



## استفاده از نانوسیلیس سنتز شده در باتری سرب-اسید به منظور بهبود خواص الکتروشیمیایی باتری

الهه بهلول بندی<sup>۱\*</sup>، سمیرا زمانی<sup>۲</sup>، محمد هادی قاسمی<sup>۱</sup>، زهرا کچوئی<sup>۱</sup>

۱- سازمان جهاد دانشگاهی تهران، گروه پژوهشی شیمی کاربردی، [bohloolbandi@acecr.ac.ir](mailto:bohloolbandi@acecr.ac.ir)

۲- دانشگاه تهران، [samirazamani@ut.ac.ir](mailto:samirazamani@ut.ac.ir)

### چکیده

در این مقاله ذرات سیلیس با ابعاد نانو با استفاده از روشی اقتصادی و با استفاده از سدیم سیلیکات بطور موفق سنتز و شناسایی شد. در این روش با استفاده از تنظیم pH نانو سیلیس های با ویژگی های قابل توجه در دمای اتاق تهیه شد. کاهش pH محلول از ۷ به ۲ سبب کاهش سایز ذرات و توزیع یکنواخت تر ذرات شده است. همچنین شست و شوی ذرات سنتزی بعد از واکنش بر روی شکل و آگلومره یا کلوخه شدن ساختارها موثر است. سنتز موفقیت آمیز نانو ذرات سیلیس حاصل، با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM تایید شد. در ادامه نانو ذرات سیلیکاتی  $\text{SiO}_2$  سنتز شده در فرمولاسیون خمیر منفی باتری سرب اسیدی به کار رفته و خواص الکتروشیمیایی باتری مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که با افزودن نانو ذرات سیلیکاتی  $\text{SiO}_2$  به باتری ظرفیت اولیه باتری به طور چشمگیری در حدود دو برابر افزایش پیدا کرد و تعداد سیکل شارژ و دشارژ بیشتری نسبت به نمونه ی اولیه حاصل شد. همچنین کاهش بسیار کم پتانسیل در طی سیکل های شارژ و دشارژ نشان از ساختار پایدار باتری سنتز شده از این روش دارد.

واژه های کلیدی: نانوسیلیس، باتری سرب اسیدی، خواص الکتروشیمیایی، شارژ و دشارژ

### ۱- مقدمه

آینده اقتصاد و محیط زیست جهان تحت تاثیر تولید انرژی از منابع محدود سوخت های فسیلی است. امروزه، انرژی الکتروشیمیایی به دلیل مستقل بودن از سوخت های فسیلی، نداشتن آلاینده گی و پایداری قابل قبول، به طور ویژه ای مورد توجه است. باتری ها انرژی الکتریکی وسایل مختلف را برحسب نیازشان، با ذخیره سازی و تبدیل انرژی شیمیایی فراهم می آورند. ارزیابی بازار باتری نشان می دهد که باتری های سرب-اسید، بازار باتری های قابل شارژ را در اختیار دارند [۱].  
باتریهای سرب-اسید در مقایسه با باتری های قابل شارژ دیگر مزایای فراوانی مانند کار در ولتاژهای بالاتر، انرژی ویژه قابل قبول، کار در محدوده وسیعی از دما، هزینه تولید و نگهداری کم و سامانهی بازیافت جافتاده و موفق را دارند [۲].



# هفتمین کنفرانس بین المللی پژوهش های کاربردی در علوم و مهندسی

۱۰ خرداد ماه ۱۴۰۲

باتری های سرب-اسید در گستره وسیعی به کار برده می شوند. این طیف وسیع می تواند از پالس های سریع جریان بالا در وسایل نقلیه با موتور درونسوز، تا جریان های کم و پایدار و همچنین از موتورهای احتراق داخلی تا توان پشتیبان برای ارتباطات مخابراتی باشند. همچنین انتظار می رود این باتری ها دشارژ و شارژ عمیق در دوره های کوتاه زمانی در وسایل الکتریکی را نیز تحمل کنند. بنابراین انتظار می رود باتری توان کافی برای وظیفه تعریف شده اش را تامین نماید [۳].

سال های زیادی است که محققین برای بهبود طول عمر باتری های سرب-اسیدی تلاش کرده اند. در سال ۱۹۹۷ دانشمندان شرکت باتری ذخیره سازی ژاپن دریافتند که افزودن مقادیر بیشتری از کربن به باتری بطور قابل توجهی میزان سولفاتش شدن الکتروند منفی را کاهش داده که نتیجه آن بهبود عملکرد و طول عمر باتری است [۴].

بر طبق مقالات منتشر شده در خصوص استفاده از نانوسیلیس در باتری های لیتیم و بهبود عملکرد باتری [۵، ۶]؛ در این پژوهش تلاش گردید تا نانوسیلیس سنتز شده در خمیر آند در باتری سرب-اسید به کار رفته شود و خواص الکتروشیمیایی آن مورد بررسی قرار گیرد.

سیلیسیم دی اکسید، سیلیس یا سیلیکا با فرمول شیمیایی  $\text{SiO}_2$  متداول ترین ترکیب اکسیدی موجود در پوسته ی زمین است که به فرم های کریستالی و آمورف وجود دارد [۷]. باتوجه به اینکه اندازه ی ذرات نانو سیلیس سنتز شده روی کاربرد ترکیبات حاصل موثر خواهد بود یافتن روشی آسان و قابل کاربرد برای صنعت به جهت تولید ذرات با ابعاد نانو به عنوان چالش جدی مورد توجه پژوهشگران قرار گرفت است. در نتیجه یافتن روشی آسان و مقرون به صرفه برای سنتز این ترکیب پرکاربرد از اهمیت بالایی برخوردار خواهد بود. با این هدف در این مقاله اقدام به سنتز نانو ذرات سیلیکاتی  $\text{SiO}_2$  از پیش ماده ی ارزان قیمت سدیم سیلیکات در دمای اتاق و در شرایط استیرر شد. به منظور جلوگیری از کلوخه شدن محصولات سنتزی pH واکنش مورد بهینه سازی قرار گرفت و محصول نانو سیلیکات از این روش به طور موثر سنتز شد. سپس نانو سیلیس های سنتز شده از این روش در خمیر آند باتری های سرب-اسید استفاده شد. باتری تهیه شده از این روش مراحل پخت و پیش شارژ را بطور معمول طی نمود و سپس ظرفیت باتری در طی چرخه های مختلف با نمونه ی اولیه ی که فاقد افزودن نانو ذرات سیلیکاتی  $\text{SiO}_2$  مقایسه شد.

## ۲- مواد و تجهیزات و روش ها

مواد و وسایل مورد نیاز

اسید کلریک صنعتی ۳۷ درصد خلوص، محلول صنعتی سدیم سیلیکات ۳۶,۵ درصد، نیترات نقره

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی با دستگاه FESEM مدل MIRA III کمپانی TESCAN گرفته شده است.

### ۲-۱- روش سنتز نانوذرات سیلیکاتی در pH=۷

به منظور سنتز نانو ذرات سیلیکاتی به ۲۵۰ میلی لیتر محلول اسید کلریک ۰,۴ مولار ، قطره قطره محلول سدیم سیلیکات ۳,۶ مولار افزوده می شود تا pH محلول به ۷ برسد. در این مرحله رنگ محلول تا اندازه ای کدر شده و نانوذرات کلوئیدی سیلیکا در محلول تشکیل شده است. محلول حاصل بعد از یک ساعت ساکن ماندن در دمای اتاق با قیف بوختر صاف شد و رسوبات روی صافی در این مرحله با آب اضافی شست و شو داده شد. شست و شوی رسوبات تا حذف کامل کلر از رسوبات ادامه پیدا کرد. برای اطمینان از حذف کامل کلر در این مرحله از نقره نیترات استفاده شد. مورفولوژی و سایز نانوذرات حاصل در هر مرحله قبل و بعد از شست و شو توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفت.



# هفتمین کنفرانس بین المللی پژوهش های کاربردی در علوم و مهندسی

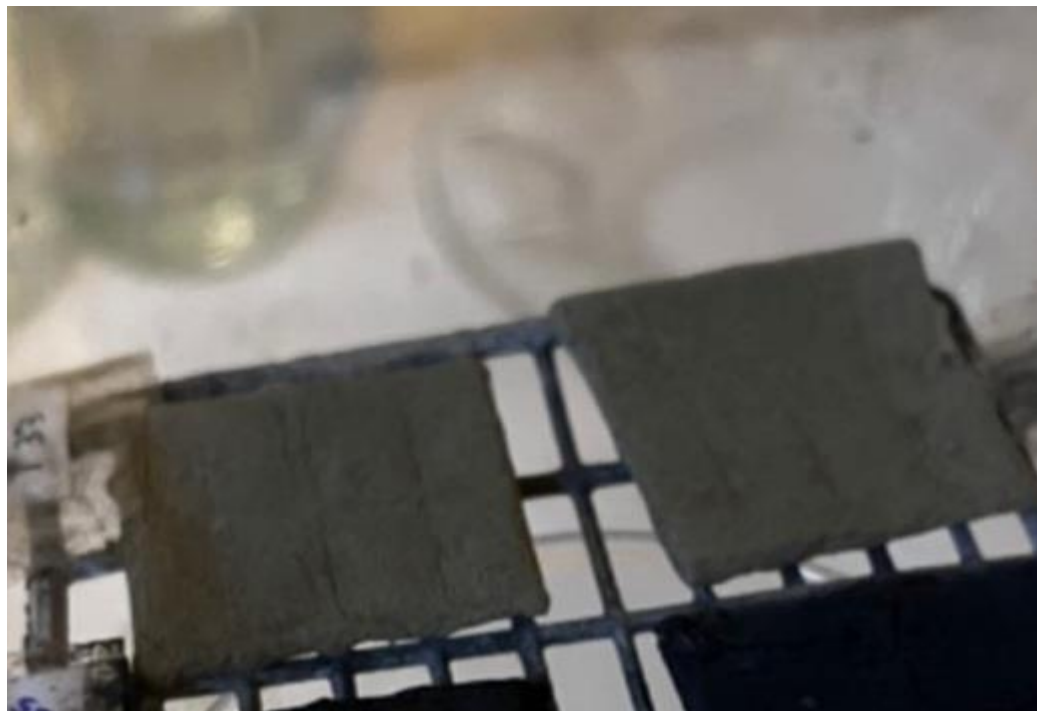
۱۰ خرداد ماه ۱۴۰۲

۲-۲- روش سنتز نانو ذرات سیلیکاتی در  $\text{pH}=2$

روش سنتز این نانو ذرات در  $\text{pH}=2$ ، مشابه روش سنتز در  $\text{pH}=7$  است با این تفاوت که در این مرحله با افزودن محلول سدیم سیلیکات ۳,۶ مولار  $\text{pH}$  محلول را به ۲ رسانده تا نانو ذرات مورد نظر حاصل گردید.

۲-۳- آماده سازی خمیر برای باتری سرب اسیدی

به منظور مقایسه ی اثر نانو ذرات سیلیکاتی در بهبود عملکرد باتری های سرب اسیدی دو نوع خمیر تهیه شد. الکترودهای اولیه مشابه روش صنعتی تهیه شد (درصد وزنی ترکیبات مورد استفاده در خمیر باتری شامل ۸۲/۸۵ درصد اکسید سرب، ۰/۱۴ درصد اکسپندر، ۰/۴ درصد باریم سولفات، ۰/۰۸ درصد کربن سیاه) و به الکترودهای نوع دوم ۱۶/۵ درصد نانو ذرات سیلیکاتی افزوده شد. سپس با افزودن مقدار مشخص از آب مقطر و اسید سولفوریک دو نوع خمیر منفی تهیه شد. به منظور جلوگیری از افزایش دما در حین افزودن اسید، اسید مربوطه به آرامی و در مدت زمان ۲۰ دقیقه و طی همزدن متناوب به ظرف واکنش افزوده گردید. برای خمیر مالی، ابتدا شبکه ها وزن شده و بعد آن ها مرطوب گردید تا چسبندگی کافی خمیر و شبکه تامین گردد. خمیر به طور یکنواخت روی شبکه ها مالیده شد تا سطح همواری حاصل گردد. شبکه ها مجدد توزین گردید تا مقدار خمیر روی شبکه برای تمامی الکترودها و جرم فعال مواد در فرایند شارژ و دشارژ بدرستی محاسبه گردد. شکل ۱ الکترودهای آماده شده را نشان می دهد. الکترودهای سنتزی بعد از انجام فرایند کیورینگ و فرمسیون برای تست شارژ و دشارژ مورد استفاده قرار گرفت.



شکل ۱: الکترودهای منفی سنتز شده بعد از مرحله ی پخت



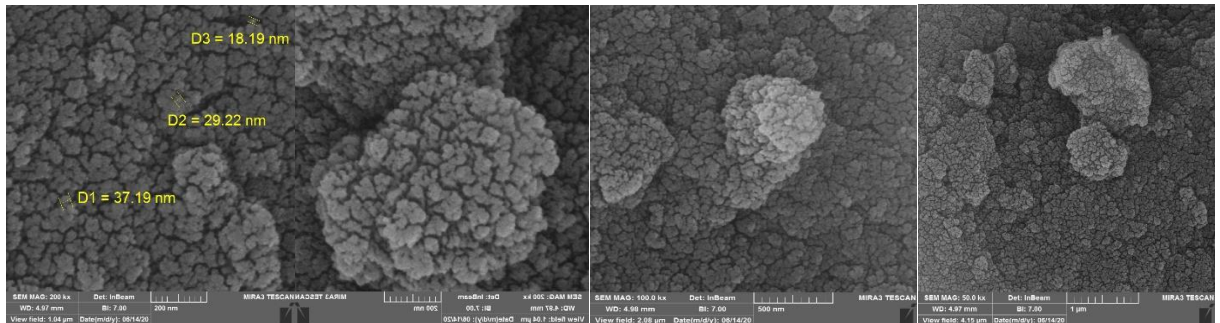
# هفتمین کنفرانس بین المللی پژوهش های کاربردی در علوم و مهندسی

۱۰ خرداد ماه ۱۴۰۲

## ۳- نتیجه گیری

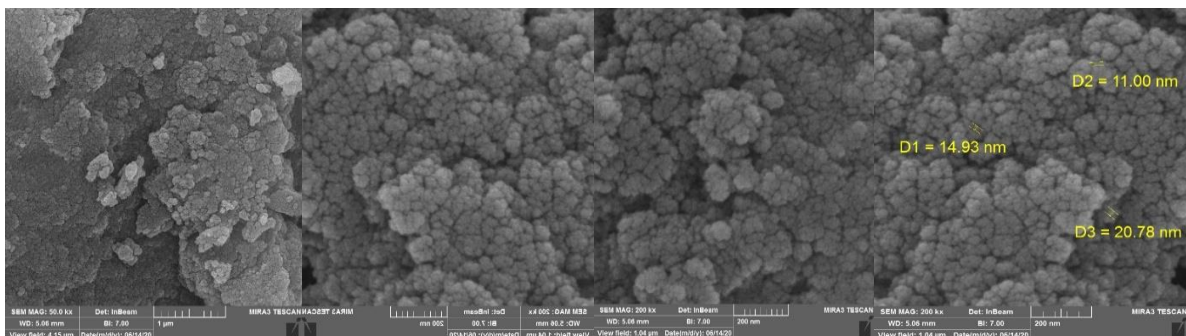
### ۳-۱- بررسی نانوذرات سیلیکا سنتز شده

به منظور بررسی سنتز موفقیت آمیز نانوذرات سیلیکا در هر مورد تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه های مذکور قبل و بعد از شست و شو ثبت گردد که در شکل ۲ تا ۵ ارائه گردیده است. تصاویر SEM نمونه ی سنتزی در  $\text{pH}=7$  نشان می دهد که سنتز نمونه ی مورد نظر به طور موفقیت آمیزی انجام گرفته است و سایز ذرات سنتز شده در محدوده ی ۱۸ تا ۳۷ نانومتر است.



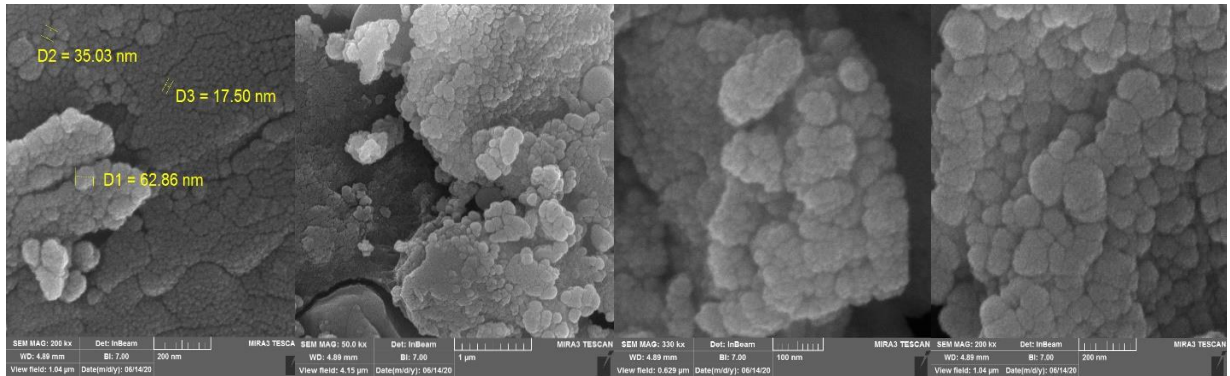
شکل ۲: تصاویر SEM نمونه ی  $\text{SiO}_2$  سنتز شده در  $\text{pH}=7$  قبل از شست و شو

نمونه ی مورد نظر بعد از سنتز موفقیت آمیز شست و شو داده شده است. شکل ۳ تصاویر SEM نمونه ی سنتز شده در  $\text{pH}=7$  بعد از شست و شو را نشان می دهد. همانطور که در تصاویر مشخص است شست و شوی در این مرحله مطلوب نیست. زیرا هرچند کاهش سایز ذرات به ۱۱-۲۰ نانومتر رخ داده است، اما کلوخه شدن و آگلومره شدن در ساختار ذرات نانو مشاهده می شود که در نتیجه منجر به کاهش خواص ترکیبات نانو در صنعت خواهد شد.



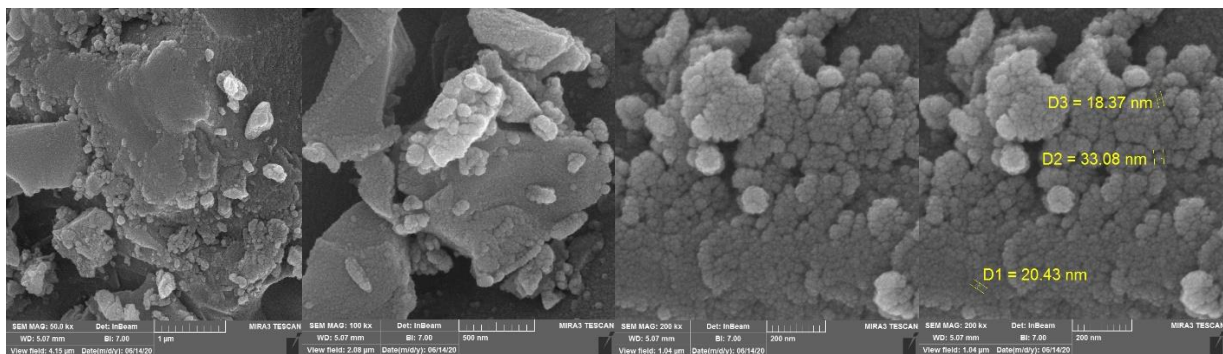
شکل ۳: تصاویر SEM نمونه ی  $\text{SiO}_2$  سنتز شده در  $\text{pH}=7$  بعد از شست و شو

شکل ۴، تصاویر SEM نمونه ی سنتزی در  $\text{pH}=2$  را نشان می دهد که سنتز نمونه ی مورد نظر به طور موفقیت آمیزی انجام گرفته است و سایز ذرات سنتز شده در محدوده ی ۱۷ تا ۶۲ نانومتر است.



شکل ۴: تصاویر SEM نمونه ی  $\text{SiO}_2$  سنتز شده در  $\text{pH}=2$  قبل از شست و شو

شکل ۵ تصاویر SEM نمونه با  $\text{pH}=2$  بعد از شست و شوی وجود ذرات در ابعاد ۱۸ تا ۳۳ نانومتر را نشان می دهد. همانطور که در تصاویر قابل مشاهده است تاحدی کلوخه شدن در ساختار نانو ذرات قابل مشاهده است که تاثیرات منفی شست و شو در این مرحله را نشان داده است.



شکل ۵: تصاویر SEM نمونه ی  $\text{SiO}_2$  سنتز شده در  $\text{pH}=2$  بعد از شست و شو

از مقایسه ی تصویر SEM نمونه ی سنتزی در  $\text{pH}=2$  با نمونه ی سنتز شده در  $\text{pH}=7$  ، باتوجه به وابستگی خاصیت نانوذرات سیلیس به مورفولوژی کروی آنها، نمونه ی سنتزی در  $\text{pH}=2$  نمونه ی مطلوب تری است.

## ۳-۲- بررسی اثر نانوذرات سیلیکاتی $\text{SiO}_2$ بر رفتار الکتروشیمیایی و عملکرد باتری سرب اسید

در این بخش به بررسی اثر حضور نانوذرات سیلیکاتی  $\text{SiO}_2$  بر عملکرد باتری استارتی سرب اسید می پردازیم. نتایج حاصل نشان دهنده ی افزایش چشمگیر ظرفیت اولیه برای باتری تهیه شده از خمیر منفی با نانوذرات سیلیکاتی  $\text{SiO}_2$  است. در باتری معمولی ما ابتدا شاهد کاهش ظرفیت و سپس افزایش ظرفیت در سیکل های بعدی هستیم. متوسط ظرفیت اولیه برای باتری تهیه شده از نانوذرات سیلیکاتی  $\text{SiO}_2$  تقریباً دو برابر باتری معمولی و برابر با ۰/۴۸۵۲ آمپر ساعت است (جدول ۱). متوسط ظرفیت اولیه برای باتری معمولی برابر با ۰/۲۳۷ است. دلیل این افزایش چشمگیر ظرفیت به وجود هسته های ریزتر نانوذرات سیلیکاتی  $\text{SiO}_2$  مرتبط است. چون



# هفتمین کنفرانس بین المللی پژوهش های کاربردی در علوم و مهندسی

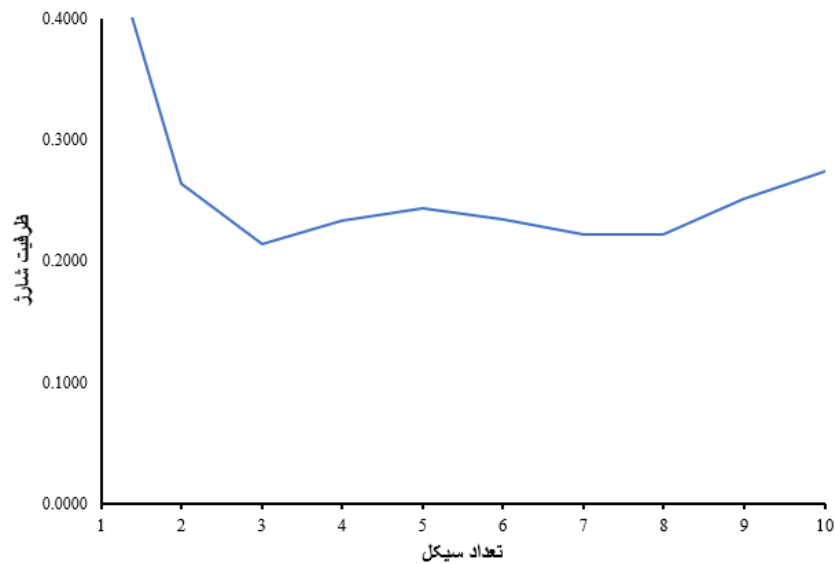
۱۰ خرداد ماه ۱۴۰۲

با وجود هسته های کوچکتر جریان بیشتری با ازای هر واحد حجمی از سیستم عبور می کند. در نتیجه ظرفیت اولیه به شدت افزایش می یابد.

جدول ۱: نتایج تست ظرفیت اولیه برای دو نوع باتری.

ظرفیت اول (Ah)	نوع باتری
۰/۲۳۴	باتری معمولی
۰/۴۸۵۲	باتری با نانوذرات سیلیکاتی $\text{SiO}_2$

هرچند بعد از سیکل اول شاهد کاهش ظرفیت هستیم اما با توجه به اینکه روند کاهشی را در طی سیکل های بعدی (تا ۱۰ سیکل) مشاهده نمی شود. این کاهش ظرفیت چندان مشکل ساز نخواهد بود (شکل ۶).



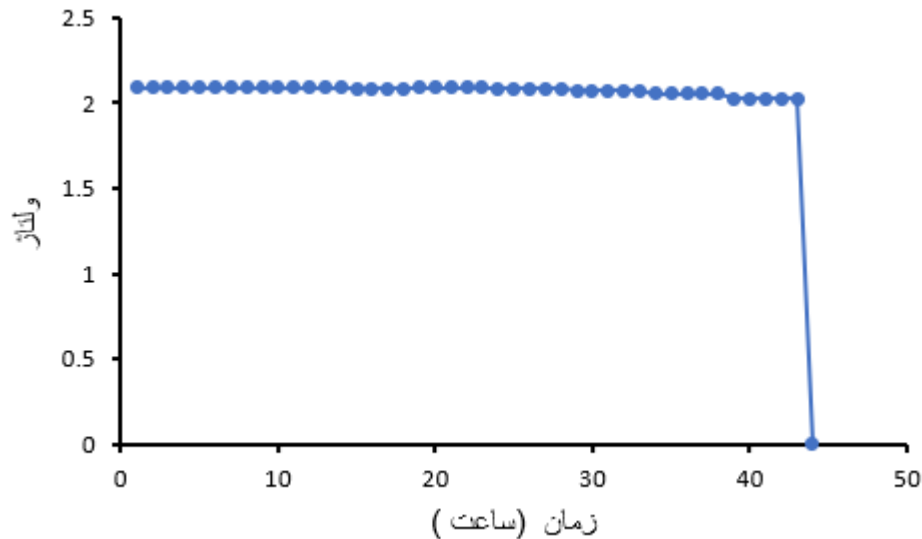
شکل ۶: نمودار ظرفیت شارژ براساس تعداد سیکل در الکتروود منفی باتری سرب اسید سنتز شده با نانوذرات سیلیکاتی  $\text{SiO}_2$

از طرفی میزان کاهش ولتاژ در طی زمان ثابت است که نشان از ثبات ساختار باتری طراحی شده از این روش دارد (شکل ۷).



# هفتمین کنفرانس بین المللی پژوهش های کاربردی در علوم و مهندسی

۱۰ خرداد ماه ۱۴۰۲



شکل ۷: نمودار ولتاژ شارژ براساس زمان در الکترومد منفی باتری سرب اسید سنتز شده با نانوذرات سیلیکاتی  $\text{SiO}_2$

۳-۳- جمع بندی

- ۱- با افزودن نانو ذرات سیلیکاتی  $\text{SiO}_2$  به خمیر منفی در باتری های سرب اسیدی ظرفیت اولیه به طور چشمگیری افزایش می یابد.
- ۲- هرچند بعد از سیکل اول شاهد کاهش ظرفیت هستیم، اما چون ولتاژ ثابت است ساختار باتری طراحی شده باثبات و قابل کاربرد است.
- ۳- روند ولتاژ در طی سیکل های مختلف و تا زمان ۴۲ ساعت ولتاژ یکنواختی است که نشان از ظرفیت پایدار این باتری طی ۴۲ ساعت دارد.
- ۴- باتوجه به ظرفیت پایدار باتری سنتز شده در طی زمان ۴۲ ساعت این باتری عمر بیشتری نسبت به باتری های معمولی خواهد داشت.

## ۵- قدردانی

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

## مراجع

- [1] Whittingham, M.S., Savinell R.F., Zawodzinski T. Introduction: Batteries and fuel cells. Chemical reviews, 104(10): 4243-4244, 2004.
- [2] Zhu, W.H., Zhu Y., Tatarchuk B.J., A simplified equivalent circuit model for simulation of Pb-acid batteries at load for energy storage application. Energy conversion and management, 52(8-9): 2794-2799, 2011.
- [3] Batteries, V.-r.L.-A., DAJ Rand, PT Moseley, J. Garche, CD Parker, Elsevier, 2004.



# هفتمین کنفرانس بین المللی پژوهش های کاربردی در علوم و مهندسی

۱۰ خرداد ماه ۱۴۰۲

- [4] Wang, F., et.al. Research progresses of cathodic hydrogen evolution in advanced lead–acid batteries. Science bulletin, 61(6): p. 451-458, 2016.
- [5] Batool, S., et. al., Assessment of the electrochemical behaviour of silicon@carbon nanocomposite anode for lithium-ion batteries. Journal of Alloys and Compounds, 832: 15464, 2020.
- [6] Buga, M.-R., Spinu-Zaulet, A.A., Ungureanu, C.G., Mitran, R.-A., Vasile, E., Florea, M., Neatu, F. Carbon@Coated SiO<sub>2</sub> Composites as Promising Anode Material for Li-Ion Batteries. Molecules, 26, 4531, 2021.
- [7] Nadrah P., Planinšek O., Gaberšček M., Stimulus-responsive mesoporous silica particles, Journal of Materials Science. 49, 481-495, 2014.