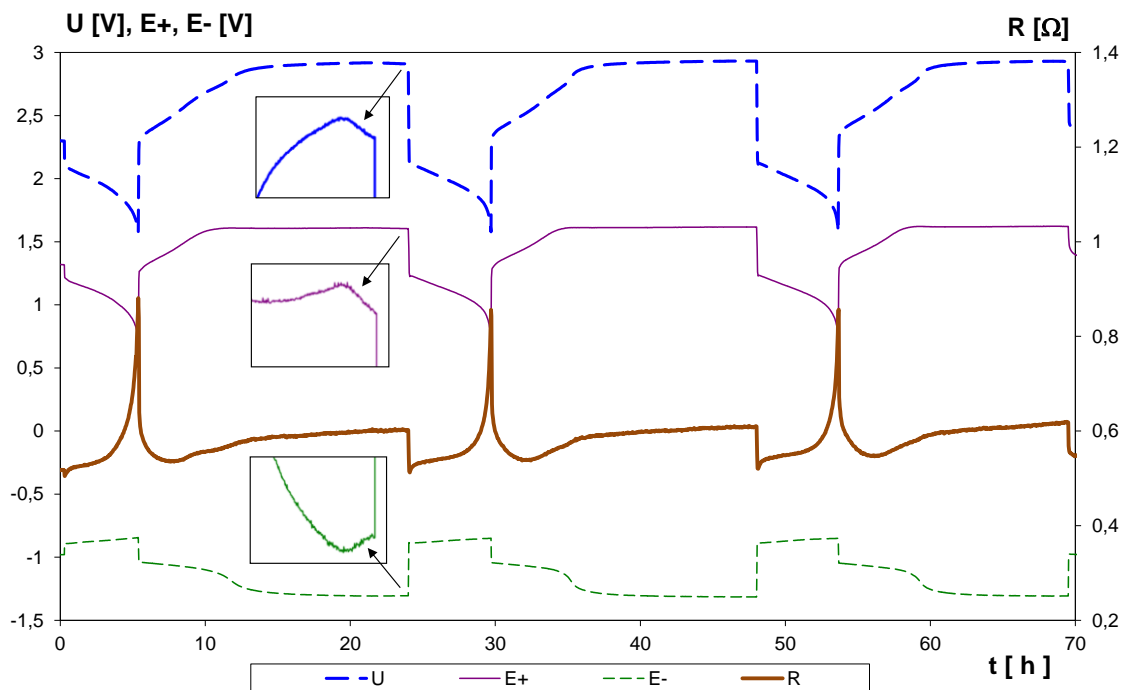
Na konci vybíjení a na začátku nabíjení čidlo teploty kladné elektrody opět vykazovalo pokles hodnot naměřených teplot v porovnání s čidly umístěnými v jiných částech článku vlivem vytvořením vrstvy síranu olovnatého tvořícího se během vybíjení mezi čidlem a kladnou aktivní hmotou, obdobně jako v předchozím experimentu.



Obr. 15: Závislost napětí a teplot v jednotlivých částech článku při vybíjení a nabíjení článku konstantním proudem  $I = 0,2$  A bez napěťového omezení (článek s elektrolytem nasáklým pouze v separátoru).

Na Obr. 16 je uvedena závislost napětí, potenciálů a vnitřního odporu článku. Na konci prvního nabíjení v důsledku kyslíkového a vodíkového cyklu se k sobě potenciály obou elektrod přibližují a to zapříčiňuje i pokles celkového napětí článku, jelikož potenciál záporné elektrody roste v důsledku kyslíkového cyklu a potenciál kladné elektrody klesá v důsledku vodíkového cyklu. Pokles celkového napětí na konci nabíjení vlivem kyslíkového a vodíkového cyklu byl  $0,008$  V, přičemž podíl kladné elektrody byl  $0,0055$  V a podíl záporné elektrody  $0,0025$  V. Na konci druhého nabíjení už k poklesu celkového napětí nedošlo, což signalizuje, že kyslíkový ani vodíkový cyklus v článku neprobíhal. Z průběhů potenciálů elektrod při vybíjení vyplývá, že limitující elektrodou byla kladná elektroda, u které potenciál při vybíjení klesl více než potenciál záporné elektrody.

Z průběhů vnitřního odporu je zřejmé, že při vybíjení dochází k prudkému nárůstu vnitřního odporu, průběh je exponenciální, hodnota vnitřního odporu na konci vybíjení je cca dvojnásobná v porovnání se začátkem vybíjení. To souvisí s vytvářením síranu olovnatého během vybíjení na obou elektrodách. Na počátku nabíjení prudce klesá vnitřní odpor, což souvisí s rozpouštěním síranu olovnatého na obou elektrodách a po překročení plynovacího napětí dochází k mírnému nárůstu vnitřního odporu, který je zřejmě způsoben plyny, které se hromadí v AGM separátoru při elektrolýze vody.



Obr. 16: Závislost napětí, potenciálů a vnitřního odporu článku při vybíjení a nabíjení článku konstantním proudem  $I = 0,2$  A bez napěťového omezení (článek s elektrolytem nasáklým pouze v separátoru).

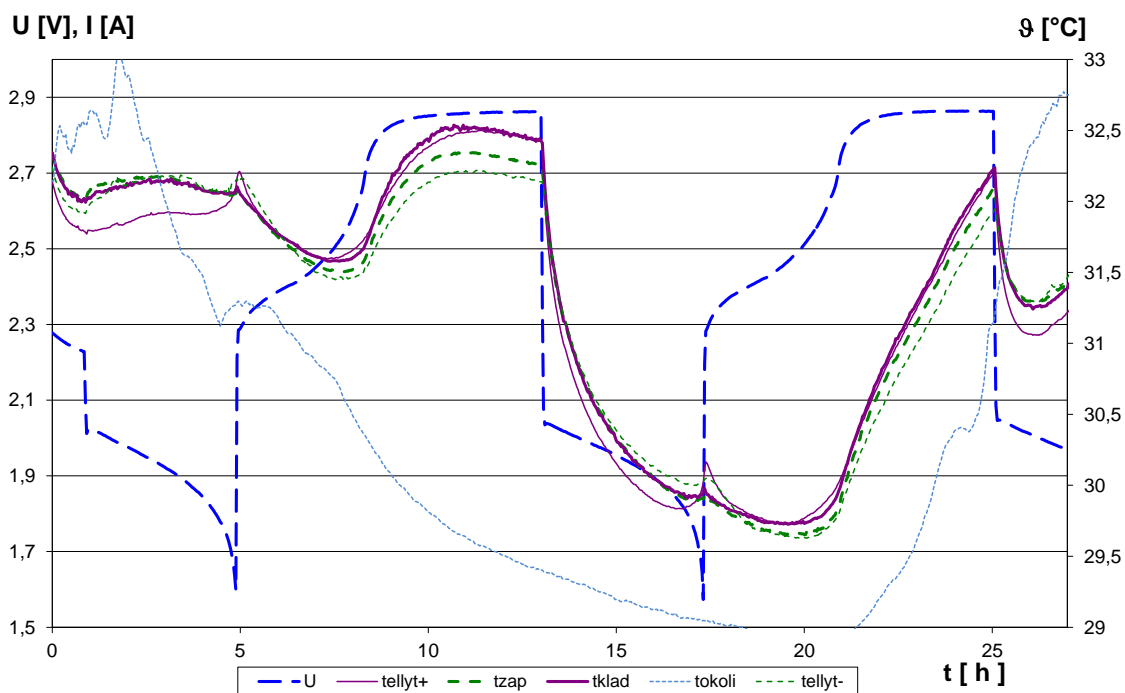
V následném experimentu byl článek opět vybíjen proudem 0,2 A do napětí 1,6 V a poté nabíjen proudem 0,2 A bez napěťového omezení. V tomto experimentu byl článek zaplaven elektrolytem, nedošlo tedy k vysání elektrolytu jako v předchozím experimentu. Výsledné závislosti napětí a teplot v jednotlivých částech článku jsou na Obr. 17.

Při prvním vybíjení se teploty na článku udržují na zhruba konstantní hodnotě. Dostatek elektrolytu zřejmě stačí odvádět Jouleovo teplo vznikající při vybíjení. V závěru vybíjení pak dochází k mírnému nárůstu teplot v souvislosti s prudkým nárůstem vnitřního odporu a tedy i Jouleových ztrát.

Na konci vybíjení a na začátku nabíjení čidlo teploty kladné elektrody už nevykazovalo pokles hodnot naměřených teplot v porovnání s čidly umístěnými v jiných částech článku. Díky přebytku okolního elektrolytu docházelo k rychlému přenosu tepla a vrstva síranu olovnatého tvořící se během vybíjení mezi čidlem a kladnou aktivní hmotou už nebyla schopna tepelně izolovat čidlo teploty kladné elektrody.

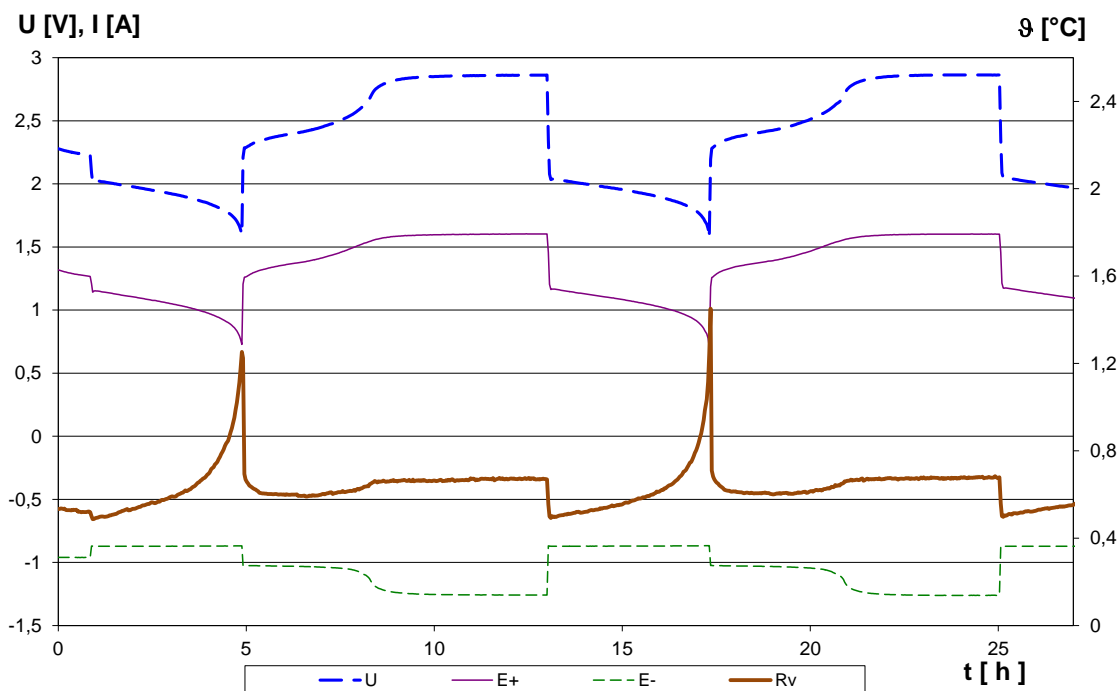
Na počátku nabíjení klesala teplota na všech čidlech v souvislosti s poklesem vnitřního odporu. V další části nabíjení s růstem napětí pak docházelo k prudkému nárůstu teploty vlivem nárůstu polarizačního odporu (plynování článku se začíná uplatňovat na úkor nabíjecí reakce). V závěru nabíjení pak teplota článku ustálila na konstantní hodnotě. Oteplování článku Jouleovým teplem plynovací reakce bylo kompenzováno ochlazováním článku od okolního prostředí, v tomto případě zejména elektrolytu, který byl v přebytku obsažen v článku. V následujícím vybíjení došlo k prudkému poklesu teploty v článku s výjimkou konce vybíjení, kde opět došlo k mírnému nárůstu teploty vlivem prudkého zvýšení vnitřního odporu. Tento pokles pokračoval i na začátku nabíjení a souvisí se zvýšenou rychlostí ochlazování vlivem vysokého rozdílu teploty článku a okolí. Toto ochlazování převyšuje oteplování článku Jouleovým teplem, které je na začátku vybíjení a nabíjení konstantním proudem menší než na konci vybíjení a nabíjení konstantním proudem.





Obr. 17: Závislost napětí a teplot v jednotlivých částech článku při vybíjení a nabíjení článku konstantním proudem  $I = 0,2$  A bez napěťového omezení (článek s přebytkem elektrolytu).

Na Obr. 18 je uvedena závislost napětí, potenciálů a vnitřního odporu článku. Z průběhů potenciálů elektrod při vybíjení vyplývá, že limitující elektrodou byla kladná elektroda, u které potenciál při vybíjení klesl více než potenciál záporné elektrody. Na konci nabíjení nedošlo k poklesu celkového napětí, což signalizuje, že kyslíkový ani vodíkový cyklus v zaplaveném článku s přebytkem elektrolytu neprobíhal. Průběh vnitřního odporu je podobný jako v předchozím experimentu.



Obr. 18: Závislost napětí, potenciálů a vnitřního odporu článku při vybíjení a nabíjení článku konstantním proudem  $I = 0,2$  A bez napěťového omezení (článek s přebytkem elektrolytu).

## 5 ZÁVĚR

V oblasti designu mřížky VRLA baterie se spirálově stočenými elektrodami byl podrobně zkoumán vliv rozložení proudových praporců na rovnoměrnost distribuce proudu po povrchu elektrod olověného akumulátoru v průběhu vybíjení. Výsledné simulace byly prováděny pro rozvinutý model VRLA cylindrického článku se spirálovitě stočenými elektrodami.

V další oblasti byl blíže zkoumán vliv příměsí v záporné aktivní hmotě olověného akumulátoru pracujícího v režimu částečného nabití na jeho užité vlastnosti. Byly zkoumány 2 typy příměsí – uhlík ve formě grafitu a oxid titaničitý. Schopnost záporné elektrody akceptovat vysoké nabíjecí proudy se mění v průběhu života článků a závisí jednak na typu příměsí v záporné aktivní hmotě a také na aplikovaném přitlaku. Uhlík jako aditivum způsobuje lepší schopnost záporné elektrody akceptovat vysoké nabíjecí proudy v porovnání s aditivem oxidu titaničitého a to zejména na začátku života článků. K lepší schopnosti záporné elektrody akceptovat vysoké nabíjecí proudy přispívá také optimální přitlak vyvozovaný na aktivní hmotu. Nejlépe se zde jeví přitlak  $4 \text{ N/cm}^2$ , který přispívá k růstu schopnosti záporné elektrody akceptovat vysoké nabíjecí proudy. U článků s aditivem oxidu titaničitého schopnost záporné elektrody akceptovat vysoké nabíjecí proudy v průběhu života narůstá u všech aplikovaných přitlaků. Podobně narůstá i životnost těchto článků cyklovaných v režimu částečného nabití. Ukazuje se, že aditivum oxid titaničitý v záporné aktivní hmotě působí příznivě na články olověného akumulátoru zejména z dlouhodobého pohledu. Životnost článků cyklovaných v režimu částečného nabití byla zvýšena aplikací přitlaku na aktivní hmoty elektrod. Optimální velikost přitlaku je přitom  $4 \text{ N/cm}^2$ , nižší přitlak nezabrání expanzi aktivní hmoty záporné elektrody, která je příčinou poklesu životnosti článku, vyšší přitlak naopak způsobuje kompresi aktivní hmoty záporné elektrody, která je příčinou poklesu kapacity, navíc narůstá riziko zborcení AGM separátorů a růstu samovybíjení vlivem vytváření vodivých spojení mezi elektrodami.

V poslední oblasti vývoje, výzkumu a optimalizace olověných akumulátorů byly měřeny teplotní změny na pokusném článku olověného akumulátoru v průběhu cyklování. Z výsledných měření je zřejmé, že optimální z hlediska minimalizace tepelných změn se jeví úprava nabíjecího režimu. Místo nabíjení konstantním proudem je lépe použít nabíjení s napěťovým omezením blízko plynovacího napětí (2,45 V), což omezí nejen plynování, ale i nebezpečný nárůst teploty olověného akumulátoru. Při nabíjení konstantním proudem může za nepříznivých podmínek (zvýšené teploty okolí, velkého nabíjecího proudu a dlouhého přebíjení) dojít k nastartování kyslíkového a vodíkového cyklu, což dále zvýší teplotu a může vést až k teplotnímu kolapsu olověného akumulátoru.

## 6 LITERATURA

- [ 1] P. Král, P. Křivík, P. Bača, M. Calábek, K. Micka, Current distribution over the electrode surface in a lead-acid cell during discharge, *J. Power Sources* 105 (2002) 35–44
- [ 2] M. Calábek, K. Micka, P. Křivík, P. Bača, Significance of carbon additive in negative lead-acid battery electrodes, *J. Power Sources* 158 (2006) 864–867
- [ 3] H. A. Kiehne, *Battery Technology Handbook*, second edition, 2003, ISBN: 0–8247–4249–4
- [ 4] D. A. J. Rand, R. Woods, R. M. Dell, *Batteries for electric vehicles*, 1998, ISBN: 0–86380–205–2
- [ 5] D. Valkovska, M. Dimitrov, T. Todorov, D. Pavlov, Thermal behavior of VRLA battery during closed oxygen cycle operation, *Journal of Power Sources* 191 (2009), 119–126
- [ 6] H. Frank Gibbard, Thermal Properties of Battery Systems, *Journal of the Electrochemical Society*, Volume 125, Issue 3, (1978) 353–358
- [ 7] P. Král, P. Křivík, P. Bača, M. Calábek, K. Micka, Current distribution over the electrode surface in a lead-acid cell during discharge, *J. Power Sources* 105 (2002) 35–44
- [ 8] D. Pavlov, Energy balance of the closed oxygen cycle and processes causing thermal runaway in valve-regulated lead/ acid batteries, *Journal of Power Sources* 64 (1997), 131–137
- [ 9] T. R. Crompton, MSc, BSc, *Battery Reference Book*, Third Edition, 2000, ISBN 0–7506–4625–X
- [ 10] D. Berndt, Valve regulated lead-acid batteries, *Journal of Power Sources* 100 (2001), 29–46
- [ 11] John A. Dean, *Lange's Handbook of Chemistry*, 12th Edition, McGraw–Hill, New York, 1979; 9-4 – 9-94
- [ 12] P. Kadrnka, Zkoumání teplotních změn olověného akumulátoru v režimu hybridních vozidel, diplomová práce, Brno, 2012
- [ 13] M. Vondrák, Analýza teplotních dějů uvnitř článku olověného akumulátoru v režimu kyslíkového cyklu, diplomová práce, Brno, 2013
- [ 13] K. Micka, M. Calábek, P. Bača, P. Křivík, R. Lábus, R. Bilko, Studies of doped negative valve-regulated lead-acid battery electrodes, *J. Power Sources* 191 (2009) 154–158
- [ 14] P. Bača, K. Micka, P. Křivík, K. Tonar, P. Tošer, Study of the influence of carbon on the negative lead-acid battery electrodes, *J. Power Sources* 196 (2011) 3988–3992

## **Abstract**

The work included new findings in research and description of the processes taking place in lead acid batteries used in many areas and fields of human activity. Whether it is optimizing of use properties of maintenance-free lead-acid batteries used in cars, electric vehicles or new hybrid electric vehicles (HEV) and systems of remote power supply (RAPS), or traction and the station batteries, they found utilization in many branches of industry and agriculture. The results of the measurements, calculations and simulations carried out in the laboratory of electrochemical sources of electric energy at the Department of Electrotechnology, Faculty of Electrical Engineering and Communication are often applied also during international cooperation in research and development of new types of lead-acid batteries, which was covered with a consortium ALABC based in Research Triangle Park, North Carolina, USA. This consortium includes some 70 leading companies and organizations of worldwide producers of lead and lead-acid batteries and also many companies from related industries. However, all members of the consortium utilize the results of research programs and cooperate to create a new generation of lead-acid batteries with greater competitiveness.