



بررسی تاثیر افزودن کربن بلک و کربن اکتیو در آند باتری سرب اسید بر عملکرد الکتروشیمیایی آن

زهرا کچوئی^{۱*}، محمد هادی قاسمی^۲، الهه بهلول بندی^۲، سمیرا زمانی^۲

۱- سازمان جهاد دانشگاهی تهران، گروه پژوهشی شیمی کاربردی (kachouei@ut.ac.ir)

۲- سازمان جهاد دانشگاهی تهران، گروه پژوهشی شیمی کاربردی

چکیده

دو نوع ماده کربنی مختلف (کربن بلک و کربن اکتیو) در فرمولاسیون خمیر باتری سرب اسید استفاده شد و تاثیر افزودن این مواد کربنی بر عملکرد الکتروشیمیایی صفحات منفی (آند) باتری های سرب اسید (LAB) بررسی شد. افزودن کربن اکتیو ظرفیت دشارژ اولیه باتری ها را به میزان چشمگیری افزایش داد. افزودن کربن بلک به میزان ۰/۲ درصد وزنی اکسید سرب، موجب افزایش میزان درصد نگهداری ظرفیت دشارژ و تشکیل ساختار پایدارتر سل باتری شد. افزایش بیشتر کربن بلک تا میزان ۰/۴ درصد وزنی اکسید سرب، موجب نرم شدن مواد فعال صفحه الکتروود منفی طی چرخه شارژ-دشارژ و ریزش مواد فعال در الکتروولیت شده و کاهش ظرفیت دشارژ را در پی دارد.

واژه های کلیدی: باتری سرب-اسید، کربن بلک، کربن اکتیو، تست الکتروشیمیایی، ظرفیت دشارژ، تست شارژ-دشارژ

۱- مقدمه

باتری های سرب اسید (LABs) با قدمت بیش از ۱۵۰ سال قدیمی ترین فناوری ذخیره ساز انرژی الکتروشیمیایی هستند. به دلیل قیمت پایین، ایمنی بالا، و قابلیت بازیافت آسان باتری های سرب اسید، به ویژه در کاربرد وسایل نقلیه همچنان در دنیا بسیار حائز اهمیت هستند [۱،۲]. با توسعه خودروهای الکتریکی هیبریدی (HEV)، باتری های سرب اسید دارای توانایی پذیرش شارژ خوب و طول عمر چرخه مورد نیاز هستند.



هفتمین کنفرانس بین المللی پژوهش های کاربردی در علوم و مهندسی

۱۰ خرداد ماه ۱۴۰۲

یکی از معضلات همراه با باتری سرب اسید، رشد بلورهای بزرگ سولفات سرب با رسانایی کم و حلالیت کم در طی فرایند دشارژ الکتروود منفی است [۸-۳]. این پدیده تحت عنوان "سولفاتاسیون سخت" معروف شده است [۹]. سولفاتاسیون سخت موجب تشکیل کلوخه های سولفات سرب برگشت نائذیر روی صفحه آند می شود که کاهش ظرفیت و طول عمر باتری را در پی دارد.

سالهای اخیر، افزودنی های مختلفی در فرمولاسیون صفحه منفی برای بهبود عملکرد LABها و غلبه بر مشکل سولفاتاسیون ارائه شده اند [۱۴-۱۰].

در این مقاله تاثیر افزودن دو نوع مختلف کربن (کربن اکتیو و کربن بلک) به طور همزمان، در فرمولاسیون صفحه آند باتری سرب اسید بر ظرفیت دشارژ و میزان نگهداری ظرفیت دشارژ آن بررسی شده است. در این راستا نمونه های مختلف ساخته شد و تست ظرفیت دشارژ آن تهیه شد.

۲- بخش آزمایشگاهی

تهیه صفحه منفی: خمیر نمونه های مختلف (۶ نمونه) با ترکیب درصد مواد پودری داده شده در جدول ۱، همراه با ۲ گرم سولفوریک اسید با دانسیته ۱/۴ و ۱/۸ گرم آب دیونیزه تهیه می شود. نمونه خمیرهای منفی تهیه شده روی سطح گریدهای سل باتری های سرب اسید پوشانده شدند. پس از پوشاندن مواد فعال روی شبکه ها، صفحات تحت پخت هیدروترمال قرار گرفتند. پخت هیدروترمال در رطوبت حدود ۹۵ درصد در دمای ۶۵ درجه سانتی گراد به مدت حدود ۲۴ ساعت انجام می شود. پس از پخت، صفحات منفی در الکترولیت اسید سولفوریک ۵ مولار به مدت یک ساعت غوطه ور شدند و سپس تحت فرماسیون قرار گرفته و در مرحله بعد، آنها به عنوان یک الکتروود منفی در سل های آزمایشگاهی مورد استفاده قرار گرفتند.

جدول ۱- ترکیب درصد مواد پودری تشکیل دهنده صفحه منفی

نام نمونه	اکسید سرب (PbO), (گرم)	باریم سولفات (BaSO ₄), (گرم)	کربن اکتیو (% نسبت به اکسید سرب)	کربن بلک (% نسبت به اکسید سرب)	لیگنین (گرم)
A	۲۰	۰/۰۲	-	۰/۱	۰/۰۲
B	۲۰	۰/۰۲	۱	۰/۱	۰/۰۲
C	۲۰	۰/۰۲	۱	۰/۲	۰/۰۲
D	۲۰	۰/۰۲	۲	۰/۱	۰/۰۲
E	۲۰	۰/۰۲	۲	۰/۲	۰/۰۲
F	۲۰	۰/۰۲	۲	۰/۴	۰/۰۲

تست الکتروشیمیایی: صفحات مثبت از نمونه های تجاری تهیه شدند و جرم ماده فعال الکتروود منفی در حدود ۳ گرم بود. صفحات منفی و مثبت نیز توسط ورقه های پلی اتیلن به عنوان جداکننده از هم جدا شدند. تمام سلول های سرب اسیدی آزمایشگاهی از نوع باتری تر بودند و با محلول H₂SO₄ با وزن مخصوص ۱,۲۸ پر شدند. سپس سل ها در یک فرآیند شارژ/دشارژ جریان ثابت مورد بررسی قرار گرفتند. تجهیزات تست باتری NEWARE برای اندازه گیری شارژ/دشارژ استفاده شد. هر چرخه شامل شارژ با نرخ C/5 تا رسیدن



هفتمین کنفرانس بین المللی پژوهش های کاربردی در علوم و مهندسی

۱۰ خرداد ماه ۱۴۰۲

ولتاژ به ۲/۷ ولت، و به دنبال آن نرخ تخلیه C/5 تا رسیدن ولتاژ به ۱/۵ ولت است. شرایط کارکرد ولتاژ در نرخ C/5 در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد تا حداکثر ۲۰ چرخه شارژ-دشارژ انجام شد. در طول دشارژ، ظرفیت هر سل اندازه گیری شد.

۳- بحث و بررسی

در این پژوهش از دو نوع کربن اکتیو و کربن بلک استفاده شده است. کربن اکتیو دارای گروههای عاملی زیاد است که چسبندگی مواد فعال را به شبکه باتری افزایش می دهد و کربن بلک به دلیل خاصیت رسانایی که دارد، یک شبکه رسانا برای کمک به انتقال جریان در ماده فعال باتری ایجاد می کند.

در چرخه اولیه، تمام سل های سرب-اسید حداکثر ظرفیت دشارژ خود را نشان می دهند اما، پس از چرخه های شارژ / دشارژ متوالی، ظرفیت صفحات منفی به طور قابل توجهی کاهش می یابد که مثال آن در شکل ۱ برای نمونه A که نمونه بدون حضور کربن اکتیو است، نشان داده شده است.

شکل ۱ ظرفیت دشارژ نمونه های مختلف را از چرخه اول تا دهم نشان می دهد. در طول چرخه های شارژ/دشارژ، سولفات سرب در صفحه منفی تجمع پیدا کرده و دیگر به ماده فعال تبدیل نمی شود و استفاده از مواد فعال صفحه الکتروود منفی کاهش می یابد. بنابراین ظرفیت صفحه منفی کاهش می یابد. با بررسی کاهش ظرفیت سلول ها با کنترل درصد کربن اکتیو و کربن فعال، می توان میزان درصد بهینه کربن بلک و کربن اکتیو را بررسی کرد.

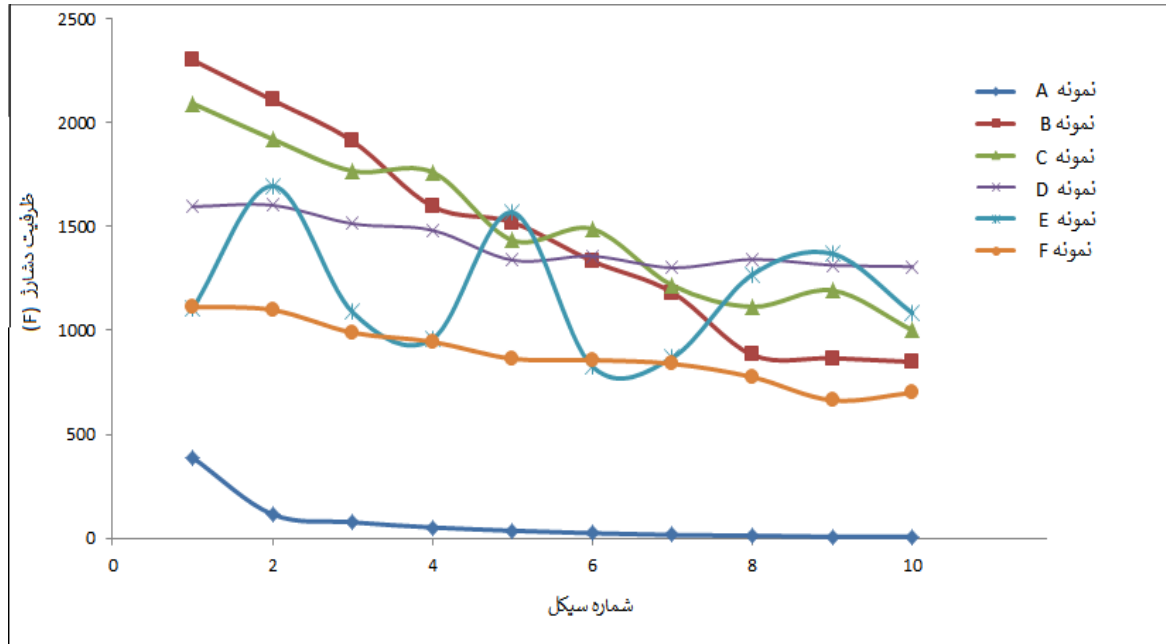
همانطور که در شکل ۱ نشان داده شده است با افزایش میزان کربن اکتیو از ۰٪ تا ۲٪، استفاده از ماده فعال بهبود یافته و ظرفیت دشارژ صفحه الکتروود منفی به طور قابل ملاحظه ای افزایش می یابد. کربن اکتیو به دلیل طبیعت متخلخل و دارا بودن حفرات بسیار زیاد، دسترسی الکتروولیت به مواد فعال را افزایش می دهد و موجب افزایش ظرفیت دشارژ اولیه می شود.

کلیه نمونه های B, C, D, E, F ظرفیت دشارژ بالاتری نسبت به نمونه A که فاقد کربن اکتیو است، دارند. نمونه B (با میزان ۱ درصد کربن اکتیو) و F (با ۲ درصد کربن اکتیو) بالاترین میزان دشارژ اولیه را دارند اما در نمونه B با طی چرخه های شارژ-دشارژ، افت زیادی در ظرفیت آن تا چرخه دهم رخ می دهد و از ظرفیت دشارژ ۲۳۰۰ فارادی به ظرفیت دشارژ ۸۴۸ فارادی رسیده است. در حالیکه نمونه F از ظرفیت دشارژ ۱۱۱۳ فارادی به ظرفیت دشارژ ۷۰۱ فارادی طی ۱۰ چرخه شارژ-دشارژ رسیده است. نمونه D میزان ظرفیت دشارژ اولیه ۱۵۹۵ فارادی نشان می دهد که بسیار بیشتر از نمونه ظرفیت دشارژ اولیه نمونه A می باشد و در عین حال ثبات بهتری در ظرفیت دشارژ تا چرخه دهم نشان می دهد.



هفتمین کنفرانس بین المللی پژوهش های کاربردی در علوم و مهندسی

۱۰ خرداد ماه ۱۴۰۲



شکل ۱- ظرفیت دشارژ نمونه های مختلف از چرخه اول تا چرخه دهم

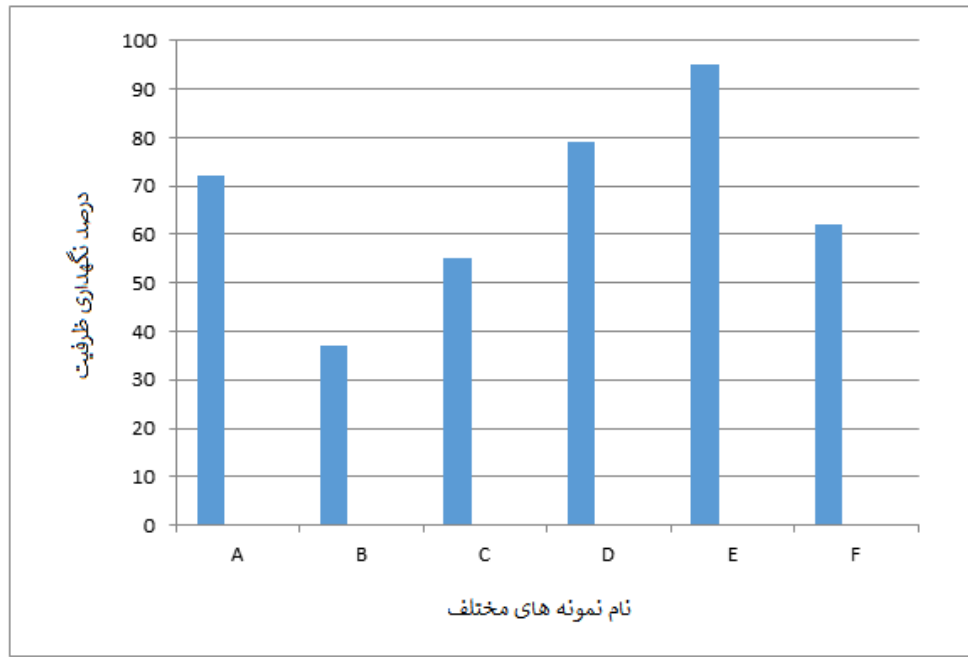
شکل ۲، درصد نگهداری ظرفیت دشارژ نمونه های مختلف را پس از ۱۰ چرخه شارژ- دشارژ نشان می دهد.

کربن بلک به عنوان یک مجرای رسانا، رسانایی لایه غیرفعال سولفات سرب ($PbSO_4$) رسوب کرده در صفحه آند را افزایش می دهد و در نتیجه برگشت پذیری آن و تبدی به سرب فلزی (Pb) را بهبود می بخشد. به عبارت دیگر، طی فرایند شارژ، مقدار بیشتری از سولفات سرب به سرب فلزی تبدیل می شود. در نمونه C با میزان کربن بلک ۰/۲ درصد نسبت به اکسید سرب، میزان ظرفیت دشارژ به مقدار ۲۰۹۲ فارادی رسیده که کاهش کم نسبت به میزان ظرفیت دشارژ نمونه B با میزان کربن بلک ۰/۱ درصد نسبت به اکسید سرب دارد ولی درصد نگهداری ظرفیت بهتر نسبت به نمونه B پس از ۱۰ چرخه شارژ- دشارژ دارد (۵۵٪ در مقابل ۳۷٪).



هفتمین کنفرانس بین المللی پژوهش های کاربردی در علوم و مهندسی

۱۰ خرداد ماه ۱۴۰۲



شکل ۲- درصد نگهداری ظرفیت نمونه های مختلف پس از ۱۰ چرخه شارژ- دشارژ

شکل ۳، تصویر صفحه الکتروود منفی نمونه D و نمونه F را نشان می دهد. همانطور که در شکل ۳ (ب) مشاهده می شود، در نمونه F که شامل ۰/۴ درصد کربن بلک نسبت به سرب اکسید است، اتصال بین مواد فعال صفحه الکتروود منفی و شبکه در برخی مناطق قطع شده و مواد فعال دچار ریزش شده است و در نتیجه ظرفیت دشارژ کاهش نشان می دهد. به عبارت دیگر، با افزایش میزان کربن بلک از ۰/۱ درصد تا ۰/۲ درصد که در نمونه B و C و نیز در نمونه D و نمونه E رخ داده است، افزایش میزان نگهداری ظرفیت مشاهده می شود.



(ب)



(الف)

شکل ۳- تصویر صفحه الکتروود منفی نمونه D (الف)، و نمونه F (ب)، پس از ۱۰ چرخه شارژ- دشارژ



هفتمین کنفرانس بین المللی پژوهش های کاربردی در علوم و مهندسی

۱۰ خرداد ماه ۱۴۰۲

با افزودن مقدار بیشتری از کربن بلک، تا حدود ۰/۴ درصد وزنی نسبت به اکسید سرب، که در تهیه نمونه F استفاده شده است، افت قابل ملاحظه ظرفیت دشارژ رخ داده است. کربن بلک اضافی در فرمولاسیون صفحه منفی سل باتری سرب - اسید، در محلول اسید سولفوریک می ریزد و موجب نرم شدن صفحه الکتروود و ریزش مواد فعال آن می شود. ریزش مواد فعال باعث کاهش میزان استفاده از مواد فعال شده، و ظرفیت باتری سرب اسیدی به سرعت افت می کند.

۷- نتیجه گیری

- ۱- باتری سرب اسید با افزودن میزان کربن اکتیو، افزایش قابل ملاحظه ظرفیت دشارژ اولیه را نشان می دهد.
- ۲- افزودن کربن بلک به فرمولاسیون مواد فعال صفحه منفی (تا حد ۰/۲ درصد وزنی نسبت به اکسید سرب)، درصد نگهداری ظرفیت را طی ۱۰ چرخه شارژ- دشارژ افزایش می دهد.
- ۳- افزودن مقدار اضافی کربن بلک (در حدود ۰/۴ درصد وزنی نسبت به اکسید سرب) به فرمولاسیون مواد فعال صفحه منفی، موجب ریزش مواد فعال در الکتروولیت طی ۱۰ چرخه اول شارژ- دشارژ می شود.
- ۴- مطلوبترین نمونه از نظر ظرفیت دشارژ اولیه و میزان درصد نگهداری ظرفیت، نمونه همراه با استفاده از ۲ درصد وزنی کربن اکتیو نسبت به اکسید سرب و ۰/۴ درصد وزنی کربن بلک نسبت به اکسید سرب می باشد.

۸- قدردانی

پژوهشگران از سازمان جهاد دانشگاهی تهران به خاطر حمایت های مادی و معنوی از این پروژه تشکر و قدردانی می نمایند.

مراجع

- [1] J. Garche, Advanced battery systems—the end of the lead–acid battery?, Phys. Chem. Chem. Phys., 3, 356 (2001).
- [2] A. Cooper, J. Furakawa, L. Lam, M. Kellaway, The UltraBattery—a new battery design for a new beginning in hybrid electric vehicle energy storage, J. Power Sources 188, 642 (2009).
- [3] A. Cooper and P. T. Moseley, Progress in overcoming the failure modes peculiar to VRLA batteries, J. Power Sources, 113, 200 (2003).
- [4] A. Cooper, L. T. Lam, P. T. Moseley, and D. A. J. Rand, in: D. A. J. Rand, et al., (Eds.), Valve-Regulated Lead-Acid Batteries, Elsevier BV, (2004).
- [5] H. Dietz, H. Niepraschk, K. Wiesener, J. Garche, and J. Bauer, Premature capacity loss in lead/acid batteries with antimony-free grids during cycling under constant-voltage-charging conditions 1. characterization and causes of the phenomenon, J. Power Sources, 46, 191 (1993).
- [6] P. Ruetschi, Aging mechanisms and service life of lead–acid batteries, J. Power Sources, 127, 33 (2004).
- [7] D. Boden, J. Arias, and F. A. Fleming, J. Power Sources, 95, 277 (2001).
- [8] L. T. Lam, N. P. Haigh, C. G. Phyland, and A. J. Urban, Failure mode of valve-regulated lead-acid batteries under high-rate partial-state-of-charge operation, J. Power Sources, 133, 126 (2004).
- [9] Y. Guo, S. Tang, G. Meng, S. Yang, Failure modes of valve-regulated lead-acid batteries for electric bicycle applications in deep discharge, J. Power Sources 191, 127 (2009).
- [10] D. Pavlov and P. Nikolov, Lead–Carbon Electrode with Inhibitor of Sulfation for Lead-Acid Batteries Operating in the HRPSoc Duty, J. Electrochem. Soc., 159, A1215 (2012).
- [11] D. Pavlov, P. Nikolov, and T. Rogachev, Influence of carbons on the structure of the negative active material of lead-acid batteries and on battery performance, J. Power Sources, 196, 5155 (2011).



هفتمین کنفرانس بین المللی پژوهش های کاربردی در علوم و مهندسی

۱۰ خرداد ماه ۱۴۰۲

- [12] P. T. Moseley, R. F. Nelson, and A. F. Hollenkamp, The role of carbon in valve-regulated lead–acid battery technology, *J. Power Sources*, 157, 3 (2006).
- [13] D. Pavlov, T. Rogachev, P. Nikolov, G. Petkova, Discrete carbon nanotubes increase lead acid battery charge acceptance and performance, *Journal of Power Sources*, 191, 58 (2009).
- [14] D. Pavlov, T. Rogachev, P. Nikolov, and G. Petkova, Mechanism of action of electrochemically active carbons on the processes that take place at the negative plates of lead-acid batteries, *J. Power Sources*, 191, 58 (2009).