

بررسی تاثیر استفاده از افزودنی های مختلف میکرو و نانو کربنی در باتری سرب اسیدی

زهر کچوئی*، محمدهادی قاسمی، الهه بهلول بندی

گروه پژوهشی شیمی کاربردی، سازمان جهاد دانشگاهی تهران، تهران، ایران

چکیده

باتری سرب اسیدی (LAB) به دلیل تکنولوژی بالغ، مواد اولیه فراوان و در دسترس، هزینه کم، ایمنی بالا و راندمان بالای بازیافت، سال ها مورد استفاده گسترده قرار گرفته است. با این حال، سولفات شده شدن برگشت ناپذیر آن به یکی از مسائل کلیدی برای توسعه و کاربرد بیشتر آن تبدیل شده است. باتری سرب اسید با افزودن انواع مختلف مواد کربنی در الکتروود منفی در حال پیشرفت و گسترش است و به طور موثری می تواند از مشکل سولفات شده شدن برگشت ناپذیر الکتروود منفی باتری سرب اسید معمول جلوگیری کند. مواد کربنی مختلف به دلایل ساخت شبکه رسانا، تشکیل ساختار متخلخل و اثر فضایی می توانند از بزرگ شدن کریستال های سولفات سرب جلوگیری به عمل آورند. از این رو، تحقیقات در مورد مواد انواع افزودنی های کربنی طی دو دهه اخیر به شدت مورد توجه قرار گرفته است. در این مقاله تلاش شده است که بررسی تاثیر استفاده از افزودنی های مختلف میکرو و نانو کربنی (کربن بلک، نانولوله های کربنی مختلف، نانو صفحات گرافن، کربن اکتیو، افزودنی پوسته برنج و افزودنی هیبرید کربنی) در الکتروود منفی بر تست های الکتروشیمیایی عملکردی باتری را به صورت خلاصه نشان دهد.

واژه های کلیدی: باتری سرب اسید، نانولوله های کربنی، نانو صفحات گرافن، کربن بلک، تست الکتروشیمیایی

نویسنده مسئول: kachouei@ut.ac.ir

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۹/۲۴

تاریخ بازنگری: ۱۴۰۳/۸/۲۸

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۸/۴

۱- مقدمه

شدند [۶]. این باتری ها پرکاربردترین سیستم های قابل شارژ هستند. حتی امروزه در قرن بیست و یکم، باتری های سرب اسیدی حدود ۵۰ درصد از بازار باتری های قابل شارژ را به خود اختصاص می دهند [۷]. اگرچه سیستم های سرب اسیدی بیش از ۱۵۰ سال است که مورد مطالعه و توسعه قرار گرفتند، تحقیقات همچنان به بهبود عملکرد آنها از نظر قابلیت سرعت، پایداری، عمر چرخه و دوام ادامه می دهد [۸-۱۰]. در سال ۲۰۲۰، ۵۰۰ گیگاوات ساعت انرژی توسط LAB ذخیره شد [۱۱] که باتری های راه اندازی-روشنایی- احتراق، صنعتی و دوچرخه برقی، ۴۹٪، ۴۸٪ و ۳٪ از منابع باتری سرب اسید را به خود اختصاص دادند [۱۲]. بازار جهانی **دنیای نانو** باتری در سال ۲۰۲۴، ۱۰۴ میلیارد دلار بود که در این میان بازار باتری سرب اسید (LAB) بیش از ۶۰٪ آن (حدود ۶۲ میلیارد دلار) را به خود

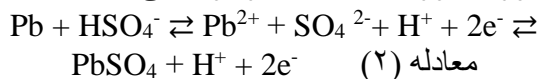
منابع انرژی شیمیایی در زندگی روزمره و بخش های مختلف صنعتی نقش بسزایی دارند. امروزه پیدا کردن دستگاهی که نیازی به برق یا پشتیبانی از منبع انرژی الکتریکی نداشته باشد به طور فزاینده ای دشوار است. این مساله به نیازهای رفیع تر و پیشرفت های تکنولوژیکی در ساخت سلول ها و باتری ها (ذخیره کننده) منجر می شود. علیرغم توسعه پویا فناوری باتری های لیتیوم یونی در سال های اخیر، باتری های سرب اسید به دلیل فراوانی و هزینه های کم مواد خام [۱]، مصرف انرژی پایین در طول تولید [۲]، راندمان بازیافت بالا [۳] و عملکرد سیستم قابل اعتماد، همچنان در بازار غالب هستند [۴-۵]. باتری های سرب اسیدی در قرن نوزدهم اختراع

در باتری سرب اسید راه حلی برای این معضل ارائه می‌دهد.

صفحات منفی این باتری‌ها (NAM^1) از سرب و کربن ساخته شده‌اند و در نتیجه مزایای باتری‌های اسید سرب معمولی را با مزایای یک ابرخازن ترکیب می‌کنند. افزودن کربن تضمین می‌کند که این باتری‌ها پذیرش شارژ بالاتری دارند و بنابراین باید نسبت به باتری‌های اسید سرب معمولی طی زمان کمتری شارژ شوند [۲۴]. علاوه بر این، آنها قدرت بیشتری را ارائه کرده و در برابر دماهای (بسیار پایین) مقاومت بیشتری دارند. علاوه بر این، معضل سولفاته شدن را بهتر از هر فناوری دیگری می‌تواند کنترل کند.

نقش کربن

در یک باتری سرب اسید، چنانچه کربن به صفحه منفی اضافه شود، منجر به طول عمر بسیار بیشتر می‌شود [۲۵]. در واقع، کربن اضافه شده به الکتروود باتری بسیاری از خواص یک ابرخازن را می‌دهد که عملکرد شارژ و دشارژ را بهبود می‌بخشد. تحت شرایط شارژ حالت جزئی (PSO_2) و یا گذشت زمان، باتری سرب اسید دارای مقدار زیادی از محصول سولفات سرب دشارژ در ماده فعال منفی (NAM) است. فرایند دشارژ در معادله (۲) نشان داده شده است. دشارژ الکتروود منفی سرب تحت مکانیسم انحلال-رسوب انجام می‌شود [۲۶]. سرب ابتدا به یون‌های Pb^{2+} محلول دشارژ می‌شود و متعاقباً یون‌های Pb^{2+} به صورت بلورهای $PbSO_4$ رسوب می‌کنند.



در شرایط PSO_2 ، ذرات کوچک $PbSO_4$ حل شده و مجدداً به ذرات بزرگ $PbSO_4$ تبدیل می‌شوند. بنابراین تجمع ذرات بزرگ $PbSO_4$ تشدید می‌شود و این ذرات به دلیل حالیت کم نمی‌توانند به راحتی تبدیل شوند. به این معضل سولفاته شدن می‌گویند، که یکی از دلایل اصلی خرابی باتری‌های اسید سرب سنتی است و عموماً به دلیل شارژ جزئی و گذشت زمان ایجاد می‌شود [۲۷-۲۸].

اختصاص داد [۱۳]. پیش بینی می‌شود که بازار جهانی خودرو نرخ رشد میان‌مدت ۵ درصد در سال را حفظ کرده و سال ۲۰۳۰، تولید آن از ۷۷۴ گیگاوات ساعت فراتر برود [۱۴]. با توسعه سریع صنعت خودرو، انتظار می‌رود LAB مورد استفاده در خودرو در آینده به رشد خود ادامه دهد.

باتری سرب اسید یک سلول ثانویه است، که در هنگام دشارژ آن، سولفات سرب را از سرب فلزی (در مواد فعال الکتروود منفی) و از اکسید سرب (IV) (در مواد فعال الکتروود مثبت) تولید می‌کند. هر دو فرایند ذکر شده شامل الکتروولیت، یعنی اسید سولفوریک (VI) است. واکنش دشارژ کلی به شرح زیر است:



معادله (۱)

در طول دشارژ LAB، الکتروود مثبت الکترون‌هایی را می‌پذیرد که توسط الکتروود منفی داده می‌شود تا $PbSO_4$ تشکیل دهد [۱۵]. هنگامی که LAB دوباره شارژ می‌شود، ذرات ریز $PbSO_4$ دیسپرس شده، به صورت الکتروشیمیایی به سرب در الکتروود منفی و به PbO_2 در الکتروود مثبت تبدیل می‌شوند. آنچه در طول شارژ مجدد اتفاق می‌افتد این است که یون‌های سولفات (SO_4^{2-}) به داخل محلول الکتروولیت برای تشکیل دوباره اسید سولفوریک برمی‌گردند [۱۶-۱۷]. تبادل مواد بین حالت شارژ و دشارژ از نظر تئوری برگشت پذیر است. با این حال، در واقعیت، کریستال سولفات سرب نمی‌تواند به طور کامل به سرب و PbO_2 تبدیل شود و از شبکه ریزش می‌کند [۱۸]. این پدیده‌ها باعث کاهش ظرفیت، حتی از کار افتادگی LAB می‌شود [۱۹]. به عبارت دیگر، حداقل ۳۰۰۰۰۰ تن از LAB در جهان هدر می‌رود [۲۰].

این پدیده نه تنها باعث اتلاف منابع می‌شود، بلکه منجر به مشکلات زیست محیطی جدی می‌شود. در نتیجه، تحقیقات بیشتر برای جلوگیری از سولفاته شدن باتری سرب اسید بسیار ضروری شده است [۲۱].

باتری‌های سرب اسیدی استاندارد دارای مزیت ظرفیت دشارژ بالا نسبت به باتری‌های لیتیومی هستند. اما سولفاته شدن آنها عمر باتری را تا حد زیادی کاهش می‌دهد [۲۲]، و زمان شارژ باتری‌های سرب اسیدی بسیار طولانی‌تر است [۲۳]. فناوری جدید استفاده از افزودنی‌های کربن

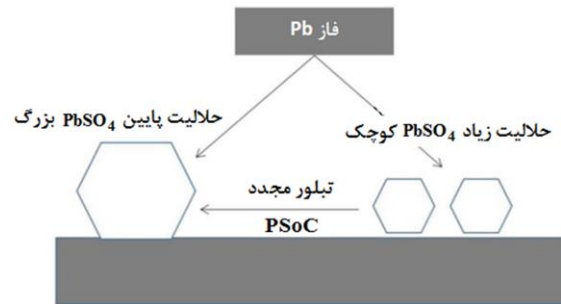
¹ Negative active material

² Partial state of charge

(DoD³) ۱۷/۵ درصد، عمر باتری دارای کربن بلک در مقایسه با باتری‌های بدون کربن بلک در مواد فعال صفحه منفی به طور قابل توجهی طولانی‌تر (در حدود ۲ برابر) هستند [۳۲].

علاوه بر این، مشاهده شد که عمر چرخه باتری تحت تأثیر خواص پراکنش ذرات کربن در جرم فعال منفی است. ذراتی که به طور همگن در توده فعال منفی توزیع می‌شوند، می‌توانند در کل صفحه تأثیر داشته و بنابراین بر عمر چرخه تأثیر مثبت می‌گذارند. ذرات کربن بلک اندازه ذرات متفاوتی در ابعاد نانومتر دارند. مشخص شده است که هرچه اندازه ذرات کوچکتر باشد، تمایل بیشتری برای ایجاد انباشتگی در الکترودها وجود دارد. این اثر احتمالاً مربوط به فرآیند اختلاط خمیر است که منجر به پراکنش کمتر کربن‌های با اندازه ذرات کوچکتر می‌شود. در طول مشاهده تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی صفحات شکل نگرفته‌ای که کربن بلک به آنها اضافه شده است، مشخص شد که اندازه ذرات و میزان ذرات مورد استفاده مرتبط هستند. هرچه ذرات کوچکتر باشند، انباشتگی قوی‌تر است، به این معنی که ذرات نیز به طور ضعیف‌تر در ماده فعال توزیع می‌شوند. همین اثر در هنگام استفاده از مقادیر زیاد مواد کربنی نیز رخ می‌دهد. با توجه به بررسی میزان عمر باتری، واضح است که ذرات پراکنش شده به طور ناهمگن در صفحه منفی منجر به کاهش عمر چرخه باتری (به ویژه در طول آزمایش چرخه ۱۷/۵٪) می‌شوند.

مطابق بررسی‌های انجام شده [۳۲] مشخص شده است که ممکن است توزیع مجدد ذرات کربن در ماده فعال منفی رخ دهد، که برای مثال در شکل ۲ توضیح داده شده است. با توجه به اینکه چگالی سولفات سرب کمتر از چگالی سرب است، سولفات‌ها شدن الکترودهای منفی منجر به انبساط ماده فعال منفی می‌شود. متعاقباً ذرات کربن در طول انجام چرخه‌ها، از ماده فعال بیرون رانده می‌شود و در نهایت توسط الکتروولیت یا تولید گاز از الکتروود خارج می‌شود. این یافته با باز کردن باتری‌ها پس از طی چندین چرخه تأیید شد. الکتروولیت به جای داشتن رنگ خاکستری روشن معمولی، سیاه تیره بود. مهاجرت ذرات کربن مشکل ساز است زیرا **دنیای نانو** دیگر کربن بلک داخل الکترودها موثر نیست. به



شکل ۱- طرح شماتیک فرآیند سولفات‌شدن الکتروود منفی Pb طی عملیات PSoC در حقیقت، سولفات‌شدن زمانی است که کریستال‌های سولفات سرب روی صفحه منفی رشد می‌کنند. در استفاده معمولی، بیشتر این کریستال‌ها با شارژ شدن باتری دوباره جذب می‌شوند اما وقتی باتری در PSoC باقی می‌ماند، کریستال‌های بزرگ سولفات سرب تشکیل می‌شوند که حلالیت کمتری دارند [۲۹-۳۰] و برخی از این کریستال‌ها به طور دائم به صفحه منفی متصل می‌شوند (شکل ۱). این مسئله به نوبه خود باعث کاهش سطح روی صفحه منفی شده و ظرفیت باتری‌ها را کاهش می‌دهد و به تدریج موجب از کار افتادگی باتری می‌شود [۳۱].

مشخصات اصلی باتری‌های سرب- اسید دارای افزودنی کربن به این شرح است: ترکیبی از خواص باتری‌های سرب اسید و ابر خازن‌ها، مناسب برای شارژ PSoC با قدرت بالا، قدرت بالا، شارژ و دشارژ سریع، طول عمر طولانی‌تر از باتری‌های کلاسیک سرب اسید.

افزودن کربن به مواد خمیر صفحه منفی باتری سرب اسید، اندازه حفرات صفحه منفی را افزایش داده و به اسید اجازه می‌دهد از درون آن عبور کرده و در خمیر سرب پخش شود.

به طور کلی خواص مثبت حضور کربن در باتری سرب- اسید، بهبود هدایت انرژی، مقاومت داخلی کمتر، بهبود ظرفیت، رشد محدود کریستال‌ها، و ریزساختار بهبود یافته است که موجب بهبود پذیرش شارژ تحت شرایط جریان بالا، و بهبود عملکرد PSoC باتری می‌شود.

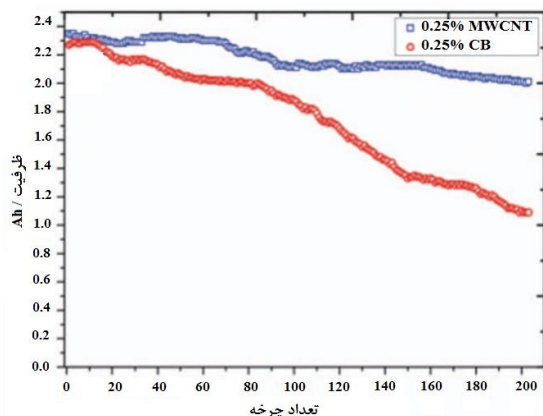
انواع افزودنی‌های کربنی بررسی شده در باتری سرب- کربن

۱- کربن بلک

باتری‌های دارای کربن بلک در ماده فعال منفی، سولفات‌شدن پایین‌تری از صفحه را نشان می‌دهند و بنابراین در آزمایش‌های چرخه با عمق دشارژ

با استفاده از نانولوله‌های کربنی چند جداره به عنوان افزودنی مواد فعال منفی، عمر چرخه باتری‌های سرب اسید و استفاده مواد فعال افزایش یافته و عملکرد الکتروشیمیایی به طور قابل توجهی افزایش نشان داده است (شکل ۴) که این به دلیل ناحیه الکتروفعال ویژه‌ای است که توسط شبکه رسانای نانولوله‌های کربنی چند جداره در مواد فعال صفحه منفی تشکیل شده است. از تجمع و بزرگ شدن کریستال سولفات سرب ($PbSO_4$) در اکثر مناطق الکتروود منفی جلوگیری شده است.

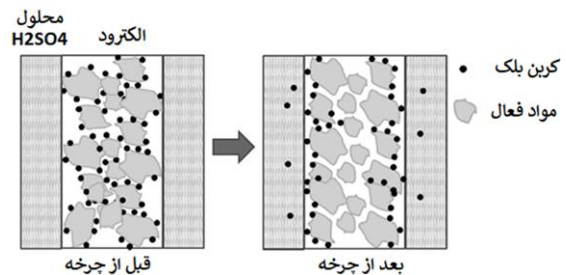
از نانولوله کربنی تک جداره (SWCNT) به دلیل ساختار منظم، پایداری شیمیایی بالا، نسبت سطح به حجم بالا و هدایت الکتریکی بالا به عنوان افزودنی باتری‌های اسید سرب استفاده شد که عملکرد شیمیایی بهتر از نانولوله‌های کربنی چند جداره نشان داد.



شکل ۴- مقایسه عملکرد چرخه‌ای سلول با افزودنی کربن بلک و MWCNT در نرخ ۱۰ ساعته [۳۳].

از نانو نانولوله کربنی تک جداره در مقادیر مختلف در هر دو الکتروود مثبت و منفی به کار برده شد. در مواد فعال مثبت باتری LAB میزان ۰/۱ درصد و در مواد فعال منفی میزان ۰/۰۰۱ درصد نانولوله‌های کربنی تک جداره استفاده شد و مورد بررسی قرار گرفت. پروفیل سومین دشاژ نمونه‌های سلول باتری ۲ ولتی در شکل ۵ آورده شده است [۳۴].

عنوان مثال، داخل صفحه منفی در باتری قدیمی، واکنش تبدیل Pb^{+2} به سرب دیگر تسهیل نمی‌شود.

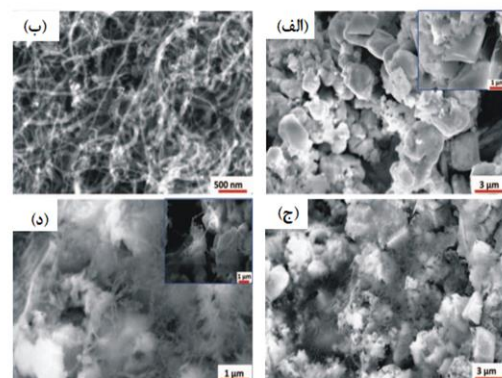


شکل ۲- توزیع ذرات کربن بلک در ماده فعال منفی، قبل و بعد از چرخه.

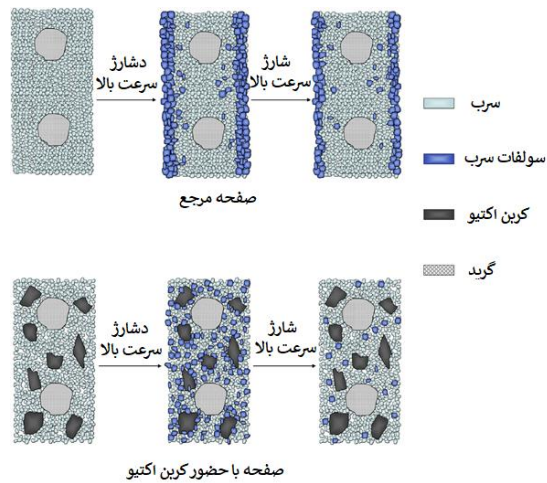
۲- نانولوله‌های کربنی

نانولوله‌های کربنی چند جداره (MWCNTs) به عنوان افزودنی مواد کربنی باتری‌های سرب اسید معرفی شده است [۳۳]. نانو ساختارهای لوله کربنی به دلیل ساختار منظم، پایداری شیمیایی بالا، نسبت سطح به حجم زیاد، و خواص رسانایی الکتریکی بالا به شدت مورد توجه هستند.

مشاهده شده است که نانولوله‌های کربنی چند جداره به ذرات ماده فعال متصل می‌شوند و همه ذرات با هم در هم آمیخته می‌شوند تا شبکه سیمی شکل را در NAM تشکیل داده و شبکه نفوذ موثری تشکیل می‌شود که در شکل ۳ نشان داده شده است.



شکل ۳- تصاویر SEM از کربن بلک اضافه شده به NAM (الف)، نانولوله‌های کربنی چند جداره خالص (ب) و مواد فعال صفحه منفی شبکه‌ای شده در مقیاس نانو با نانولوله‌های کربنی چند جداره (ج) و (د)، که تعامل قوی بین مواد فعال صفحه منفی و نانولوله‌های کربنی چند جداره را نشان می‌دهد. (تصاویر داخلی در عکس الف و د، ساختار مواد فعال صفحه منفی را پس از ۷۰ چرخه شارژ/دشارژ نشان می‌دهد) [۳۳].



شکل ۶- طرح شماتیک ذخیره الکترولیت توسط کربن اکتیو در مواد فعال صفحه منفی.

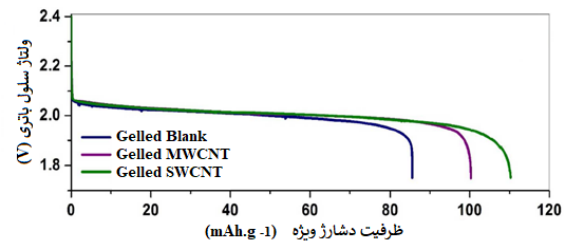
اثرات مفید افزودن کربن اکتیو را می‌توان به طور خلاصه از سه جنبه خلاصه کرد: ۱- کربن فعال به عنوان سازنده اسکلت متخلخل جدید برای افزایش تخلخل و سطح فعال NAM عمل کرده و در نتیجه انتشار الکترولیت را از سطح به داخل تسهیل می‌کند و مکان‌های بیشتری را برای فرایند برگشت پذیر تبلور- انحلال سولفات سرب فراهم می‌کند. ۲- کربن فعال نقش تامین کننده الکترولیت را ایفا می‌کند تا زمانی که نفوذ $2\text{H}^+\text{SO}_4$ به سطح صفحه نمی‌تواند سرعت واکنش الکتروود را حفظ کند، $2\text{H}^+\text{SO}_4$ کافی به داخل صفحه تامین کند (شکل ۶). ۳- کربن فعال به عنوان بافر خازنی برای جذب جریان بار اضافی عمل می‌کند که در غیر این صورت منجر به تبدیل ناکافی NAM و تولید هیدروژن می‌شود [۳۶].

با توجه به بررسی‌های فوق، افزودنی‌های کربن اکتیو مناسب باید این ویژگی‌ها را داشته باشند: الف) اندازه ذرات بزرگ ده‌ها میکرونی و میل ترکیبی خوب با سرب و سولفات سرب برای ایجاد یک اسکلت پایدار و بسیار متخلخل در مواد فعال صفحه منفی [۳۷].

ب) تخلخل و مساحت سطح BET بالا برای ذخیره الکترولیت فراوان در مزوپوره‌های آن، و تامین H^+ و HSO_4^- در قسمت داخلی صفحه، زمانی که انتشار H_2SO_4 از خارج صفحه به تأخیر می‌افتد.

ج) فعالیت خازنی بالا برای کنترل جریان بار اضافی، که از شارژ و دشارژ صفحه منفی در نرخ **دنیای نانو** بالا جلوگیری می‌کند [۳۸].

خاطر نشان می‌شود که افزودنی‌های کربن بهینه نباید تنها به کربن اکتیو محدود شود. مخلوط کربن اکتیو

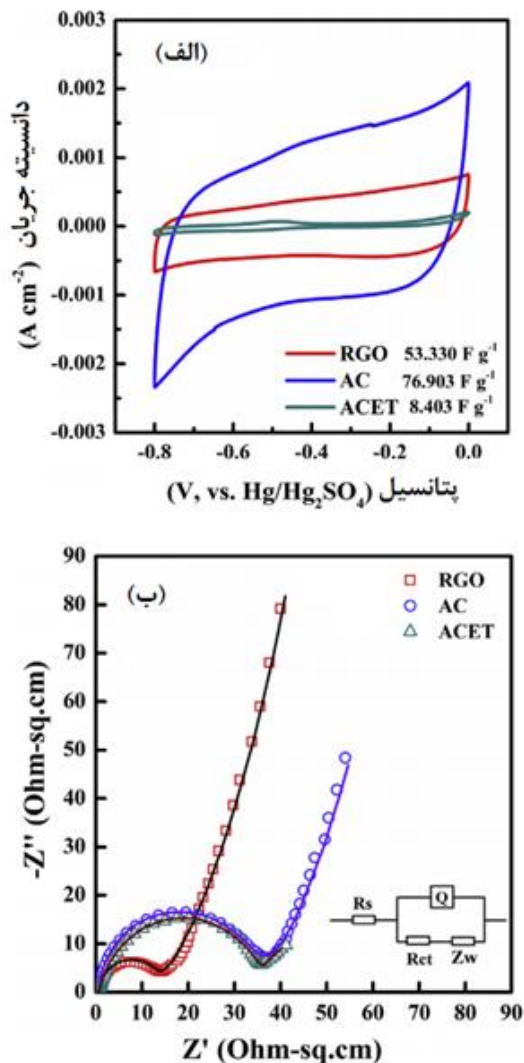


شکل ۵- پروفیل سومین دشارژ نمونه‌های سلول باتری ۲ ولتی.

عملکرد سلول باتری دارای نانولوله کربنی تک جداره (SWCNT) با سلول‌های بدون نانولوله کربنی و سلول‌های دارای افزودنی نانولوله کربنی چند جداره (MWCNT) مقایسه شد. در سلول‌های غرقابی، ظرفیت اولیه سلول‌های با الکترولیت ژلی طی سه چرخه تحت پروتکل DOD کامل (۱۰۰٪) مورد بررسی قرار گرفتند. ظرفیت دشارژ ویژه سلول‌ها با افزودن CNT افزایش یافت و ظرفیت سلول‌های حاوی SWCNT و MWCNT به ترتیب حدود ۳۰ و ۱۷ درصد در مقایسه با سلول‌های ژلی معمولی (بدون حضور CNT) نشان داده شد [۳۴]. عملکرد فوق‌العاده سلول‌های سرب اسید دارای افزودنی SWCNT، به دلیل پایداری اکسیداتیو صفحات مثبت در طول شارژ و کاهش موثر سولفات‌ها شدن در هر دو صفحه مثبت و منفی حین تشکیل ماتریس‌های ماده فعال است.

۳- کربن اکتیو

آزمایش‌ها با الکتروود منفی سلول ۲ ولت و باتری سرب اسید ۱۲ ولتی در حضور افزودنی کربن اکتیو معمولی انجام شد. چنین مشاهده می‌شود که الکتروود منفی حاوی ۲٪ وزنی ذرات کربن اکتیو با اندازه ده‌ها میکرون در مواد فعال صفحه منفی نسبت به الکتروود حاوی ذرات کربن با اندازه بسیار کوچکتر چند میکرونی یا الکتروود فاقد کربن اکتیو، عمر چرخه HRPSO_4^+ را به طور قابل توجهی افزایش می‌دهد. این عملکرد بهبود یافته عمدتاً به ریزساختار بهینه مواد فعال صفحه منفی (NAM) و سینتیک واکنش الکتروود دارای کربن اکتیو مناسب نسبت داده می‌شود [۳۵].



با کربن بلک یا گرافیت ممکن است عملکردهای جدیدی را با تعامل هر گروه برانگیزد و در نتیجه منجر به عملکرد بهتر HRPSoC شود [۳۹]. علاوه بر این، تأثیر منفی بر اورولتاژ هیدروژن با افزایش افزودنی‌های کربنی نیز باید مورد توجه قرار گیرد.

۴- نانوصفحات گرافن

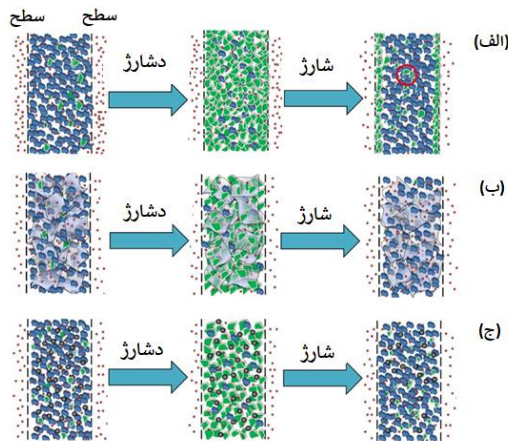
در مطالعه‌ای که سال ۲۰۱۷ توسط لانگ و همکاران در چین انجام شده است، ماده سه بعدی اکسید گرافن احیا شده (3D-RGO) توسط روش هیدروترمال تهیه شده و به عنوان افزودنی ماده فعال صفحه منفی برای مهار سولفات‌ها شدن باتری سرب اسیدی استفاده می‌شود [۴۰].

شکل ۷ خواص الکتروشیمیایی 3D-RGO مورد استفاده را نشان می‌دهد. همانطور که در شکل ۶ (الف) نشان داده شده است، منحنی‌های ولتامتری چرخه‌ای (CV) نمونه‌های (3D-RGO) و کربن اکتیو (AC) نسبتاً مستطیلی بوده و هیچ گونه پیک ردوکس نشان نمی‌دهند، که نشانگر آن است که این دو ماده کربنی دارای رفتار خازنی ایده‌آل و مقاومت تماسی کم هستند. در منحنی ولتامتری چرخه‌ای نمونه استیلن بلک (ACET) یک پیک اکسید پهن و ضعیف وجود دارد که احتمالاً به دلیل وجود برخی ناخالصی‌ها در این ماده می‌باشد. ظرفیت ویژه نمونه‌های 3D-RGO، AC و ACET به ترتیب ۵۳/۳۳۰ F.g⁻¹، ۷۶/۹۰۳ و ۸/۴۰۳ محاسبه شده است [۴۰].

شکل ۷- منحنی‌های ولتامتری چرخه‌ای نمونه‌های 3D-RGO، AC و ACET (الف)، و نمودارهای نایکوئیست نمونه‌های 3D-RGO، AC و ACET (ب).

اندازه‌گیری‌های EIS و مقایسه سینتیک الکتروود سه ماده کربنی 3D-RGO، AC و ACET مورد بررسی قرار گرفت و نمودارهای نایکوئیست (Nyquist) و مدار معادل مربوطه در شکل ۷ (ب) تحلیل شده‌اند. تمام نمودارهای نایکوئیست از یک نیم دایره در ناحیه فرکانس بالا و یک خط مستقیم در ناحیه فرکانس پایین تشکیل شده‌اند. تقاطع نیم دایره با محور واقعی، با مقاومت اهمی الکتروولیت در سیستم آزمایش (Rs) منطبق است. نیم دایره را می‌توان به مهاجرت یون‌های الکتروولیت از طریق سطح بین الکتروود کربن و الکتروولیت نسبت داد، و قطر نیم دایره منعکس کننده مقاومت انتقال بار (Rct) است. خط مستقیم به نفوذ

نسبت به عدم حضور افزودنی کربنی نشان داد (شکل ۹ (ب)).



HSO₄⁻ • کربن اکتیو • سولفات سرب • سرب • نانولایه گرافن

شکل ۸- نمودار شماتیک برای ادغام GNS با NAM در صفحات منفی باتری سرب اسید تحت شرایط (الف: HPRSoc) صفحه منفی مرجع، (ب) صفحه منفی با مواد GNS، (ج) صفحات منفی با کربن اکتیو.

می‌توان مشاهده کرد که باتری Pb (عدم حضور افزودنی کربنی) در مراحل اولیه تنها با ۷۰۷۸ چرخه PSoC از کار افتاد، در حالی که باتری PbG (حاوی ۰/۲٪ گرافن) تا ۱۷۱۵۷ چرخه PSoC عمر داشت. با مقایسه پایان شارژ و دشارژ در طول آزمایش PSoC نمونه باتری Pb (عدم حضور افزودنی کربنی) و نمونه‌های باتری دارای افزودنی‌های کربنی، به وضوح می‌توان دید که روند کاهش پتانسیل پایانی PbG در طول PSoC به طور قابل توجهی کمتر از نمونه باتری Pb بود. این نشان می‌دهد که افت پتانسیل شدید ناشی از تشکیل یک لایه PbSO₄ در سطح صفحه است.

افت پتانسیل کمتر باتری PbG نشان داد که افزودن گرافن باعث سرکوب سولفات‌شدن می‌شود. در طول پالس‌های شارژ و دشارژ سریع با سرعت جریان ۰/۷ C، واکنش‌های تشکیل و انحلال PbSO₄ در سراسر صفحه و به ویژه در سطح صفحه رخ می‌دهد. افزودنی‌های گرافن به عنوان بسترهای رسانا در این واکنش‌ها باقی می‌مانند و تا حد زیادی به حفظ سطح فعال الکتروشیمیایی کمک می‌کنند.

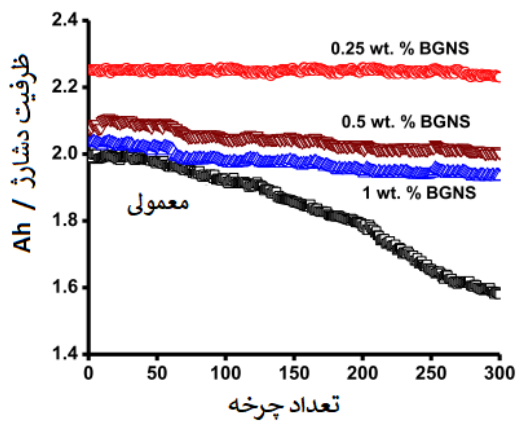
در مطالعه دیگر، از نانوصفحات گرافن دوپ شده با بور به عنوان یک افزودنی کارآمد الکتروود منفی در باتری‌های اسید سرب استفاده شد [۴۴].

نیمه نامحدود یون‌های الکتروولیت در منافذ کربن مربوط می‌شود [۴۱]. با مقایسه مقادیر Rct محاسبه شده از ترسیم مدار معادل، مقاومت انتقال بار نمونه 3D-RGO، معادل $5/66 \Omega$ به دست آمد که به میزان قابل توجهی مقاومت انتقال بار کمتر از نمونه AC ($16/28 \Omega$) و نمونه ACET ($17/20 \Omega$) است. این میزان مقاومت انتقال بار نشان می‌دهد که گرافن، ساختاری با منافذ بسیار زیاد است و هنگامی که به عنوان افزودنی به کار می‌رود، می‌تواند سینتیک واکنش باتری را بهبود دهد. نتایج EIS نشان داد که افزودنی گرافن در مواد فعال صفحه منفی، به تسریع انتقال بار و بهبود مهاجرت و نفوذ سریع یون‌ها در الکتروولیت کمک می‌کند.

نانوصفحات گرافن (GNS) با سطح ویژه بزرگ، انعطاف پذیری عالی و رسانایی بالا به عنوان ماده کربنی صفحه منفی باتری سرب اسید استفاده شدند [۴۲]. به دلیل رسانایی گرافن در شرایط HRPSoc، عمر چرخه باتری سرب اسید افزایش یافت (بیش از ۳۷۰٪) و نیز با افزودن ۰/۹٪ وزنی گرافن به مواد فعال صفحه منفی، نسبت استفاده از مواد فعال صفحه منفی به میزان ۶۳/۷٪ بالا رفت. عملکرد بهبود یافته صفحه منفی به دلیل چارچوب رسانای سه بعدی ساخته شده توسط نانوصفحات گرافن بود (شکل ۸). در طول فرآیند شارژ و دشارژ، این شبکه رسانای پیوسته می‌تواند انتقال سریع الکترون را برای رسوب الکتروشیمیایی (Pb/Pb²⁺) و انحلال الکتروشیمیایی (Pb²⁺/Pb) فراهم کند. تحت چرخه شرایط HRPSoc، شبکه رسانای پیوسته می‌تواند یون‌های H⁺ و HSO₄⁻ کافی را برای انحلال شیمیایی (PbSO₄/Pb²⁺) و رسوب شیمیایی (Pb²⁺/PbSO₄) فراهم کند، و سولفات‌شدن برگشت‌ناپذیر به طور قابل توجهی مهار شود.

به منظور مقایسه تاثیر افزودنی گرافن تهیه شده با روش CVD با سایر افزودنی‌های کربنی (نانولوله کربنی، فیبر کربنی و کربن بلک)، از میزان ۰/۲ درصد وزنی افزودنی کربنی استفاده شد و عمر چرخه PSoC بررسی شده و نتایج آن در شکل ۹ نشان داده شده است [۴۳]. در شکل ۹ (الف) شارژ و دشارژ پتانسیل پایانی در طول آزمایش PSoC نشان داده شده است. همه افزودنی‌های کربنی تاثیر مثبتی بر عمر چرخه داشتند در حالی که PbG بهترین افزایش عمر چرخه را با بیش از ۱۴۰٪

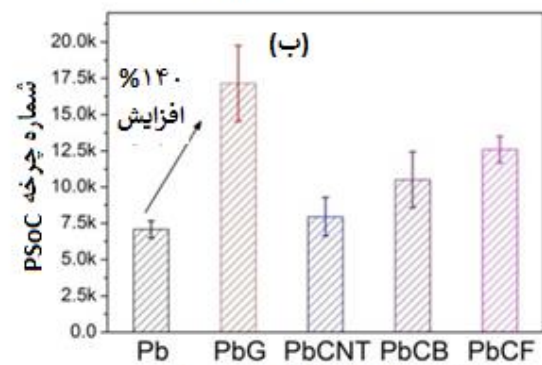
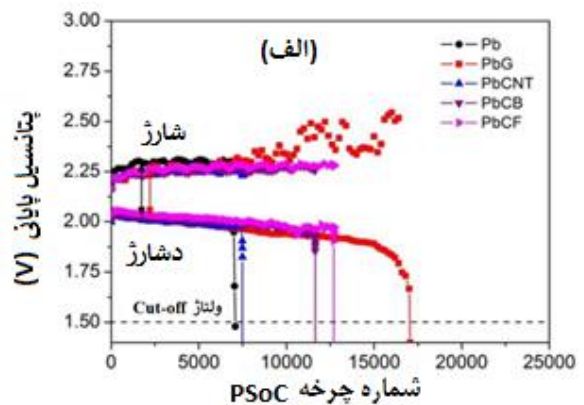
اسیدی در شرایط HRPSoC، ظرفیت دشارژ در نرخ‌های سرعت دشارژ پایین‌تر، افزایش ۱۵ تا ۲۰ درصدی و در نرخ‌های سرعت دشارژ بالاتر، افزایش تقریباً دو برابری ظرفیت را نشان می‌دهند. عملکرد چرخه شارژ- دشارژ گالوانوستاتیک سلول باتری معمولی و دارای افزودنی (۰/۲۵BGNS، ۰/۵ و ۱ درصد وزنی) با نرخ C5، در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد در شکل ۱۱ آورده شده است.



شکل ۱۱- عملکرد چرخه شارژ- دشارژ گالوانوستاتیک سلول باتری معمولی و دارای افزودنی BGNS (۰/۲۵، ۰/۵ و ۱ درصد وزنی) با نرخ C5، در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد [۴۴].

این عملکرد الکتروشیمیایی متمایز به دلیل رسانایی حفره یا نوع P شبکه گرافن دوپ شده بور است که تشکیل سولفات سرب را کاهش داده و در نتیجه استفاده از مواد فعال و پذیرش بار را افزایش، و تولید هیدروژن را کاهش می‌دهد. علاوه بر این، عملکرد سلول باتری دارای افزودنی نانوصفحات گرافن دوپ شده با بور در نرخ بالای C، به دلیل خاصیت خازنی نانوصفحات گرافن دوپ شده با بور است که ظرفیت ویژه $90 F \cdot g^{-1}$ در $2 A \cdot g^{-1}$ با بازیابی ظرفیت بیش از ۷۵ درصد در پایان ۲۰۰۰ چرخه نشان داد.

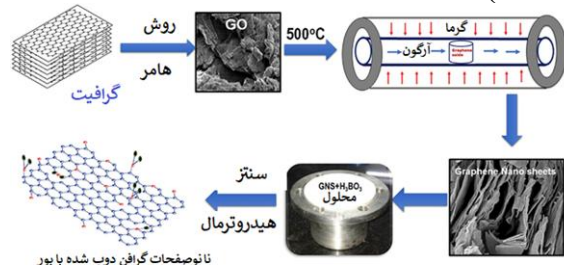
از نانوکامپوزیت $PbCO_3/rGO$ برای مهار سولفات شدن و افزایش عمر چرخه شارژ-دشارژ سلول باتری استفاده شده است. این نانوکامپوزیت به روش هیدروترمال درجه در دمای ۱۸۰ درجه سانتی گراد سنتز شد. نانوکامپوزیت $PbCO_3/rGO$ به عنوان یک افزودنی در ماده فعال الکتروود منفی به میزان ۱٪ وزنی برای جلوگیری از سولفات شدن باتری سرب اسید استفاده شد. طول عمر سلول باتری حاوی نانوکامپوزیت $PbCO_3/rGO$ در



نوع افزودنی به مواد فعال صفحه منفی

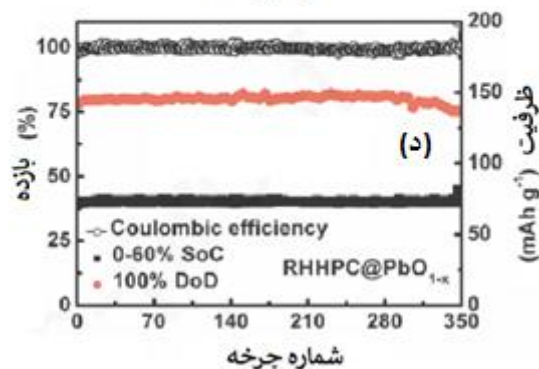
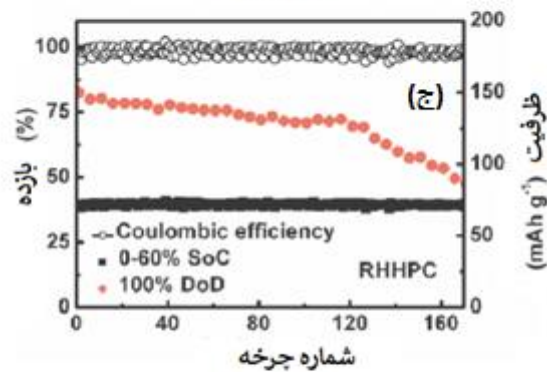
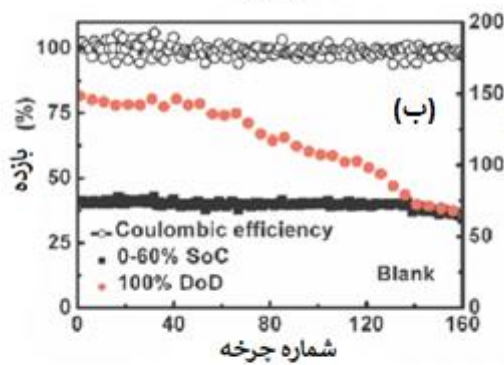
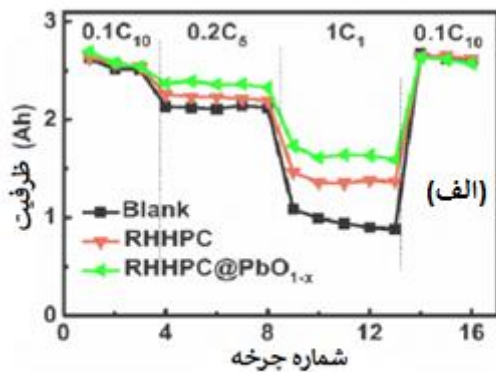
شکل ۹- نتایج شماره چرخه PSOC نمونه‌های بدون افزودنی کربنی و با افزودنی‌های کربنی مختلف (الف)، افزایش شماره چرخه PSOC نمونه با افزودنی PbG (ب)

طرح شماتیک روش تهیه نانوصفحات گرافن دوپ شده با بور در شکل ۱۰ آورده شده است. افزودن ۰/۲۵ درصد وزنی نانوصفحات گرافن - بور به الکتروود منفی که حاوی ۳ درصد وزنی دیوانت بور است، عملکرد الکتروشیمیایی قابل توجهی را در ظرفیت دشارژ اول نشان می‌دهد (حدود ۶۰ درصد افزایش ظرفیت نسبت به سلول باتری سرب-اسید معمولی).



شکل ۱۰- طرح شماتیک روش تهیه نانوصفحات گرافن دوپ شده با بور [۴۴]

قابل ذکر است که با استفاده از نانوصفحات گرافن دوپ شده با بور به عنوان افزودنی باتری‌های سرب-



مقایسه با سلول باتری بدون این نانوکامپوزیت ۲/۵ برابر افزایش یافته است. مقاومت انتقال بار و مقاومت تبادل یونی در سلول حاوی نانوکامپوزیت $PbCO_3/rGO$ کاهش یافت و سولفات شدن الکتروود منفی نیز به تاخیر افتاد. نانوکامپوزیت اکسید گرافن حاوی سرب در الکتروود منفی باتری سرب اسیدی، عملکرد آن را به طور قابل توجهی بهبود می‌بخشد [۴۵].

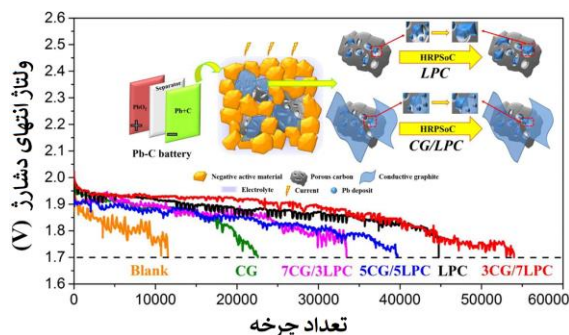
۵- افزودنی پوسته برنج

مواد کربن متخلخل به دست آمده از پوسته برنج (RHC) با منافذ بسیار بزرگ میکرونی روی سطح آن مورد بررسی قرار گرفت و از آن برای تهیه الکتروود کامپوزیت سرب-کربن پوسته برنج استفاده شد [۴۶]. نتایج نشان داد که الکتروود کامپوزیت دارای پایداری چرخه‌ای خوب، ظرفیت پایدار و بازده کولمبیک نزدیک به ۱۰۰ درصد در تست PSoC است.

باتری سرب کربنی $2\text{ V}/4\text{ Ah}$ ساخته شده با افزودنی‌های کامپوزیت سرب-کربن پوسته برنج و همراه با شیر تنظیم شده، ۹۰۰ چرخه طول عمر نشان داد که سه برابر باتری معمولی (Blank) آن بود. توانایی‌های سرعت و عملکرد چرخه سلول‌های کامپوزیت سرب-کربن پوسته برنج در چرخه شارژ/دشارژ عمیق تحت عملیات PSoC در شکل ۱۲ نشان داده شده است.

از آنجایی که عمق دشارژ ۱۰۰٪ و زمان ۵ ساعت استراحت در SoC° معادل ۰٪ باعث مشکل جدی سولفات شدن می‌شود، ظرفیت دشارژ تمام سلول‌ها به سرعت کاهش می‌یابد. در سیکل ۸۱، ظرفیت دشارژ سلول Blank کمتر از ۸۰ درصد ظرفیت در سیکل ۱ بود، در حالی که ظرفیت دشارژ سلول RHHPC (کربن سیوس برنج) در سیکل ۱۳۶ به ۸۰ درصد ظرفیت سیکل اول کاهش یافت. پس از ۳۵۰ چرخه، سلول کامپوزیت سرب-کربنی سیوس برنج RHHPC ظرفیتی به اندازه ۹۶/۵ درصد ظرفیت دشارژ اولین چرخه خود را نشان داد. علاوه بر این، عمر چرخه سلول کامپوزیت سرب-کربنی RHHPC چهار برابر سلول Blank و دو برابر سلول RHHPC (کربن سیوس برنج) بود.

شکل ۱۲- توانایی‌های سرعت سلول‌های مختلف Blank، RHHPC، و کامپوزیت سرب-کربنی RHHPC (الف)، و عملکرد سلول‌های مختلف دنیای نانو Blank، RHHPC، و کامپوزیت سرب-کربنی RHHPC تحت شرایط PSoC (ب، ج، د)



شکل ۱۴- عملکرد چرخه‌های باتری با افزودنی‌های مختلف و طرح شماتیک مکانیسم عمل هم‌افزایی با اضافه کردن افزودنی‌های کربن هیبریدی [۴۷].

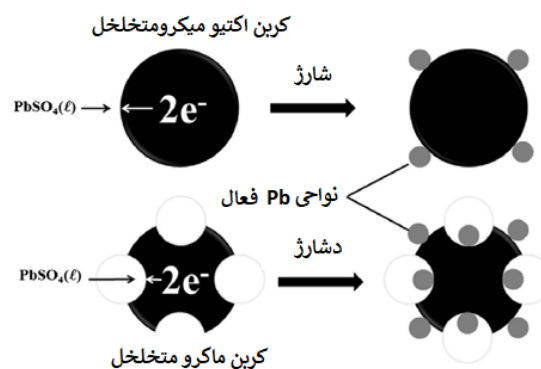
سلول Blank بدون افزودنی‌های کربنی در چرخه ۱۱۵۲۱ به ولتاژ قطع دشارژ رسید. در حالیکه پس از افزودن ۱ درصد وزنی از هیبرید کربنی با نسبت ۷:۳ از گرافیت رسانا و کامپوزیت کربن متخلخل دوپ شده با سرب، در چرخه ۵۳۹۹۳ به ولتاژ قطع دشارژ رسید که بهترین عملکرد چرخه‌های HRPSoc را بین نمونه‌ها نشان داد.

گرافیت در افزودنی هیبریدی با توجه به رسانایی بالا و ساختار ورقه‌ای که دارد، می‌تواند رسوب الکتریکی سرب در سطح خارجی کربن متخلخل در آزمایش HRPSoc را افزایش دهد. افزودنی هیبریدی با ساختار منحصر به فرد نه تنها می‌تواند ذرات نانو سرب را در منافذ کربن رسوب دهد، بلکه ذرات سرب را در سطح خارجی کربن بین صفحات گرافیت و توده کربن متخلخل محدود می‌کند. این ذرات سرب کمتر تحت تأثیر سایر ذرات سرب قرار می‌گیرند و بنابراین اندازه نانو را به طور مستقل حفظ می‌کنند تا به طور موثر واکنش برگشت پذیر $Pb/PbSO_4$ را انجام دهند، که می‌تواند به طور قابل توجهی عمر چرخه باتری‌های سرب-اسید را افزایش دهد. همچنان محققان در تحقیقات امروزی، مطالعه در زمینه استفاده از مواد کربنی هیبریدی و دیگر نانوذرات به منظور بهبود عملکرد باتری سرب اسید از نظر پایداری، عمر چرخه و دوام آنها را ادامه می‌دهند [۴۸-۴۹].

نتیجه گیری

این مقاله به بررسی نقش مواد کربنی در باتری سرب اسید می‌پردازد. مواد کربنی نقش کلیدی در مهار سولفات شدن غیرقابل برگشت باتری سرب اسید دارند. مواد کربنی مختلف در مواد فعال صفحه منفی به دلایل مختلفی می‌توانند از تشکیل سولفات‌های سرب با اندازه بزرگ جلوگیری کنند و عملکرد الکتروشیمیایی باتری سرب اسید را بهبود

این پایداری ظرفیت به دلیل ساختار کامپوزیت سرب-کربن پوسته برنج پایدار تشکیل شده در فرآیند شارژ-دشارژ بار، و سطح متخلخل RHHPC با منافذ بزرگ در ابعاد میکرونی است که باعث تشکیل الکتروود کامپوزیت پایدار می‌شود که سطوح کربنی زیاد را برای رسوب سرب در سطح خود فراهم می‌کند. تصویر شماتیک در شکل ۱۳ نشان داده شده است.



شکل ۱۳- طرح شماتیک نقش کربن پوسته برنج در الکتروود کامپوزیت سرب- کربن

۶- افزودنی هیبرید کربنی

برای مهار سولفات شدن برگشت ناپذیر و بهبود عملکرد چرخه LCB^6 از افزودنی هیبرید کربنی استفاده شده است. این افزودنی شامل کامپوزیت کربن متخلخل دوپ شده با سرب، و گرافیت رسانا با نسبت‌های جرمی مختلف بود. با مطالعه عملکرد هم افزایی، مشخص شد که این نوع افزودنی هیبرید کربنی ساختار منحصر به فردی از ورقه‌های متصل به توده متخلخل را نشان می‌دهد که نه تنها می‌تواند ذرات نانو سرب الکتروودپوزیشن شده در منافذ کربن بسازد، بلکه ذرات سربی ریز روی سطح خارجی کربن بین صفحات گرافیت و توده کربن متخلخل را می‌تواند محدود کند [۴۷]. هنگامی که ۱٪ از افزودنی‌های هیبریدی گرافیت رسانا و کامپوزیت کربن متخلخل دوپ شده با سرب با نسبت جرمی ۷:۳ به صفحه منفی اضافه شد، باتری بهترین عملکرد چرخه‌ای را نشان داد (شکل ۱۴). به این ترتیب سولفات شدن برگشت ناپذیر تا حد زیادی مهار شد.

⁶ Lead carbon battery



4. Liu C., Advanced materials for energy storage, *Advanced Materials*, 2010, 22(8), E28-62.
5. David L.; Thomas B. R., *Handbook of Batteries*, 3rd ed.; 2002, McGraw-Hill: New York, ISBN 0-07-135978-8.
6. Prengaman R. D., Lead acid battery, *Encyclopedia of electrochemical power sources*, 2009, 655-661.
7. Saravanan M., Ganesan M., Ambalavanan S., An in-situ Generated Carbon as Integrated Conductive Additive for Hierarchical Negative Plate of Lead-Acid Battery, *Journal of Power Sources*, 2014, 251, 20-29.
8. Moseley P. T., Rand, D. A. J., Peters, K., Enhancing the performance of lead-acid batteries with carbon-In pursuit of an understanding, *Journal of Power Sources*, 2015, 295, 268-274.
9. Moseley P. T., Rand D. A. J., Monahov B., Designing lead-acid batteries to meet energy and power requirements of future automobiles, *Journal of Power Sources*, 2012, 219, 75-79.
10. Soria M. L., Trinidad F., Lacadena, J. M., et al., Advanced valve regulated lead-acid batteries for hybrid vehicle applications, *Journal of Power Sources*, 2007, 168, 12-21.
11. Technology Strategy Assessment Findings from Storage Innovations 2030 Lead-Acid Batteries, <https://www.energy.gov/sites/default/files/2023-07/Technology%20Strategy%20Assessment%20-%20Lead%20Batteries.pdf>
12. Linnenkoper K., World battery market worth US\$ 60 billion. September 30, 2015, (Available from: <http://www.recyclinginternational.com/recycling-news/9063/e-scrap-and->

ببخشد. مواد کربنی با سطح ویژه بالا و رسانایی خوب از توجه ویژه‌ای در باتری‌های سرب اسید برخوردارند. ممکن است افزودنی‌های کربنی موجب ساخت شبکه رسانا شود که شبکه رسانا می‌تواند رسانایی مواد فعال صفحه منفی را افزایش داده و تبدیل شدن کریستال $PbSO_4$ به Pb را افزایش دهد. ساختار منافذ ریز و میکرونی در مواد کربنی می‌تواند به الکترولیت اجازه دهد تا به راحتی وارد ساختار داخلی مواد فعال صفحه منفی شود و مقدار بیشتری از مواد فعال صفحه منفی را برای مشارکت در فرآیند شارژ ارتقا دهد. برخی از انواع مواد کربنی می‌توانند موجب رشد جداگانه کریستال‌های $PbSO_4$ شوند و برخی دیگر می‌توانند فضای رشد $PbSO_4$ را به اندازه نسبتاً کوچک خود محدود کنند. غلبه بر سولفات‌شدن باتری سرب اسید، موجب افزایش طول عمر باتری می‌شود.

علاوه بر این، مواد افزودنی هیبرید کربنی به یک موضوع تحقیقاتی به شدت مورد توجه تبدیل شده‌اند. آنها تأثیر مثبتی در مهار سولفات‌شدن برگشت ناپذیر و افزایش عملکرد باتری سرب اسید دارند که عمدتاً به دلیل ساختار خاص یا هم‌افزایی اجزای مواد افزودنی مواد کامپوزیتی است. بنابراین، همچنان مطالعه مواد کربنی دارای میل ترکیبی خوب با سرب، در تحقیقات کنونی و آینده باتری سرب اسید ادامه دارد.

منابع

1. Moseley P. T., Garche J., Parker C. D., Rand D. A. J., *Valve-Regulated Lead-Acid Batteries*, 1st ed.; Elsevier Science: Amsterdam, The Netherlands, 2004; ISBN 9780080474731.
2. Scrosati B., Garche J., *Lithium Batteries Status, Prospects and Future*, *Journal of Power Sources*, 2010, 195, 2419-2430.
3. Pavlov D., *Lead-Acid Batteries: Science and Technology*, 2nd ed.; Elsevier Science: Amsterdam, The Netherlands, 2017; ISBN 9780444595607.



22. Catherino, H. A., Feres, F. F., Trinidad, F., Sulfation in lead-acid batteries, *Journal of Power Sources*, 2004, 129, 113-120.
23. Hollenkamp A. F., Premature capacity loss in lead/acid batteries: A discussion of the antimony-free effect and related phenomena, *Journal of Power Sources*, 1991, 36, 567-585.
24. Settelein J., Oehm J., Bozkaya B., Leicht H., Wiener M., Reichenauer G., SEXTL G., The external surface area of carbon additives as key to enhance the dynamic charge acceptance of lead-carbon electrodes, *Journal of Energy Storage*, 2018, 15, 196-204.
25. Boden D. P., Loosemore D. V., Spence M. A., Wojcinski T. D., Optimization Studies of Carbon Additives to Negative Active Material for the Purpose of Extending the Life of VRLA Batteries in High-Rate Partial-State-of-Charge Operation, *Journal of Energy Storage*, 2010, 195, 4470-4493.
26. Takehara Z. I., Dissolution and precipitation reactions of lead sulfate in positive and negative electrodes in lead acid battery, *Journal of Power Sources*, 2000, 85, 29-37.
27. Catherino H. A., Feres F. F., Trinidad F., Sulfation in lead-acid batteries, *Journal of Power Sources*, 2004, 129, 113-120 .
28. Pavlov D., Nikolov P., Lead-carbon electrode with inhibitor of sulfation for lead-acid batteries operating in the HRPSOC duty, *Journal of the Electrochemical Society*, 2012, 159, A1215-A1225.
29. Soria M. L., Hernández J. C., Valenciano J., et al., New developments on valve-regulated lead-acid batteries for advanced automotive electrical batteries/switzerland/world-battery-market-worth-us-60-billion.(
13. Battery Market Report 2024 (Global Edition), <https://www.cognitivemarketresearch.com/battery-market-report?srsId=AfmBOorRH2IPx9MtCNh1Bpe7kRoW8TCQwbspbS1jTB1995vDMiNrrY7h>
14. <https://batteryinnovation.org/resources/lead-battery-market-data>
15. Reasbeck P., Smith J. G., Batteries for Automotive Use, Research Studies Press Ltd., Baldock, Hertfordshire, England, 1997.
16. Wagner R., Failure modes of valve-regulated lead/acid batteries in different applications, *Journal of Power Sources*, 1995, 53, 1, 153-162.
17. Pavlov D., Lead-acid Batteries: Science and Technology. Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2011.
18. Pavlov D., Premature Capacity Loss (PCL) of the Positive Lead/Acid Battery Plate: A New Concept to Describe the Phenomenon, *Journal of Power Sources*, 1993, 42, 345-363.
19. Ball R. J., Kurian R., Evans R., Stevens R., Failure mechanisms in valve regulated lead/acid batteries for cyclic applications, *Journal of Power Sources*, 2002, 109, 1, 189-202 .
20. Yang J, Hu C, Wang H, Yang K, Liu JB, Yan H. Review on the research of failure modes and mechanism for lead-acid batteries. *International Journal of Energy Research*, ۲۰۱۷, ۱۰, ۴۱, 336-52.
21. Calábek M., Micka K., Bačca P., Křivák P., Šmarda V., Resistance changes and premature capacity loss in lead battery plates, *Journal of Power Sources*, 1996, 62, 161-166.

processes that take place at the negative plates of lead-acid batteries, *Journal of Power Sources*, 2009, 191, 1, 58–75.

37. Hong B., Jiang L., Xue H., Liu F., Jia M., Li J., Liu Y., Characterization of nano-lead-doped active carbon and its application in lead-acid battery, *Journal of Power Sources*, 2014, 270, 332–341.

38. Enos D. G., Ferreira S. R., Barkholtz H. M., Baca W., Fenstermacher S., Understanding function and performance of carbon additives in lead-acid batteries, *Journal of The Electrochemical Society*, 2017, 164, A3276–A3284.

۳۹- کچوئی زهرا، قاسمی محمدهادی، بهلول بندی الهه، زمانی سمیرا، بررسی تاثیر افزودن کربن بلک و کربن اکتیو در آند باتری سرب اسید بر عملکرد الکتروشیمیایی آن، هفتمین کنفرانس بین المللی پژوهش‌های کاربردی در علوم و مهندسی، خرداد ۱۴۰۲.

40. Long Q., Ma G., Xu Q., Ma C., Nan J., Li A., Chen H., Improving the cycle life of lead-acid batteries using three dimensional reduced grapheme oxide under the high-rate partial state-of-charge condition, *Journal of Power Sources*, 2017, 343, 188–196.

41. Pröbstle H., Schmitt C., Fricke J., Button cell supercapacitors with monolithic carbon aerogels, *Journal of Power Sources*, 2002, 105, 189–194.

42. Li X., Zhang Y., Su Z., Zhao Y., Zhao X., Wang R., Graphene nanosheets as backbones to build a 3D conductive network for negative active materials of lead-acid batteries, *Journal of Applied Electrochemistry*, 2017, 47, 5, 619–630.

43. Yeung, K. K., Zhang, X., Kwok, S. C., Ciucci, F., & Yuen, M. M., Enhanced cycle life of lead-acid battery using graphene as a sulfation suppression additive in negative active

systems, *Journal of Power Sources*, 2005, 144, 473–485.

30. Chang Y., Mao X. X., Zhao, Y. F., et al., Lead-acid battery use in the development of renewable energy systems in China, *Journal of Power Sources*, 2009, 191, 176–183.

31. Lam L. T., Haigh N. P., Phyland C. G., et al., Failure mode of valve-regulated lead-acid batteries under high-rate partial state-of-charge operation *Journal of Power Sources*, 2004, 133, 126–134.

32. Ebner E., Burow D., Börger A., Wark M., Carbon blacks for the extension of the cycle life in flooded lead acid batteries for micro-hybrid applications, *Journal of Power Sources*, 2013, 239, 483-489.

33. Saravanan M., Sennu P., Ganesan M. and Ambalavanan S., Multi-walled carbon nanotubes percolation network enhanced the performance of negative electrode for lead-acid battery, *Journal of the Electrochemical Society*, 2013, 160, 1, A70-A76.

34. Banerjee A., Ziv B., Shilina Y., Levi E., Luski S., Aurbach D., Single-Wall Carbon Nanotubes Doping in Lead-Acid Batteries: A New Horizon, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 4, 3634–3643.

35. Thangarasu S., Palanisamy G., Roh S. H., Jung H. Y., Jung H. Y., Jung H. Y., Nanoconfinement and interfacial effect of Pb nanoparticles into nanoporous carbon as a longer life span negative electrode material for hybrid lead-carbon battery, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8, 8868–8879.

36. Pavlov D., Rogachev T., Nikolov P., Petkova G., Mechanism of action of electrochemically active carbons on the



material. RSC advances, 2015, 5(87), 71314-71321.

44. Naresh V., Bhattacharjee U., Martha S. K., Boron doped graphene nanosheets as negative electrode additive for high performance lead-acid batteries and ultracapacitors, Journal of Alloys and Compounds, 2019, 797, 595-605.

45. Abdollahzadeh. S., Heidari H., Kachoei Z., Lari M. A., Synthesis and application of PbCO₃/rGO nanocomposite for enhanced performance in lead-acid batteries, 23rd Iranian Inorganic Chemistry Conference, 2024.

46. Lin Z. Q., Zhang W. L., Lin N., et al., Long-life lead-acid battery for high-rate partial-state-of-charge operation enabled by a rice-husk-based activated carbon negative electrode additive, Chemistry Select, 2020, 5, 2551-2558.

47. Wang L., Zhang H., Zhang W., Cao G., Zhao H., Yang Y., Enhancing cycle performance of lead-carbon battery anodes by lead-doped porous carbon composite and graphite additives, Materials Letters, 2017, 206, 113-116.

۴۸- کچوئی زهرا، قاسمی محمدهادی، بهلول بندی الهه، استفاده از پلی اتیلن گلیکول به عنوان بایندر مواد فعال صفحه منفی باتری سرب اسید، هفتمین کنفرانس شیمی کاربردی ایران، شهریور ۱۴۰۳.

۴۹- بهلول بندی الهه، زمانی سمیرا، قاسمی محمدهادی، کچوئی زهرا، استفاده از نانوسیلیس سنتز شده در باتری سرب- اسید به منظور بهبود خواص الکتروشیمیایی باتری، هفتمین کنفرانس بین المللی پژوهش‌های کاربردی در علوم و مهندسی، خرداد ۱۴۰۲.