

بررسی تاثیر افزودنی‌های گرافنی بر عملکرد باتری‌های سرب اسید

فاطمه پیرشتربانی^۱، زهرا کچوئی^{۲*}، رویا کیانی انبوهی^۱

^۱ گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه بین المللی امام خمینی، قزوین، ایران

^۲ گروه پژوهشی شیمی کاربردی، سازمان جهاد دانشگاهی تهران، تهران، ایران

چکیده

باتری‌های سرب-اسید امروزه به دلیل مزایایی چون هزینه کم، راندمان بالای بازیافت و تولید انبوه، یکی از عوامل ذخیره‌سازی انرژی به شمار می‌آیند. با این حال، مشکلاتی مانند عمر چرخه‌ای کوتاه، کاهش ظرفیت در طول زمان و به ویژه رشد کریستال‌های سولفات سرب ($PbSO_4$) باعث شده است که محققان به دنبال بهبود عملکرد این باتری‌ها باشند. از این رو افزودن مواد گرافنی به دلیل ایجاد شبکه‌ی رسانا، سطح ویژه‌ی بالا، ساختار متخلخل خود، و عملکرد به عنوان مکان‌های هسته‌زا سبب بهبود عملکرد باتری‌های سرب اسید از جمله تشکیل کریستال‌های ریز سولفات سرب شده است. در این مقاله به بررسی تأثیر ترکیبات کربنی گرافنی در صفحه‌ی منفی (گرافن و اکسید گرافن، گرافن دوپ شده با بور، گرافن دوپ شده با نیتروژن، گرافن سولفون شده، کامپوزیت سرب-گرافن، هیبرید تیتانیوم-گرافن)، صفحه‌ی مثبت، گرید باتری و الکترولیت ژل (گرافن اکسید دوپ شده با کلر، گرافن اکسید دوپ شده با گوگرد، هیدروژل پلی وینیل الکل-گرافن) جهت بهبود عملکرد الکتروشیمیایی باتری‌های سرب-اسید پرداخته می‌شود.

واژگان کلیدی: باتری سرب-اسید، گرافن، صفحه مثبت، صفحه منفی، گرید باتری

ایمیل نویسنده مسئول: kachoei@acecr.ac.ir

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۵/۰۳/۲۷

تاریخ بازنگری: ۱۴۰۵/۰۲/۲۰

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۱۱/۱۷

مقدمه

که دارند؛ دچار محدودیت‌هایی مانند زمان دشارژ طولانی‌تر [۹] وزن بیش از حد، انرژی ویژه کم، سولفاته شدن صفحه منفی و عمر چرخه ضعیف در شرایط شارژ جزئی با نرخ بالا (HRPSoc) که به دنبال آن کاهش ظرفیت را به همراه دارد مواجه می‌شوند؛ که سبب کاهش کارایی این باتری‌ها خواهد شد [۱۰]. باتری‌های سرب - اسید اولین بار توسط فیزیکدان فرانسوی به نام گاستون پلانته در سال ۱۸۵۹ میلادی اختراع شده است و بیش از ۱۶۰ سال است که به طور تجاری مورد استفاده قرار گرفته‌اند و از اهمیت بالایی برخوردارند [۶ و ۱۱].

۱. دلایل از کار افتادگی باتری‌های سرب-اسید

از کار افتادگی باتری‌های سرب-اسید عمدتاً از دو جنبه مورد بررسی قرار می‌گیرد: خرابی الکتروکود مثبت و الکتروکود منفی. در الکتروکود مثبت، دو عامل اصلی شامل تخریب مواد فعال و

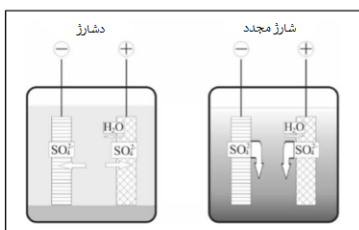
تولید امروزه، توجه به انرژی الکتروشیمیایی به دلیل کاهش مصرف سوخت‌های فسیلی، نداشتن آلاینده‌ی و پایداری قابل قبول، به طور ویژه‌ای مورد توجه قرار گرفته است. در این بین باتری‌ها براساس نیازی که دارند، قادرند انرژی الکتریکی وسایل مختلف را با ذخیره کردن و تبدیل انرژی شیمیایی تهیه نمایند [۱]. باتری‌های سرب اسید به عنوان باتری‌های قابل شارژ به دلیل مزایایی مانند عمل در ولتاژهای بالاتر، قدرت دشارژ کم، عمل در محدوده وسیعی از دما، فراوانی عنصر سرب، هزینه تولید و نگهداری کم، مصرف انرژی پایین در طول تولید [۲]، عملکرد سیستم قابل اعتماد [۳]، ظرفیت دشارژ بالا نسبت به باتری لیتیومی قابل شارژ [۴] و قابلیت بازیافت، در صنایع مختلفی چون مخبرات، وسایل نقلیه الکتریکی هیبریدی (HEV)، منابع تغذیه اضطراری (UPS)، چراغ‌های راهنمایی خورشیدی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱ و ۵-۸]. اما این باتری‌ها با وجود مزایای فراوانی

۳-۱. استفاده کم از مواد فعال

تشکیل سولفات سرب غیرقابل برگشت بر سطح الکترودهای مثبت و منفی در باتری‌های سرب اسید، که ماهیتی عایق دارد، منجر به ایجاد لایه‌ای محافظ بر سطح الکترودها می‌شود. این لایه، بخشی از جرم فعال الکترودها را از مشارکت در واکنش‌های الکتروشیمیایی باز می‌دارد. در نتیجه، کارایی الکترودها کاهش یافته و بخشی از ظرفیت اسمی باتری بلا استفاده می‌ماند. این پدیده به عنوان یک مانع عملکردی در چرخه‌های شارژ و دشارژ باتری عمل کرده و استفاده موثر از مواد فعال را محدود می‌کند [۱۳].

۴-۱. طبقه‌بندی اسیدی

طبقه‌بندی الکترولیت اسیدی در باتری‌های سرب-اسید ناشی از مشارکت الکترولیت در واکنش‌های الکتروشیمیایی در طول شارژ و دشارژ است. در حین دشارژ، یون‌های سولفات توسط الکترودها مصرف شده و در الکترودها مثبت آب تولید می‌شود که موجب کاهش چگالی الکترولیت در نزدیکی الکترودها می‌شود. این کاهش چگالی باعث می‌شود که لایه‌های بالایی باتری نسبت به قسمت‌های پایینی، رقیق‌تر باشند. در انتهای فرآیند دشارژ، الکترولیت در پایین باتری متراکم‌تر می‌شود و تنها از طریق انتشار به آرامی یکنواخت می‌شود. در فرآیند شارژ مجدد یون‌های سولفات آزاد شده و آب در الکترودها مثبت مصرف می‌شود که باعث افزایش موضعی غلظت اسید در نزدیکی الکترودها می‌گردد. این اسید غلیظ به دلیل چگالی بیشتر به سمت پایین باتری حرکت کرده و موجب طبقه‌بندی اسیدی می‌شود. در نتیجه در طول چرخه شارژ-دشارژ، غلظت اسید در پایین باتری بیشتر از قسمت بالایی می‌گردد و یکنواختی الکترولیت مختل می‌شود. این پدیده در شکل ۲ نشان داده شده است که با استفاده از جداکننده‌های حاوی الیاف بسیار ریز مانند تشک شیشه‌ای جاذب^۱ (AGM) قابل کاهش است [۱۳].

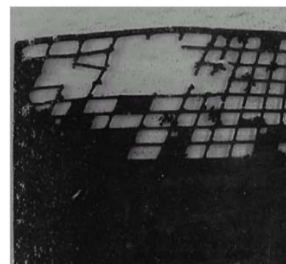


شکل ۲- طبقه بندی اسیدی هنگام شارژ و دشارژ باتری‌های سرب اسید [۱۳]

خوردگی شبکه مطرح هستند در حالی که در الکترودهای منفی، شایع‌ترین علت خرابی، پدیده‌ی سولفاته شدن غیرقابل برگشت است [۱۲]. این نوع سولفاته شدن، سبب کاهش عملکرد باتری و محدود شدن چرخه‌ی عمر آن به کمتر از ۱۰۰۰ سیکل می‌شود [۶].

۱-۱. خوردگی شبکه در صفحه مثبت باتری سرب-اسید

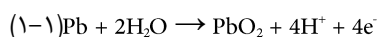
خوردگی شبکه الکترودها مثبت ناشی از تشکیل یک لایه اکسیدی میانی بین شبکه و ماده فعال است. در واقع امکان تماس هم‌زمان فلز سرب و دی‌اکسید سرب وجود ندارد؛ چرا که در پتانسیل‌های بالای الکترودها مثبت، فلز سرب به دی‌اکسید سرب اکسید می‌شود که یک لایه حاصل از این واکنش، پایدار نیست (شکل ۱). در این شرایط، واکنش‌هایی همچون تکامل هیدروژن، تکامل اکسیژن و خوردگی شبکه در ولتاژ مدار باز رخ می‌دهد و سبب خوددشارژی باتری‌های سرب-اسید می‌گردد [۱۳].



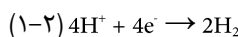
شکل ۱- خوردگی شبکه الکترودها مثبت باتری سرب-اسید [۱۳]

۲-۱. اتلاف آب در باتری سرب-اسید

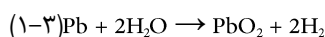
از دست دادن آب به دلیل اثرات ترکیبی دو واکنش ثانویه در طول فرآیند کار باتری‌های سرب-اسید رخ می‌دهد [۱۳]. رابطه‌ی (۱-۱)، واکنش خوردگی شبکه‌ای است که در صفحه مثبت رخ می‌دهد.



رابطه‌ی (۲-۱)، واکنش تکامل گاز هیدروژن در الکترودهای منفی است.



رابطه‌ی (۳-۱) واکنش کلی برای از دست دادن آب است.



اتلاف آب باید به حداقل مقدار خود برسد، در غیر این صورت الکترولیت تغلیظ خواهد شد و حجم الکترولیت کاهش می‌یابد و رسانایی خود را از دست خواهد داد؛ در نتیجه باعث از بین رفتن ظرفیت باتری و به دنبال آن از کار افتادگی باتری می‌شود [۱۵-۱۳].

¹ Absorbent Glass Mat

کرد: این باتری‌ها به دلیل داشتن مزایای ابرخازن‌ها و باتری‌های سرب-اسید برای پذیرش شارژ تحت شرایط شارژ جزئی (PSOC) با قدرت بالا، شارژ و دشارژ سریع و طول عمر بالاتر نسبت به باتری‌های سرب-اسید سنتی، محبوب‌تر می‌باشند؛ همچنین افزودن کربن به مواد خمیر صفحه‌ی منفی باتری سرب-اسید، سبب افزایش اندازه‌ی حفرات در صفحه‌ی منفی و عبور اسید از درون آن شده و در نهایت در خمیر سرب پخش می‌شود؛ به طور خلاصه حضور کربن در باتری سرب-اسید سبب بهبود عملکرد باتری در هدایت، ظرفیت، پذیرش شارژ تحت شرایط جریان بالا و همچنین محدودیت در رشد غیرقابل بازگشت کریستال‌های درشت سولفات سرب و مقاومت داخلی کمتر می‌شود [۱۷].

در این راستا، در این مقاله به بررسی نقش افزودنی‌های گرافنی در صفحه منفی، صفحه مثبت، گرید باتری و الکترولیت ژل پرداخته می‌شود.

۲. صفحه منفی باتری سرب-اسید

افزودن گرافن به عنوان یکی از مواد کربنی به الکترودهای منفی باتری‌های سرب-اسید می‌تواند از تشکیل کریستال‌های درشت سولفات سرب جلوگیری کرده و در نتیجه سبب افزایش طول عمر باتری شود. چرا که به دلیل وجود ساختار دو بعدی گرافن جذب یون‌های سولفات اتفاق می‌افتد و در نتیجه مانع تجمع آن‌ها بر روی صفحه منفی می‌شود [۱۸، ۱۹]. همچنین افزودن گرافن به الکترودهای منفی می‌تواند به مهار این فرآیند کمک کند. گرافن، به‌ویژه در ساختارهای دو بعدی خود، قابلیت جذب یون‌های هیدروژن را دارد و از تکامل گاز هیدروژن جلوگیری می‌کند [۲۰، ۲۱]. گرافن به دلیل خاصیت رسانایی بسیار بالا، می‌تواند به طور موثری سبب افزایش رسانایی الکتریکی در باتری‌های سرب-اسید شود که سبب بهبود واکنش‌های الکتروشیمیایی و افزایش ظرفیت باتری می‌شود [۲۲]. همچنین علاوه بر جذب ظرفیت بیشتر به دلیل ساختار دو بعدی خود و توانایی جذب یون‌ها و الکترون‌ها، به طور مؤثری قادر به افزایش سطح تماس الکترودها می‌باشد. این ویژگی باعث می‌شود که باتری بتواند سریع‌تر شارژ شود به عبارتی پذیرش شارژ بالایی داشته باشد.

در مطالعات متعددی، به استفاده از گرافن، گرافن دوپ شده با اتمهای مختلف مانند بور، نیتروژن، فسفر، گوگرد و کامپوزیت گرافن-سرب در صفحه منفی باتری سرب-اسید، پرداخته شده است و تاثیر آن مورد بررسی قرار گرفته است.

۵-۱. سولفات‌شدن برگشت‌ناپذیر جرم فعال الکترودها

در این فرآیند، کریستال‌های حجیم سولفات سرب به صورت غیرقابل برگشت بر روی مواد فعال هر دو الکترود با قطر ۵-۱۰ میکرومتر و طول ۱۰ میکرومتر تشکیل شده و به‌ویژه در سطح الکترود منفی قابل مشاهده خواهد بود [۶ و ۱۳]. طی فرآیند دشارژ، سولفات سرب کریستالی از طریق واکنش‌های الکترود ایجاد می‌شود. در این واکنش‌ها، فلز سرب اسفنجی در الکترود منفی به سولفات سرب جامد عایق اکسید می‌گردد و به طور مشابه دی‌اکسید سرب در الکترود مثبت به جرم جامد سولفات سرب کاهش می‌یابد. واکنش الکتروشیمیایی کلی که در طول فرآیند دشارژ اتفاق می‌افتد، طبق رابطه (۴-۱) عبارت است از [۱۳]:

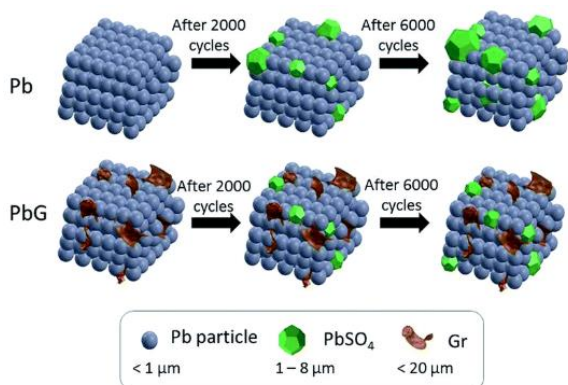


سولفات سرب به عنوان محصول فرآیند دشارژ در باتری سرب-اسید تشکیل می‌شود؛ بنابراین کارایی باتری به میزان برگشت‌پذیری این فرآیند و توانایی تبدیل مجدد سولفات سرب به مواد فعال بستگی دارد. در این میان کریستال‌های بزرگ سولفات سرب که در طی دشارژ درون منافذ ساختار سرب اسفنجی در الکترود منفی نفوذ می‌کنند، اغلب برگشت‌ناپذیر شده و در باتری باقی می‌مانند [۱۳]. برخی از کریستال‌ها ممکن است به صورت دائمی به صفحه‌ی منفی متصل شوند که این مسئله موجب کاهش سطح موثر الکترود می‌گردد. در نتیجه ظرفیت باتری به مرور زمان کاهش یافته و کارایی کلی آن افت می‌کند [۱۶].

بنابراین جهت بهبود عملکرد این باتری‌ها، از مواد افزودنی کربنی مختلف، مانند کربن سیاه (CB)، کربن فعال (AC)، گرافیت، نانولوله‌های کربنی (CNTs)، گرافن، آلوتروپ‌های کربن و کامپوزیت ترکیبات کربن با اکسیدهای فلزی استفاده شده است. ممانعت فضایی کربن، رشد سولفات سرب ($PbSO_4$) را مهار کرده و باعث جلوگیری از سولفات‌شدن پیشرونده صفحات منفی شده و همچنین به طور قابل توجهی عمر چرخه HRPSOC باتری‌های سرب-اسید و پذیرش شارژ باتری را در خودروهایی الکتریکی هیبریدی افزایش می‌دهد [۱]. این ترکیبات به دلیل هدایت الکتریکی بالا، مساحت سطح ویژه زیاد و توانایی بهبود واکنش‌های الکتروشیمیایی، تأثیر قابل توجهی بر افزایش عمر و کارایی این باتری‌ها دارند [۶، ۱۲].

اگر بخواهیم مشخصات اصلی باتری‌های سرب-اسید دارای ماده افزودنی از جنس کربن را ذکر کنیم، بایستی به این موارد اشاره

۱-۲. گرافن و گرافن اکسید



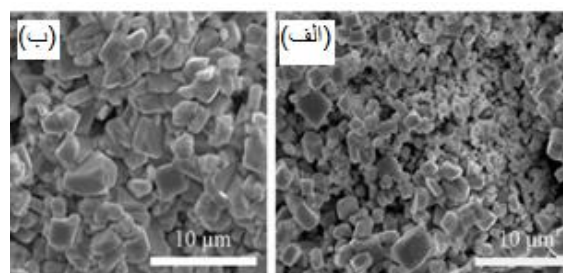
شکل ۴- تصویر شماتیک رسوب ذرات سولفات سرب روی صفحه الکترود منفی پس از چرخه‌های شارژ [۲۴]

با توجه به داده‌های ولتامتری چرخه‌ای (CV)، چگالی جریان و برگشت‌پذیری سولفات سرب به سرب در حضور گرافن بهبود یافته است. علاوه بر آن مشاهدات طیف سنجی امپدانس شیمیایی (EIS)، کاهش مقاومت اهمی به میزان ۶۰-۴۵ درصد و کاهش مقاومت انتقال بار را در صفحات سرب-گرافن نشان می‌دهد. به طور کلی افزودن گرافن به مقدار جزئی در بهبود عملکرد باتری سرب-اسید در طول عمر چرخه و مهار سولفات‌شدن نقش به سزایی دارد [۲۴].

افزودن مقادیر ۰/۵ تا ۴ ppm از نانوصفحات گرافن اکسید (GONs) به مواد فعال منفی (NAMs) باتری‌های اسید-سرب نیز بررسی شده است. این افزودنی باعث تشکیل ساختاری اسفنجی و میله‌ای متخلخل از سرب می‌شود که ضمن تسهیل انتقال الکترون و نفوذ الکترولیت، از تجمع سولفات سرب ($PbSO_4$) جلوگیری کرده و عمر چرخه‌ای باتری را در شرایط شارژ جزئی با نرخ بالا (HRPSOC) از ۲۱۳۰۵ به ۲۹۹۷۱ چرخه افزایش می‌دهد. در این بین بهترین عملکرد با افزودن تنها ۲ ppm حاصل شده و بدون افزایش تولید هیدروژن، موجب بهبود عملکرد شده است. این روش، برخلاف برخی افزودنی‌های کربنی پرهزینه و با اثرات جانبی، ساده، کم‌هزینه و قابل صنعتی‌سازی است و راهکاری مؤثر برای حل چالش‌های قدیمی مانند سولفات‌شدن و گازدهی در باتری‌های اسید-سرب ارائه می‌دهد [۲۵].

آنالیز EIS نشان داد که با افزودنی گرافن، رسانایی داخلی و خارجی NAM، قبل و بعد از آزمایش PSOC تقریباً دو برابر رسانایی بدون افزودنی بود. در آزمایش PSOC، افزودنی گرافن ولتاژ دشارژ را افزایش داد و منجر به افت ولتاژ ملایم‌تر و عمر چرخه طولانی‌تر شد. این نتیجه ثابت کرد که گرافن در مقایسه با سایر افزودنی‌های کربنی، رسانایی بهتری است. ظاهراً، رسانایی

گرافن به عنوان افزودنی منفی به صفحات باتری‌های اسید-سربی با شیر تنظیم‌شونده (VRLA) در شرایط شارژ عمیق و حالت شارژ جزئی اضافه شد و نشان داد که این افزودنی می‌تواند به طور قابل توجهی سبب بهبود عملکرد چرخه‌ای باتری شود. با افزودن ۰/۵ درصد وزنی گرافن در الکترود منفی باتری حدود ۱۳۰۰۰ چرخه را توانست با موفقیت طی کند، در حالی که نمونه مرجع بدون گرافن تنها کمتر از ۲۰۰۰ چرخه دوام آورد. همچنین افزودن گرافن باعث کاهش ولتاژ قطع شارژ، افزایش ولتاژ قطع دشارژ، و افزایش جریان برگشت‌پذیر در ولتامتری چرخه‌ای پس از ۱۵۰۰ چرخه شد. بررسی‌های XRD و SEM نیز نشان داد که گرافن با مانع از رشد ذرات درشت سولفات سرب ($PbSO_4$) و حفظ ساختار متخلخل الکترود، نقش کلیدی در کاهش پدیده سولفاسیون دارد [۲۳].

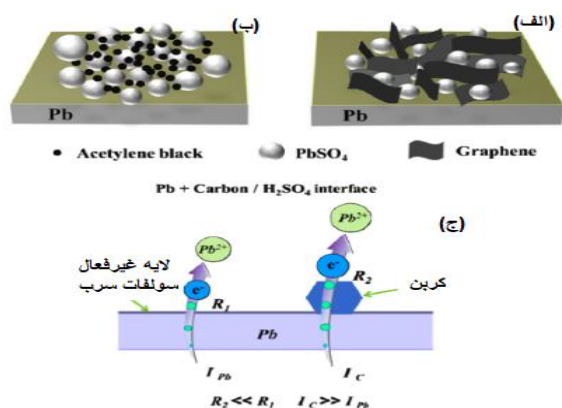


شکل ۳- تصاویر SEM از صفحات منفی پس از پایان آزمایش چرخه‌ای: صفحه الکترود منفی Pb2 با حضور گرافن (الف)، صفحه الکترود منفی Pb1 بدون حضور گرافن (ب) [۲۳]

از تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی الکترودهای منفی با حضور و عدم حضور گرافن در شکل ۳، مقایسه‌ای سطحی بین دو الکترود انجام شد که نشان‌دهنده وجود ذرات سولفات سرب کوچک‌تر و پخش‌شده‌تر در Pb2 است.

افزودن درصد کمی از گرافن به مواد فعال منفی به منظور جلوگیری از سولفات‌شدن باتری سرب-اسید، موجب افزایش قابل توجه طول عمر چرخه تحت شرایط شارژ جزئی (PSOC) از ۷۰۷۸ به ۱۷۱۵۷ چرخه (حدود ۱۴۰٪) شده است [۲۴]. بررسی‌های میکروسکوپ روبشی (SEM) نشان داد که اندازه ذرات سولفات سرب روی سطح صفحه سرب-گرافن (Pb- Graphene) پس از آزمایش تحت شرایط شارژ جزئی، حدود ۲۵ درصد کوچکتر از صفحه حاوی سرب تنها است و تصویر شماتیک آن در شکل ۴ آورده شده است.

به حدود ۲۸/۳ تا ۲۹ گرم رسید که تفاوت چندانی با باتری‌های بدون افزودنی نداشت. طرح شماتیک استیلین سیاه و گرافن روی صفحه منفی تحت شرایط DoD ۱۰۰٪ (الف و ب) و مهاجرت الکترون از طریق فصل مشترک‌های سرب و کربن در صفحه منفی (ج) در شکل ۶ نشان داده شده است. این نتایج نشان می‌دهد که افزودن گرافن علاوه بر بهبود عملکرد الکتروشیمیایی باتری، عمر مفید باتری را نیز بدون افزایش قابل توجه در خرابی ناشی از تبخیر آب می‌تواند افزایش دهد [۲۸].

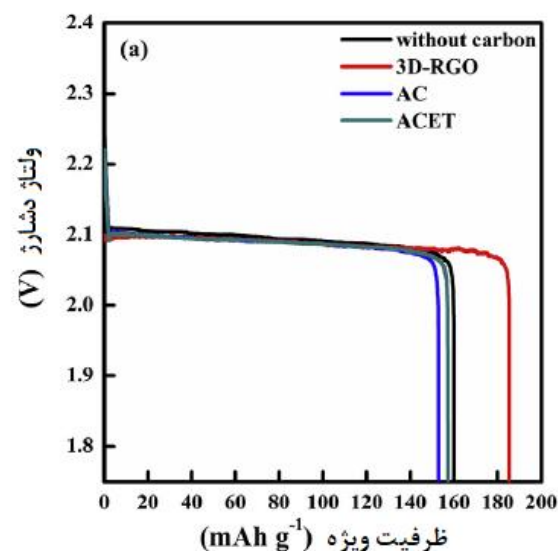


شکل ۶- طرح شماتیک استیلین سیاه و گرافن روی صفحه منفی تحت شرایط DoD ۱۰۰٪ (الف و ب)، طرح شماتیک مهاجرت الکترون از طریق فصل مشترک‌های سرب و کربن در صفحه منفی (ج) [۲۸]

گرافن با لایه‌های کم (FLG) و ضخامت حدود ۴ نانومتر از گرافیت سنتزی با روش سبز و بدون مواد سمی (jet cavitation) تولید شد و به عنوان افزودنی رسانا به الکتروود منفی باتری‌های اسید-سربی افزوده شد تا مشکل سولفاته شدن برطرف شود. نتایج نشان داد که الکتروود حاوی FLG (NAM(FLG)) ظرفیت دشارژ اولیه‌ای معادل ۴۱۷۳ میلی آمپر ساعت داشت که بیشتر از الکتروود حاوی گرافیت (NAM(G)) بود. همچنین مقاومت الکتریکی (R_2) در NAM(FLG) فقط ۰/۲۲۶ اهم بود که نسبت به NAM(G) با ۰/۸۷۷ و الکتروود ساده (NAM) با ۱۶/۱ اهم، کاهش چشمگیری داشت. همچنین طول عمر چرخه‌ای با حضور این افزودنی نیز دو برابر شد و به ۱۲۰ چرخه رسید. افزودن مقدار کمی FLG ۰/۱ درصد وزنی می‌تواند به طور مؤثر سبب بهبود عملکرد، عمر و رسانایی الکتروود منفی را در باتری‌های اسید-سربی تنظیم‌شونده با شیر (VRLA) شود [۲۹].

افزایش ۰/۹ درصد وزنی از نانورق‌های گرافن (GNs) به مواد فعال منفی (NAM) باتری‌های سرب-اسیدی موجب افزایش افزایش چشمگیر عمر چرخه‌ای باتری در شرایط شارژ جزئی با نرخ بالا (HRPSOC) از ۲۸۴۲ به ۱۰۵۲۷ چرخه می‌شود و همچنین سبب افزایش بهره‌وری NAM از ۵۵/۹٪ به ۶۳/۷٪، و

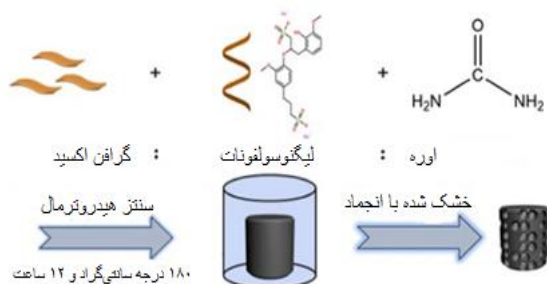
برتر گرافن، رسانایی NAM را افزایش می‌دهد و در نتیجه ظرفیت بیشتری برای ایجاد هسته‌های $PbSO_4$ با کریستال‌های کوچکتر که بیشتر برگشت‌پذیر هستند، ایجاد می‌شود [۲۶]. جهت بهبود عملکرد باتری تحت شرایط سخت شارژ جزئی با نرخ بالا (HRPSOC) از ۰/۱ درصد وزنی اکسید گرافن کاهش‌یافته سه‌بعدی (3D-RGO) به عنوان افزودنی در صفحه منفی باتری سرب-اسید استفاده شد. باتری حاوی 3D-RGO توانست ظرفیت اولیه دشارژی معادل ۱۸۵/۳۶ mAh/g ارائه دهد در صورتی که باتری بدون افزودنی، دارای ظرفیت ۱۶۱/۹۴ mAh/g بود که افزایش ۱۴/۴۶٪ را نشان داد (شکل ۵). این در حالی است که ظرفیت اولیه دشارژ سلول‌های دارای کربن اکتیو و استیلین بلک به ترتیب ۱۵۳/۰۶ mAh/g و ۱۵۷/۱۸ mAh/g بود که هر دو کمتر از سلول کنترل بودند. از نظر مقاومت داخلی نیز، مقاومت الکترولیت (R_s) برای باتری با 3D-RGO برابر با ۰/۳۴۷ اهم اندازه‌گیری شد که کمتر از مقادیر مربوط به کربن فعال (۰/۴۴۱ اهم)، استیلین بلک (۰/۶۲۳ اهم) و باتری شاهد (۰/۶۹۵ اهم) بود. این نتایج نشان دهنده وجود ساختار متخلخل و هدایت الکتریکی بالای 3D-RGO می‌باشد که نقش مؤثری در بهبود عملکرد الکتروشیمیایی باتری ایفا می‌کند [۲۷].



شکل ۵- ظرفیت دشارژ اولیه باتری در حضور افزودنی‌های مختلف [۲۷]

با افزودن ۰/۳ درصد وزنی گرافن به ماده فعال منفی باتری‌های اسیدی سربی مخصوص دوچرخه برقی، عملکرد باتری توانستند عمر چرخه را از ۲۵۰ به ۳۸۰ چرخه در شرایط دشارژ کامل ۱۰۰ درصدی افزایش دهند. با وجود بهبود چشمگیر عملکرد، میزان تبخیر آب در طول ۳۵۰ چرخه در باتری‌های دارای گرافن تنها

بهبود چشمگیر عملکرد باتری شد [۳۲]. کامپوزیت GLSN ساختار سه بعدی مزوپور نشان داد و مهار واکنش تکامل گاز هیدروژن را سبب شد. شکل ۸، سنتز نمونه گرافن دوپ شده با نیتروژن را نشان می‌دهد.



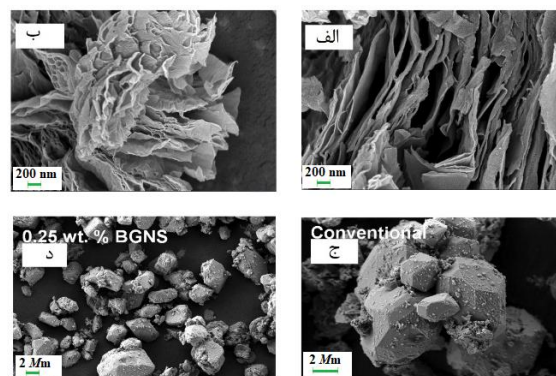
شکل ۸- طرح شماتیک سنتز ماده گرافن دوپ شده با نیتروژن (GLSN) [۳۲]

نتایج نشان داد که این افزودنی موجب افزایش ظرفیت دشارژ ویژه اولیه از ۱۳۰/۴۳ mAh/g در نمونه شاهد به ۱۸۲/۹۱ mAh/g در نمونه دارای ۰/۵ درصد افزودنی شد. همچنین، عمر چرخه‌ای در حالت شارژ جزئی با نرخ بالا (HRPSOC) به میزان بیش از ۴ برابر افزایش نشان داد. نمودارهای نایکوئیست و نمودارهای مدار معادل صفحات الکتروکود منفی مختلف در شکل ۹ نشان داده شده است. افزودن مواد کامپوزیتی GLSN مقاومت واکنش را به طور قابل توجهی کاهش داده و سینتیک واکنش اکسایش-کاهش Pb/PbSO₄ را به طور مؤثر ارتقا داد. در مقایسه با صفحه الکتروکود منفی بدون افزودنی، مقدار R_s صفحه الکتروکود منفی حاوی افزودنی‌ها کاهش قابل توجهی (از ۰/۶۱۹ اهم به ۰/۲۷۸ اهم) را نشان می‌دهد، که نشان می‌دهد افزودن GLSN و rGO به صفحه الکتروکود منفی می‌تواند رسانایی آن را بهبود بخشد. مقاومت انتقال بار (R_{ct}) نیز از ۱/۱۱۷ اهم در نمونه شاهد به ۰/۱۲۳ اهم در نمونه GLSN کاهش یافت. مقدار مناسبی از GLSN می‌تواند اثر سطح مشترک بین صفحه الکتروکود منفی و الکترولیت را افزایش دهد، امیداند واکنش را کاهش دهد و فرآیندهای الکتروشیمیایی را روی صفحه الکتروکود منفی ارتقا دهد که نشان‌دهنده بهبود شدید در رسانایی و دینامیک الکتروکود است. علاوه بر این، نسبت برگشت‌پذیری جریان اکسایش/کاهش (Pb/PbSO₄) به ۰/۷۰۵ افزایش یافت که بهبود قابل توجه در برگشت‌پذیری واکنش‌های الکتروشیمیایی را نشان داد. بنابراین GLSN نه تنها ظرفیت و عمر باتری را افزایش می‌دهد، بلکه با کاهش واکنش تکامل هیدروژن و بهبود ساختار الکتروکود، پایداری عملیاتی باتری را نیز ارتقا می‌بخشد.

بهبود پذیرش شارژ از ۵/۳۹ به ۸/۶۸ شد. همچنین مقاومت انتقال بار (R₂) از ۰/۲۱۵ اهم به ۰/۰۰۹ اهم کاهش یافت. GNs با ایجاد شبکه‌ی رسانای سه‌بعدی، توزیع یکنواخت و ریزتر سولفات سرب (PbSO₄) را تسهیل کرده و از سولفاسیون غیرقابل بازگشت جلوگیری می‌کنند [۳۰].

۲-۲. گرافن دوپ‌شده با بور

مطابق بررسی‌های انجام شده مشخص شده است که استفاده از میزان ۰/۲۵ درصد وزنی نانو ورقه‌های گرافن دوپ‌شده با بور حاوی ۳ درصد وزنی دوپانت بور موجب برطرف کردن مشکل سولفاته‌شدن صفحه منفی شده و نیز کاهش واکنش‌های جانبی از جمله تولید هیدروژن را در پی دارد [۳۱]. تصویر SEM از نانولایه‌های گرافیت (GNS)، نانولایه‌های گرافیتی دوپ شده با بور (BGNS)، مواد فعال منفی سلول معمولی، و سلول حاوی ۰/۲۵٪ وزنی از BGNS در شکل ۷ آورده شده است. افزایش ۶۰ درصدی ظرفیت دشارژ اولیه، افزایش چشمگیر عملکرد باتری در نرخ‌های دشارژ بالا مانند ۲C و افزایش قابل توجه چرخه عمر از ۷۶۰۰ به ۱۲۴۰۰ در شرایط شارژ جزئی با نرخ بالا (HRPSOC) به دلیل مقابله با مشکل سولفاته‌شدن، از نقاط قوت استفاده از این افزودنی بوده است. افزودن این ترکیب به صفحه‌ی منفی از نگاه ساختاری به دلیل داشتن رسانای نوع p حاصل از هترواتم بور و تشکیل پیوندهای B-C و B-O و رفتار شبه خازنی در محیط اسیدی، سبب بهبود عملکرد باتری سرب-اسید شد.



شکل ۷- تصویر SEM از نانولایه‌های گرافیت (GNS) (الف)، نانولایه‌های گرافیتی دوپ شده با بور (BGNS) (ب)، مواد فعال منفی سلول معمولی (ج)، و سلول حاوی ۰/۲۵٪ وزنی از BGNS (د) [۳۱]

۲-۳. گرافن دوپ‌شده با نیتروژن

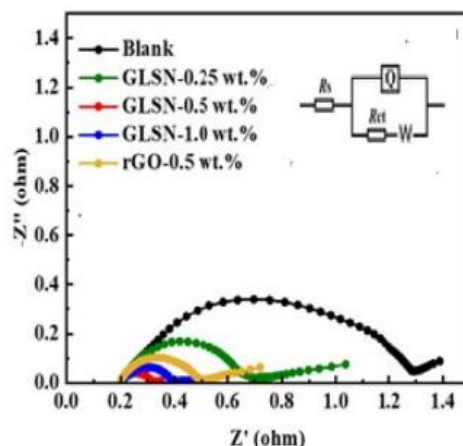
در مطالعه‌ی ژنگ و همکارانش افزودن کامپوزیت لیگنوسولفونات سدیم/ ساختار سه بعدی گرافن اکسید دوپ‌شده با نیتروژن (GLSN) به ماده فعال منفی (NAM) باتری سرب-اسید، باعث

افزودن به باتری‌های سرب اسید استفاده شد. ورق‌های (rGO) نقش مهمی در شبکه رسانا، سهم خازنی و ایجاد مکان‌های رسوب فراوان برای (Pb/PbSO₄) دارند. با استفاده از ۰/۵ درصد وزنی کامپوزیت نانو ذرات اکسید گرافن احیا شده دپ شده با نیتروژن- اکسید سرب (N-rGo /PbO) دریافتند که نمونه باتری دارای این افزودنی بهترین چرخه‌ی عمر (۱۷۳۹۰ چرخه) را نشان می‌دهد. در حالیکه نمونه با افزودنی (rGO)، ۷۷۴۲ چرخه و زمانی که باتری بدون هیچ افزودنی کربنی باشد، تعداد ۲۷۷۷ چرخه نشان داده و همچنین سبب افزایش ظرفیت دشارژ اولیه از ۱۴۵/۶ به ۱۶۲/۶ mAh می‌شود. همچنین افزودن کامپوزیت (N-rGo /PbO) از سولفات شدن غیرقابل برگشت آند و فرآیند تکامل گاز هیدروژن (HER) جلوگیری و به کاهش مشکل ریزش (NAM) در شارژ جزئی کمک می‌کند [۳۴].

نانوکامپوزیت آتروژل گرافن دپ شده با نیتروژن/اکسید روی (GZN) با استفاده از روش دما پایین و فشار پایین تهیه شد و به عنوان یک NAM مؤثر برای ساخت یک شبکه رسانای پیوسته برای سرکوب سولفات شدن و افزایش طول عمر باتری‌های سرب-اسید مورد استفاده قرار گرفت [۳۵]. GZN سه‌بعدی از طریق اثر هم‌افزایی آبگریزی و برهمکنش‌های π-π صفحات گرافن ساخته شد که به طور مؤثر از تجمع و انباشتگی مجدد گرافن جلوگیری کرده و رسانایی را بهبود بخشید. در جدول ۱، مقایسه عمر چرخه‌ای باتری سرب اسید با افزودنی‌های گرافنی مختلف الکترومنفی آورده شده است. بیشترین میزان افزایش عمر چرخه‌ای در حضور افزودنی GLSN و N-rGo /PbO به دست آمده است.

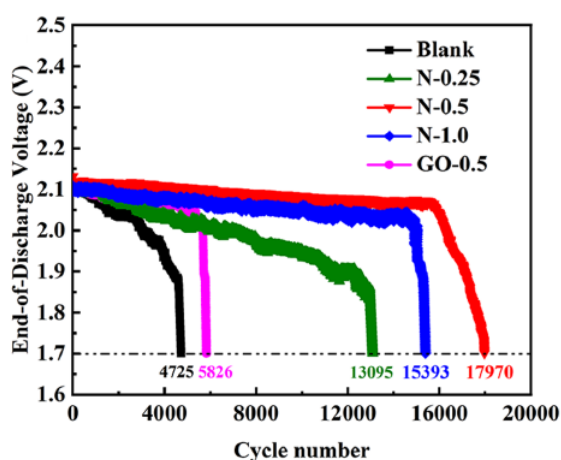
جدول ۱- مقایسه افزایش عمر باتری سرب اسید با افزودنی‌های مختلف در مطالعات گذشته

مرجع	درصد افزایش عمر چرخه‌ای	نوع افزودنی
۳۱	۶۳٪	BGNS
۳۲	۴۰٪	GLSN
۳۳	۲۸۰٪	GO-EDA
۳۴	۵۲۰٪	N-rGo /PbO
۳۵	۴۷٪	GZN2
۳۴	۴۰٪	3D-Gr
۲۶	۱۲٪	Gr
۲۴	۱۴۰٪	Gr
۳۸	۴۰٪	GONs
۳۷	۳۴۳٪	PGAC



شکل ۹- نمودار نایکویست نمونه‌های دارای افزودنی GLSN، RGO و نمونه بدون افزودنی [۳۲]

در مطالعه‌ی وانگ و همکاران، از افزودنی جدیدی به نام-GO (EDA) گرافن اکسید احیا شده با اتیلن‌دی‌آمین و دپ شده با نیتروژن جهت بهبود عملکرد باتری سرب-اسید در شرایط شارژ جزئی با نرخ بالا (HRPSoc) استفاده شد [۳۳] و با افزودن ۰/۵ درصد وزنی GO-EDA به ماده فعال منفی (NAM) افزایش قابل توجه ظرفیت دشارژ اولیه از میزان ۱۳۰/۴۳ mAh/g در نمونه بدون افزودنی به میزان ۱۷۱/۴۷ mAh/g حاصل شد. همچنین، طول عمر چرخه‌ای باتری در نرخ ۱C با ۲۸۰٪ افزایش، از ۴۷۲۵ چرخه به ۱۷۹۷۰ چرخه رسید (شکل ۱۰). ساختار متخلخل سه‌بعدی، سطح ویژه‌ی بالا ۱۹۳/۹۶ m²/g و کاهش گروه‌های عاملی اکسیژن دار روی سطح GO-EDA و نیز دپ شدگی با نیتروژن، باعث افزایش پتانسیل واکنش تکامل هیدروژن و تاحدی مهار تکامل هیدروژن شد که در مجموع نقش مؤثری در بهبود عملکرد باتری ایفا کردند [۳۳].

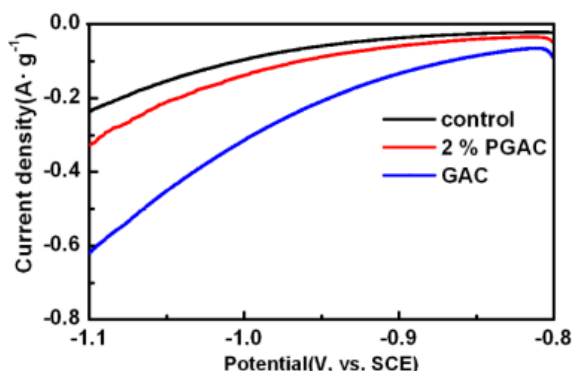


شکل ۱۰- عمر چرخه‌ای HRPSOC نمونه سل‌های ساخته شده در نرخ ۱C [۳۳]

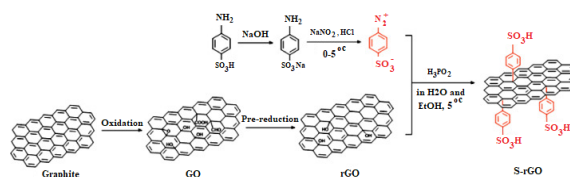
از کامپوزیت نانوذرات اکسید گرافن احیا شده دپ شده با نیتروژن- اکسید سرب (N-rGo /PbO) به روش هیدروترمال جهت

۴-۲. گرافن سولفونه شده

در پژوهشی که در سال ۲۰۲۱ منتشر شده است، اثر گرافن سولفونه شده (S-rGO) با ساختار ورقه‌ای بر عملکرد الکتروکود منفی باتری‌های سرب-اسید در شرایط شارژ جزئی با نرخ بالا (HRPSoc) پرداخته شد. شکل ۱۱، طرح شماتیک روش تهیه گرافن سولفونه شده را نشان می‌دهد. آنالیز EDS نشان داد که S-rGO حاوی ۱۱/۶٪ وزنی گوگرد است [۳۶]. افزودن ۱ درصد وزنی S-rGO به سولفات سرب (PbSO₄) منجر به بهبود قابل توجهی در عملکرد باتری شد. به طور خاص، ظرفیت دشارژ اولیه به ۱۲۳/۳ mAg⁻¹ در چگالی جریان ۱۰۰ mAg⁻¹ رسید و باتری توانست ۱۰۰۰ چرخه تحت شرایط ۱۰۰٪ دشارژ عمیق (DOD) و ۱۲۱۲۶ چرخه HRPSoc با ۶۰ ثانیه شارژ و دشارژ در ۲۰۰ mAg⁻¹ را تحمل کند؛ در حالی که باتری‌های حاوی ۰/۵ و ۱/۵ درصد S-rGO، تنها ۳۸۷۲ و ۸۱۲۲ چرخه را دوام آوردند.



شکل ۱۱- منحنی‌های روبشی ولتامتری روبشی خطی از الکترودهای ساخته شده مختلف با سرعت اسکن ۲ mV/s [۳۷]



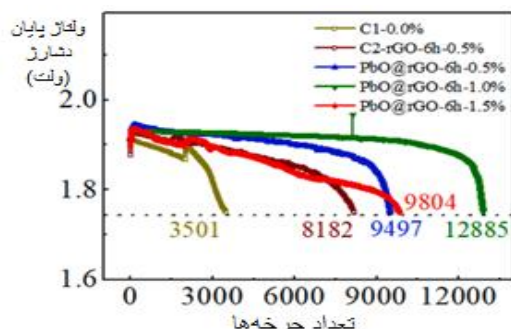
شکل ۱۱- روش تهیه گرافن سولفونه شده [۳۶]

۵-۲. کامپوزیت گرافن-سرب

گرافن اکسید توسط گلوکز در حضور کربن فعال کاهیده شد و پس از غوطه‌وری در محلول سرب (II) و تبادل یونی، ترکیب کامپوزیت سه‌تایی اکسید گرافن کاهش‌یافته-کربن فعال-سرب (PGAC)، سنتز شده و به عنوان افزودنی ماده فعال منفی (NAM) استفاده شد [۳۷]. افزودن ۲ درصد وزنی (PGAC) با نسبت وزنی ۲۶:۷۴ از ترکیب (PbSO₄:GAC) سبب شد که ظرفیت دشارژ در نرخ ۳C از ۴۲ mAh/g در حالت شاهد به ۷۵ mAh/g رسید که به دلیل تشکیل مسیرهای هدایت الکترولیت و شبکه‌ی رسانی سطحی نسبت داده شد. شکل ۱۲ منحنی‌های روبشی ولتامتری روبشی خطی از الکتروکود بدون افزودنی، با افزودنی کامپوزیت سه‌تایی، و با افزودنی گرافن/کربن فعال را نمایش می‌دهد. جریان خروج گاز هیدروژن PGAC در پتانسیل ۱/۱- ولت، ۰/۳۲۷- آمپر بر گرم است که در مقایسه با GAC (۰/۶۱۹- آمپر بر گرم) کمتر بوده، اما کمی بیشتر از Pb (۰/۲۳۷- آمپر بر گرم) است. این به وضوح نشان می‌دهد که PbSO₄ نشانه شده روی GAC برای تولید Pb احیا می‌شود و می‌تواند به دلیل اورپتانسیل بالای هیدروژن، به طور

از ترکیب گرافن/نانو سرب (SCG-Pb) سنتز شده با روش الکتروپوزیشن برای بهبود عملکرد چرخه‌ای باتری‌های سرب-اسید تحت شرایط دشارژ با نرخ بالا (HRPSoc) استفاده شد. در اثر افزودن ۱٪ وزنی از این ترکیب به ماده فعال منفی (NAM)، ظرفیت دشارژ اولیه در باتری شاهد از ۱۵۰/۹۳ mAh/g به ۱۸۵/۶۱ mAh/g افزایش یافت؛ همچنین، پس از ۱۲۰ چرخه دشارژ در نرخ ۱C، ظرفیت باتری حاوی ترکیب گرافن/نانو سرب (SCG-Pb) به ۸۰ mAh/g رسید، در حالی که باتری شاهد عملکرد چرخه‌ای خود را به شدت از دست داد [۳۸].

بهبود عملکرد باتری‌های سرب-اسید در شرایط شارژ جزئی با نرخ بالا (HRPSoc)، با استفاده از افزودنی گرافن اکسید (GO)، پلی‌پیرول (PPy) و کامپوزیت‌های ترکیبی آن‌ها با نسبت‌های مختلف نیز در صفحه منفی بررسی شده است. نتایج نشان داد افزودن GO به تنهایی باعث افزایش تکامل گاز هیدروژن می‌شود در حالی که افزودن PPy این پدیده را به دلیل داشتن پتانسیل تکامل هیدروژن بالا، مهار می‌کند. افزودن کامپوزیت PPy/GO با نسبت ۱:۱ به صفحه منفی باتری، عملکرد مناسب آن را در پی داشته و علاوه بر کاهش تولید هیدروژن، بهبود شده است. ظرفیت ویژه صفحات منفی نمونه شاهد بر اساس نتایج آزمون‌های ولتامتری چرخه‌ای (CV) مقدار ۱۶/۷۲ F/g را نشان داد. با افزودن GO، این مقدار تا حد ۲/۵۳ برابر، به F/g



شکل ۱۳- چرخه عمر HRPSOC در باتری‌های تنظیم‌شده با شیر (VRLA) با صفحات منفی حاوی افزودنی‌های مختلف [۴۱]

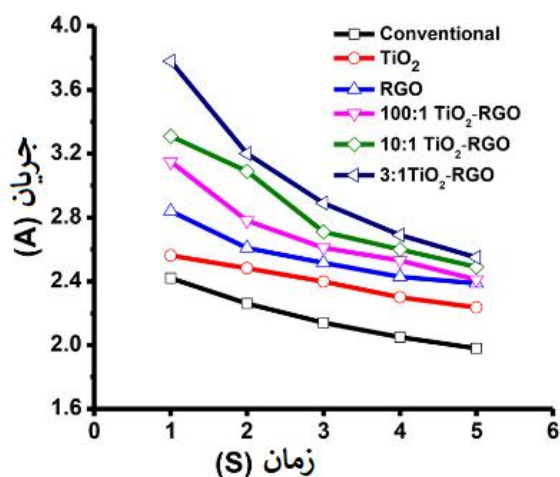
در مطالعه ژانگ و همکارانش از افزودنی جدیدی به نام PbSAs@rGO که شامل اتم‌های منفرد سرب که روی اکسید گرافن کاهش‌یافته آویزان شده‌اند، جهت بهبود عملکرد باتری‌های سرب-کربن در شرایط شارژ جزئی با نرخ بالا (HRPSOC) استفاده شد. این افزودنی با روش جذب الکترواستاتیکی Pb(II) روی گرافن اکسید و کاهش حرارتی تهیه شد. این افزودنی موجب افزایش مساحت سطح ویژه (SSA) تا $\frac{2}{3}$ برابر نسبت به نمونه‌ی فاقد افزودنی شد و به عنوان هسته‌ی رشد برای شاخه‌های سه‌بعدی سرب، بهبود قابل توجهی در ساختار و واکنش‌پذیری NAM ایجاد کرد. افزودن 1% وزنی PbSAs@rGO به مواد فعال منفی (NAM) باعث کاهش قابل توجه نرخ واکنش هیدروژن‌زایی (HER) شده، به‌طوری که ولتاژ آستانه HER از -0.603 ولت برای rGO به -1.382 ولت برای PbSAs@rGO تغییر یافت (شکل ۱۴). به‌دنبال این اثرات، عمر چرخه‌ای باتری‌ها از 3529 به 16097 چرخه در شرایط 50% وضعیت شارژ (SoC) و از 4692 به 22606 چرخه در شرایط 75% SoC افزایش یافت. این عملکرد برتر در مقایسه با افزودنی‌های دیگر نظیر PbO@rGO و 3D-rGO ناشی از اثرات هم‌افزایی جلوگیری از HER، بهبود رسانایی، افزایش چسبندگی به NAM و مهار پدیده‌ی سولفاته‌شدن است و راهکاری مؤثر برای ارتقای دوام و عملکرد باتری‌های سرب-کربن ارائه می‌دهد [۴۲].

$\frac{42}{23}$ افزایش یافت. اما در مقابل، در اثر افزودن PPy ظرفیت تا $\frac{20}{26}$ F/g افزایش پیدا می‌کند که نشان دهنده‌ی تاثیر محدود آن، بر ظرفیت الکترواستاتیک است. افزودن GO، PPy و کامپوزیت‌های PPy/GO تأثیر قابل توجهی بر بهبود عملکرد الکتروشیمیایی دارد [۳۹].

کامپوزیت‌های اکسید سرب/گرافن اکسید نیتروژن‌دار (PbO/GO) از طریق پیرولیز و اسیدشویی فراصوتی تهیه شدند و طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) نشان داد که گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن در GO پس از پیرولیز در 500°C درجه سانتیگراد تجزیه شده و پیوندهای C-N تشکیل شده‌اند که نشان‌دهنده عامل‌دار شدن با نیتروژن در ساختار GO است [۴۰]. صفحه منفی باتری سرب اسید حاوی افزودنی (PbO/GO)، عملکرد چرخه عمر عالی در شرایط شارژ و شارژ جزئی با نرخ بالا (حدود 17614 چرخه) برای کاربری وسیله نقلیه هیبریدی الکتریکی به نمایش می‌گذارد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نشان داد که ذرات دی‌اکسید سرب (PbO) با اندازه تقریبی 500 نانومتر به طور یکنواخت توسط لایه‌های گرافن اکسید (GO) پوشیده شده‌اند که از تجمع ذرات جلوگیری می‌کند. این کامپوزیت به دلیل گروه‌های کربوکسیل کمتر روی صفحات GO و نیز با جلوگیری از تجمع کریستال‌های سولفات سرب (PbSO_4) و تسریع فرآیندهای ردوکس، ظرفیت ویژه صفحه را افزایش داده است.

افزودنی کامپوزیتی PbO@rGO با روش جذب الکترواستاتیکی و رسوب مجدد سنتز شد و به عنوان افزودنی در صفحه‌ی منفی باتری‌های سرب-کربن به کار گرفته شد. این ترکیب با اشغال سایت‌های واکنش تکامل هیدروژن روی گرافن اکسید کاهش‌یافته (rGO)، سبب کاهش نرخ تکامل هیدروژن (HER) شده و با جلوگیری از تجمع سولفات سرب (PbSO_4)، عملکرد چرخه‌ای باتری را به‌طور چشمگیری بهبود بخشید. در این بین افزودنی PbO@rGO-6h با غلظت 1% درصد وزنی، بهترین نتیجه را به همراه داشت و عمر چرخه‌ای باتری را از 3501 به 12885 چرخه افزایش داد (شکل ۱۳). همچنین این افزودنی با ایجاد شبکه‌ی رسانای سه‌بعدی و اتصال شیمیایی پایدار با مواد فعال منفی، مشکل جدایش کربن را برطرف کرده و ساختار داخلی باتری را بهینه کرده است [۴۱].

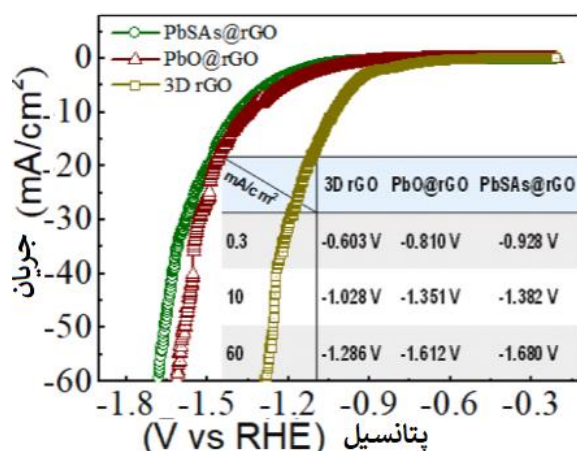
و هیبرید TiO_2 -RGO در نسبت‌های مختلف (۱:۱۰۰، ۱:۱۰ و ۳:۱) در شکل ۱۵ آورده شده است. جریان شارژ باتری دارای افزودنی هیبریدی با نسبت ۳:۱ بیش از ۶۰٪ بیشتر از باتری معمولی نشان داده شد. افزایش عمر چرخه‌ای باتری و بهبود عملکرد در نرخ دشارژ پایین و بالا، به دلیل پذیرش بالای بار توسط RGO در جرم فعال منفی و دسترسی خوب الکترولیت به مواد فعال داخل صفحات به دلیل وجود TiO_2 در منافذ است. افزودنی‌های هیبریدی TiO_2 -RGO در NAM، پذیرش بار بیشتری دارند زیرا این هیبرید به عنوان یک خازن عمل کرده و توانایی ذخیره بار دارد.



شکل ۱۵- پذیرش بار با نرخ ۲C در سلول‌های معمولی و دارای افزودنی TiO_2 ، RGO و هیبرید TiO_2 -RGO در نسبت‌های مختلف (۱:۱۰۰، ۱:۱۰ و ۳:۱) [۴۴]

۳. صفحه مثبت

از ۰/۷ درصد وزنی نانوکامپوزیت Pb/rGO در الکترود مثبت باتری‌های سرب-کربن جهت بهبود عملکرد الکتروشیمیایی باتری استفاده شد. پتانسیل تکامل اکسیژن با توجه به منحنی ولتامتری روبشی خطی (LSV) نشان داد که OEP صفحه مثبت با ۰/۷ درصد وزنی کمتر از نمونه شاهد است. مکان‌های فعال زیادی برای واکنش تکامل اکسیژن روی RGO وجود دارد که واکنش تکامل اکسیژن (OER) را روی صفحه مثبت به شدت تشدید می‌کند. این پدیده به راحتی می‌تواند منجر به خشک شدن الکترولیت و افزایش سرعت خوردگی شبکه شود که می‌تواند منجر به جداسازی مواد فعال صفحه مثبت و شبکه شود. این در حالی است که پتانسیل تکامل اکسیژن با افزودن مقادیر مختلف افزودنی Pb/rGO بهبود یافت. صفحه مثبت با ۰/۷ درصد وزنی Pb/rGO بالاترین مقدار OEP (۱/۳۶ ولت) را دارد که بهترین اثر مهارتی را بر واکنش جانبی آزادسازی اکسیژن دارد.



شکل ۱۴- ویژگی‌های فعالیت تحت شرایط HER: ولتامتری روبشی خطی (LSV) ترکیبات ۳D-rGO، PbO@rGO و PbSAs@rGO در ۵M/۰ H₂SO₄ با سرعت اسکن ۵ میلی‌ولت بر ثانیه [۴۲]

از کامپوزیت NSCG@PbO ساختار شبکه سه‌بعدی متخلخل و سنتز شده با روش پیرولیز سل-ژل، به عنوان راهکاری مؤثر برای بهبود برگشت‌پذیری در شرایط دشارژ عمیق در ساختار الکترودهای منفی باتری‌های سرب-کربن استفاده شد. این کامپوزیت با افزایش سطح فعال الکتروشیمیایی و محدود کردن رشد ذرات بزرگ سولفات سرب (PbSO₄)، عملکرد چشمگیری را نشان داده است؛ به طوری که ظرفیت دشارژ اولیه آن در نرخ ۰/۸C به ۱۸۳ mAh g⁻¹ رسیده که نسبت به سلول فاقد افزودنی افزایش چشمگیری دارد. همچنین، پس از ۶۰۰ چرخه دشارژ عمیق در نرخ ۱C میزان حفظ ظرفیت باتری حاوی NSCG@PbO به ۵۰/۱٪ رسید که بیش از ۲/۵ برابر سلول کربن خالص است. حضور گروه‌های عاملی PbO و COO در چارچوب گرافنی این ساختار نیز با بهبود ارتباط الکترود-الکترولیت، نقش مؤثری در کاهش تکامل هیدروژن و پایداری بلندمدت باتری ایفا کرده است [۴۳].

۶-۲. هیبرید تیتانیوم-گرافن

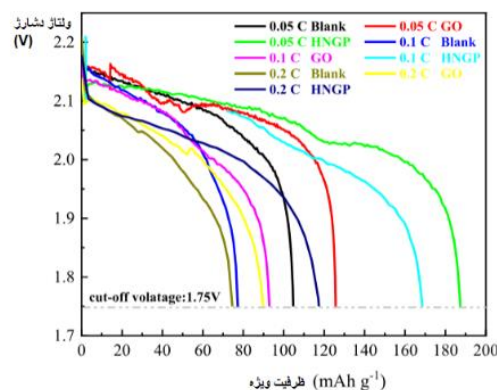
حضور TiO_2 و RGO موجب افزایش هدایت پذیری و بهبود نفوذ الکترولیت به درون الکترود می‌شود. افزودنی هیبریدی دی‌اکسید تیتانیوم-گرافن کاهش یافته (TiO_2 -RGO)، سولفات‌شدن سخت را کند می‌کند و با اشغال منافذ روی صفحه منفی، استفاده از مواد فعال را بهبود می‌بخشد [۴۳]. حضور افزودنی هیبریدی TiO_2 -RGO در جرم فعال منفی موجب افزایش ۸۵٪ ظرفیت در نخستین چرخه شده و همچنین ظرفیت در نرخ دشارژ پایین (۲۰C) تا ۲۰٪ و در نرخ بالا ۲C تا حدود ۲۰۰٪ نسبت به باتری معمولی افزایش یافت [۴۴]. مطالعه پذیرش بار با نرخ ۲C به مدت ۵ ثانیه در سلول‌های معمولی و دارای افزودنی TiO_2 ، RGO

گرافن و ویژگی هسته‌زایی، موجب افزایش ظرفیت ویژه دشارژ اولیه باتری تا $153/85 \text{ mAh/g}$ در قیاس با باتری بدون افزودنی که $105/8 \text{ mAh/g}$ است. باتری دارای این افزودنی افزایش عمر چرخه تا ۱۵۶۵۸ سیکل در نرخ دشارژ 2C در قیاس با باتری بدون افزودنی با ۶۸۱۳ سیکل، به همراه دارد. به صورت کلی با توجه به آزمون‌های الکتروشیمیایی الکتروکود حاوی nano- PbO_2/GO دارای بیشترین ظرفیت ویژه $2/76 \text{ F/g}$ و بالاترین پتانسیل تکامل اکسیژن $1/38 \text{ V}$ و کمترین مقاومت انتقال بار ۲۱ اهم است [۴۷].

هانگ و همکارانش برای نخستین بار ترکیب هیدروفیلیک پلی‌انیلین/اکسید گرافن (PANI/GO) را از طریق پلیمریزاسیون همزمان سنتز کردند و با افزودن $0/45$ درصد وزنی از این ماده به صفحه مثبت بهترین عملکرد باتری سرب-کربن، را دریافت کردند [۴۸]. از تصاویر دیجیتال صفحه مثبت پس از چرخه، می‌توان مشاهده کرد که مواد فعال صفحه مثبت بدون افزودنی باتری سرب اسید به طور کامل جدا شده‌اند و صفحه تغییر شکل آشکاری دارد و باعث از بین رفتن برگشتناپذیر صفحه می‌شود (شکل ۱۷). صفحات مثبت حاوی افزودنی، یکپارچگی ساختاری مطلوبی را نشان می‌دهند. تصویر میکروسکوپ الکترونی نشان داد که درصد سولفات سرب در خمیر سرب پس از افزودن PANI/GO به تدریج کاهش می‌یابد و دانه‌ها در مقایسه با گروه شاهد ریزتر می‌شوند و هیچ رسوب واضح و درشتی مشاهده نشد (شکل ۱۷ ب). این مساله موجب افزایش پایداری الکتروکود مثبت و افزایش عمر چرخه آن شد. ذرات درشت سولفات سرب در نمونه شاهد، سرعت انتشار یون‌های الکترولیت را کاهش می‌دهد و منجر به راندمان پایین استفاده از الکتروکود مثبت می‌شود. زاویه تماس سطحی صفحات از $52/8$ به $29/0$ درجه کاهش یافته است که این امر نشان دهنده‌ی بهبود هیدروفیلیسیتی و نفوذپذیری الکترولیت در حضور افزودنی PANI/GO است (شکل ۱۷ ج) [۴۸]. پروتونه شدن/پروتون‌زدایی PANI رسنا و گروه‌های عاملی GO ، آب‌دوستی الکتروکود را فراهم کرده و می‌تواند محیط ذخیره‌سازی برای پروتون‌ها و HSO_4 برای تبدیلات الکتروکود مثبت را تامین کرده، محلهای موضعی الکتروکود مثبت را در طول فرآیند شارژ/دشارژ تنظیم کند و محدودیت انتقال ماده را با سرعت بالا تضعیف کند. کامپوزیت PANI/GO سرعت انتشار الکترون و یون در الکتروکود مثبت و راندمان تبدیل ماده را بهبود می‌بخشد و فرآیند سینتیک واکنش $\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4$ را تسریع کرده، و ظرفیت ویژه را افزایش می‌دهد.

سرب آمورف روی rGO دارای OEP بالایی است که OEP افزودنی را افزایش می‌دهد و مکان‌های فعال زیادی را برای واکنش‌های رسوب اکسیژن روی rGO اشغال می‌کند. Pb/rGO بهترین توانایی را در مهار OER داشته و ویژگی‌های خازنی بالایی را حفظ می‌کند و ظرفیت اولیه دشارژ باتری تا 117% افزایش داد. نانوکامپوزیت Pb/rGO علاوه بر بهبود هدایت و پایداری باتری نقش مؤثری در جلوگیری از سولفاته شدن دائمی دارد [۴۵].

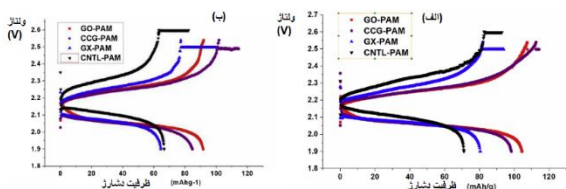
از نانو کامپوزیت (HNGP) متشکل شده از اکسید گرافن کاهش یافته، پلی‌انیلین (PANI) و (Nafion) به عنوان افزودنی مثبت برای باتری‌های سرب-اسید استفاده شد. این ترکیب دارای ساختار متخلخل سه بعدی، با سطح ویژه بالا $183 \text{ m}^2/\text{g}$ گرم، عملکرد الکتروشیمیایی قالب توجهی از خود نشان داده است. باتری حاوی HNGP در نرخ دشارژ $0/05\text{C}$ دارای ظرفیت $117/44 \text{ mAh/g}$ و در نرخ 2C دارای ظرفیت $187/37 \text{ mAh/g}$ می‌باشد که این ظرفیت به ترتیب ۷۹ درصد و ۶۸ درصد بالاتر از سلول شاهد است (شکل ۱۶). همچنین چگالی جریان واکنش تکامل اکسیژن زمانی که از افزودنی HNGP استفاده شده است برابر با $32/3 \text{ mA}/\text{cm}^2$ است در حالی که در نبود این افزودنی واکنش تکامل اکسیژن به $55/5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ رسیده است که این امر سبب کاهش واکنش تکامل اکسیژن می‌شود [۴۶].



شکل ۱۶- منحنی دشارژ باتری‌های سرب-اسید با استفاده از افزودنی‌های GO و HNGP و بدون افزودنی با نرخ‌های دشارژ مختلف [۴۶]

با هدف کاهش سولفاته شدن برگشتناپذیر تحت شرایط شارژ جزئی با نرخ بالا (HRPSoC) از نانو ذرات دی‌اکسید سرب دوب‌شده بر گرافن اکسید ($\text{nano-PbO}_2/\text{GO}$) بر روی الکتروکود مثبت باتری سرب-کربن استفاده شد. این نانو ذرات توسط روش هیدروترمال با PH معادل $12/5$ و دمای 75 درجه سنتز شد [۴۷]. نتایج نشان داد که این افزودنی به دلیل داشتن خواص رسانایی

افزایش ۵۷٪ در بهره‌وری ظرفیت نسبت به سایر نمونه‌ها، یکی از موفق‌ترین موارد استفاده از نانوکربن‌ها در بهینه‌سازی باتری‌های سرب-اسید است [۴۹].

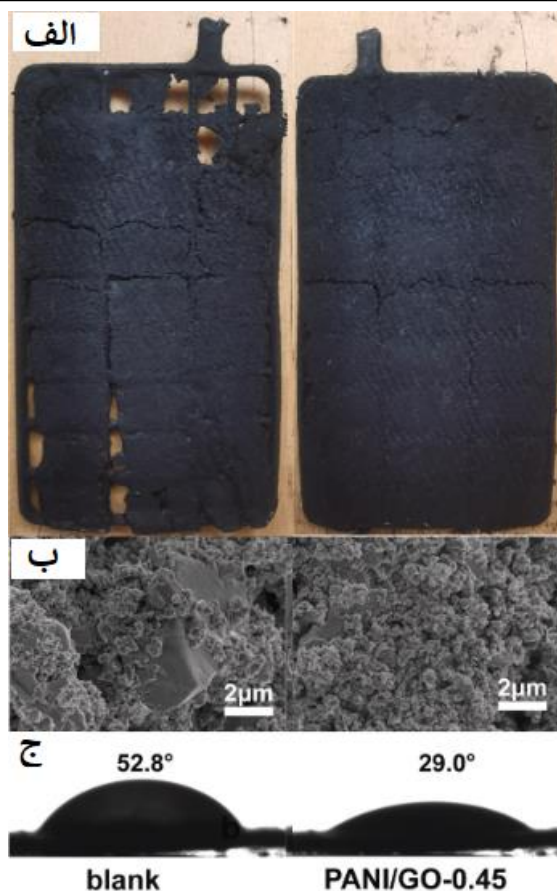


شکل ۱۸- عملکرد الکتروشیمیایی مقایسه‌ای مواد فعال بهینه‌شده با گرافن در آزمون‌هایی با نرخ شارژ-دشارژ ۲۰/۰: تغییرات ظرفیت طی چرخه‌ی پنجم (الف) تغییرات ظرفیت طی چرخه‌ی بیست‌وپنجم (ب) [۴۹]

ظرفیت ویژه دشارژ اولیه باتری سلول باتری دارای ۱٪ وزنی افزودنی نانوکامپوزیت $\text{PbCO}_3/\text{N-rGO}$ به الکتروود مثبت به 166 mAhg^{-1} می‌رسد که ۵۲٪ بیشتر از نمونه بدون افزودنی است. همچنین، عمر چرخه HPRSoC در نرخ ۱C با این افزودنی بیش از دو برابر افزایش یافت و به ۱۳۹۳۱ سیکل رسید، در حالی که نمونه شاهد تنها ۶۵۳۵ سیکل را داشت. این بهبود عملکرد به دلیل افزایش بهره‌وری مواد فعال مثبت (PAM) و بهبود رسانایی الکتریکی الکتروود مثبت است، که ناشی از ساختار نانویی و ویژگی‌های منحصر به فرد نانوکامپوزیت $\text{PbCO}_3/\text{N-rGO}$ می‌باشد [۵۰].

۴. گرید باتری

در پژوهشی توسط یولشینا و همکاران، ترکیبات فلزی جدیدی از سرب با ۲ درصد وزنی کربن به صورت گرافن (LC2) و گرافیت (LC1) تولید و به عنوان کلکتور جریان مثبت در باتری‌های اسید-سرب بررسی شدند که سبکتر از گرید فلز سرب معمولی بودند [۵۱]. این ترکیبات با روش واکنش مستقیم در نمک‌های مذاب کلرید/فلوئورید در دمای ۷۰۰ تا ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد سنتز شده و ساختاری یکنواخت با رسانایی بالا و براقت فلزی نشان دادند. شکل ۱۹، تصویر SEM از گرید فلز سرب و گرید LC1 و LC2 را پس از ۱۰۰ چرخه و ۲ ماه در معرض اسید سولفوریک بودن، نشان می‌دهد. تست‌های ولتاژمتری در محلول ۳۲ درصد اسید سولفوریک (H_2SO_4) نشان دادند که ترکیب LC2 دارای بیشترین چگالی جریان دشارژ (۲۰۹ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع) در مقایسه با LC1 ($107/12 \text{ mA/cm}^2$) و سرب خالص ($68/63 \text{ mA/cm}^2$) است. پس از ۱۴ هفته آزمایش خوردگی، مقدار یون سرب آزادشده از نمونه LC2 تنها $2 \text{ g/cm}^2 \cdot \text{h}$ و از LC1 برابر $10^{-8} \times 4/82 \text{ g/cm}^2 \cdot \text{h}$ گزارش شد؛ در



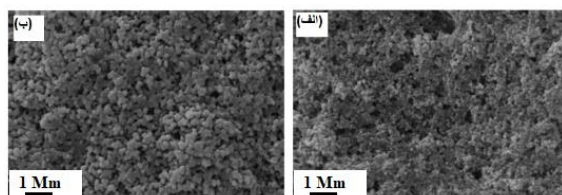
شکل ۱۷- تصویر دیجیتالی الکتروود مثبت (الف)، تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (ب) و زاویه تماس الکتروود مثبت پس از چرخه شارژ-دشارژ [۴۸]

تأثیر سه افزودنی گرافنی شامل اکسید گرافن (GO)، گرافن احیای شیمیایی شده (CCG) و گرافن خالص (GX) بر عملکرد الکتروود مثبت باتری سرب-اسید مورد بررسی قرار گرفت [۴۹]. نتایج نشان داد افزودن ۱٪ وزنی GO به ماده فعال مثبت (PAM) بیشترین بهبود عملکرد با ظرفیت قابل استفاده ۴۱/۸٪ در چرخه پنجم و ۴۶/۸۷٪ در چرخه بیست‌وپنجم به همراه داشت (شکل ۱۸)؛ در حالی که این مقدار برای نمونه شاهد ۲۹/۷٪ و ۳۱/۹۹٪ بود. GO همچنین به دلیل تأثیر گذاشتن بر کاهش مقاومت داخلی به $29/70 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ در چرخه پنجم و افزایش پایداری در برابر دشارژهای مکرر، بهترین عملکرد سیکلی را تا ۱۳۰ چرخه با ظرفیت $87/6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ارائه داد. GO با دارا بودن گروه‌های عاملی $-\text{COOH}$ و $-\text{OH}$ ، واکنش‌پذیری سطحی و پیوندهای میان سطحی مؤثری با Pb^{2+} و PbSO_4 ایجاد کرده و با کاهش اندازه بلورهای $\alpha\text{-PbO}_2$ به $19/13 \text{ nm}$ ، و نیز افزایش سطح تماس و بهبود انتقال یون (HSO_4^-)، موجب افزایش برگشت‌پذیری الکتروود می‌شود. افزودنی GO با دستیابی به

شده با کربن با ذرات سیلیکا در نقطه تشکیل ژل، به طور قابل توجهی استفاده از این ماده به عنوان یک افزودنی مناسب برای الکترولیت ژل باتری‌های نوع VRLA را توجیه می‌کند.

۵-۲. گرافن اکسید دپ شده با گوگرد (S-GrOP)

از گرافن اکسید دپ شده با گوگرد (S-GrOP) به عنوان افزودنی در الکترولیت ژل مبتنی بر سیلیکا بسیار ریز (fumed silica) برای باتری‌های اسید-سربی با شیر تنظیم‌شونده (VRLA) استفاده شد. درصد بهینه S-GrOP در ترکیب الکترولیت ۰/۶ درصد وزنی تعیین شد که در این شرایط، کمترین مقاومت محلول (Ω) $R_s = 0.216$ ، کمترین مقاومت انتقال بار ($R_{ct} = 293/1 \Omega$) و بیشترین ظرفیت دشارژ سطحی به میزان 30 mAh/cm^2 در چگالی جریان 20 mA/cm^2 ثبت شد. در مقایسه، ظرفیت دشارژ الکترولیت آبی تنها 0.7 mAh/cm^2 و الکترولیت ژل بدون افزودنی 16 mAh/cm^2 بود. افزودن S-GrOP نه تنها هدایت الکتریکی و ظرفیت باتری را افزایش داد، بلکه ساختار متخلخل سه‌بعدی بهتری در الکترولیت ایجاد کرد که منجر به بهبود نفوذپذیری یون‌ها شد. در شکل ۲۰ الف نمونه‌ای از ژل الکترولیت با ذرات سیلیکا ساختاری نسبتاً یکنواخت، با حفرات ریز و متراکم است که شبکه ژل به خوبی شکل گرفته و منافذ کوچک هستند؛ که نشان‌دهنده ساختار پایه ژل، بدون افزودن ماده‌ی اصلاحی است. در صورتی که در شکل ۲۰ ب، نمونه‌ای از ژل الکترولیت با ذرات سیلیکا دارای S-GrOP، ساختار متخلخل‌تر و بازتر با اندازه منافذ بیشتر نسبت به نمونه شکل ۲۰ الف دارد. همچنین تشکیل یک شبکه‌ی سه‌بعدی با اتصال بین ذرات سیلیکا و S-GrOP رخ می‌دهد. به عبارتی افزودن S-GrOP باعث بهبود تشکیل ساختار ژل و افزایش اندازه‌ی حفره‌ها شده است [۵۳].

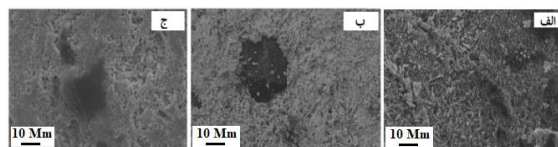


شکل ۲۰- تصاویر SEM از ژل الکترولیت با ذرات سیلیکا (الف)، و از ژل الکترولیت با ذرات سیلیکا با S-GrOP (ب) [۵۳]

۵-۳. هیدروژل‌های پلی‌وینیل الکل (PVA) - گرافن

از هیدروژل پلی‌وینیل الکل (PVA) همراه با ۸ درصد وزنی گرافن به عنوان الکترولیت ژل در باتری سرب-اسید تنظیم‌شونده با شیر (VRLA) بررسی شدند. رسانایی یونی نمونه بدون گرافن (E-0) برابر $6/14 \text{ mS/cm}$ بود که با افزودن ۸ درصد وزنی گرافن (E-

حالی که سرب خالص مقدار بالاتر $8/96 \times 10^{-8} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{h}$ را نشان داد. نکته مهم آنکه هیچ‌گونه تورم، خوردگی بین‌دانه‌ای روی سطوح این کامپوزیت‌ها مشاهده نشد و همچنین هیچ پیک دشارژ مربوط به کربن در منحنی‌های ولتاژمتری چرخه‌ای (CV) دیده نشد، که نشان می‌دهد کربن صرفاً موجب بهبود خواص الکتروشیمیایی و ساختاری شده و خود در واکنش‌ها شرکت نمی‌کند [۵۱].



شکل ۱۹- تصویر SEM از گرید فلز سرب (الف)، کامپوزیت فلزی سرب-گرافن (ب) و کامپوزیت فلزی سرب-گرافن LC2 پس از ۱۰۰ چرخه شارژ-دشارژ و ۲ ماه قرار گرفتن در معرض H_2SO_4 [۵۱]

هر دو آلیاژ سرب-گرافن و کامپوزیت فلزی سرب-گرافیت، رفتار الکتروشیمیایی و خوردگی بسیار خوبی را نسبت به گرید فلز سرب نشان دادند و می‌توانند به عنوان گریدهای مثبت در باتری‌های سرب-اسیدی نسل جدید مورد استفاده قرار گیرند. فعالیت الکتروشیمیایی کامپوزیت فلزی سرب-گرافن حتی پس از آزمایش خوردگی طولانی مدت، بسیار بالا باقی می‌ماند.

۵. الکترولیت ژل

۵-۱. گرافن اکسید دپ شده با کربن

در مطالعه‌ای برای نخستین بار از گرافن اکسید دپ شده با کربن (Cl-GOP) به عنوان افزودنی در الکترولیت ژل بر پایه‌ی سیلیکا (VRLA) از روزیل در باتری‌های اسید-سربی تنظیم‌شونده با شیر (VRLA) از نوع ژل استفاده شد. این ماده توسط روش یوسل^۲ سنتز شد و به الکترولیت ژل با ۶ درصد وزنی سیلیکا و ۳۰ درصد وزنی اسیدسولفوریک افزوده شد. نتایج الکتروشیمیایی نشان داد افزودن ۰/۶ درصد Cl-GOP بهترین عملکرد را دارد و با سرعت هم‌زدن ۵۰۰ دور بر دقیقه و زمان اختلاط ۳۰ دقیقه، بیشترین رسانایی و کمترین مقاومت انتقال بار $3/3$ اهم را به همراه دارد. در چرخه شارژ و دشارژ با چگالی جریان 20 mA/cm^2 ظرفیت دشارژ برای الکترولیت آبی ۰/۷، برای ژل ساده 16 mA/cm^2 و برای ژل دارای Cl-GOP مقدار 42 mA/cm^2 بود که نشان‌دهنده افزایش ۲/۵ برابری ظرفیت نسبت به ژل فاقد ماده افزودنی است. در نتیجه افزودن Cl-GOP سبب ارتقای عملکرد الکترولیت ژل در باتری‌های VRLA می‌شود [۵۲]. برهمکنش اکسید گرافن دپ

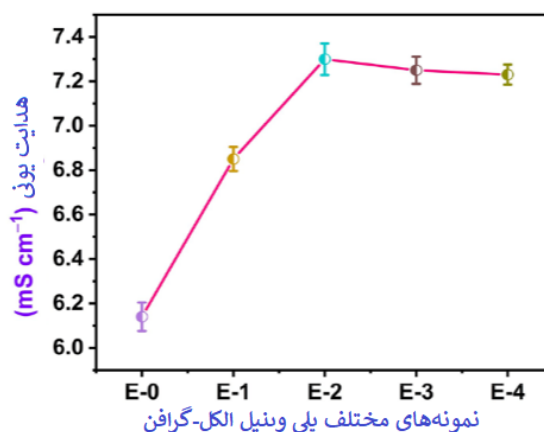
² ucel's method

عمر چرخه‌ای و به طور کلی منجر به بهبود عملکرد باتری‌ها شوند.

منابع

- [1] Aghabararpour M, Naderi M, Motahari S, Jafari SH. Sandwich structure of negative electrode using N-doped cellulose based carbon aerogel/graphene composite in ultra-battery. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2023 Dec 15;951:117922.
- [2] Kumar RV. A low-cost green technology for recovering lead paste and lead-alloy grid materials for spent lead acid batteries. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*. 2017 Mar;126(1-2):89-93.
- [3] Liu C, Li F, Ma LP, Cheng HM. Advanced materials for energy storage. *Advanced materials*. 2010 Feb 23;22(8):E28-62.
- [4] Catherino HA, Feres FF, Trinidad F. Sulfation in lead-acid batteries. *Journal of Power Sources*. 2004 Apr 15;129(1):113-20.
- [5] Garche J. Advanced battery systems—the end of the lead-acid battery?. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2001;3(3):356-67.
- [6] Vangapally N, Penki TR, Elias Y, Muduli S, Maddukuri S, Luski S, Aurbach D, Martha SK. Lead-acid batteries and lead-carbon hybrid systems: A review. *Journal of Power Sources*. 2023 Sep 30;579:233312.
- [7] Shiomi M, Funato T, Nakamura K, Takahashi K, Tsubota M. Effects of carbon in negative plates on cycle-life performance of valve-regulated lead/acid batteries. *Journal of Power Sources*. 1997 Jan 1;64(1-2):147-52.
- [8] Banerjee A, Ziv B, Shilina Y, Levi E, Luski S, Aurbach D. Single-wall carbon nanotube doping in lead-acid batteries: a new horizon. *ACS applied materials & interfaces*. 2017 Feb 1;9(4):3634-43.
- [9] Hollenkamp AF. Premature capacity loss in lead/acid batteries: a discussion of the antimony-free effect and related phenomena. *Journal of power sources*. 1991 Dec 16;36(4):567-85.
- [10] Kumar SM, Kiran UV, Raju AK, Ambalavanan S, Mayavan S. Effect of boron-carbon-nitride as a negative additive for lead acid batteries operating under high-rate partial-state-of-charge conditions. *RSC advances*. 2016;6(79):75122-5.
- [11] Zhang W, Yin J, Lin H, Lu K, Feng F, Qiu X. Design principles of lead-carbon additives toward better lead-carbon batteries. *Current Opinion in Electrochemistry*. 2021 Dec 1;30:100802.
- [12] Hu Y, Yang J, Zhang W, Xie Y, Wang J, Yuan X, Kumar RV, Liang S, Hu J, Wu X. A novel leady oxide combined with porous carbon skeleton synthesized from

2) مقدار رسانایی یونی آن افزایش یافته و به بیشینه مقدار $7/30 \text{ mS/cm}$ افزایش یافت (شکل ۲۱). در حقیقت گرافن به عنوان پرکننده‌ای عمل کرده که در هم تنیدگی بین زنجیره‌های پلیمری را می‌شکند، حرکت قطعه‌ای پلیمر را افزایش می‌دهد و فضای آزاد بیشتری برای تحرک یون‌ها ایجاد می‌کند. در آنالیز EIS، مقاومت محلول (R_s) و مقاومت انتقال بار (R_{ct}) نیز برای E-2 به ترتیب به $0/0387 \Omega \cdot \text{cm}^2$ و $3/077 \Omega \cdot \text{cm}^2$ کاهش یافت که تأیید کننده آن است که افزودن گرافن به پلی وینیل الکل موجب افزایش تحرک یونی و الکترونی در باتری سرب اسید می‌شود. در آزمون ولتاژمتری چرخه‌ای (CV)، جریان پیک آندی از $0/092 \text{ A}$ در نمونه E-0 به $0/0367 \text{ A}$ در E-2 رسید که بیانگر بهبود رفتار ردوکس و تعامل بهتر الکترولیت با الکتروود سربی است. در آزمون خوردگی، جریان خوردگی (I_{cor}) از $0/3042 \text{ A/cm}^2$ در E-0 به $0/2908 \text{ A/cm}^2$ در E-2 کاهش یافت که نشان‌دهنده پایداری بیشتر ژل است و اثربخشی قابل توجه گرافن در بهبود عملکرد الکترولیت ژلی را اثبات می‌کند [۵۴].



شکل ۲۱- تغییرات رسانایی یونی در نمونه‌های الکترولیت ژل پلی وینیل الکل- گرافن با درصد‌های وزنی مختلف گرافن [۵۴]

نتیجه‌گیری

این مقاله به بررسی نقش مواد کربنی گرافنی در باتری سرب اسید می‌پردازد. مواد گرافنی نقش اساسی در سرکوب سولفات‌ها کردن غیرقابل بازگشت در باتری‌های سرب-اسید دارند. مواد کربنی گرافنی با سطح ویژه بالا و رسانایی خوب سبب بهبود عملکرد باتری سرب-اسید می‌شود. افزودن ترکیبات گرافنی به باتری‌های سرب-اسیدی می‌تواند هدایت الکتریکی و هدایت یونی را در باتری سرب اسید افزایش داده، از رشد کریستال‌های سولفات سرب (PbSO_4) جلوگیری کرده و کامپوزیت‌های آن اورپتانسیل HER و OER را کنترل کرده و باعث افزایش طول

- [24] Yeung KK, Zhang X, Kwok SC, Ciucci F, Yuen MM. Enhanced cycle life of lead-acid battery using graphene as a sulfation suppression additive in negative active material. *RSC advances*. 2015;5(87):71314-21.
- [25] Wang J, Dong L, Liu M, Wang J, Shao Q, Li A, Yan W, Jung JC, Zhang J. Significantly improved high-rate partial-state-of-charge performance of lead-acid batteries induced by trace amount of graphene oxide nanosheets. *Journal of Energy Storage*. 2020 Jun 1;29:101325.
- [26] Merdeka OP, Amalia L, Noerochim L, Setyawan H, Shahab A, Suwarno S. Effects of Graphene Addition on Negative Active Material and Lead Acid Battery performances under Partial State of Charge Condition. *International Journal of Electrochemical Science*. 2021 Aug 1;16(8):21082.
- [27] 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 graphene oxide under the high-rate partial-state-of-charge condition. *Journal of Power Sources*. 2017 Mar 1;343:188-96.
- [28] Hu HY, Xie N, Wang C, Wang LY, Privette RM, Li HF, Pan M, Wu F, Yan XL, Jiang BB, Wu MH. Enhanced performance of E-bike motive power lead-acid batteries with graphene as an additive to the active mass. *ACS omega*. 2018 Jun 29;3(6):7096-105.
- [۲۹] Chang SH, Kung KC, Huang WC, Liu WR. Few-layer graphene as an additive in negative electrodes for lead-acid batteries. *Thin Solid Films*. 2022 Jul 1;753:139273.
- [۳۰] 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 May;47(5):619-30.
- [31] Naresh V, Bhattacharjee U, Martha SK. Boron doped graphene nanosheets as negative electrode additive for high-performance lead-acid batteries and ultracapacitors. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019 Aug 15;797:595-605.
- [32] Wang S, Zhang Y, Wang X. Nitrogen-doped graphene oxide/sodium lignocellulose composites with 3D structure as negative additives for lead-acid batteries. *Journal of the Chinese Chemical Society*. 2025 May;72(5):476-87.
- [33] Wang XR, Zhong J, Zhu KD, Wang SL. Nitrogen-doped redox graphene as a negative electrode additive for lead-acid batteries. *Journal of Energy Storage*. 2021 Dec 15;44:103454.
- [34] Tao D, Liu X, Li Z, Yang H, Wang J, Zhang Q. Lead single atoms anchored on reduced graphene oxide as multifunctional additive for lead-carbon battery. *Chemical Engineering Journal*. 2023 Apr 1;461:141992.
- lead citrate precursor recovered from spent lead-acid battery paste. *Journal of Power Sources*. 2016 Feb 1;304:128-35.
- [13] Bhattacharjee U, Martha SK. *Boron Doped Graphene as a Negative Electrode Additive for High Performance Lead-Acid Batteries* (Doctoral dissertation, INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY HYDERABAD INDIA).
- [14] Zhong J, Gu J, Zhu KD, Wang XR, Wang SL. Quasi-solid synthesis of nano-Pb/C composites for enhanced performance of lead-acid battery. *Journal of Energy Storage*. 2022 Mar 1;47:103535.
- [15] Bullock KR. Carbon reactions and effects on valve-regulated lead-acid (VRLA) battery cycle life in high-rate, partial state-of-charge cycling. *Journal of Power Sources*. 2010 Jul 15;195(14):4513-9.
- [16] Lam LT, Haigh NP, Phylant CG, Urban AJ. Failure mode of valve-regulated lead-acid batteries under high-rate partial-state-of-charge operation. *Journal of Power Sources*. 2004 May 28;133(1):126-34.
- [17] کچوئی زهرا، قاسمی محمد هادی، بهلول بندی الهه. بررسی تاثیر استفاده از افزودنی های مختلف میکرو و نانو کربنی در باتری سرب اسید. ۲۰۲۴، ۱۱۳-۱۰۰.
- [18] Zhu J, Hu G, Yue X, Wang D. Study of graphene as a negative additive for valve-regulated lead-acid batteries working under high-rate partial-state-of-charge conditions. *International Journal of Electrochemical Science*. 2016 Jan 1;11(1):700-9.
- [19] Kumar SM, Ambalavanan S, Mayavan S. Effect of graphene and carbon nanotubes on the negative active materials of lead acid batteries operating under high-rate partial-state-of-charge operation. *Rsc Advances*. 2014;4(69):36517-21.
- [20] Rossini M, Ganci F, Zanca C, Patella B, Aiello G, Inguanta R. Nanostructured Lead Electrodes with Reduced Graphene Oxide for High-Performance Lead-Acid Batteries. *Batteries* 2022, 8, 211 [Internet]. 2022
- [21] Tao D, Xia Y, Zong Q, Yao H, Tao Y, Dong L, Hu J, Zhang Q. Constructing cooperative nitrogen-lead dual-active sites on graphene additives for long-cycle-life lead-carbon batteries. *Journal of Energy Storage*. 2026 Feb 1;145:119928.
- [22] Hu HY, Xie N, Wang C, Wang LY, Privette RM, Li HF, Pan M, Wu F, Yan XL, Jiang BB, Wu MH. Enhanced performance of E-bike motive power lead-acid batteries with graphene as an additive to the active mass. *ACS omega*. 2018 Jun 29;3(6):7096-105.
- [23] Zhu J, Hu G, Yue X, Wang D. Study of graphene as a negative additive for valve-regulated lead-acid batteries working under high-rate partial-state-of-charge conditions. *International Journal of Electrochemical Science*. 2016 Jan 1;11(1):700-9.

- lead-acid batteries. *Electrochimica Acta*. 2023 Oct 20;466:143045.
- [47] Ren L, Zhu W, Li S, Han L, Li H, Wang M, Li L, Li S, Lu X, Wu Y, Yuan J. Bifunctional additive: Lead dioxide nanoparticle-doped graphene oxide composites for the preparation and performance study of positive electrodes in lead-carbon batteries. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2023 Nov 5;676:132303.
- [48] Wang H, Ouyang LA, Huang J, He Y, Tu J, Zhou J, Huang H, Guo Z. Hydrophilic polyaniline/graphene oxide composite promoting electron and ion transfer in positive electrode of lead-carbon battery. *Journal of Power Sources*. 2025 Mar 1;631:236248.
- [49] Dada OJ. Higher capacity utilization and rate performance of lead acid battery electrodes using graphene additives. *Journal of Energy Storage*. 2019 Jun 1;23:579-89.
- [50] Zhu KD, Wang XR, Zhong J, Wang SL. Hydrothermal preparation of PbCO₃/N-rGO nano-composites as positive additives to improve the performance of lead-acid batteries. *Journal of Energy Storage*. 2022 Sep 1;53:105102.
- [51] Yolshina LA, Yolshina VA, Yolshin AN, Plaksin SV. Novel lead-graphene and lead-graphite metallic composite materials for possible applications as positive electrode grid in lead-acid battery. *Journal of Power Sources*. 2015 Mar 15;278:87-97.
- [52] Mansuroglu A, Gencten M, Arvas MB, Sahin M, Sahin Y. Investigation the effects of chlorine doped graphene oxide as an electrolyte additive for gel type valve regulated lead acid batteries. *Journal of Energy Storage*. 2023 Aug 1;64:107224.
- [53] Mansuroglu A, Gencten M, Arvas MB, Sahin M, Bozdoğan AE, Sahin Y. A novel electrolyte additive for gel type valve regulated lead acid batteries: sulfur doped graphene oxide. *International Journal of Energy Research*. 2021 Dec;45(15):21390-402.
- [54] Chikkatti BS, Sajjan AM, Banapurmath NR, Ayachit NH. Graphene-Doped hydrogels promoting ionic conductivity in gel-valve-regulated lead acid batteries. *Langmuir*. 2023 Nov 16;39(48):17232-9.
- [35] Ghazitabar A, Ghasemi M, Naderi M, Monazzami M. Preparation of N-doped graphene aerogel/Zinc oxide nanocomposite as an additive material to enhance the performance of lead-acid batteries. *Nanoscale and Advanced Materials*. 2025 Mar 24;2(1):57-73.
- [36] Wei H, Yang J, Liu W, Tai J, Ji S, Li F, Lei L. Effects of sulfonated graphene on lead sulfate negative electrode of Pb-C batteries. *Journal of Energy Storage*. 2021 Feb 1;34:102174.
- [37] Ri CN, Ri JC, Jon MU. Fabrication of the reduced graphene oxide/activated carbon composite modified by PbSO₄ as ternary additive to negative plate of lead acid battery.
- [38] Zhang Y, Ali A, Li J, Xie J, Shen PK. Stereotaxically constructed graphene/nano lead composite for enhanced cycling performance of lead-acid batteries. *Journal of Energy Storage*. 2021 Mar 1;35:102192.
- [39] Yang H, Qiu Y, Guo X. Effects of PPy, GO and PPy/GO composites on the negative plate and on the high-rate partial-state-of-charge performance of lead-acid batteries. *Electrochimica Acta*. 2016 Oct 10;215:346-56.
- [40] Yang H, Qi K, Gong L, Liu W, Zaman S, Guo X, Qiu Y, Xia BY. Lead oxide enveloped in N-doped graphene oxide composites for enhanced high-rate partial-state-of-charge performance of lead-acid battery. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2018 Jul 27;6(9):11408-13.
- [41] Tao D, Liu X, Li Z, Yang H, Wang J, Zhang Q. PbO nanoparticles anchored on reduced graphene oxide for enhanced cycle life of lead-carbon battery. *Electrochimica Acta*. 2022 Nov 10;432:141228.
- [42] Tao D, Liu X, Li Z, Yang H, Wang J, Zhang Q. Lead single atoms anchored on reduced graphene oxide as multifunctional additive for lead-carbon battery. *Chemical Engineering Journal*. 2023 Apr 1;461:141992.
- [43] Li J, Hu Y, Zhang Y, Xie J, Shen PK. Construction of a novel three-dimensional porous lead-carbon network for improving the reversibility of deep discharge lead-carbon batteries. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2021 Feb 15;883:115065.
- [44] Vangapally N, Jindal S, Gaffoor SA, Martha SK. Titanium dioxide-reduced graphene oxide hybrid as negative electrode additive for high performance lead-acid batteries. *Journal of Energy Storage*. 2018 Dec 1;20:204-12.
- [45] Li Z, Huang S, Tao D, Yang H, Wang J, Zhang Q. Reduced graphene oxide coated with amorphous lead as positive additive for enhanced performance of lead-carbon batteries. *Electrochemistry Communications*. 2023 Dec 1;157:107622.
- [46] Zhang Y, Zhou CG, Yan XH, Gao HL, Gao KZ, Cao Y. Synthesis of Nafion-reduced graphene oxide/polyaniline as novel positive electrode additives for high performance