پژوهشگاه نیرو

NRI-ER-689-PPCPN29-00-L

مطالعه و امکان سنجی ساخت سلول آزمایشگاهی آلترباتری (باتری سرب اسیدی پیشرفته)

مدیر پروژه : سهیلا دلیریان

مجری پروژه: سید احمد احمدی


بسم الله الرحمن الرحيم

مطالعه و امکان سنجی ساخت سلول آزمایشگاهی آلترباتری (باتری سرب اسیدی پیشرفته)

مدیر پروژه: سهیلا دلیریان

همکاران پروژه: علیرضا رحمانیان

مجری: سید احمد احمدی

انتشارات پژوهشگاه نیرو

۱۳۹۹

کد گزارش: *NRI-ER-689-PPCPN29-00-L*

ایران. وزارت نیرو. پژوهشگاه نیرو. گروه پژوهشی شیمی و فرآیند

مطالعه و امکان سنجی ساخت سلول آزمایشگاهی آلترباتری (باتری سرب اسیدی پیشرفته)/ مدیر پروژه: سهیلا دلیریان. کارفرما: پژوهشگاه نیرو، ۱۳۹۹.

۹۰ ص.: مصور، نمودار، جدول

۱. رحمانیان، علیرضا، همکار پروژه. ۲. احمدی، سید احمد، مجری.

انتشارات پژوهشگاه نیرو
گروه پژوهشی شیمی و فرآیند

کلیه حقوق قانونی این اثر متعلق به پژوهشگاه نیرو است.

نشانی: **تهران،شهرک‌غرب،انتهای‌بلوارشهیددادمان،پژوهشگاه‌نیرو، کدپستی: ۱۴۶۸۶۱۳۱۱۳**
تلفن: ۹-۸۸۰۷۹۴۰۱
نمابر: ۸۸۰۷۸۲۹۶
وبگاه: *www.nri.ac.ir*
پست الکترونیک انتشارات: *publications@nri.ac.ir*

فرم تعهدنامه اصالت اثر

اینجانب سهیلا دلیریان متعهد می‌شوم که مطالب مندرج در این گزارش حاصل کار پژوهشی اینجانب و همکاران به شرح زیر است و به دستاوردهای پژوهشی دیگران که در این پژوهش از آن استفاده شده است، مطابق مقررات ارجاع و در فهرست منابع و مآخذ ذکر گردیده است.

کلیه حقوق مادی و معنوی این اثر متعلق به پژوهشگاه نیرو است.

همکاران :

۱. علیرضا رحمانیان

پیش‌گفتار

باتری‌های سرب–اسیدی به عنوان یکی از منابع انرژی دوستدار محیطزیست، تاکنون به عنوان عمده‌ترین فناوری ذخیره‌سازی انرژی مورد استفاده قرار گرفته است. قدمت فناوری این باتری در کشور به بیش از 50 سال می‌رسد و این نیاز احساس می‌شود که با تحقیق، بررسی و پیاده‌سازی پیشرفت‌های روز دنیا، عملکرد آن بهبود یابد. پیشرفت‌های زیادی در زمینه توسعه علم نانو در بهبود عملکرد باتری‌ها در خارج و داخل کشور حاصل شده‌است. با این وجود گزارش‌های معدودی از پیشرفت‌های صنعتی در این حوزه وجود دارد که این امر نشان‌دهنده فرارسیدن زمان مناسب برای ورود به این حوزه از فناوری است.

برای حفظ توان رقابتی در بازار، انتخاب روشی که علاوه بر بهبود عملکرد باتری، از نظر اقتصادی نیز در کوتاه مدت مقرون به صرفه باشد از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است.

باتری‌های سرب–اسیدی، زمانی که برای ذخیره‌سازی در یک نیروگاه تجدیدپذیر استفاده می‌شوند در شرایط تعداد چرخه‌های بالا کار کرده و اگر در شرایط وضعیت شارژ نسبی مورد استفاده قرار گیرند به سرعت متحمل افت ظرفیت می‌شوند. باتوجه به این چالش محققان در تلاش برای توسعه سامانه‌های جدید باتری‌های سرب–اسیدی هستند. یکی از این سامانه‌های جدید التراباتری است.

التراباتری یک ابزار ذخیره انرژی سرب–اسیدی ترکیب‌شده با ابرخازن و با طول عمر زیاد است. در این باتری مشخصه شارژ با شدت بالا و طول عمر ابرخازن با پتانسیل ذخیره‌سازی انرژی یک باتری سرب–اسیدی ترکیب شده‌است. التراباتری در حالت عملیاتی پیوسته وضعیت شارژ نسبی از بازدهی بالایی برخوردار است. بر خلاف باتری‌های سرب–اسیدی، که به صورت دورهای نیاز به شارژ اضافی جهت بازیابی ظرفیت دارند، التراباتری مدت زمان بیشتری بدون نیاز به شارژ اضافی می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد. همچنین تعداد چرخه‌هایی که می‌تواند شارژ و دشارژ شود از تعداد چرخه‌های باتری سرب–اسیدی به مراتب بیشتر است. یکی از مهمترین کاربردهای التراباتری استفاده از آن در تجهیزات ثابت مانند خدمات جانبی شبکه، هموارکردن‌های دوردست و منبع تغذیه‌سازی انرژی در میکروشبکه‌های بادی و خورشیدی، ذخیره نوسانات انرژی در نیروگاه اضطراری است.

هدف پروژه جاری آن است که امکان تولید التراباتری با ویژگی‌های موردنظر و امکانات مورد نیاز برای آن بررسی شده و در نهایت شرح خدمات دقیقی در تعریف پروژه ساخت آزمایشگاهی التراباتری تدوین گردد.

در فاز اول پروژه ابتدا تاریخچه ساختار و کاربرد باتری‌های سرب–اسیدی و محدودیت‌ها و مشکلات بهره‌برداری از آنها مورد بررسی قرار گرفته و سپس التراباتری به عنوان یک باتری پیشرفته سرب–اسیدی یا باتری دوگانه برای غلبه بر مشکلات یادشده شرح داده شده‌است. در بخش بعد مشخصه‌یابی الکترود و سلول التراباتری و آزمون‌ها و تجهیزات موردنیاز برای آن مطالعه گردیده و نهایتا مروری بر پتنت‌های موجود پیرامون التراباتری صورت گرفته است.

در فاز دوم، یک نمونه باتری سرب اسیدی موجود در بازار تهیه و مورد بررسی ساختاری دقیق قرار گرفت. آزمایشهای اولیه لایه نشانی الکترود منفی بر اساس پتنتهای موجود در این زمینه، صورت گرفت و مطالعات لازم جهت شناسایی مواد شیمیایی، تجهیزات و امکانات مورد نیاز برای ساخت آزمایشگاهی الکترود منفی التراباتری شناسایی و برآورد گردید.

جا دارد از آقای علیرضا رحمانیان که مدیر پروژه را در تهیه این گزارش یاری نموده‌اند تشکر گردد. همچنین از مشاور محترم آقای دکتر افسری، ناظر گرامی آقای دکتر سویزی و مجری محترم پروژه آقای مهندس احمدی به جهت راهنمایی‌ها و مساعدتشان در راستای انجام پروژه قدردانی می‌شود.

سهیلا دلیریان

مدیر پروژه

فهرست مطالب

فصل 1- مطالعه عام موضوع توسعه باتری‌های سرب-اسیدی به التراباتری‌ها 4

1-1- مقدمه 4

1-2- تاریخچه باتری‌های سرب-اسیدی 6

1-3- باتری‌های سرب-اسیدی و محدودیت‌های آن 9

1-3-1- انبساط الکترود مثبت 11

1-3-2- هدررفت آب 12

1-3-3- طبقه‌ای شدن اسید 12

1-3-4- شارژ شدن ناکامل 13

1-3-5- خوردگی 13

1-4- باتری‌های تنظیم‌شده با شیر 13

1-5- التراباتری‌ها 17

1-5-1- ابرخازن نامتقارن 18

1-5-2- شکل‌گیری سل التراباتری 20

1-6- چیدمان اجزای سل در انواع باتری‌های سرب-اسیدی 26

فصل 2- مشخصه‌یابی الکترودها و سل التراباتری 30

2-1- مقدمه 30

2-2- آزمون‌های مربوط به مشخصه‌یابی الکترود 30

2-2-1- مقاومت الکتریکی الکترود کربنی 31

2-2-2- چگالی الکترود کربنی 34

3-2-2- میکرو و ماکروساختار الکترود کربنی..... 36
4-2-2- مساحت سطح ویژه الکترود..... 40
5-2-2- سرعت زایش گاز هیدروژن..... 42
6-2-2- ظرفیت ویژه، چگالی انرژی و چگالی توان الکترود..... 44
7-2-2- عملکرد چرخه‌ای الکترود..... 48
3-2- آزمون‌های مربوط به مشخصه‌یابی مجموعه التراباتری 51
فصل 3- بررسی و ارائه پتنت‌های موجود در حوزه التراباتری‌ها 53
3-1- مقدمه 53
3-2- پتنت اول 55
3-3- پتنت دوم 57
3-4- پتنت سوم 59
3-5- پتنت چهارم 61
3-6- پتنت پنجم..... 62
3-7- پتنت ششم..... 63
3-8- پتنت هفتم..... 64
3-9- پتنت هشتم..... 65
فصل 4- بررسی تجربی ساخت الکترود التراباتری 67
4-1- مقدمه 67
4-2- انتخاب باتری..... 67
4-3- بازکردن و بررسی اجزای باتری VRLA 68

4-4- تهیه ماده فعال کربنی 71
5-4- مشخصه‌یابی الکترود منفی 75
1-5-4- مورفولوژی سطح الکترود 75
2-5-4- هدایت الکتریکی لایه کربنی 77
3-5-4- میزان زایش گاز هیدروژن 78
6-4- نتیجه‌گیری و پیشنهادات 80
فصل 5- نقشه اجرایی ساخت التراباتری 82
1-5- مقدمه 82
2-5- گام اول: مطالعات و بررسی‌های تکمیلی 82
3-5- گام دوم: دستیابی به فرمولاسیون بهینه ماده فعال کربنی 82
4-5- گام سوم: ساخت سل التراباتری 83
5-5- گام پنجم: مشخصه‌یابی سل التراباتری 84
6-5- مواد و تجهیزات موردنیاز 84
منابع 87

فصل 1- مطالعه عام موضوع توسعه باتری‌های سرب-اسیدی به التراباتری‌ها

1-1- مقدمه

کشف الکتریسیته به عنوان فرمی از انرژی، اگر بزرگترین نباشد، قطعا یکی از بزرگترین اکتشافات بشری به شمار می‌آید. الکتریسیته زندگی انسان را کاملا متحول نموده و به آن رنگ و بویی مدرن داده است. الکتریسیته درهای توسعه سریع صنایع، حمل و نقل، ارتباطات و دیگر فعالیت‌ها را به روی ما باز کرده است. در دوره‌های نخستین ظهور الکتریسیته به عنوان فرمی از انرژی، منابع الکتروشیمیایی تولید الکتریسیته نقش پررنگی ایفا می‌کردند. این منابع برای تولید الکتریسیته و یا ذخیره انرژی الکتریکی مورد استفاده قرار می‌گرفتند. از همین رو از آغاز قرن نوزدهم، شیمیدانان و فیزیکدانان متعددی زندگی خود را صرف اختراع و ارتقای منابع مختلف شیمیایی برای تولید انرژی الکتریکی کردند. فارغ از منبع انرژی، وجود یک سیستم موثر ذخیره انرژی عنصر حیاتی برای استفاده موثر از انرژی و توانایی تکیه بر انرژی فراهم‌شده توسط آن است. توسعه ابزارهای با کارآیی بالا و مقرون بصرفه برای ذخیره انرژی الکتریکی در پاسخ به نیازهای روز افزون در کاربردهای مختلف چالش اصلی پیش روی دانشمندان، فناوران و مهندسین است [1, 2].

ابعاد سیستم‌های ذخیره انرژی از اندازه‌های بسیار کوچک در مدارات مجتمع تا نیروگاه‌های تلمبه ذخیره‌ای[1] که مقادیر انرژی الکتریکی در مقیاس گیگاوات ساعت را در خود ذخیره می‌کنند متغیر است. نیاز تجهیزات الکتریکی کوچک می‌تواند توسط باتری‌های اولیه[2] (یک بار مصرف) یا توسط بازه گسترده و رو به افزایش باتری‌های قابل شارژ یا ثانویه[3] که عمدتا بر

[1] Pumped hydroelectric resrvoirs
[2] Primary batteries
[3] Secondary batteries

پایه استفاده از فلزات لیتیوم یا نیکل استوار است برطرف گردد. در جهت دیگر، در اکثر کاربردهای متوسط و بزرگ برای ذخیره‌سازهای انرژی مانند سیستم‌های حمل و نقلی، باتری‌های سرب–اسیدی فناوری انتخاب شده بحساب می‌آید [2].

باتری‌های سرب–اسیدی برای وظایف مختلفی مورد استفاده قرار می‌گیرد که هر یک نیز چرخه کاری متفاوت و مخصوص به خود را دارد. در وسایل نقلیه با موتور درون سوز، باتری پالس سریعی از جریان‌های بالا برای آغاز به کار موتور، و جریان‌های پایینتر و پایدار برای دیگر اهداف فراهم می‌کند. در این کاربرد باتری اکثرا در حالت میزان شارژ بالا[1] قرار دارد. همین امر در مورد باتری‌های سرب–اسیدی مورد استفاده در سیستم‌های پشتیبان برق در کاربردهای ارتباط از راه دور و دیگر منابع تغذیه اضطراری نیز صدق می‌کند. در چرخه فعالیت باتری در این کاربردها که به "کار شناور[2]" معروف است، باتری به ندرت باید دشارژ شود. از جهت دیگر، باتری خودروهای برقی (EV[3]) در طول چرخه فعالیت خود باید بطور کامل دشارژ شده و سپس شارژ گردد که این چرخه‌ها به فاصله چند ساعت از هم تکرار می‌شوند (این نوع فعالیت باتری به "کار دشارژ کامل[4]" معروف است). در میانه حالات کاری صرفا شناور و دشارژ کامل، باتری‌های خودروهای برقی دوگانه (HEV[5]) و واحدهای ذخیره انرژی در منبع تغذیه راه دور[6] قرار دارد که در بیشتر زمان چرخه فعالیت، باتری در حالت میانی شارژ خود تقریبا نزدیک به 50٪ شارژ قرار می‌گیرد (این نوع فعالیت به "کار دشارژ جزئی[7]" یا "شارژ جزئی (PSoC[8])" معروف است). در تمامی این فعالیت‌ها باتری باید قادر به فراهم‌کردن توان کافی برای انجام وظیفه خود باشد [2].

این فصل با نگاهی به تاریخچه پیدایش باتری‌های سرب–اسیدی، به معرفی این ابزار ذخیره‌ساز انرژی الکتریکی پرداخته و پس از ذکر مزایا و معایب پیش روی آن به بیان سیر تکاملی این فناوری تا رسیدن به فناوری نوظهور التراباتری پرداخته است.

[1] High state-of-charge
[2] Float duty
[3] Electric vehicle
[4] Deep-discharge duty
[5] Hybrid electric vehicle
[6] Remote-area power supply
[7] Partial state-of-dischrage duty
[8] Partial state-of-charge

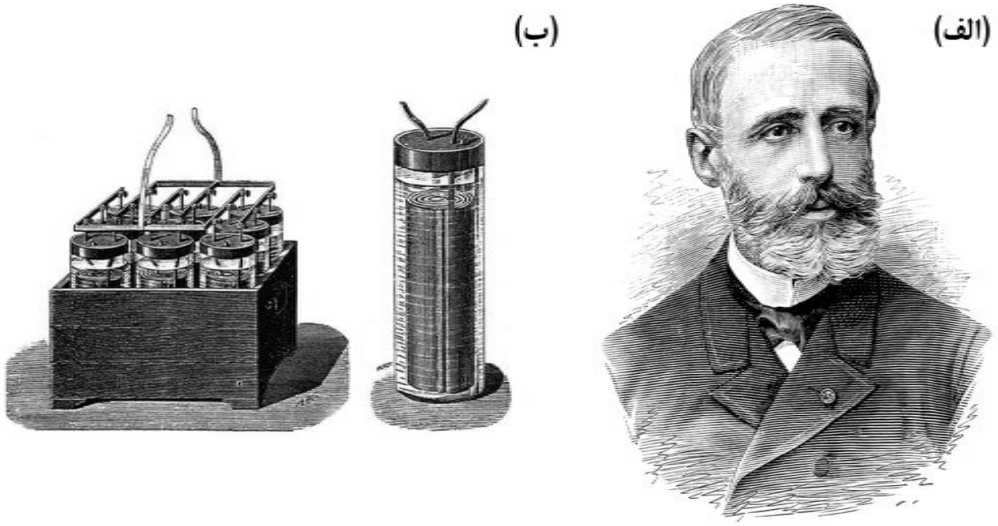
2-1- تاریخچه باتری‌های سرب–اسیدی

در سال 1859 میلادی، فیزیکدان فرانسوی گاستون پلانته[1] به مطالعه بر روی پلاریزاسیون میان دو الکترود یکسان غوطه‌ور در محلول آبی رقیق اسید سولفوریک (H_2SO_4) پرداخت. او الکترودهای مختلفی را از قبیل نقره، سرب، قلع، مس، طلا، پلاتین و آلومینیوم مورد بررسی قرار داد. پلانته متوجه شد که بسته به نوع الکترود انتخابی، سل الکتروشیمیایی پس از برقراری جریان به دو الکترود آن در سطوح متفاوتی پلاریزه شده و اقدام به ایجاد جریان در جهت مخالف جریان اعمالی می‌کند [1]. او خلاصه‌ای از نتایج خود را در مقاله‌ای با عنوان "مطالعات پلاریزاسیون ولتایی" در سال 1859 منتشر کرد [3].

گاستون پلانته گزارش داد که جریان ثانویه (نامی که در آن زمان اطلاق می‌شد) خارج شده از سل متشکل از صفحات سربی جداشده با نوارهای لاستیکی که درون محلول 10٪ H_2SO_4 قرارگرفته است، دارای بیشترین مقدار و طولانیترین زمان برقراری جریان در مقایسه با دیگر الکترودهای مورد مطالعه بوده است. همچنین این سل بالاترین ولتاژ را نیز فراهم نموده است [1].

در ماه مارس سال 1860، پلانته اولین باتری سرب–اسیدی متشکل از 9 سل که بصورت موازی به یکدیگر متصل شده‌اند را ساخت و گزارش آن را در مقاله‌ای با عنوان "باتری ثانویه جدید با توان بالا" منتشر کرد (شکل 1-1) [4]. در واقع از مقاله او می‌توان به عنوان گواهی تولد باتری‌های سرب–اسیدی یاد کرد. باتری سرب–اسیدی چیزی در حدود 10 سال قبل از اختراع ژنراتورهای مکانیکی برق متولد شد و نیاز این باتری‌ها به یک ابزار راحت و ارزان برای شارژ کردن جزء چالش‌های اولیه آن به شمار می‌آمد. در آن زمان، باتری‌ها توسط سل‌های الکتروشیمیایی دنیل[2] و یا بونسن[3] شارژ می‌شد که اصلا فرآیند آسانی نبود [1, 5].

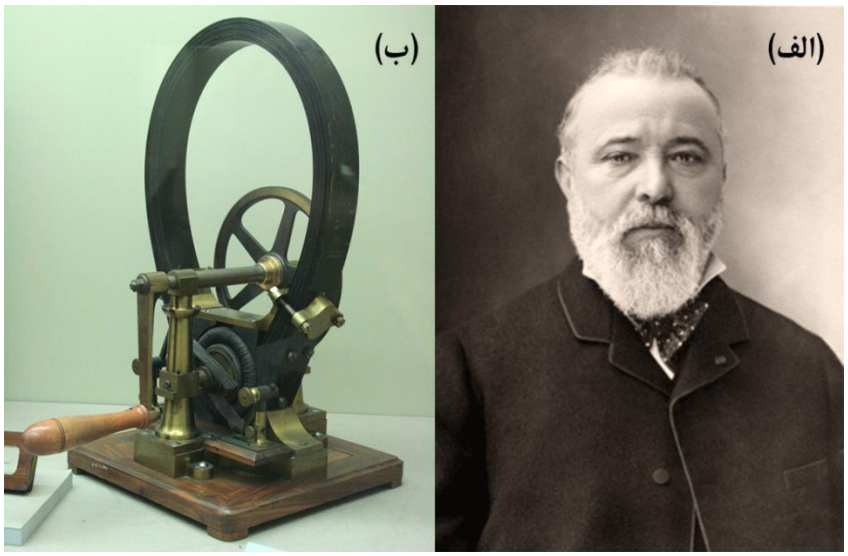
[1] Gaston Planté
[2] Daniell cell
[3] Bunsen cell



شکل 1-1 تصویر (الف) گاستون پلانته مخترع باتری‌های سرب-اسید و (ب) سل به همراه باتری سرب-اسیدی 9 سلولی اختراعی توسط او

در سال 1869 زینوبی گرام[1] اولین ماشین دینام جریان مستقیم (DC[2]) را ساخت که شارژ باتری‌ها را آسان می‌کرد (شکل 1-2). در این ماشین انرژی مکانیکی به انرژی الکتریکی تبدیل می‌شد که در ادامه می‌توانست در یک باتری سرب-اسیدی به شکل انرژی شیمیایی ذخیره گردد. چهار سال پس از آن، شرکت بریکت[3] برای اولین بار اقدام به ساخت باتری‌های سرب-اسیدی پلانته و ماشین‌های دینام گرام کرد. بنابراین امکان فنی تولید و ذخیره آسان انرژی الکتریکی فراهم شد. با این حال در آن زمان این سیستم تولید و ذخیره انرژی الکتریکی تنها یک دستاورد کنجکاوانه علمی به شمار می‌رفت زیرا هنوز الکتریسیته به زندگی بشری راه نیافته بود [1].

[1] Zénobe Gramme
[2] Direct-current
[3] Bréquet Company



شکل 1-2 تصویر (الف) زینوبی گرام و (ب) ماشین دینام اختراعی توسط او

پس از اختراع لامپ رشته‌ای در سال 1879 توسط توماس ادیسون[1] در آمریکا و جوزف سوآن[2] در انگلستان با امکان تبدیل نمودن انرژی الکتریکی به نور، ورود روزافزون انرژی الکتریکی به زندگی روزمره مردم آغاز شد. این ورود سرآغازی برای افزایش تقاضا نسبت به فناوری باتری‌های سرب–اسیدی بود. با این وجود در ابتدای امر تولید باتری‌های سرب–اسیدی در مقیاس زیاد بدلیل فناوری پایین کارخانه‌های تولیدی با محدودیت روبرو بود و نیاز به ایجاد فناوری‌های جدید برای تولید این گونه باتری‌ها بسیار خودنمایی می‌کرد [1].

در راستای توسعه فناوری باتری‌های سرب–اسیدی، در سال 1881، کامیل فائوره[3] بجای الکترودهای یک تکه، صفحات سربی باتری را با خمیری متشکل از سرنج، اسید سولفوریک و آب پوشاند و سپس آن را شارژ کرد تا سرب به ماده فعال اکسید سرب (PbO_2) تبدیل شود. بدین ترتیب ظرفیت ویژه این باتری به مقدار $8\ Wh\ kg^{-1}$ در سرعت تخلیه 10

[1] Thomas Edison
[2] Joseph Swan
[3] Camille A. Fauré

ساعت رسید [6]. در همان سال، ارنست ولکمار[1] صفحات سربی را با شبکه سربی جایگزین کرد تا ماده فعال اتصال بیشتری با سطح الکترود برقرار کند [7] و اسکودامور سلون[2] از شبکه سرب–آنتیموان بجای شبکه سربی خالص استفاده کرد [8]. در ادامه کوری[3] صفحات مثبت استوانه‌ای را برای باتری‌های سرب–اسیدی ابداع کرد [1]. در سال 1882، گلادستون[4] و ترایب[5] واکنش‌های انجام شده در سطح دو الکترود باتری سرب–اسید را بیان کرده و تئوری سولفات دوگانه[6] را پیشنهاد دادند [9]. هرمان آرون[7]، در سال 1883، واکنش‌های شارژ و دشارژ باتری سرب–اسیدی را با جرئیات کامل مورد بررسی قرار داد. او ارتباط میان چگالی ویژه الکترولیت H_2SO_4 را با مدت زمان دشارژ بیان کرد و برای اولین بار فرآیندهای سولفاته‌شدن باتری را معرفی نمود [1]. در نتیجه در اوایل دهه 80 قرن نوزدهم میلادی دستیابی به فناوری نسبتا آسان برای تولید باتری‌های سرب–اسیدی با ظرفیت بالا محقق شد.

3-1- باتری‌های سرب–اسیدی و محدودیت‌های آن

همانطور که در بخش قبلی اشاره شد، مبانی پایه باتری‌های سرب–اسیدی از بیش از صد سال پیش بنا شده، با این حال، تا به امروز این مبانی دستخوش تغییرات اساسی دیگری نشده است. همچنان طراحی مرسوم برای باتری های سرب–اسیدی استفاده از الکترودهای تخت است. این الکترودها با لایه‌نشانی خمیر اکسیدهای سرب و اسید سولفوریک بر روی شبکه رسانا از جنس سرب یا آلیاژ سرب که به عنوان جمع‌کننده‌های جریان عمل می‌کند ساخته می‌شود. دیگر طراحی سل از صفحات مثبتی استفاده می‌کند که مواد فعال الکترودی درون لوله‌هایی تعبیه شده و درون هر یک جمع‌کننده‌های جریان بصورت هم محور قرارداده شده است. چنین صفحات لوله‌ای برای جلوگیری از ریختن مواد در حین سرویس باتری بکار

[1] Ernest Volckmar
[2] Scudamore Sellon
[3] S.C. Curie
[4] J.H. Gladstone
[5] Alfred Tribe
[6] Double-sulfate theory
[7] Hermann Aron

می‌رود. در طراحی‌های جدیدتر، با هدف کاربردهای توان بالا، از جفت‌های الکترودهای مثبت و منفی استفاده می‌شود که در میان آنها جداکننده‌هایی از جنس میکروفیبرهای شیشه‌ای قرار گرفته و این مجموعه پس از پیچیده‌شدن به دور خود، درون یک قوطی استوانه‌ای قرار داده می‌شود. این چیدمان مشابه چیدمان اجزای سل در باتری سرب–اسیدی پلانته است که در شکل 1-1 نشان داده شد [2].

روابط (1–1) و (1–2) واکنش‌های الکترودی در حین دشارژ یک سل سرب–اسیدی را نشان می‌دهد.

الکترود مثبت: $PbO_2 + 3H^+ + HSO_4^- + 2e^- \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O$ (1–1)

الکترود منفی: $Pb + HSO_4^- \rightarrow PbSO_4 + H^+ + 2e^-$ (1–2)

در هر دو واکنش یک جامد رسانای الکترون (نیمه رسانای اکسید سرب، PbO_2، در الکترود مثبت و فلز سرب، Pb، در الکترود منفی) با اسید سولفوریک واکنش داده و محصول جامد و نارسانای سولفات سرب، $PbSO_4$، را بوجود می‌آورد. هر دوی این واکنش‌های دشارژ با افزایش حجم فاز جامد همراه است. این افزایش حجم برای تبدیل PbO_2 به $PbSO_4$ برابر با 92٪ و برای تبدیل Pb به $PbSO_4$ برابر 164٪ گزارش شده است [2].

چالش فنی اصلی در به حداکثر رساندن عملکرد باتری است که نیازمند تسهیل و برقراری پیوستگی در تأمین، برقراری تماس و واکنش میان واکنشگرها است. در اصل، دستیابی به این هدف نیازمند تأمین مقادیر کافی از اسید و واکنشگرهای جامد، ایجاد تماس مناسب میان ذرات ماده فعال (بویژه در الکترود مثبت که تمایل به انبساط در حین شارژ–دشارژ دارد) و به حداقل رساندن اثرات عایقی ناشی از $PbSO_4$ است. پس از هر بار دشارژ، مجموعه ضروریات اشاره شده باید مجددا از طریق واکنش‌های شارژی تأمین گردد که دقیقا بر عکس واکنش‌های اشاره‌شده در روابط (1–1) و (1–2) است. در حالت ایده‌آل، ظرفیت دشارژ باید در طول چرخه فعالیت باتری ثابت بماند. در حالیکه حتی برای اکثر باتری‌های پیشرفته تجاری، وقتی دشارژ در مدت پنج ساعت یا کمتر به انجام می‌رسد، بهره‌وری عملی مواد فعال معمولا محدود به کمتر از 50٪ است. علاوه بر این، در طول چرخه فعالیت باتری، شماری از فرآیندها (مکانیزم‌های شکست[1]) می‌تواند سبب کاهش بیشتر این عملکرد محدود

[1] Failure mechanism

باتری‌ها شوند [2]. باتری‌های معمولی (آنهایی که دارای الکترولیت آزاد بوده و به طراحی "غوطه‌ور" معروف هستند) از یک یا چند مورد از مکانیزم‌های شکست که در ادامه به آن اشاره می‌شود آسیب می‌بینند.

1-3-1- انبساط الکترود مثبت

این انبساط می‌تواند در راستای صفحه الکترود (زمانی که شبکه بدلیل افزایش لایه‌های مواد خورده‌شده کشیده می‌شود) و یا در جهات عمود بر سطح بستر الکترود (زمانی که خود مواد فعال الکترودی منبسط می‌شوند) باشد. فرآیندهای شارژ و دشارژ مکرر سبب انبساط مواد فعال الکترود مثبت شده زیرا محصول جامد واکنش دشارژ ($PbSO_4$) بطور قابل توجهی حجم فرمولی بزرگتری از ماده واکنشگر (PbO_2) دارد. در شارژ مجدد سل، اکثر PbO_2 بازیابی می‌شود ولی نه در قالب حجم اولیه خود. در مقابل در الکترود منفی تمایل مشابهی به انبساط دیده نمی‌شود که ممکن است بدلیل نرم‌تر بودن سرب فلزی نسبت به اکسید آن باشد و بنابراین ماده فعال الکترود منفی براحتی در برابر افزایش حجم ناشی از تولید $PbSO_4$ فشرده می‌شود. انبساط پیوسته الکترود مثبت در طول چرخه فعالیت باتری سبب ایجاد و گسترش ترک‌هایی در ماده فعال شده که نتیجه آن می‌تواند قطع اتصال الکتریکی ماده الکترودی با جمع‌کننده جریان و از دست رفتن ظرفیت باشد [10].

استفاده از آلیاژ سرب–آنتیموان سبب بهبود مقاومت خزشی شبکه الکترود مثبت شده و بنابراین مانع از ایجاد انبساط در راستای صفحه الکترود می‌شود. در مورد باتری‌های با طراحی الکترودی تخت، میزان انبساط مواد فعال در راستای عمود بر سطح الکترود را می‌توان با برقراری فشار بر مجموعه الکترودها کاهش داد. الکترودهای مثبت در یک چیدمان لوله‌ای سل باتری، دارای غلاف‌هایی هستند که مواد فعال را محصور کرده و تمایل به انبساط، قطع و ریختن آنها را کاهش می‌دهد [2].

2-3-1- هدررفت آب[1]

تولید هیدروژن و اکسیژن در طی اضافه شارژ[2] می‌تواند سبب کاهش حجم الکترولیت به سطحی شود که برخی قسمت‌های ماده فعال ارتباط خود را با فاز مایع از دست بدهند. این اتفاق بصورت خودشتاب‌دهنده سبب افزایش میزان هدررفت آب باتری می‌شود، بدین ترتیب که نواحی خشک شده سبب افزایش مقاومت درونی باتری و متعاقبا افزایش گرمای تولیدی در حین شارژ شده که نتیجه آن افزایش سرعت هدررفت آب بدلیل تبخیر خواهد بود. شایان ذکر است که گرایش باتری به زایش گاز می‌تواند عمیقا متاثر از حضور ناخالصی‌ها باشد [11, 12]. مشکل هدررفت آب باتری را می‌توان با فرآیند بالاآوردن سطح آب[3] بوسیله افزودن دوره‌ای آب مقطر برطرف نمود [2].

3-3-1- طبقه‌ای شدن اسید[4]

در هنگام شارژ باتری، اسید سولفوریک درون و میان الکترودها تولید شده و با افزایش غلظت اسید تولیدی و بدلیل چگالی نسبی بیشتر اسید غلیظ، این اسید به سمت کف سل باتری حرکت می‌کند و میزان اسیدیته نواحی پایینی الکترولیت را افزایش می‌دهد. به اختلاف غلظت ایجاد شده در بالا و پایین الکترولیت در سل باتری طبقه‌ای شدن اسید گفته می‌شود. افزایش این اختلاف غلظت سبب بهره‌وری غیریکنواخت از ماده فعال الکترودی و متعاقبا کاهش طول عمر باتری بدلیل تشکیل برگشت‌ناپذیر $PbSO_4$ در سطوح پایینی الکترودها می‌شود [2, 13]. طبقه‌ای شدن اسید را می‌توان با ایجاد تلاطم در الکترولیت از طریق تولید عمدی گاز توسط اعمال اضافه شارژ برطرف نمود [2].

[1] Water loss
[2] Overcharge
[3] Topping up process
[4] Acid stratification

1-3-4- شارژ شدن ناکامل

اگر میزان شارژ هر یک از الکترودها بصورت طولانی مدت کم باشد، چه بخاطر انجام شارژ ناقص و چه در نتیجه تغییرات فیزیکی که مانع از رسیدن الکترود به پتانسیل کافی می‌شود، ممکن است سبب کاهش سریع ظرفیت در دسترس باتری شود. با شارژکردن کامل باتری بصورت دوره‌ای می‌توان از بروز چنین مشکلی جلوگیری نمود [2].

1-3-5- خوردگی

شبکه الکترود مثبت با مشکل خوردگی مواجه است. سرعت این فرآیند تضعیف‌کننده عملکرد باتری، تحت تأثیر مواردی از قبیل ترکیب و میکروساختار شبکه، پتانسیل الکترود، ترکیب الکترولیت و دما است. محصولات خوردگی معمولا مقاومت الکتریکی بیشتری نسبت به شبکه داشته و بازدهی باتری را کاهش می‌دهد. در موارد شدیدتر، خوردگی سبب از هم پاشیدگی شبکه و تخریب الکترود می‌شود [2].

1-4- باتری‌های تنظیم‌شده با شیر

در انتهای قرن بیستم، باتری‌های سرب–اسیدی تحت بازنگری عملکردی قرار گرفت. تا آن زمان باتری‌ها بصورت الکترودهای غوطه‌ور در الکترولیت آزاد بودند. همچنین بایستی تمهیداتی به منظور خروج گازهای هیدروژن و اکسیژن آزاد شده در حین اضافه شارژ درنظر گرفته می‌شد. گازهای خروجی منجر به هدررفت آب الکترولیت می‌شد اما همانطور که گفته شد با سرویس‌های مقطعی و منظم این مشکل قابل برطرف کردن بود. سال‌های زیادی دانشمندان برای توسعه باتری‌های آب‌بندی‌شده در تلاش بودند. در ابتدا تلاش‌ها معطوف به بازترکیبی کاتالیزوری گازها درون سل باتری بود؛ این روش بصورت عملی نیز قابل اجرا بود [2].

نتیجه این تحقیقات و تلاش‌ها به ساخت باتری‌های سرب–اسیدی تنظیم‌شده با شیر (VRLA[1]) منجر شد. VRLAها از "چرخه داخلی اکسیژن[2]" (یا "چرخه بازترکیبی اکسیژن[3]") در طراحی خود بهره می‌برند (شکل 1-3)؛ بدین ترتیب که ابتدا اکسیژن در طی مراحل پایانی شارژ و همچنین در حین اضافه شارژ در الکترود مثبت بر طبق واکنش (1–3) تولید می‌شود.

$$H_2O \rightarrow 2H^+ + \frac{1}{2}O_2 + 2e^- \qquad (1\text{–}3)$$

سپس اکسیژن تولیدی از جداکننده‌ای متخلخل به سمت الکترود منفی حرکت کرده و در حضور سرب وارد واکنش (1–4) می‌گردد.

$$Pb + \frac{1}{2}O_2 + H_2SO_4 \rightarrow PbSO_4 + H_2O + Heat \qquad (1\text{–}4)$$

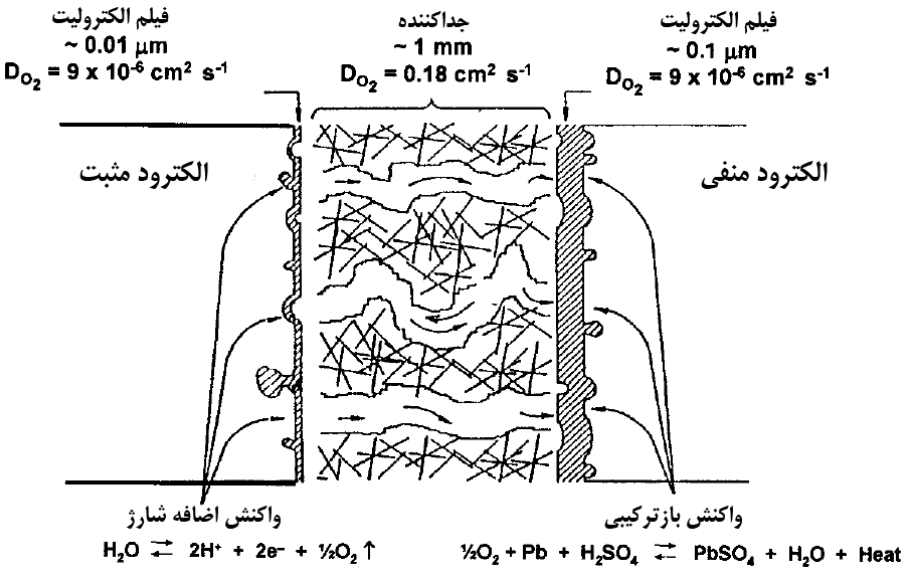
دو واکنش دیگر نیز در هنگام شارژ باتری VRLA باید درنظر گرفته شود. این واکنش‌ها زایش گاز هیدروژن در الکترود منفی (رابطه (1–5)) و خوردگی شبکه سربی در الکترود مثبت (رابطه (1–6)) است.

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \qquad (1\text{–}5)$$

$$Pb + 2H_2O \rightarrow PbO_2 + 4H^+ + 4e^- \qquad (1\text{–}6)$$

بنابراین شارژ یک سل VRLA نسبت به شارژ سل باتری سرب–اسیدی با الکترودهای غوطه‌ور به مراتب پیچیده‌تر است. در حین شارژ یک سل VRLA، شرایط سینتیکی/ترمودینامیکی اجازه انجام شش واکنش مجزا در سرعت‌های نسبتا بالا را می‌دهد: دو واکنش شارژ (معکوس واکنش (1–1) و واکنش (2–1)) و چهار واکنش ثانویه (3–1) تا (6–1) [2].

[1] Valve-regulated lead-acid batteries
[2] Internal oxygen cycle
[3] Oxygen-recombination cycle



شکل 1-3 شمای چرخه درونی اکسیژن در یک سل باتری VRLA

چرخه اکسیژن، روابط (3–1) و (4–1)، پتانسیل الکترود منفی را در باتری‌های VRLA به سمت پتانسیل‌های منفی کمتر کشانده و بدین ترتیب سرعت زایش هیدروژن را به مقدار به مراتب کمتری نسبت به طراحی غوطه‌ور می‌رساند. در باتری‌های VRLA یک شیر فشار یک طرفه به منظور اطمینان از اینکه حتی مقادیر کم گاز هیدروژن تولیدی سبب افزایش کنترل نشده در فشار دورنی سل باتری نشود تعبیه شده‌است و به همین دلیل نیز به این نوع باتری‌ها "تنظیم‌شده با شیر" گفته می‌شود [2].

تا زمانی که جریان اضافه شارژ بیش از اندازه نباشد، واکنش‌های شارژ و بازترکیبی در تعادل با یکدیگر قرار گرفته و مقدار اندکی گاز تولید خواهد شد. با بالابودن بازده بازترکیبی و عدم خروج اکسیژن از سل، سرعت زایش هیدروژن در تعادل با سرعت خوردگی شبکه در الکترود مثبت خواهد بود. بطور کلی سرعتی که در آن اکسیژن در الکترود منفی بازترکیب می‌شود وابستگی پیچیده‌ای به طراحی سل، شرایط بکارگیری و رژیم اضافه شارژ دارد. باید توجه داشت که شارژ یک باتری که تحت

دشارژ کامل قرار داشته پیچیده‌تر است زیرا سینتیک نسبی چندین واکنش رقابتی زمانی که باتری به انتهای شارژ[1] می‌رسد تغییر می‌کند. اگر شارژکردن بدرستی مدیریت نشود، جریان ممکن است بطور مداوم توسط چرخه داخلی اکسیژن مصرف شده و الکترود منفی هرگز به حالت شارژ کامل[2] خود نرسد [2].

دو طراحی که فضایی برای گاز درون سل‌های VRLA فراهم می‌کند وجود دارد. در یک طراحی الکترولیت درون یک ژل جای داده شده است و در طراحی دیگر، الکترولیت درون یک جداکننده "نمد شیشه‌ای جاذب (AGM[3])" نگهداری می‌شود (شکل 1-3).

در سل‌های VRLA دیگر از آنتیموان در ترکیب آلیاژ شبکه استفاده نمی‌شود زیرا این ماده اضافه پتانسیل هیدروژن را کاهش داده و بنابراین تولید این گاز را در الکترود منفی تقویت می‌کند. افزودن دیگر مواد به آلیاژ شبکه نیز به همین دلیل باید با توجه بسیاری انتخاب گردد [11, 12]. تولید اضافی گاز چه در الکترود منفی و چه در الکترود مثبت می‌تواند منجر به دشارژ انتخابی در الکترود مربوطه گردد. سازندگان باتری‌های VRLA استفاده از آلیاژ سرب–کلسیم–قلع را برای باتری‌های با کار شناور (باتری‌هایی که به ندرت دشارژ می‌شوند) و آلیاژ سرب–قلع را برای باتری‌های تحت چرخه‌های شارژ و دشارژ مداوم ترجیح می‌دهند [2].

در نتیجه حرکت از باتری‌های با طراحی غوطه‌ور به سمت باتری‌های تنظیم‌شده با شیر، با وجود رفع برخی چالش‌ها و محدودیت‌ها، بایستی توجه داشت که مکانیزم‌های شکست اشاره‌شده در بخش قبل ممکن است بصورت دیگری خود را نشان دهد. در مورد انبساط‌های ایجاد شده در الکترود مثبت بایستی گفت که جایگزین‌کردن آلیاژ سرب–آنتیموان با آلیاژ سرب–کلسیم به منظور کاهش زایش هیدروژنی، سبب کاهش مقاومت خزشی شبکه شده و می‌تواند انبساط در راستای صفحه الکترود را مجددا به یک نگرانی بدل کند. همچنین استفاده از یک جداکننده با صلبیت ناکافی (یعنی بسیار تراکم‌پذیر) ممکن است اجازه انبساط آزادانه مواد فعال در راستای عمود بر صفحه الکترود را بدهد. علاوه بر این، باوجود کم‌شدن قابل توجه

[1] Top-of-charge
[2] Full state-of-charge
[3] Absorptive glass mat

میزان هدررفت آب باتری به حدی که دیگر نیاز به سرویس‌های دوره‌ای به منظور افزایش سطح آب الکترولیت وجود ندارد، اما زایش هیدروژن در الکترود منفی و خوردگی شبکه در الکترود مثبت می‌تواند خود منجر به هدررفتن مقداری از آب الکترولیت شود. در کنار این موارد، طبقه‌ای شدن اسید نیز بایستی مورد توجه قرار گیرد زیرا دیگر این پدیده با اعمال اضافه شارژ و تولید عمدی گاز در الکترولیت قابل کنترل نخواهد بود آن هم به این دلیل که الکترولیت آزاد کمی در VRLAها وجود دارد. علاوه برآن، هدررفت آب با اضافه شارژ بدلیل آب‌بندی بودن دائمی باتری قابل جبران نخواهد بود. چالش دیگر پیش روی باتری‌های VRLA عملکرد چرخه اکسیژنی است که ممکن است منجر به شارژ ناکامل الکترودهای مثبت و منفی گردد [2].

5-1- التراباتری‌ها

سال‌های زیادی محققین برای بهبود طول عمر باتری‌های سرب–اسیدی تلاش کردند. در سال 1997 دانشمندان شرکت باتری ذخیره‌سازی ژاپن[1] دریافتند که افزودن مقادیر بیشتری از کربن به باتری بطور قابل‌توجهی میزان سولفاته‌شدن الکترود منفی را کاهش داده که نتیجه آن بهبود عملکرد و طول عمر باتری است [14]. در همین راستا، در سال 2006 مفهوم جدیدی از باتری‌های سرب–اسیدی توسط لام[2] و لویی[3] دو محقق از شرکت فناوری‌های انرژی CSIRO[4] استرالیا توسعه داده شد که شامل افزودن یک الکترود منفی ابرخازن بر پایه کربن[5] به یک الکترود منفی اسفنجی سرب بود که نتیجه آن التراباتری[6] نامیده شد [15]. هدف از این طراحی بهبود قدرت و طول عمر باتری سرب–اسیدی در نتیجه عمل‌کردن الکترود منفی کربنی به عنوان یک بافر جریان در حین شارژ و دشارژ باتری بود [16].

[1] Japan Storage Battery Company
[2] L.T Lam
[3] R. Louey
[4] CSIRO Energy Technologies
[5] Carbon-based supercapacitor
[6] Ultrabattery

1-5-1- ابرخازن نامتقارن

ابرخازن‌ها که خازن‌های الکتروشیمیایی نیز نامیده می‌شوند نوعی از خازن‌ها با ظرفیت بسیار بالا هستند که انرژی الکتریکی را در لایه دوگانه الکتریکی تشکیل‌شده در مرز مشترک الکترود–الکترولیت ذخیره می‌کنند [17]. ابرخازن‌ها از قوانین پایه حاکم بر خازن‌های معمولی پیروی می‌کنند و برای ذخیره و برداشت انرژی با سرعت‌های بالا مناسب هستند. ابرخازن‌ها همانند خازن‌ها بار الکتریکی را به یک روش با برگشت‌پذیری بالا ذخیره می‌کنند و ازطریق دستیابی به مقادیر مقاومت سری معادل (ESR[1]) کم، می‌توانند در توان‌های ویژه بالایی (در رنج $kW\ kg^{-1}$) به کار گرفته شوند، که به طور قابل ملاحظه‌ای بیشتر از اکثر باتری‌ها است [18]. درحالی‌که می‌توان ابرخازن‌ها را از لحاظ عملکرد ذخیره‌سازی و آزادسازی انرژی الکتریکی مشابه باتری‌های قابل شارژ در نظر گرفت ولی مکانیزم ذخیره بار در آنها با مکانیزم موجود در باتری‌ها تفاوت‌هایی دارد. ابرخازن‌ها بدلیل مکانیزم ذخیره بار بر اساس واکنش‌های سطحی مواد الکترودی، توسط فرآیندهای نفوذ یون به درون ماده الکترودی محدود نبوده و بنابراین قادر به فراهم‌کردن چگالی توان بسیار بیشتری از باتری‌ها هستند. این موضوع دلیلی بر کوتاه بودن زمان شارژ/دشارژ در ابرخازن‌ها نیز می‌باشد. علاوه بر موارد ذکرشده در بالا ابرخازن‌ها مزایای دیگری نیز نسبت به باتری‌ها دارند از قبیل طول عمر به مراتب بالاتر (میلیون‌ها چرخه در برابر چندهزار چرخه شارژ/دشارژ برای باتری‌ها)، طول عمر بالا در حالت آماده به کار[2]، بازدهی (نسبت بار ورودی به بار خروجی) بالاتر. همچنین ابرخازن‌ها می‌توانند کاملا شارژ و یا دشارژ شده بدون آن که اثری بر عملکرد و طول عمرشان بگذارد [18, 19].

ابرخازن‌ها را می‌توان بر اساس حالت ذخیره انرژی و ساخت در سه حوزه اصلی دسته‌بندی کرد: (1) ابرخازن‌های لایه دوگانه الکتریکی (EDLC[3])، (2) ابرخازن‌های اکسایش/کاهشی[4] که شبه‌خازنی[5] نیز نامیده می‌شود و (3) ابرخازن‌های دوگانه

[1] Equivalent series resistance
[2] Standby
[3] Electrical double layer capacitor
[4] Redox capacitor
[5] Pseudocapacitor

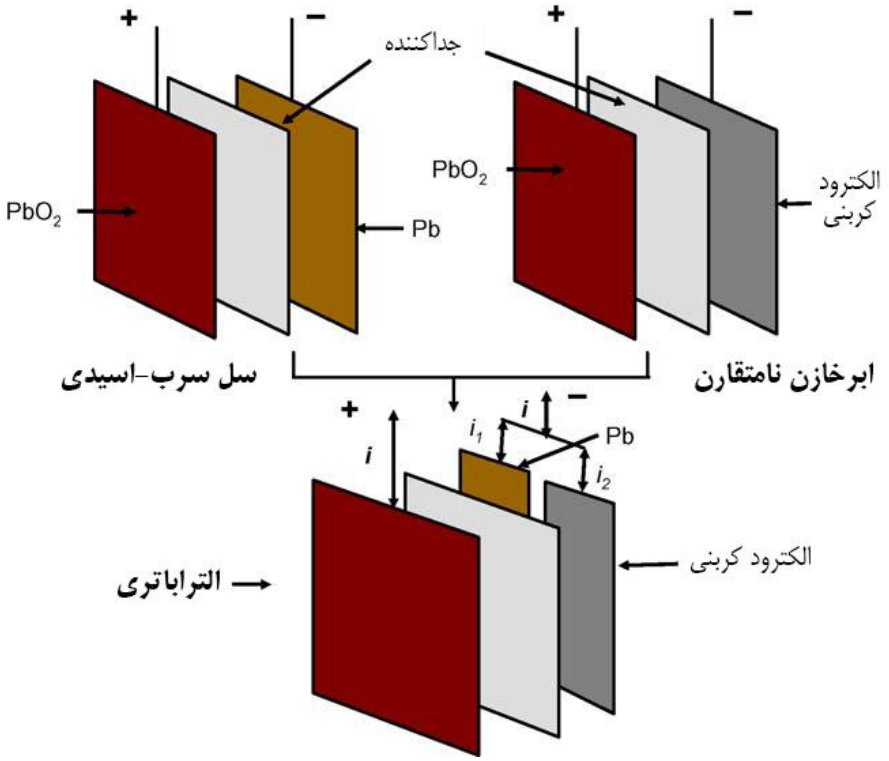
یا نامتقارن[1] شامل ترکیب EDLC و شبه‌خازنی. ابرخازن‌های لایه دوگانه الکتریکی (EDLC) ترکیبی از دو الکترود کربنی متخلخل بوده که توسط یک جداکننده از یکدیگر جدا شده‌اند. EDLCها انرژی الکتریکی را بصورت رفتاری غیرفارادیک با استفاده از تشکیل لایه دوگانه الکتریکی در مرز مشترک الکترود/الکترولیت ذخیره می‌کند. رفتار غیرفارادیک بدین معنا است که هیچ‌گونه انتقال باری میان الکترود و الکترولیت صورت نمی‌پذیرد. مواد الکترودی در این دسته انواعی از فرم‌های کربنی مانند کربن فعال، آئروژل کربنی، گرافن و دیگر نانوساختارهای کربنی است [18].

شبه‌خازن‌ها انرژی الکتریکی را در قالب انجام واکنش‌های اکسایشی و کاهشی در سطح الکترود ذخیره کرده و رفتار ذخیره‌سازی این نوع ابرخازن‌ها بصورت فارادیک یعنی همراه با انتقال بار از الکترود به الکترولیت و یا برعکس می‌باشد. شبه‌خازن‌ها بدلیل برقراری محدودیت‌های انتقال بار، از سرعت‌های شارژ/دشارژ کمتری نسبت به EDLCها برخوردار بوده و متعاقبا چگالی توان کمتری نیز دارند. با این وجود، شبه‌خازن‌ها با داشتن مکانیزم ذخیره‌سازی مشابه باتری‌های قابل شارژ دارای ظرفیت ویژه و چگالی انرژی بالاتری نسبت به EDLCها هستند. اکسیدهای فلزی و پلیمرهای رسانا از جمله موادی هستند که دارای ظرفیت شبه‌خازنی بوده (قادر به شرکت در واکنش‌های اکسایش/کاهشی برگشت‌پذیر هستند) و بنابراین در ساخت مواد الکترودی می‌توان از آنها استفاده کرد. در ابرخازن‌های نامتقارن، تلفیقی از هر دو مکانیزم ذخیره‌سازی EDLC و شبه‌خازنی دیده می‌شود. بدین ترتیب در این‌گونه ابرخازن‌ها که همزمان رفتار فارادیک و غیر فارادیک را از خود نشان می‌دهند، چگالی توان و چگالی انرژی هر دو در سطح مطلوبی قرار دارد. ابرخازن‌های نامتقارن از کنار هم قرارگیری یک الکترود EDLC (الکترود پایه کربنی) به عنوان الکترود منفی و یک الکترود مثبت با ظرفیت شبه‌خازنی (مانند الکترودهای حاوی اکسیدهای فلزی همچون اکسید سرب) تشکیل شده‌اند [20].

[1] Asymmetric supercapacitor

2-5-1- شکل‌گیری سل التراباتری

التراباتری در واقع یک ابزار ذخیره‌سازی انرژی دوگانه است که یک ابرخازن نامتقارن را با یک باتری سرب–اسیدی بدون نیاز به ابزارهای کنترل الکترونیکی اضافی درون یک سل واحد جای داده است. شمای ترسیم‌شده در شکل 1-4 ساختار یک سل التراباتری نوعی را نشان می‌دهد. یک سل باتری سرب–اسیدی متشکل از یک الکترود مثبت دی‌اکسید سرب (PbO_2) و یک الکترود منفی اسفنجی سربی است. در سوی دیگر، یک سل ابرخازن نامتقارن از یک الکترود مثبت PbO_2 و یک الکترود منفی بر پایه کربن (یعنی الکترود خازنی) تشکیل شده‌است. با توجه به یکسان بودن ترکیب الکترودهای مثبت، می‌توان این دو سل را در یک مجموعه جای داد بطوریکه الکترودهای منفی بصورت موازی از داخل سل به یکدیگر متصل شده باشند. در حقیقت، در این چیدمان دو الکترود منفی، یک الکترود مثبت PbO_2 را به اشتراک گذاشته‌اند. با این طراحی، جریان کلی شارژ و دشارژ الکترود ترکیبی مربوط به هر دوی اجزای تشکیل‌دهنده آن است؛ یکی جریان خازنی و دیگری جریان الکترود منفی سرب–اسیدی. بر این اساس الکترود خازنی می‌تواند به عنوان یک بافر، جریان‌های شارژ و دشارژ را با الکترود منفی سرب–اسیدی به اشتراک گذاشته و بنابراین مانع از تأثیر شدت جریان های بالا بر آن شود [15].

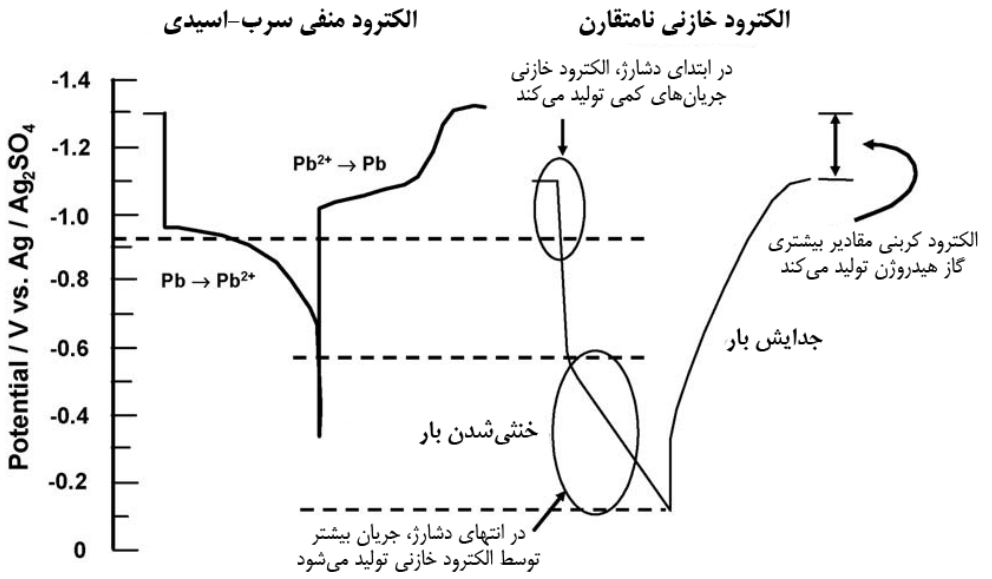


شکل 1-4 شمای ساختار یک التراباتری

اما اتصال عملی یک الکترود ابرخازن به یک الکترود باتری به سادگی بیان آن نیست. زیرا اختلافی میان بازه پتانسیل عملکردی الکترود خازنی و الکترود منفی سرب-اسیدی وجود دارد. در شکل 1-5 پتانسیل‌های کاری یک الکترود منفی سرب-اسیدی و یک الکترود خازنی بر پایه کربن در حین شارژ و دشارژ مقایسه شده‌است. در حین دشارژ، Pb اسفنجی در پتانسیلی در حدود 0/98- ولت به $PbSO_4$ تبدیل می‌شود. در زمان شارژ نیز $PbSO_4$ مجددا به Pb تبدیل شده که این تبدیل در پتانسیل‌های کمتر از 1/0- ولت روی می‌دهد. در الکترود دیگر، در زمان دشارژ، خنثی‌شدن بار[1] در پتانسیل‌های بیشتر از 0/5- ولت و در حین شارژ جدایش بار و تشکیل مجدد لایه دوگانه الکتریکی بر روی سطح اجزای کربنی در پتانسیل‌های کمتر از 0/3- ولت اتفاق می‌افتد. حال اگر این دو الکترود بصورت موازی به یکدیگر متصل شوند، در حین

[1] Charge neutralization

دشارژ، پتانسیل الکترود ترکیبی در ابتدا در مقدار 0/98- ولت ثابت می‌ماند. در این نقطه Pb در حال تبدیل به $PbSO_4$ است. این بدین معناست که در مراحل اولیه دشارژ سل ترکیبی، جریان غالبا ناشی از فعالیت الکترود منفی سربی است و الکترود خازنی بدلیل پتانسیل بالای خنثی‌شدن بار آن (0/5- ولت) بصورت ناچیز سهمی در تولید جریان داشته و مشخصا این اتفاقی مطلوب نخواهد بود. در مقابل در مراحل انتهایی دشارژ وقتی پتانسیل الکترود ترکیبی به مقادیر 0/5- ولت نزدیک می‌شود، جریان‌ها بیشتر از الکترود خازنی منشا می‌گیرند زیرا در این پتانسیل‌ها الکترود سربی فعالیت کمتری دارد. در زمان شارژ، جریان ابتدا در الکترود خازنی جریان یافته و سپس الکترود منفی سربی را تغذیه می‌کند. همانطور که در شکل 1-5 دیده می‌شود، در مقطع پایانی دشارژ الکترود ترکیبی، الکترود خازنی گاز هیدروژن به مراتب بیشتری نسبت به الکترود منفی سربی تولید می‌کند زیرا در این مقطع، پتانسیل آن به مقادیر منفی‌تری نسبت به پتانسیل معمول خود رسیده است [15].



شکل 1-5 نمودار پتانسیل‌های عملکردی یک الکترود منفی سرب-اسیدی و یک الکترود خازنی بر پایه کربن در حین شارژ و دشارژ

با توجه به توضیحات داده‌شده مشخص شد که به دو دلیل نمی‌توان تنها با اتصال ساده الکترودهای خازنی به الکترودهای منفی سربی انتظار بهبود طول عمر سل باتری حاصله را داشت؛ یکی اینکه الکترود خازنی نمی‌تواند در مراحل اولیه دشارژ مشارکت داشته و جریان خود را در اختیار بگذارد و دوم اینکه تولید زیاد گاز هیدروژن توسط الکترود خازنی در مراحل پایانی شارژ می‌تواند سبب هدررفت آب باتری شود. بنابراین به منظور ساخت عملی یک التراباتری بایستی تلاش زیادی در راستای بهبود خواص الکترود خازنی انجام گرفته تا شرایط مطلوب زیر فراهم گردد:

- پتانسیل کاری مشابه با الکترود منفی سرب–اسیدی
- سرعت کم زایش گاز هیدروژن
- ظرفیت بیشتر در دسترس برای اشتراک گذاری طولانی‌تر جریان با الکترود منفی سرب–اسیدی
- طول عمر بالا
- استحکام مکانیکی کافی و قابلیت تولید در کارخانه‌های تولید باتری‌های سرب–اسیدی
- هزینه تولید کم

علاوه بر این موارد، التراباتری بایستی به گونه‌ای طراحی شود که افزودن الکترود خازنی به سیستم منجر به افزایش قابل ملاحظه‌ای در وزن باتری نشود [15, 16].

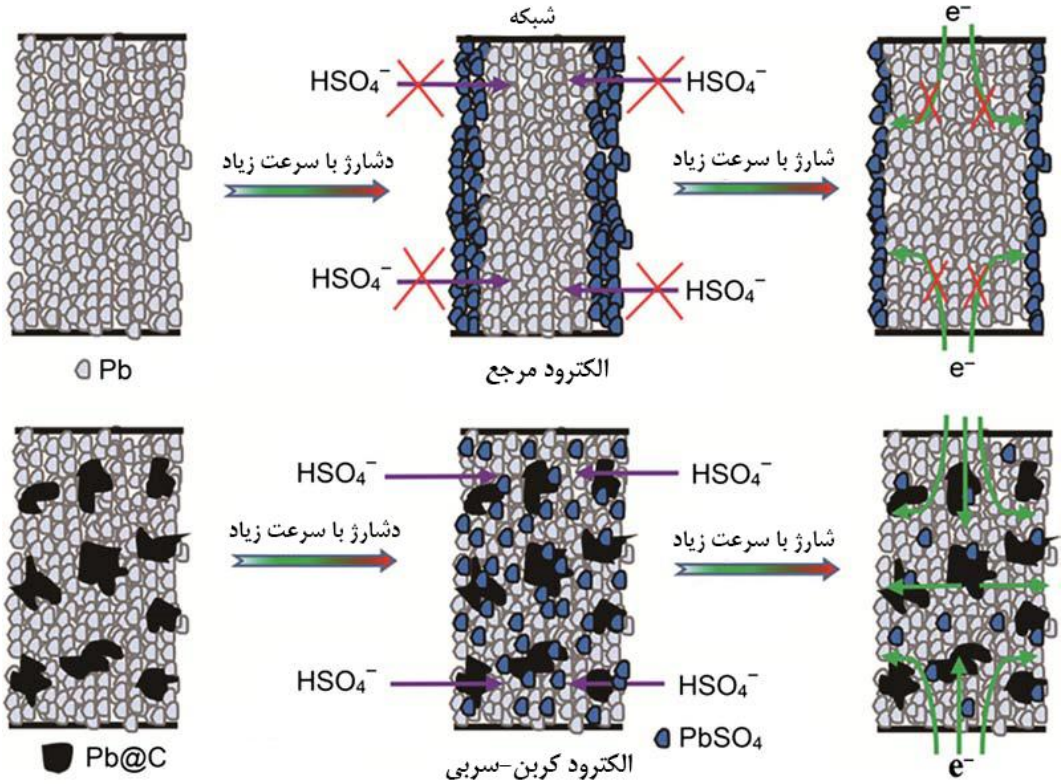
همانطور که در بخش 1-1 اشاره شد، باتری‌های سرب–اسیدی مورد استفاده در HEVها شرایط کاری متفاوتی نسبت به خودروهای معمولی و EVها داشته و بایستی عملکرد مناسبی نیز در این شرایط از خود نشان دهد. اما در عمل، طول عمر باتری‌های VRLA در چنین کاربردی به مراتب کمتر از طول عمر طراحی‌شده برای آنها است. دلیل اصلی عملکرد نامطلوب باتری‌های VRLA در HEVها سولفاته‌شدن تصاعدی الکترود منفی تحت دشارژهای با سرعت بالا یا تحت چرخه‌های کاری PSoC با سرعت زیاد (HRPSoC[1]) است. در نگاهی عمیقتر، تشکیل لایه‌ای ضخیم از $PbSO_4$ بر روی سطوح الکترود منفی VRLA تحت چرخه‌های کاری HRPSoC مانع از دشارژ بیشتر الکترود شده و با رشد تصاعدی این لایه‌ها در هر

[1] High rate partial state-of-charge

چرخه کاری باتری، نهایتا پدیده سولفاته‌شدن سخت[1] در الکترود منفی روی می‌دهد. همچنین شارژ سریع VRLAها اضافه پتانسیل انتقالات جرمی را برای واکنش‌های اولیه سل افزایش داده و منجر به زایش هیدروژن و اکسیژن، به ترتیب در الکترودهای منفی و مثبت می‌شود. این دو پدیده نهایتا منجر به کاهش شدید طول عمر باتری‌های VRLA مورد استفاده در HEVها می‌گردد [14, 21].

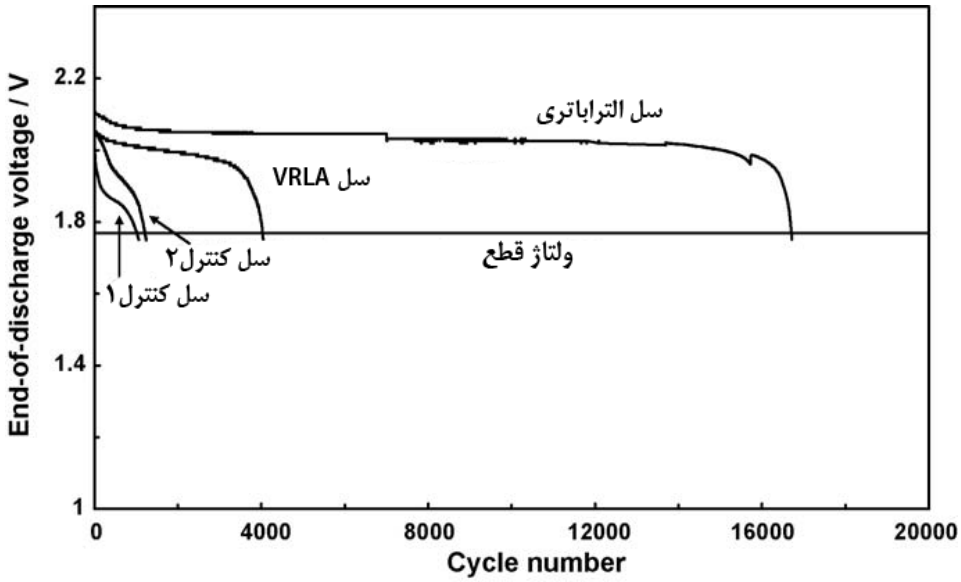
التراباتری‌ها با بهره‌مندی از مزایای وجود مواد کربنی در الکترود منفی از جمله بهبود هدایت الکتریکی الکترود، اشتراک جریان‌های شارژ و دشارژ با الکترود منفی سرب–اسیدی و محدود نمودن رشد کریستال‌های $PbSO_4$ سبب افزایش طول عمر خود برای کاربردهای HRPSoC مانند استفاده در HEVها شده‌است. در شکل 1-6 تفاوت حضور و عدم حضور کربن فعال (AC^2) بر روی عملکرد الکترود منفی در شرایط عمل HRPSoC نشان داده شده‌است. در عدم حضور کربن و در سرعت‌های بالای دشارژ، اسید موجود درون منافذ الکترود منفی به سرعت مصرف شده و لایه $PbSO_4$ با رسانایی کم الکتریکی برروی سطوح سربی تشکیل می‌شود. علاوه بر این، با تمایل بیشتر تشکیل این لایه‌ها بر سطح الکترود بدلیل تماس با مقادیر بیشتر اسید، در نتیجه در سرعت بالای دشارژ، تشکیل سریع لایه $PbSO_4$ در سطح الکترود مانع از ورود بیشتر اسید به منافذ داخلی می‌گردد. با شارژ سریع این الکترود و با توجه به کندتربودن واکنش انحلال $PbSO_4$ و تبدیل آن به سرب فلزی، لایه‌های $PbSO_4$ ایجاد شده در طی دشارژ، بطور کامل حذف نشده و علاوه بر کاهش تدریجی هدایت الکترود، در چرخه بعدی دشارژ نیز سبب تشکیل لایه چگالتری از $PbSO_4$ شده و سولفاته‌شدن سخت را سبب می‌گردد. در مقابل در حضور کربن در الکترود منفی، علاوه بر بهبود رسانایی الکتریکی الکترود که در شدت‌های جریانی بالا امری ضروری است، با افزایش سطوح فعال الکترود و ایفای نقش بافری کربن، از تجمع فاز $PbSO_4$ بر روی سطوح سرب جلوگیری شده و مانع از رشد مداوم کریستال‌های $PbSO_4$ می‌گردد [22–24].

[1] Hard sulfation
[2] Activated carbon



شکل 1-6 شمای اثرات افزودن کربن بر صفحات الکترود منفی در شرایط HRPSoC.

در شکل 1-7 عملکرد چرخه‌ای (طول عمر) یک سل التراباتری با سل باتری VRLA که الکترود منفی آن دارای مقادیر کمی کربن فعال است و دو سل باتری سرب–اسیدی معمولی مورد مقایسه قرار گرفته است. همانطور که دیده می‌شود سل VRLA توانسته در حدود 4000 چرخه شارژ و دشارژ را تحمل کند که مقداری در حدود 2/7 برابر بیشتر از حد توان سل باتری‌های سرب–اسیدی معمولی بوده است. این در حالی است که سل التراباتری توانسته عملکرد خود را تا حدود 17000 چرخه شارژ و دشارژ (با سرعت نه چندان زیاد) حفظ کند [15, 25].

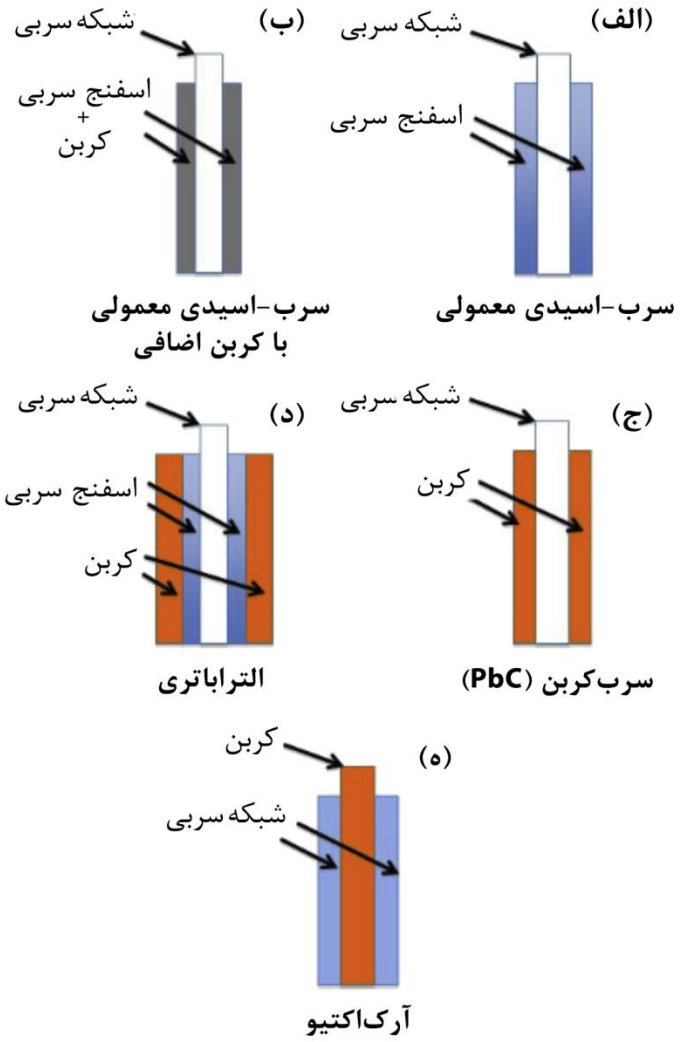


شکل 1-7 عملکرد چرخه‌ای یک سل التراباتری در مقایسه با سل باتری VRLA و دو سل باتری سرب-اسیدی معمولی به عنوان سل‌های کنترل

1-6- چیدمان اجزای سل در انواع باتری‌های سرب-اسیدی

همانطور که اشاره شد، التراباتری از لحاظ ساختار الکترود منفی با دیگر انواع باتری‌های سرب-اسیدی متفاوت است. چیدمان ساختاری الکترود منفی در انواع باتری‌های سرب-اسیدی در شکل 1-8 با یکدیگر مقایسه شده‌اند. شکل 1-8 بخش (الف) شمای الکترود منفی باتری سرب-اسیدی معمولی را نشان داده که متشکل از یک شبکه سربی به عنوان جمع‌کننده جریان و ماده فعال سربی با حالت اسفنجی بوده که سطح شبکه سربی را کاملا پوشانده است. با کشف اثر مثبت کربن بر افزایش طول عمر باتری، مواد کربنی در ساده‌ترین حالت به مخلوط خمیری فعال الکترود منفی افزوده شده و سپس سطح شبکه سربی کاملا با آن پوشانده می‌شود (شکل 1-8 بخش (ب) را ببینید). این چنین ساختاری سبب بهبود عملکرد باتری شده اما با توجه به از دست دادن سطح فعال ذرات کربنی بدلیل پوشانده‌شدن با ذرات سربی و همچنین امکان تشکیل سولفات سرب بر روی این ذرات، افت کارآیی در این نوع الکترودها امری اجتناب ناپذیر است. ساختار دیگر برای الکترودهای حاوی

کربن در شکل 1-8 بخش (ج) معرفی شده که در باتری‌های سرب‌کربن (PbC) دیده می‌شود. الکترود منفی در این نوع باتری‌ها متشکل از یک شبکه سربی به عنوان جمع‌کننده جریان و ماده فعالی است که تنها از ترکیبات کربنی تشکیل شده‌است. مشابه قبل ابتدا خمیری از ماده فعال کربنی تهیه شده و سپس تمامی سطح شبکه سربی از آن پوشانده می‌شود. هرچند با چنین ساختاری بهره‌وری از مواد کربنی به حداکثر میزان خود رسیده و دیگر خبری از تشکیل محدودکننده عملکردی همچون سولفات سرب در الکترود منفی نیست اما پایین‌بودن ظرفیت ویژه الکترود در مقایسه با الکترودهای مرسوم قبلی و نیز ولتاژ سلی که متناسب با میزان شارژ متغیر است (خصیصه یک الکترود خازنی) معایبی است که با باتری‌های PbC همراه است [26].



شکل 1-8 شمای ساختار الکترود منفی در انواع باتری‌های سرب-اسیدی

در التراباتری‌ها بخش کربنی الکترود به گونه‌ای دیگر در ساختار الکترود منفی وارد می‌شود در حالیکه سایر اجزای سل باتری سرب-اسیدی دست نخورده باقیمانده می‌ماند. همانطور که در شکل 1-8 بخش (د) دیده می‌شود، الکترود منفی التراباتری از یک هسته مرکزی مشابه با باتری‌های سرب-اسیدی معمولی (شبکه سربی پوشیده با ماده فعال سربی) تشکیل شده که در کنار الکترودهایی از جنس کربن متخلخل (مورد استفاده در ابرخازن‌ها) در یک ساختار ساندویچی قرار گرفته است.

اما در یک مفهوم ساختاری جدیدتر که توسط شرکت آرک‌اکتیو[1] معرفی شده‌است (شکل 1-8 بخش (ه))، شبکه سربی مرسوم به عنوان جمع‌کننده جریان با یک الکترود متخلخل کربنی (فعال‌شده توسط قوس الکتریکی) جایگزین شده و ماده فعال سربی اسفنجی بر روی آن پوشش داده می‌شود. بنابراین ترتیب لایه‌ها بر عکس ساختار الکترود التراباتری خواهد بود و بخش کربنی در زیر بخش فعال سربی قرار خواهد گرفت. چنین ساختاری توسط کرچف[2] و همکارانش [27]، چروینسکی[3] و همکارانش [28] و شرکت فایرفلای[4] نیز پیشنهاد شده‌است. سل آرک‌آکتیو همچون سل التراباتری عملکرد مناسبی در شرایط عمل PSoC از خود نشان می‌دهد اما هنوز در مورد پایداری عملکرد آن در طولانی مدت مورد سوال است [26].

[1] ArcActive Limeted
[2] Kirchev
[3] Czerwinski
[4] Firefly International Energy Co.

فصل 2- مشخصه‌یابی الکترودها و سل التراباتری

2-1- مقدمه

مواد فعال الکترودی و همچنین الکترودهای ساخته‌شده، قبل از استفاده در یک سل التراباتری بایستی از لحاظ خصوصیات فیزیکی و شیمیایی و عملکرد الکتروشیمیایی مورد ارزیابی قرارگرفته تا در صورت داشتن حداقل ویژگی‌های موردنیاز برای عملکرد مطلوب التراباتری مورد استفاده قرار گیرد. در ادامه این بخش به بررسی خصوصیات و پارامترهای عملکردی مطلوب برای الکترودها و سل التراباتری و نحوه مشخصه‌یابی هر یک پرداخته می‌شود.

2-2- آزمون‌های مربوط به مشخصه‌یابی الکترود

قبل از اقدام به ساخت التراباتری بایستی الکترودها بویژه الکترود کربنی به لحاظ ساختاری و عملکردی تحت آزمون قرار گیرد. این آزمون‌ها می‌تواند شامل سنجش مقاومت الکتریکی، میزان پایداری حرارتی، چگالی ظاهری، مساحت سطح ویژه، میکروساختار، میزان زایش گاز هیدروژن و نیز پارامترهای عملکرد الکتروشیمیایی الکترود و ارزیابی میزان خوردگی آن باشد. در این میان برخی آزمون‌ها عمومیت کمتری داشته و بر حسب هدف دنبال‌شده در مسیر تحقیق و توسعه الکترودهای التراباتری ممکن است ضرورت پیدا کند؛ از قبیل اندازه‌گیری میزان پایداری حرارتی و ارزیابی‌های خوردگی. از آنجا که هدف دنبال‌شده در این پروژه امکان‌سنجی ساخت سل التراباتری در داخل کشور است، توجهات معطوف انتخاب مناسب یک الکترود منفی ابرخازنی بر پایه کربن بوده که بتواند با الکترودهای منفی سرب–اسیدی حاضر در بازار جفت شده و سل التراباتری را تشکیل دهد. در این راستا، الکترودهای انتخابی کاملا کربنی بوده و پایداری حرارتی و شیمیایی آنها فراتر از میزان موردنیاز در شرایط عمل باتری‌های سرب–اسیدی است. بنابراین اندازه‌گیری میزان پایداری حرارتی و ارزیابی‌های خوردگی در پروژه

حاضر ضرورتی نداشته و صرفا به توضیح اجمالی آنها پرداخته می‌شود. برای اندازه‌گیری میزان پایداری الکترود یا ماده فعال می‌توان از آنالیز وزن‌سنجی گرمایی (TGA[1]) استفاده کرد. در این آزمون تغییرات جرم نمونه در طول زمان در پاسخ به افزایش تدریجی دما (بطور معمول از 0 تا 800 °C) گزارش می‌شود. برای ارزیابی رفتار خوردگی می‌توان از آزمون پلاریزاسیون جریان مستقیم (DCP[2]) در یک سل الکتروشیمیایی استفاده کرد. در این آزمون سطح نمونه با روبش پتانسیل بصورت رفت و برگشتی پلاریزه (قطبیده) شده و پاسخ جریانی نمونه ناشی از انجام واکنش‌های خوردگی در سطح آن ثبت می‌شود. در ادامه به شرح برخی از آزمون‌های عمومی در این بخش پرداخته می‌شود.

1-2-2- مقاومت الکتریکی الکترود کربنی

یکی از پارامترهای تأثیرگذار بر عملکرد الکترود و متعاقبا مجموعه التراباتری میزان مقاومت (یا هدایت) الکتریکی الکترودهای طراحی شده است. تلاش‌ها در این بخش باید در به حداقل رساندن مقدار مقاومت الکتریکی الکترودها باشد. موارد نوعی گزارش شده در مورد میزان مقاومت الکتریکی الکترودهای کربنی سنتزی و تجاری مقادیری در حدود Ω cm $0/026 - 0/005$ بوده است [29]. مقاومت الکتریکی الکترود به چند روش قابل اندازه گیری است. در ساده‌ترین روش که بالاترین میزان خطای داده را نیز در میان دیگر روش‌ها به همراه دارد استفاده از یک اهم‌متر است. در این روش دو پروب اهم‌متر را به فاصله تعیین شده‌ای از یکدیگر بر روی سطح نمونه قرار داده و مقدار مقاومت اندازه‌گیری‌شده را بر واحد فاصله گزارش می‌کنند. برای افزایش اعتبار داده بدست‌آمده، آزمایش چندین بار در مکان‌های مختلف روی سطح الکترود تکرار شده و میانگین داده‌های بدست‌آمده گزارش می‌شود.

روش دیگری که امکان اندازه‌گیری دقیق مقاومت الکتریکی الکترود را فراهم می‌کند استفاده از یک دستگاه آنالیزور پتانسیواستات/گالوانواستات[3] است. در این روش ابتدا تکه‌ای از الکترود با ابعادی مشخص بریده شده و سپس در دو سمت آن

[1] Thermogravimetric analysis
[2] Direct current polarization
[3] Potentiostat/galvanostat analyzer

لایه‌ای نازک از فلز مس به عنوان جمع‌کننده‌های جریان به روش آبکاری نشانده می‌شود. با روبش جریان بین دو حد جریانی تعیین‌شده و ثبت تغییرات پتانسیلی نمونه، مقاومت الکتریکی بر اساس رابطه (2-1) از شیب نمودار جریان (I)-پتانسیل (V) حاصله بدست می‌آید.

$$R = \frac{V}{I} \qquad (2\text{-}1)$$

علاوه بر این روش، می‌توان با انجام آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS[1]) بر روی نمونه لایه‌نشانی‌شده مقاومت الکتریکی آن را محاسبه نمود. در این روش، مقاومت الکتریکی از مقدار امپدانس نمونه در نقطه‌ای که جزء موهومی امپدانس دارای مقدار صفر است بدست می‌آید.

در جدول 2-1 برخی از مراکز فعال در شهر تهران که در زمینه اندازه‌گیری مقاومت الکتریکی اجسام جامد ارائه خدمات می‌دهند آورده شده‌است. روش اندازه‌گیری در این مراکز با توجه به نوع دستگاه‌های موجود در مرکز بصورت دو پروبی یا چهار پروبی[2] و یا هر دو می‌باشد.

جدول 2-1 مراکز ارائه‌دهنده خدمات در شهر تهران در زمینه اندازه‌گیری مقاومت الکتریکی جامدات

روش اندازه‌گیری	مرکز ارائه‌دهنده خدمات	شماره تماس
اندازه‌گیری دو پروبی	آزمایشگاه مرجع سیم و کابل پژوهشگاه نیرو	9-88079400 داخلی 4704-4193
اندازه‌گیری دو پروبی و چهار پروبی	آزمایشگاه شرکت آزمون دانا پلاستیک	46076447

[1] Electrochemical impedance spectroscopy

[2] استفاده از روش چهار پروبی برای اندازه‌گیری مقاومت جامدات دارای مقاومت الکتریکی بسیار کم مناسب بوده و نتایج دقیق‌تری را ارائه می‌دهد.

اندازه‌گیری دو پروبی و چهار پروبی	مجموعه آزمایشگاه‌های مرکز پژوهش متالورژی رازی	7-46831570
اندازه‌گیری دو پروبی و چهار پروبی	آزمایشگاه تحقیقاتی فیزیک کاربردی پژوهشکده فیزیک پژوهشگاه دانش‌های بنیادی IPM	09109982852 دکتر دبیریان
اندازه‌گیری چهار پروبی	مجموعه آزمایشگاه‌های شرکت صنایع انرژی	5-88058974
اندازه‌گیری چهار پروبی	مجموعه آزمایشگاه‌های مرکز خدمات آزمایشگاهی دانشگاه صنعتی شریف	66166246
اندازه‌گیری چهار پروبی	آزمایشگاه پوشش و خوردگی دانشکده مهندسی مواد و متالورژی پردیس دانشکده‌های فنی دانشگاه تهران	82084103 82084118

مراکزی در تهران که مجهز به دستگاه آنالیزور پتانسیواستات/گالوانواستات بوده و می‌توان در زمینه اندازه‌گیری مقاومت الکتریکی الکترود با روش‌های الکتروشیمیایی به آنها مراجعه نمود در جدول 2-2 گردآوری شده‌است.

جدول 2-2 مراکز ارائه‌دهنده خدمات در شهر تهران مجهز به دستگاه آنالیزور پتانسیواستات/گالوانواستات

مرکز ارائه‌دهنده خدمات	شماره تماس	توضیحات
آزمایشگاه بلورشناسی و متالوگرافی پیشرفته مواد دانشکده مهندسی مواد و متالورژی پردیس دانشکده های فنی دانشگاه تهران	۸۲۰۸۴۱۴۵	حداکثر جریان 1 آمپر
آزمایشگاه تحقیقاتی فیزیک کاربردی پژوهشکده فیزیک پژوهشگاه دانش های بنیادی IPM	09109982852 دکتر دبیریان	-
آزمایشگاه نانواپتوالکترونیک دانشکده مهندسی برق و کامپیوتر دانشگاه تربیت مدرس	۸۲۸۸۴۹۰۶	حداکثر ولتاژ 50 ولت و جریان 2 آمپر
آزمایشگاه مرکزی پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران	۴۴۷۸۷۷۲۰	-

آزمایشگاه مرکزی نانو مرکز پژوهشی علوم و فناوری نانو دانشگاه تهران	۸۸۹۸۹۴۷۱	فاقد تکنیک امپدانس
مجموعه آزمایشگاه‌های پژوهشکده علوم و فناوری نانو دانشگاه صنعتی شریف	۶۶۱۶۴۱۱۷	–
آزمایشگاه مرکزی دانشکده شیمی دانشگاه علم و صنعت ایران	۷۷۲۴۰۵۷۲	–
مجموعه آزمایشگاه‌های پردیس پژوهش و توسعه انرژی و محیط زیست پژوهشگاه صنعت نفت	۴۸۲۵۵۱۲۲	–
مجموعه آزمایشگاه‌های مرکز خدمات آزمایشگاهی دانشگاه صنعتی شریف	۶۶۱۶۶۲۴۶	الکترود کمکی سیم پلاتین و الکترود مرجع Ag/AgCl است.
مجموعه آزمایشگاه‌های دانشکده علوم و فنون نوین دانشگاه تهران	۸۸۴۹۷۲۴۱	–
آزمایشگاه مرکزی دانشگاه علم و صنعت ایران	۷۳۲۲۷۳۸۰	–
مجموعه آزمایشگاه‌های شرکت توسعه دانشگاهی داتفام	۲۲۷۹۹۱۶۷ 22769458	–
آزمایشگاه انرژی‌های تجدیدپذیر دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی امیرکبیر	64545778	حداکثر ولتاژ 30 ولت و جریان 20 آمپر

2-2-2- چگالی الکترود کربنی

اندازه‌گیری چگالی الکترود کربنی از آن جهت حائز اهمیت است که معمولا پارامترهای عملکردی باتری بر حسب وزن نهایی سل یا مجموعه باتری ساخته‌شده بیان می‌شود. با توجه به اینکه هر سل التراباتری یک الکترود کربنی بیش از یک سل معمولی سرب–اسیدی دارد بنابراین وزن افزوده شده توسط الکترود کربنی نقش منفی در ظرفیت ویژه گزارش‌شده برای مجموعه التراباتری (متشکل از چندین سل) خواهد داشت. اندازه‌گیری تقریبی چگالی ظاهری الکترود کربنی با غوطه‌ورکردن تکه‌ای با ابعاد مشخص از الکترود درون ظرف مدرج حاوی آب مقطر (با چگالی $0/988\ g\ cm^{-3}$ در دمای $22\ ^{\circ}C$) قابل

انجام است. چگالی (ρ) الکترود جامد را می‌توان با اتصال کیت چگالی[1] به ترازوهای دیجیتالی آزمایشگاهی و تعیین مقدار وزن الکترود غوطه‌ور در آب بر اساس رابطه (2-2) اندازه‌گیری کرد. چگالی‌های گزارش‌شده برای الکترودهای کربنی سنتزی و تجاری مقادیری در حدود $1/09 - 1/54$ g cm^{-3} بوده است [29].

$$\rho = \frac{A}{A-B} \times (\rho_0 - d) + d \qquad (2\text{-}2)$$

که در آن A وزن الکترود در هوا، B وزن الکترود غوطه‌ور در آب، ρ_0 چگالی آب و d چگالی هوا (تقریبا برابر با $0/001$ g cm^{-3}) است.

مراکز آزمایشگاهی مختلفی در شهر تهران اقدام به اندازه‌گیری چگالی اجسام جامد با روش غوطه‌وری می‌کنند که در جدول 2-3 برخی از این مراکز گزارش شده‌است.

جدول 2-3 مراکز ارائه‌دهنده خدمات در شهر تهران در زمینه اندازه‌گیری چگالی جامدات

مرکز ارائه‌دهنده خدمات	شماره تماس	توضیحات
مجموعه آزمایشگاه‌های شرکت صنایع الکترونیک صناف آریا	۶۶۸۰۵۰۵۶	-
آزمایشگاه شرکت مهندسی تحقیقات صنایع لاستیک	44787903 44787921	-
آزمایشگاه آنالیز مواد دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز دانشگاه علم و صنعت ایران	50- 77240540 داخلی 2743	وزن زیر 220 گرم مورد قبول است
مجموعه آزمایشگاه‌های بنیاد علوم کاربردی رازی	46841121	-
مجموعه آزمایشگاه‌های مرکز پژوهش متالورژی رازی	7-۴۶۸۳۱۵۷۰	-

[1] Density Kit

مجموعه آزمایشگاه‌های شرکت مهندسی آریانام	9- 66911056	-
مجموعه آزمایشگاه‌های آرتینه صنعت پرتو	۸۴۰۶۳۳۲۰	امکان اندازه‌گیری با دیگر روش‌های مرسوم

3-2-2- میکرو و ماکروساختار الکترود کربنی

با توجه به روش تهیه الکترود کربنی بررسی مواردی از قبیل میکرو و ماکروساختارهای هسته مشبک کربنی، چارچوب کربنی پیرامون هسته مشبک و مواد فعال نشانده‌شده بر روی الکترود کربنی و نیز بررسی اتصال مناسب میان اجزای یادشده در مقیاس میکرو در مراحل مختلف مسیر سنتزی الکترود ضرورت پیدا می‌کند. معمولا بررسی ساختارهای سطحی الکترود با کمک ابزارهای نوری مرسوم از قبیل میکروسکوپ نوری و استریوسکوپ[1] و نیز در مواردی برای مواد فعال الکترودی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM[2]) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM[3]) انجام می‌گیرد.

مراکز آزمایشگاهی متعددی در شهر تهران مجهز به میکروسکوپ‌های نوری بوده که برخی از آنها نسبت به ارائه خدمات به بیرون از مجموعه نیز فعالیت دارند. در جدول 2-4 شماری از این مراکز که در کاربردهای غیرزیستی خدمات می‌دهند آورده شده‌است.

جدول 2-4 مراکز ارائه‌دهنده خدمات در شهر تهران مجهز به میکروسکوپ‌های نوری و استریوسکوپ

نوع میکروسکوپ	مرکز ارائه‌دهنده خدمات	شماره تماس

[1] استریومیکروسکوپ یا استریوسکوپ یک نوع میکروسکوپ نوری است که برای مشاهده نمونه تحت بزرگنمایی اندک، معمولا با استفاده از نور منعکس شده از منبع یک شیء استفاده می‌شود. این دستگاه از دو مسیر چشمی متفاوت با دو عدسی چشمی و شیئی بهره برده تا زوایای اندکی متفاوت برای مشاهده چشم‌های چپ و راست فراهم شود.
[2] Scanning electron microscope
[3] Transmission elctron microscope

میکروسکوپ نوری	آزمایشگاه شرکت آزمون دانا پلاستیک	۴۶۰۷۶۴۴۷
میکروسکوپ نوری	آزمایشگاه پوشش و خوردگی دانشکده مهندسی مواد و متالورژی پردیس دانشکده‌های فنی دانشگاه تهران	82084103 82084118
میکروسکوپ نوری	مجموعه آزمایشگاه‌های مرکز خدمات آزمایشگاهی دانشگاه صنعتی شریف	۶۶۱۶۶۲۴۶
میکروسکوپ نوری	مجموعه آزمایشگاه‌های شرکت صنایع انرژی	5-۸۸۰۵۸۹۷۴
میکروسکوپ نوری	آزمایشگاه متالورژی حامیران شرکت حامی آلیاژ آسیا	۶۳۵۱۱
میکروسکوپ نوری	مجموعه آزمایشگاه‌های آرتینه صنعت پرتو	۸۴۰۶۳۳۲۰
میکروسکوپ نوری و استریوسکوپ	مجموعه آزمایشگاه‌های دانشکده علوم و فنون نوین دانشگاه تهران	۸۸۴۹۷۲۴۱
میکروسکوپ نوری و استریوسکوپ	مجموعه آزمایشگاه‌های پژوهشگاه ملی اقیانوس شناسی و علوم جوی	۶۶۹۴۴۸۷۳
میکروسکوپ نوری و استریوسکوپ	مجموعه آزمایشگاه‌های مرکز پژوهش متالورژی رازی	7-۴۶۸۳۱۵۷۰
میکروسکوپ نوری و استریوسکوپ	آزمایشگاه مرکزی پژوهشکده سامانه‌های حمل‌ونقل فضایی پژوهشگاه فضایی ایران	66282279 66282070
استریوسکوپ	مجموعه آزمایشگاه‌های متالورژی پژوهشکده توسعه تکنولوژی جهاد دانشگاهی جهاد دانشگاهی واحد دانشگاه صنعتی شریف	۶۶۰۷۵۲۰۲ ۶۶۰۷۵۲۰۱
استریوسکوپ	مجموعه آزمایشگاه‌های سازمان زمین شناسی و اکتشافات معدنی کشور	۶۴۵۹۲۲۸۳
استریوسکوپ	مجموعه آزمایشگاه‌های پردیس پژوهش و توسعه انرژی و محیط زیست پژوهشگاه صنعت نفت	۴۸۲۵۵۱۲۲

استریوسکوپ	مجموعه آزمایشگاه‌های پردیس پژوهش و توسعه صنایع پایین‌دستی نفت پژوهشگاه صنعت نفت	۴۸۲۵۵۲۷۵
استریوسکوپ	مجموعه آزمایشگاه‌های پردیس پژوهش و توسعه صنایع بالادستی نفت پژوهشگاه صنعت نفت	48252369 48252028 48252182

همچنین در صورت نیاز به انجام بررسی‌های میکرو و نانوساختاری الکترود یا مواد فعال الکترودی تهیه‌شده می‌توان به مراکز گردآوری‌شده در جدول 2-5 که مجهز به میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی و عبوری هستند مراجعه نمود.

جدول 2-5 مراکز ارائه‌دهنده خدمات در شهر تهران مجهز به میکروسکوپ‌های الکترونی SEM و TEM

نوع میکروسکوپ	مرکز ارائه‌دهنده خدمات	شماره تماس
SEM	آزمایشگاه مرکزی دانشگاه الزهرا (س)	۸۵۶۹۲۹۹۶
SEM	آزمایشگاه مرکزی دانشگاه صنعتی امیرکبیر	64545424
SEM	آزمایشگاه بلورشناسی و متالوگرافی پیشرفته مواد دانشکده مهندسی مواد و متالورژی پردیس دانشکده‌های فنی دانشگاه تهران	۸۲۰۸۴۱۴۵
SEM	مجموعه آزمایشگاه‌های شرکت آریا الکترون اپتیک	9- ۸۸۰۵۱۲۴۸

SEM	آزمایشگاه XRD و SEM دانشکده مهندسی معدن و متالورژی دانشگاه صنعتی امیرکبیر	۶۴۵۴۲۹۱۸
SEM	آزمایشگاه مرکزی پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران	۴۴۷۸۷۷۲۰
SEM	مجموعه آزمایشگاه‌های بخش مواد دانشکده فنی و مهندسی دانشگاه تربیت مدرس	۸۸۰۰۱۱۰۰ ۸۲۸۸۳۵۱۱ ۸۸۰۰۵۰۴۰
SEM	مجموعه آزمایشگاه‌های دانشکده مهندسی مواد و متالورژی دانشگاه علم و صنعت ایران	۷۷۲۰۹۰۳۹
SEM	مجموعه آزمایشگاه‌های متالورژی پژوهشکده توسعه تکنولوژی جهاد دانشگاهی جهاد دانشگاهی واحد دانشگاه صنعتی شریف	۶۶۰۷۵۲۰۲ ۶۶۰۷۵۲۰۱
SEM	آزمایشگاه نانواپتوالکترونیک دانشکده مهندسی برق و کامپیوتر دانشگاه تربیت مدرس	۸۲۸۸۴۹۰۶
SEM	آزمایشگاه مرکزی دانشگاه شهید بهشتی	۲۹۹۰۵۴۲۸
SEM	آزمایشگاه شرکت آریا رستاک	۴۴۴۸۴۷۸۵ ۴۴۴۳۹۳۳۱
SEM و TEM	مجموعه آزمایشگاه‌های مرکز خدمات آزمایشگاهی دانشگاه صنعتی شریف	۶۶۱۶۶۲۴۶
TEM	آزمایشگاه شرکت بیم گستر تابان	۴۴۸۶۲۷۷۸
TEM	آزمایشگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری دانشکده مهندسی مواد و متالورژی پردیس دانشکده‌های فنی دانشگاه تهران	۶۱۱۱۴۰۷۸
TEM	آزمایشگاه نانوالکترونیک و لایه نازک دانشکده مهندسی برق و کامپیوتر پردیس دانشکده‌های فنی دانشگاه تهران	88013201 82084905
TEM	آزمایشگاه تحقیقاتی مواد پیشرفته و نانوتکنولوژی دانشکده مهندسی مکانیک دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی	8- ۸۸۶۷۴۸۴۱

4-2-2- مساحت سطح ویژه الکترود

ظرفیت ایجادشده در الکترودهای کربنی ناشی از جدایش بار و تشکیل لایه دوگانه الکتریکی در سطوح الکترودی است. هرچه گستردگی این لایه دوگانه متشکل از یون‌ها بیشتر باشد، بار بیشتری در الکترود ذخیره شده و ظرفیت الکترود بیشتر خواهد بود. بنابراین در مورد الکترودهای صرفا کربنی، مساحت سطح ویژه الکترود پارامتر اصلی در میزان ظرفیت ویژه فراهم‌شده توسط الکترود است. اندازه‌گیری میزان تخلخل یا همان مساحت سطح ویژه الکترود عموما توسط آزمون آنالیز مساحت سطح BET[1] انجام می‌پذیرد. در این روش یک لایه کامل از مولکول‌های ماده جذب‌شونده (عموما نیتروژن) روی سطح بوجود می‌آید. با دانستن ضخامت متوسط یک مولکول، می‌توان سطحی که یک مولکول اشغال می‌کند را محاسبه نموده و بر اساس مقدار ماده جذب‌شده، مساحت سطح کل نمونه را اندازه‌گیری کرد. در این آزمون بر مبنای تئوری BET و همچنین مقادیر اندازه‌گیری‌شده جذب و واجذب ماده، می‌توان سطح ویژه، قطر، حجم و توزیع سایز حفره‌های ماده را محاسبه کرد (تمامی موارد توسط نرم افزار دستگاه آنالیز محاسبه شده و در خروجی آزمون گزارش می‌شود). بر اساس اسناد گزارش‌شده، مساحت سطح ویژه مطلوب برای مواد فعال و یا الکترودهای مورد استفاده در التراباتری‌ها بایستی مقداری بین 1000 تا m^2 g^{-1} 3000 باشد. ضرورت انجام این آزمون هنگامی است که الکترود کربنی حاصل از کربنی‌شدن یک پیش ماده کربن‌دار باشد که در این صورت مساحت سطح ویژه بدست‌آمده پس از کربنی‌شدن نامعلوم بوده و بایستی اندازه‌گیری شود. اما در صورتی که از کربن فعال تجاری برای بخش کربنی الکترود استفاده می‌شود بدلیل مشخص‌بودن مساحت سطح ویژه آن ضرورتی برای انجام این آزمون وجود ندارد. در جدول 2-6 مراکز ارائه خدمات آنالیز مساحت سطح BET در سطح شهر تهران به همراه اطلاعات تماس آن گردآوری شده‌است.

[1] Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area analysis

جدول 2-6 مراکز ارائه‌دهنده خدمات در شهر تهران در زمینه اندازه‌گیری مساحت سطح به روش BET

مرکز ارائه‌دهنده خدمات	شماره تماس	توضیحات
آزمایشگاه مرکزی پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران	44787055	-
مجموعه آزمایشگاه‌های شرکت ایران دلکو	88284801 56231432	-
آزمایشگاه کاتالیست و مهندسی واکنش‌ها و مواد نانوساختار دانشکده مهندسی شیمی پردیس دانشکده های فنی دانشگاه تهران	61112242 61113066	نمونه باید جامد باشد. حداقل مقدار نمونه باید 0/1 گرم باشد.
آزمایشگاه مرکزی دانشگاه صنعتی امیرکبیر	64545424	-
آزمایشگاه مرکزی پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران	40- ۴۴۷۸۷۷۲۰	-
مجموعه آزمایشگاه‌های گروه پژوهشی آنالیزی کیمیازی	6- 22880081	-
آزمایشگاه مرکزی دانشکده شیمی دانشگاه علم و صنعت ایران	۷۷۲۴۰۵۷۲	-
مجموعه آزمایشگاه‌های پردیس پژوهش و توسعه صنایع پایین‌دستی نفت پژوهشگاه صنعت نفت	۴۸۲۵۵۲۷۵	-
آزمایشگاه تحقیقات شرکت توسعه صنایع نفت و گاز سرو	۸۸۰۶۷۴۶۵	فشار گازهای نیتروژن و هلیوم ورودی نبایست بیش از 15 psi باشد.
آزمایشگاه تحقیقاتی نانو مواد معدنی دانشکده شیمی پردیس علوم دانشگاه تهران	61112614	اندازه‌گیری‌ها با گاز CO_2 انجام می‌گیرد.
مجموعه آزمایشگاه‌های مرکز خدمات آزمایشگاهی دانشگاه صنعتی شریف	۶۶۱۶۶۲۴۶	-
آزمایشگاه شرکت بیم گستر تابان	۴۴۸۶۲۷۷۸	-

آزمایشگاه مرکزی دانشگاه علم و صنعت ایران	۷۳۲۲۷۳۸۰	پودرهای ریزتر از مش 60-100 قابل آزمایش نیست.
آزمایشگاه مرکزی دانشگاه الزهرا (س)	۸۵۶۹۲۹۹۶	-
مجموعه آزمایشگاه‌های شرکت حسگر مواد صبا	۶۶۵۱۹۶۶۶	-
آزمایشگاه شرکت فناوری پویان اکسیر کوشا	۲۶۶۰۲۴۶۷	-
آزمایشگاه آنالیز مواد دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز دانشگاه علم و صنعت ایران	50-77240540 داخلی 2743	اندازه‌گیری سطح ویژه را به صورت تک نقطه‌ای انجام می‌دهند.
آزمایشگاه آنالیز دستگاهی دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه صنعتی امیرکبیر	۶۴۵۴۳۱۷۰	-

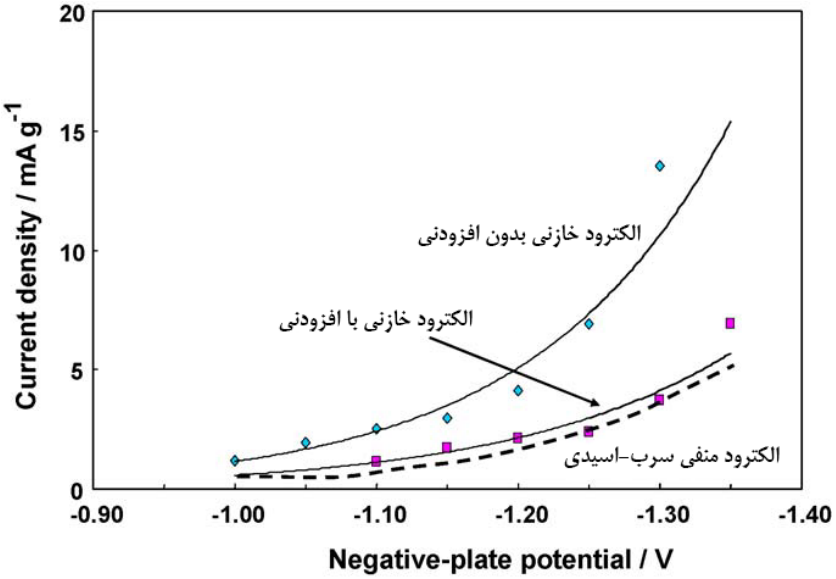
در روش دیگر، میزان تخلخل الکترود یا لایه کربنی با اندازه‌گیری میزان جذب رنگدانه متیلن آبی (MB)[1] توسط الکترود نیز قابل اندازه‌گیری است [30, 31]. در این روش که بر مبنای سنجش مقدار رنگدانه جذب‌شده با کمک روش طیف‌سنجی UV-Vis است، مساحت سطح ویژه الکترود از تفاوت غلظت محلول MB قبل از و بعد از جذب آن توسط الکترود غوطه‌ور در محلول محاسبه می‌شود.

5-2-2- سرعت زایش گاز هیدروژن

همانطور که در بخش 1-5-2 اشاره شد، الکترود کربنی بایستی حداقل میزان زایش هیدروژن را بویژه در مراحل انتهایی شارژ داشته باشد. این مهم برای التراباتری‌هایی که از فناوری VRLA بهره می‌برند بدلیل استفاده حداقلی آنها از الکترولیت مایع اسیدی که متعاقبا سبب حساسیت بیشترشان به هدررفت آب ناشی از تجزیه می‌شود، بیش از پیش اهمیت

[1] Methylene blue

پیدا کرده است [15]. اندازه‌گیری سرعت زایش هیدوژن در الکترود کربنی را می‌توان با آزمون کرونوآمپرومتری در دما و غلظت مشخصی از الکترولیت اسیدی اندازه‌گیری کرد. در این روش پتانسیل ثابتی به الکترود اعمال شده تا جریان ثبت‌شده از نمونه به مقدار پایدار برسد. پس از شارژ کامل الکترود، جریان خروجی از نمونه را می‌توان ناشی از واکنش زایش هیدروژنی دانست. با تکرار این آزمون در پتانسیل‌های مختلف و رسم نمودار چگالی جریان به پتانسیل اعمالی برای هر الکترود و مقایسه آن با الکترود منفی باتری سرب–اسیدی، می‌توان میزان زایش هیدروژن الکترودهای کربنی را سنجیده و الکترود مطلوب برای ترکیب با الکترود منفی سرب–اسیدی را انتخاب نمود. الکترود مناسب الکترودی است که داده‌های منحنی آن دارای کمترین مقادیر چگالی جریان زایش هیدروژن و نیز کمترین میزان تغییرات شیب منحنی بویژه در پتانسیل‌های بالا باشد. شکل 2-1 یک نمودار نوعی حاصل از بررسی سرعت‌های زایش هیدروژن بر روی الکترود منفی سرب–اسیدی و الکترودهای کربنی را نشان می‌دهد. در این شکل الکترود خازنی دارای افزودنی تغییرات چگالی جریان کمتری نسبت به الکترود خازنی بدون افزودنی داشته و بنابراین با مقدار زایش هیدروژنی کمتر برای بکارگیری در سل التراباتری مناسبتر است.



شکل 2-1 سرعت زایش هیدروژن برای الکترود منفی سرب–اسیدی و الکترودهای خازنی با و بدون افزودنی [15].

روش دیگر برای ارزیابی میزان زایش گاز هیدروژن توسط الکترود منفی استفاده از روش ولتامتری روبش خطی (LSV)[1] است. در این روش با بهره‌گیری از یک سیستم سه الکترودی به الکترود منفی که در نقش الکترود کار قراردارد پتانسیل در بازه نوعی 0/5- تا 1/4- ولت روبش می‌شود و پاسخ جریانی سیستم ثبت می‌گردد. سهولت زایش گاز هیدروژن و میزان آن در الکترود منفی با بررسی پتانسیل نقطه شروع جهش جریان (مربوط به واکنش زایش هیدروژن) و مقدار جریان تولیدی قابل ارزیابی است [32, 33].

در زمینه مراکز ارائه خدمات برای سنجش سرعت زایش گاز هیدروژن الکترود، تمامی مراکز نام برده شده در جدول 2-2 که مجهز به دستگاه آنالیزور پتانسیواستات/گالوانواستات هستند به شرط نداشتن محدودیت‌های خاص از قبیل محدودیت جریان (درصورت نیاز به جریان‌های بالا) قادر به ارائه خدمات خواهند بود.

6-2-2- ظرفیت ویژه، چگالی انرژی و چگالی توان الکترود

پارامترهای عملکرد الکتروشیمیایی یک الکترود مانند ظرفیت ویژه، چگالی انرژی و چگالی توان آن بایستی با کمک یک الکترود مرجع[2] در یک سیستم سه الکترودی اندازه‌گیری شود. بدین منظور بایستی در سل التراباتری تهیه شده یک الکترود اضافی با پتانسیل پایدار در شرایط آزمایش به عنوان الکترود مرجع بکار برد. بدین ترتیب الکترود منفی کربنی به عنوان الکترود کار[3] (الکترودی تغییرات پتانسیل و جریان آن ثبت می‌شود) و الکترود مثبت سرب–اسیدی به عنوان الکترود شمارنده یا کمکی[4] در سیستم قرار خواهد گرفت. شکل 2-2 یک سل التراباتری ساخته شده بصورت سه الکترودی را نشان داده که در آن از یک الکترود نقره/نقره سولفات به عنوان الکترود مرجع استفاده شده‌است.

[1] Linear sweep voltammetry
[2] Reference electrode
[3] Working electrode
[4] Counter or auxiliary electrode



شکل 2-2 تصویر یک سل التراباتری بر پایه VRLA در قالب یک سیستم سه الکترودی [15]

همانطور که در بخش 2-5-1 به آن اشاره شد، الکترود کربنی باید ظرفیت بالایی برای اشتراک‌گذاری طولانی‌تر جریان با الکترود منفی سرب–اسیدی داشته باشد. بر همین اساس یکی از تست‌های اولیه و ضروری برای بررسی عملکرد الکتروشیمیایی الکترود کربنی تعیین مقدار ظرفیت ویژه آن است. ظرفیت ویژه دشارژ یک الکترود بر حسب آمپر ساعت بر گرم ($Ah\ g^{-1}$) با انجام آزمون شارژ/دشارژ جریان ثابت (GCD[1]) با کمک دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات در چگالی جریان‌های (یا سرعت‌های[2]) مختلف بر روی سل باتری قابل محاسبه است. ظرفیت ویژه (C_{sp}) مطابق رابطه (2-3) مدت زمان دشارژ کامل سل (Δt، بر حسب ساعت) را در مقدار چگالی جریان ثابت (i، بر حسب آمپر بر گرم) مورد استفاده در هنگام دشارژ ضرب کرد.

[1] Galvanostatic charge/discharge
[2] C-rate

$$C_{sp} = i\Delta t \qquad (2\text{–}3)$$

روش دیگر برای محاسبه ظرفیت یک الکترود کربنی استفاده از آزمون ولتامتری چرخه‌ای (CV[1]) در یک سیستم سه الکترودی است. در این روش پتانسیل در یک بازه از پیش تعیین شده بصورت رفت و برگشتی روبش شده و پاسخ جریانی الکترود ثبت می‌شود. پس از رسم منحنی پتانسیل–جریان، مقدار ظرفیت الکترود با محاسبه مساحت سطح محسورشده میان منحنی‌های رفت و برگشت یک چرخه در نمودار پتانسیل–جریان بدست می‌آید. البته این روش در اندازه‌گیری ظرفیت یک الکترود باتری روشی مرسوم نبوده و مقدار ظرفیت بدست‌آمده با استفاده از آزمون شارژ/دشارژ مقدار دقیقتری نسبت به ظرفیت محاسبه‌شده با آزمون CV است. کاربرد مهمتر آزمون CV را می‌توان در بررسی کیفی میزان کربنی‌شدن الکترود ابرخازنی برشمرد؛ بدین ترتیب که هرچه منحنی بدست‌آمده به شکل مستطیل کامل نزدیکتر باشد، نشان‌دهنده کربنی‌شدن بهتر الکترود است (حضور پیک در منحنی CV نشان از حضور بخش‌های فعال اکسایش/کاهش بر روی سطح الکترود مربوط به گروه‌های عاملی و یا ناخالصی‌های باقیمانده پس از کربنی‌شدن دارد).

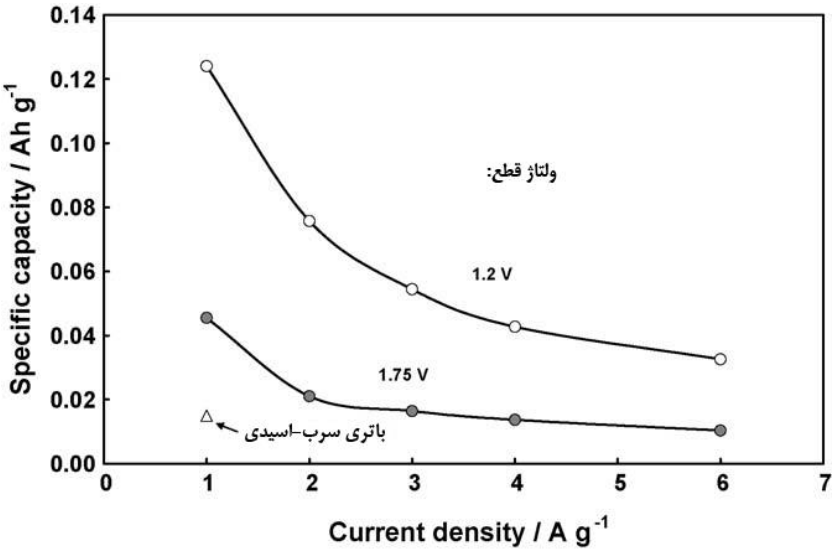
برای بدست‌آوردن چگالی انرژی (یا انرژی ویژه، E) سل باتری بر حسب وات ساعت بر گرم ($Wh\ g^{-1}$) نیز کافیست مقدار ظرفیت ویژه ($Ah\ g^{-1}$) بدست آمده را در ولتاژ کاری باتری (ΔV، برحسب ولت) ضرب نمود (رابطه (2–4)). با تقسیم چگالی انرژی ($Wh\ g^{-1}$) بر مدت زمان دشارژ باتری (Δt، بر حسب ساعت) نیز میزان چگالی توان (یا توان ویژه، P) سل باتری بر حسب وات بر گرم ($W\ g^{-1}$) بدست می‌آید (رابطه (2–5)) [34].

$$E = C_{sp}\Delta V \qquad (2\text{–}4)$$

$$P = \frac{E}{\Delta t} \qquad (2\text{–}5)$$

[1] Cyclic voltammetry

به منظور بررسی عملکرد ظرفیتی الکترود معمولا ظرفیت ویژه سل تهیه‌شده را در چگالی جریان‌های مختلف بدست آورده و منحنی ظرفیت ویژه بر حسب چگالی جریان را در مقادیر ولتاژ قطع[1] مختلف برای الکترود کربنی و نیز الکترود منفی سرب–اسیدی رسم می‌کنند. در شکل 2-3 نموداری نوعی از بررسی عملکرد ظرفیتی یک الکترود کربنی نشان داده شده‌است.



شکل 2-3 عملکرد ظرفیتی الکترود خازنی در چگالی جریان‌ها و ولتاژهای قطع مختلف [15].

همانطور که اشاره شد، به منظور تعیین ظرفیت ویژه، چگالی انرژی و چگالی توان الکترود نیازمند یک دستگاه آنالیزور پتانسیواستات/گالوانواستات و یا یک دستگاه اختصاصی‌شده برای آزمون‌های باتری[2] هستیم. از این رو مراکز نام برده شده در جدول 2-2 و نیز مراکز ارائه‌دهنده آنالیزهای اختصاصی باتری که در جدول 2-7 ذکر شده‌اند می‌توانند به منظور دریافت خدمات مورد استفاده قرار گیرند.

[1] Cut-off voltage
[2] Battery tester

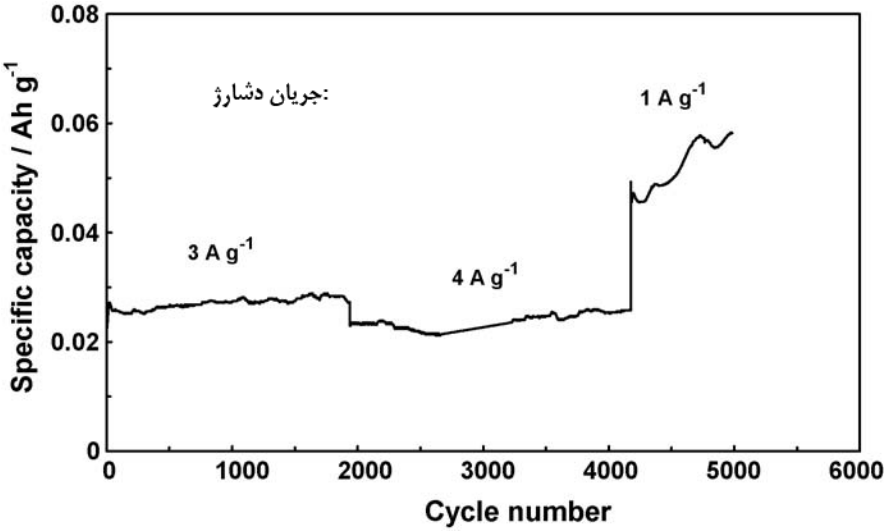
جدول 2-7 مراکز ارائه خدمات در شهر تهران در زمینه انجام آنالیزهای اختصاصی باتری

مرکز ارائه‌دهنده خدمات	شماره تماس	توضیحات
مجموعه آزمایشگاه‌های شرکت پارتیان باتری نوین	۷-۵۶۲۷۶۰۲۰	حداکثر جریان قابل اعمال ۱۰ میلی‌آمپر
مجموعه آزمایشگاه‌های شرکت مهرنگار کاسپین	۶۶۴۲۶۷۷۱	انجام آزمون‌های کامل برای تمام انواع باتری

7-2-2- عملکرد چرخه‌ای[1] الکترود

عملکرد چرخه‌ای یا طول عمر چرخه‌ای[2] الکترود کربنی و مجموعه سل باتری از چند جهت و با استانداردهای گوناگونی قابل بررسی است. در یک بررسی برای الکترود کربنی، عملکرد چرخه‌ای با بررسی میزان تغییرات ظرفیت ویژه الکترود در حین گذراندن چرخه‌های متعدد شارژ و دشارژ بررسی شده در حالیکه در هر مقطع پس از گذراندن تعداد چرخه تعیین‌شده چگالی جریان اعمالی به الکترود تغییر داده می‌شود. روند تغییرات چگالی جریان اعمالی می‌تواند بصورت منظم بوده و به عنوان مثال روندی افزایشی داشته باشد و یا اینکه روند منظمی را دنبال نکند. شکل 2-4 نمودار نوعی از بررسی عملکرد چرخه‌ای یک الکترود کربنی در چگالی‌های جریان مختلف با روند تغییرات چگالی جریان بصورت غیرمنظم را نشان می‌دهد.

[1] Cycling performance
[2] Cycle life

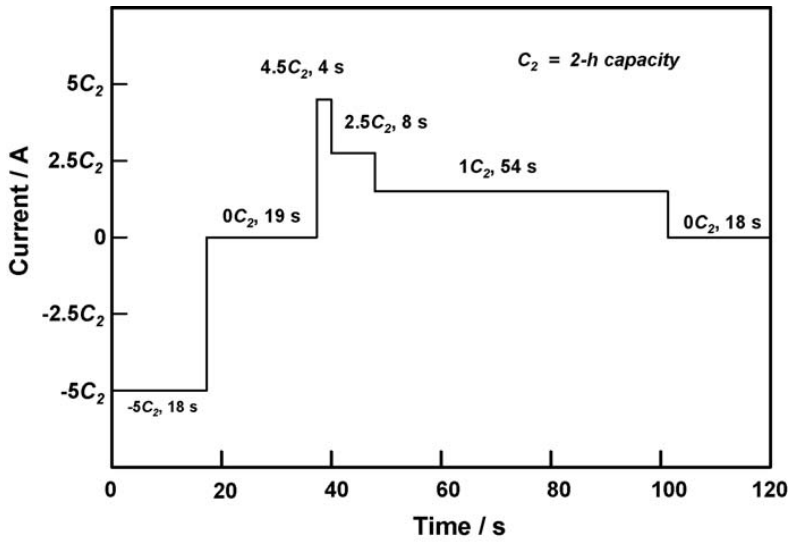


شکل 2-4 عملکرد چرخه‌ای الکترود خازنی در چگالی جریان‌های مختلف [15]

در حالات دیگر سنجش عملکرد چرخه‌ای الکترود، رژیم جریان ثابت اعمالی در طول چرخه‌های مختلف شارژ و دشارژ تا رسیدن به تعداد چرخه موردنظر ثابت باقی می‌ماند. رژیم جریان اعمالی با توجه به هدف آزمون موردنظر متفاوت خواهد بود. در ساده‌ترین حالت، یک جریان ثابت در هنگام شارژ و دشارژ تا رسیدن ولتاژ باتری به ولتاژهای قطع تعریف شده اعمال می‌شود. انتخاب این‌گونه رژیم جریانی اختصاصی نبوده و عملکرد چرخه‌ای سل باتری را بصورت کلی مورد سنجش قرار می‌دهد. اما در دیگر حالات، پروفایل رژیم جریان اعمالی به گونه‌ای انتخاب شده که به شرایط واقعی کاری باتری در کاربرد موردنظر نزدیک باشد. به عنوان مثال برای شبیه‌سازی شرایط کاری باتری در یک HEV می‌توان از پروفایل استاندارد اروپایی EUCAR[1] استفاده کرد. شکل 2-5 پروفایل جریانی یک چرخه شارژ/دشارژ مورد استفاده در این آزمون را نشان داده است. در این پروفایل در مرحله دشارژ، جریان ثابت $5C_2$ آمپر (C_2 برابر است با 2 ساعت ظرفیت) به مدت 18 ثانیه به سل اعمال شده و سپس مدت 19 ثانیه سل در حالت استراحت قرار می‌گیرد (در این هنگام جریانی به سل اعمال نمی‌شود). پس از آن شارژ سل بصورت سه مرحله‌ای انجام می‌گیرد؛ ابتدا 4 ثانیه با جریان $4/5C_2$، سپس 8 ثانیه اعمال جریان $2/5C_2$ و در

[1] EUCAR power-assist profile

نهایت 54 ثانیه شارژ در جریان $1C_2$. این حالت رژیم شارژ برای شبیه‌سازی شارژ دریافتی باتری از نیروی تولیدی موتور و نیز در هنگام ترمزگیری در یک HEV است. در انتهای پروفایل 18 ثانیه به سل استراحت داده شده و مجددا با ترتیب گفته شده چرخه شارژ/دشارژ تکرار می‌شود [15].



شکل 2-5 پروفایل EUCAR [15]

برای انجام این آزمون ابتدا بایستی مقدار 2 ساعت ظرفیت یا همان C_2 تعیین گردد؛ یعنی سل به مدت دو ساعت دشارژ شده تا به ولتاژ 1/67 ولت برسد. سپس شارژ سل در ولتاژ ثابت 2/45 ولت در حداکثر جریان $0/5C_2$ آمپر انجام شده تا زمانیکه سل به 10٪ اضافه شارژ دست یابد. این چرخه شارژ و دشارژ چند بار تکرار شده تا مقدار ظرفیت ثابتی از سل بدست آید. پس از آن سل باتری را درون حمام آب با دمای 40 °C قرار داده و آزمون عملکرد چرخه‌ای مطابق با مراحل زیر انجام می‌گیرد [15, 35]:

1. دشارژ سل در جریان $0/5C_2$ آمپر تا رسیدن به 60٪ مقدار شارژ کامل
2. انجام چرخه‌های شارژ/دشارژ مطابق با پروفایل EUCAR به تعداد 10 هزار چرخه

3. شارژ در ولتاژ ثابت 2/45 ولت با حداکثر جریان $0/5C_2$ آمپر به مدت 20 ساعت
4. تعیین مجدد مقدار 2 ساعت ظرفیت سل و متعاقبا شارژ سل تا رسیدن به 10٪ اضافه شارژ
5. تکرار مراحل 1 تا 4 تا زمانیکه مقدار ظرفیت محاسبه‌شده در انتهای 10 هزار چرخه به 50٪ مقدار اولیه خود رسیده یا ولتاژ سل به مقادیر زیر 1/4 ولت افت کند.

مراکز اشاره‌شده در جدول جدول 2-7 به شرط نداشتن محدودیت‌هایی از قبیل شدت جریان و یا مدت زمان انجام آزمون می‌توانند به منظور ارزیابی عملکرد چرخه‌ای الکترودها مورد استفاده قرار گیرند. البته باید این نکته را توجه داشت که برخی ارزیابی‌ها نیازمند تعریف پروفایل‌های خاص شارژ و دشارژ بوده که خود محدودکننده در زمینه انتخاب دستگاه سنجش و مرکز ارائه‌دهنده خدمات خواهد بود.

2-3- آزمون‌های مربوط به مشخصه‌یابی مجموعه التراباتری

پس از ارزیابی و تایید عملکرد مطلوب الکترودها در یک سل سه الکترودی، می‌توان اقدام به ساخت مجموعه التراباتری متشکل از چندین تک سل در ساختار باتری‌های سرب–اسیدی تجاری نمود. نکته حائز اهمیت در این مرحله تکرارپذیری روش ساخت الکترودهای کربنی جدید است تا با دوری از تمرکز بیشتر جریان در یک سل و ایجاد گرادیان‌های غلظتی در طول مجموعه التراباتری، عملکرد مطلوب مجموعه سل‌ها تضمین گردد. همچنین با یکسان‌بودن عملکرد الکترودهای جدید ساخته‌شده امکان محاسبه صحیح تعداد سل مورد نیاز برای رسیدن به ظرفیت نهایی انتخاب‌شده برای مجموعه التراباتری فراهم می‌گردد. آزمون اولیه در این بخش اندازه‌گیری ظرفیت مجموعه التراباتری است. این کار مشابه با روش اندازه‌گیری ظرفیت اشاره‌شده در بخش 2–2–6 انجام گرفته با این تفاوت که سیستم بصورت دو الکترودی بسته شده (الکترود مرجع در سیستم وجود ندارد) و ظرفیت نهایی نیز بر حسب وزن کل مجموعه التراباتری گزارش می‌شود؛ در زمینه محاسبه چگالی توان و چگالی انرژی مجموعه التراباتری نیز همین منوال در پیش گرفته می‌شود.

آزمون‌های اصلی در این بخش ارزیابی عملکرد چرخه‌ای مجموعه التراباتری ساخته‌شده در شرایط عمل مشابه با واقعیت است. همانطور که در بخش 2-2-7 بدان اشاره شد، با انتخاب پروفایل‌های شارژ و دشارژ از پیش تعریف‌شده مطابق با استانداردهای بین‌المللی، عملکرد چرخه‌ای مجموعه التراباتری سنجیده می‌شود.

فصل 3- بررسی و ارائه پتنت‌های موجود در حوزه التراباتری‌ها

3-1- مقدمه

در بررسی پتنت‌های منتشرشده در زمینه فناوری ساخت الکترود و مجموعه سل التراباتری، پایگاه‌های داده پتنت گوگل[1]، اسپیس‌نت[2] و پتنت اسکوپ[3] به عنوان پایگاه‌های داده رایگان و به نسبت جامع مورد بررسی قرار گرفته‌است. همچنین در این بررسی بدلیل جدیدبودن فناوری مورد مطالعه هیچگونه محدودیتی از قبیل محدودیت زمانی در هنگام جستجو تعریف نشده‌است. در جدول 3-1 اطلاعات کتابشناسی[4] مربوط به پتنت‌های مورد بررسی در این مطالعه گردآوری شده‌است. هدف از گردآوری این مجموعه بررسی تمامی پتنت‌های منتشرشده در این حوزه فناوری نبوده بلکه آشنایی با توسعه‌دهندگان و مالکان فعال در این حوزه و روش‌های معرفی‌شده توسط آنها در جهت تهیه و ساخت سل التراباتری در دستور کار قرار دارد. شایان ذکر است همانطور که در بخش 1-6 به آن اشاره شده است استفاده از مواد کربنی در باتری‌های سرب اسیدی صرفا معطوف به فناوری التراباتری نبوده و در این گزارش استفاده از ساختار لایه‌ای در الکترود منفی (با حداقل یک لایه از جنس مواد کربنی و یک لایه از جنس مواد فعال سربی قرارگرفته بر روی یک شبکه سربی) به عنوان فناوری التراباتری مورد قبول بوده و در ادامه به بررسی پتنت‌های آن پرداخته شده‌است.

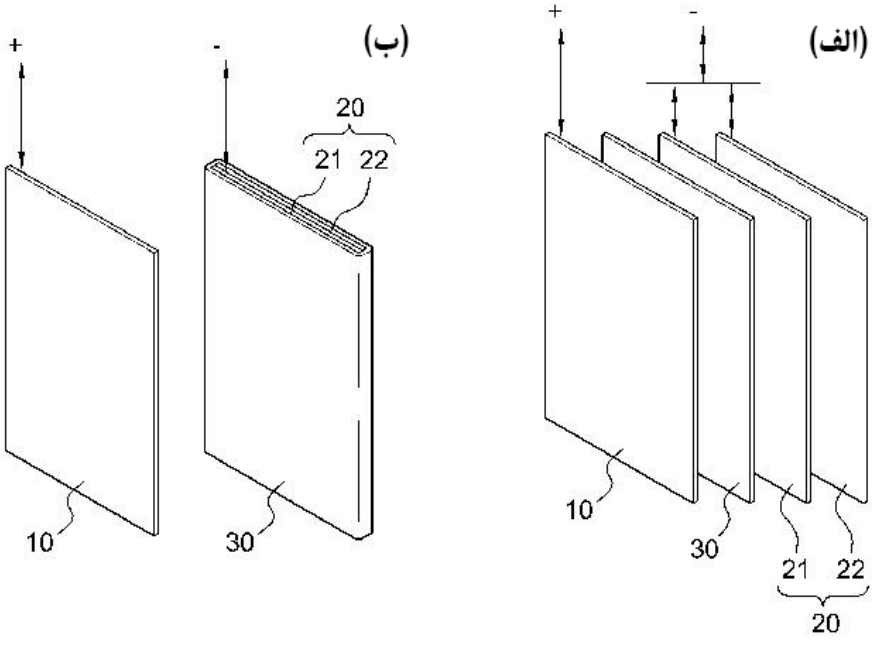
[1] patents.google.com
[2] worldwide.espacenet.com
[3] patentscope.wipo.int
[4] Bibliographic data

جدول 3-1 اطلاعات کتابشناسی پتنت‌های مورد بررسی در حوزه فناوری التراباتری‌ها

شماره ثبت	عنوان	تاریخ انتشار/گرنت	کشور	مالک/مالکین	مرجع
KR20100041928A	Ultrabattery	آوریل 2010	کره جنوبی	Hankook Tire Co. Ltd.	[36]
CN201655911U	Carbonaceous electrode plate of lead-acid battery	نوامبر 2010	چین	The Chinese People's Liberation Army	[37]
US9166231B2	Lead acid battery electrode comprising a porous carbon material layer and a lead acid battery	اکتبر 2015	آمریکا	Zeon Corp.	[38]
US9812703B2	Electrode and electrical storage device for lead-acid system	نوامبر 2017	آمریکا	CSIRO, The Furukawa Battery Co.	[39]
WO2018070969A2	An anode electrode and a power source produced therefrom	آوریل 2018	ترکیه	Solena Energy Production Industry and Foreign Trade Ltd.	[40]
KR20190096320A	Electrode for lead acid battery and lead acid battery system comprising the electrode	آگوست 2019	کره جنوبی	Energy Planet Co.	[41]
US20190051946A1	Lead-acid battery separators, electrodes, batteries, and methods of manufacture and use thereof	فوریه 2019	آمریکا	Daramic LLC	[42]
KR102085301B1	Multi-layer structure electrode for lead acid battery and lead acid battery system	مارس 2020	کره جنوبی	Energy Planet Co.	[43]

3-2- پتنت اول

در پتنت شرکت هانکوک تایر با عنوان "التراباتری" و شماره ثبت KR20100041928A، الکترود منفی باتری سرب–اسیدی با ساختار لایه‌ای متشکل از یک الکترود ابرخازن و یک الکترود منفی سرب–اسیدی معرفی شده‌است. نحوه قرارگیری صفحات الکترودی و چیدمان سل التراباتری در این پتنت در شکل 3-1 دیده می‌شود. مطابق با بخش (الف) شکل 3-1، الکترود منفی (20) متشکل از یک الکترود ابرخازن کربنی (21) و یک الکترود سربی–اسیدی (22) است که در چیدمان سل، الکترود ابرخازنی در سمت الکترود مثبت سرب–اسیدی (10) قرار می‌گیرد. تمامی صفحات الکترودی (مثبت و منفی) با یک اندازه تهیه شده‌اند. پس از قرارگیری دو صفحه الکترودی (21) و (22) بر روی یکدیگر و تشکیل الکترود منفی، همانطور که در بخش (ب) شکل 3-1 دیده می‌شود، مجموعه الکترود منفی با لایه‌ای از جداکننده (30) بطور کامل پوشیده شده و سپس در کنار الکترود مثبت در مجموعه سل التراباتری مورد استفاده قرار می‌گیرد.



شکل 3-1 شمای چیدمان اجزای سل التراباتری ساخته شده

الکترود ابرخازنی تهیه‌شده (21) متشکل از دو جزء است که یکی از اجزای آن ترکیبات کربنی با مساحت سطح ویژه بالا مانند کربن فعال بوده که در نهایت مساحت سطح ویژه‌ای برابر با $2000\ m^2\ g^{-1}$ برای الکترود کربنی فراهم نموده است. در این پژوهش اطلاعاتی پیرامون جزء الکترودی دیگر در الکترود ابرخازنی گزارش نشده اما با توجه به توضیحات متن پتنت، جزء دوم می‌تواند بستری برای لایه‌نشانی کربن فعال بوده باشد. برای الکترودهای منفی و مثبت سرب–اسیدی نیز به ترتیب از الکترود منفی مرسوم سربی (شبکه سربی) و الکترود مرسوم PbO_2 استفاده شده‌است. الکترود ابرخازنی می‌تواند ضخامتی از 0/2 تا 2/5 میلی‌متر داشته باشد که ضخامت مطلوب در حدود 1/2 تا 1/7 میلی‌متر گزارش شده‌است. همچنین در این پژوهش به این نکته اشاره شده که بهتر است الکترودهای (21)، (22) و (10) دارای مقاطع برش[1] هم اندازه باشند. جداکننده مورد استفاده (30) از جنس پلی‌اتیلن با ضخامتی در حدود 0/5 تا 1/5 میلی‌متر بوده که ضخامت‌های 0/7 تا 0/9 میلی‌متر به عنوان ضخامت‌های مطلوب گزارش شده‌است. شکل 3-2 تصویر سل التراباتری تهیه‌شده را نشان داده که برای عمل در شرایط PSoC (30 تا 70٪ شارژ کامل) ساخته شده است.



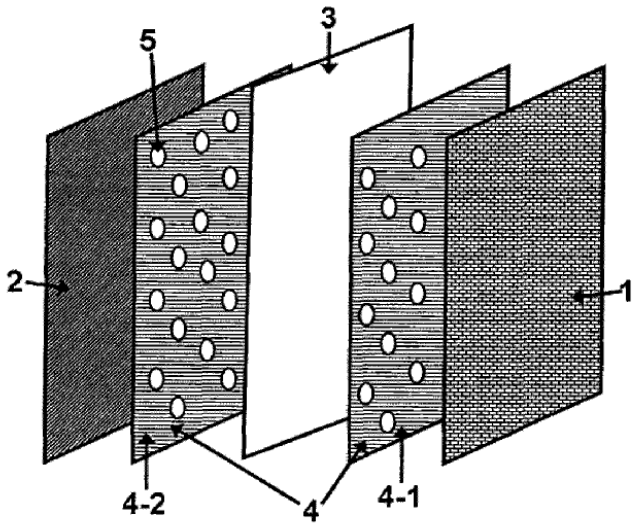
[1] Cross-sections

شکل 3-2 تصویر سل التراباتری ساخته‌شده

3-3- پتنت دوم

در پتنتی دیگر با مالکیت ارتش آزادی‌بخش خلق چین با عنوان "صفحه الکترود کربنی باتری سرب–اسیدی"به شماره ثبت CN201655911U، ساختار الکترودی مشابه با التراباتری‌ها برای هر دو الکترود مثبت و منفی در نظر گرفته شده‌است. عملکرد خوب در پاسخ به شرایط کاری ضربه‌ای[1]، بهبود چگالی توان و طولانی‌شدن فواصل میان دوره‌های سرویس باتری از جمله مزایای استفاده از این ساختار الکترودی گزارش شده‌است. همانطور که در شکل 3-3 دیده می‌شود، سل باتری ساخته‌شده به ترتیب متشکل از یک الکترود منفی سربی (2) و یک الکترود کربنی (4–2) به عنوان مجموعه الکترودی منفی، یک جدا کننده (3) و الکترودهای کربنی (4–1) و اکسید سربی (1) به عنوان مجموعه الکترودهای مثبت است. همانند پتنت اشاره‌شده قبلی (KR20100041928A)، الکترودهای کربنی نزدیکترین الکترود به الکترودهای مقابل است. همچنین الکترود کربنی در دو سمت الکترود سرب–اسیدی نیز مورد استفاده قرار گرفته است.

[1] Impulse response



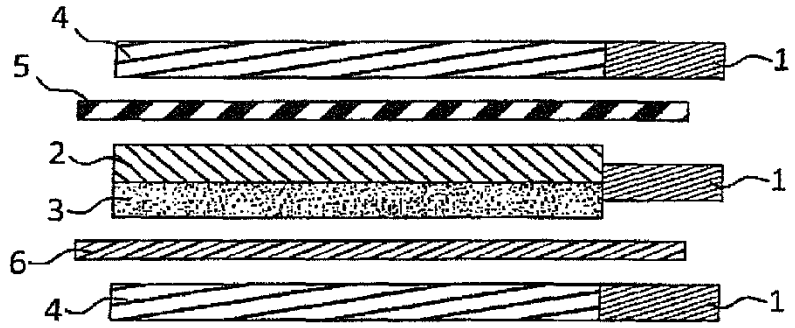
شکل 3-3 شمای چیدمان اجزای سل باتری سرب-اسیدی ساخته شده

الکترود کربنی متخلخل متشکل از یه هسته فلزی به عنوان جمع‌کننده جریان بوده که مواد فعال کربنی بر روی آن نشانده شده‌است. هسته فلزی مورد استفاده در این پتنت شبکه سربی و ماده فعال کربنی متشکل از 55 (یا 65) درصد کربن فعال، 15 (یا 5) درصد کربن سیاه، 3 درصد فیبر کربن، 7 درصد پلی‌تترافلوئورواتیلن (PTFE) و 20 درصد افزودنی‌های دیگر مانند سرب، تیتانیوم، اکسید روی، باریم، آنتیموان، کادمیوم، نقره، بیسموت، هیدروکسیدها و نمک‌ها و یا ترکیبی از این موارد بوده‌است. همچنین در یک ترکیب الکترودی دیگر، از هسته شبکه تیتانیومی لایه‌نشانی‌شده با سرب و ماده فعال متشکل از 25 درصد کربن فعال، 25 درصد آئروژل کربنی[1]، 8 درصد کربن سیاه، 10 درصد اکسید روتنیوم (RuO_2)، 5 درصد پلی‌پیرول، 7 درصد PTFE و 20 درصد افزودنی‌های ذکرشده در مثال قبل استفاده شده‌است (بیشترین توان تولیدی برای سل باتری، یعنی 2000 W/kg، با این ترکیب الکترودی و ساختار نشان‌داده‌شده در شکل 3-3 بدست آمده‌است). علاوه بر این، استفاده از ماده فعال متشکل از 50 درصد آئروژل کربنی، 10 درصد RuO_2، 10 درصد پلی تیوفن، 5 درصد کربن سیاه، 5 درصد PTFE و 20 درصد افزودنی دیگر بر روی شبکه تیتانیومی لایه‌نشانی‌شده با سرب بررسی شده‌است.

[1] Carbon aerogel

3-4- پتنت سوم

در پتنت ثبت‌شده با عنوان "الکترود باتری سرب–اسیدی متشکل از لایه متخلخل کربنی و یک باتری سرب–اسیدی" به شماره US91666231B2، ساختار سلی در توافق با فناوری التراباتری برای سل باتری سرب–اسیدی استفاده شده که شمای سل طراحی‌شده در**Error! Reference source not found.** نشان داده شده‌است. همانطور که در شکل 3-4 دیده می‌شود، مجموعه الکترودهای مثبت و منفی از یک شبکه به ابعاد 100×100×1 میلیمتر از جنس آلیاژ Pb-Ca به عنوان جمع‌کننده جریان (1) تشکیل شده که ماده فعال الکترودی مثبت (4) و منفی (2 و 3) بر روی آن نشانده شده‌است. همچنین جداکننده شماره 5 که در سمت ماده فعال سربی الکترود منفی (2) قرار دارد از جنس میکروفیبرهای شیشه‌ای و جداکننده شماره 6 که در سمت ماده فعال کربنی الکترود منفی (3) قرار داشته از جنس پلی‌پروپیلن با تخلخل ریز انتخاب شده‌است.



شکل 3-4 شمای چیدمان اجزای سل باتری سرب–اسیدی بصورت سه الکترودی

ماده فعال الکترود مثبت متشکل از اکسید سرب (100 بخش)، آب تبادل یون[1] (10 بخش) و H_2SO_4 رقیق با چگالی 1/27 (10 بخش) بوده که بصورت خمیر بر روی شبکه Pb-Ca نشانده شده که قبل از خشک‌شدن کامل، الکترود به مدت 24 ساعت در معرض رطوبت نسبی 95٪ و دمای 40 °C قرار گرفته است.

ماده فعال سربی در الکترود منفی از اکسید سرب (100 بخش)، کربن سیاه (0/3 بخش) به عنوان عامل رسانا، $BaSO_4$ (0/3 بخش)، فیبر پلی‌استر (0/6 بخش)، آب تبادل یون (10 بخش) و H_2SO_4 رقیق با چگالی 1/36 تهیه شده است. خمیر بدست‌آمده سپس با غلتک‌زنی به صورت لایه‌ای با ضخامت 900 میکرومتر در آمده و بر روی یک سمت شبکه Pb-Ca نشانده شده است. برای تهیه لایه فعال کربنی الکترود منفی نیز ابتدا مخلوط 20٪ از کربن فعال دارای مساحت سطح ویژه 1700 m^2/g (100 بخش) به عنوان ماده متخلخل کربنی، کربن سیاه (5 بخش) به عنوان عامل رسانا، نمک سدیم کربوکسی‌متیل‌سلولز (CMC) (1/5 بخش) به عنوان پخش‌کننده، مخلوط آبی ذرات کوپلیمر استایرن–بوتادی‌ان (10 بخش) به عنوان اتصال‌دهنده[2] در آب تبادل یون تهیه شده و سپس با اسپری‌کردن این مخلوط آبی بر روی یک دیسک چرخان با دمای 150 °C، ذرات فعال کربنی با میانگین اندازه 54 میکرومتر بدست آمده است. این ذرات سپس با غلطک‌زنی تحت فشار (100 °C، 20 m/min، 5 kN/cm) بصورت لایه‌ای کربنی با ضخامت 100 میکرومتر و چگالی 0/60 g/cm^3 شکل داده شده‌است. در نهایت لایه کربنی را بر روی سمت دیگر شبکه Pb-Ca پرس کرده (100 °C، 10 MPa) تا الکترود منفی بدست آید. میزان کربن در لایه‌های فعال الکترودی در این پژوهش با فرمول $B/(A+B)\times100$ کنترل شده که در آن A وزن اتم‌های سرب و B وزن ماده متخلخل کربنی بوده بطوریکه درصد مطلوب در بازه 1/5 تا 15٪ گزارش شده‌است.

[1] Ion exchange water
[2] Binder

3-5- پتنت چهارم

در پتنت مشترک ثبت‌شده برای شرکت باتری فوروکاوا[1]ی ژاپن و سازمان CSIRO[2] استرالیا با عنوان "الکترود و ابزار ذخیره انرژی الکتریکی برای سیستم سرب–اسیدی" و شماره ثبت US9812703B2، ساختار لایه‌ای مطابق با فناوری التراباتری برای تهیه الکترود منفی استفاده شده که باتری ساخته‌شده بر پایه باتری‌های VRLA را برای کاربردهای نیازمند شارژ و دشارژ سریع و مکرر در شرایط PSoC مناسب نموده‌است. الکترود منفی در این باتری از یک هسته مرکزی متشکل از شبکه سربی پوشانده‌شده با ماده فعال سربی تشکیل شده که در نهایت بر روی تمامی سطح آن لایه‌ای از مخلوط کربن فعال بصورت یکنواخت نشانده می‌شود. سایر اجزای سل باتری مشابه باتری‌های VRLA انتخاب شده‌است. به منظور لایه‌نشانی از مخلوط‌های دارای دو یا سه جزء کربنی استفاده شده که حداقل یک جزء آن کربن فعال به عنوان جزء دارای ظرفیت خازنی و یک یا دو جزء کربنی با رسانایی بالا برای بهبود هدایت لایه کربنی بوده‌است.

در یک نمونه از مخلوط کربنی، از کربن فعال با میانگین اندازه ذرات 8 میکرومتر (100 بخش)، استیلن سیاه برای افزایش رسانایی الکتریکی (60 بخش)، SBR[3] به عنوان اتصال‌دهنده (20 بخش)، فیبرهای کوتاه از جنس PET به عنوان تقویت‌کننده لایه (13 بخش)، CMC به عنوان تغلیظ‌کننده[4] (10 بخش) و آب به عنوان پخش‌کننده (700 بخش) استفاده شده‌است. مخلوط کربنی بدست‌آمده سپس بصورت یکنواخت برروی تمامی سطح هسته مرکزی الکترود لایه‌نشانی‌شده و در دمای 60 °C به مدت یک ساعت خشک می‌گردد. لایه کربنی بدست‌آمده دارای 75٪ تخلخل و 0/2 میلیمتر ضخامت بوده و وزن آن به اندازه 5٪ وزن ماده فعال سربی در الکترود منفی گزارش شده‌است. در یک نمونه سه جزئی نیز نانوفیبرهای کربنی رشدیافته با بخار[5] (20 بخش) به منظور ارتقای بیشتر هدایت الکتریکی به همان ترکیب مخلوط‌های دوجزئی اضافه شده‌است. نتایج آزمایشات این گروه تحقیقاتی بر روی یک سل متشکل از 5 الکترود منفی و 4 الکترود مثبت با جداکننده‌هایی

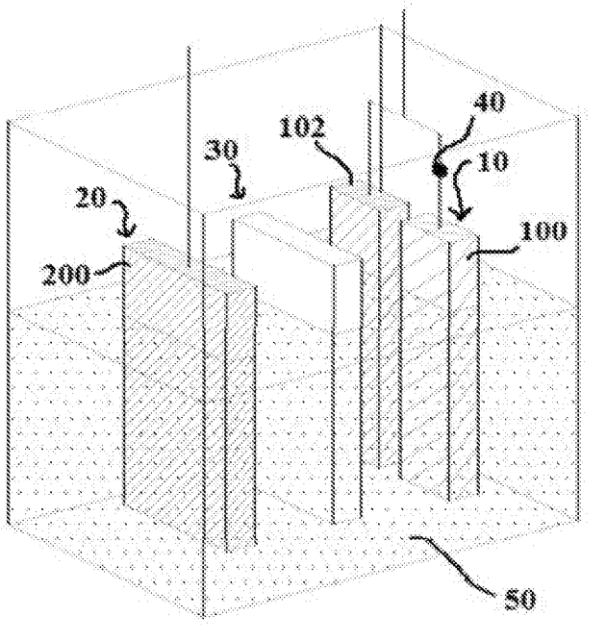
[1] The Furukawa Battery Co.
[2] Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation
[3] Styrene-butadiene rubber
[4] Thickener
[5] Vapor growth nanocarbon fiber

از نوع AGM نشان داد که الکترودهای منفی ساخته‌شده با لایه کربنی حاوی سه جزء کربنی دارای طول عمر بیشتری نسبت به الکترودهای دارای لایه کربنی دوجزئی هستند.

3-6- پتنت پنجم

در پتنت با شماره WO2018070969A2 از کشور ترکیه، در مقابل الکترود مثبت باتری سرب اسیدی از دو الکترود کربنی و سربی بصورت موازی در کنار هم به عنوان الکترود منفی استفاده شده‌است. اجزای سل التراباتری تهیه‌شده در شکل 3-5 نشان داده شده که در آن الکترود مثبت (20) حاوی ماده فعال سربی (200) در یک سمت جداکننده (30) قرار داشته و در سمت دیگر الکترود منفی (10) متشکل از یک الکترود سربی (100) بوده که با واسطه یک دیود (40) بصورت موازی به یک الکترود کربنی متصل شده‌است. دیود استفاده‌شده به منظور برقراری یک طرفه جریان از سمت الکترود سربی به سمت الکترود کربنی است. به منظور ساخت الکترود کربنی ابتدا چارچوب کربنی به روش سل-ژل با استفاده از پیش ماده‌های رزورسینول[1] و فرمآلدهید و سدیم کربنات به عنوان کاتالیست تهیه می‌شود. در ادامه با روش خشک‌کردن با سیال فوق بحرانی دی‌اکسیدکربن چارچوب سه‌بعدی کربنی بدست‌آمده که با فرآیند پیرولیز در دمای بالا و تحت جو کنترل‌شده آئروژل کربنی به عنوان الکترود کربنی متخلخل بدست می‌آید. در این پتنت اشاره‌شده که می‌توان در فرآیند سل-ژل، اکسید گرافن را نیز به عنوان یک پیش‌ماده کربنی دیگر در کنار رزورسینول و فرمآلدهید برای افزایش هدایت الکترود استفاده کرد.

[1] Resorcinol



شکل 3-5 شمای اجزای سل التراباتری تهیه‌شده

3-7- پتنت ششم

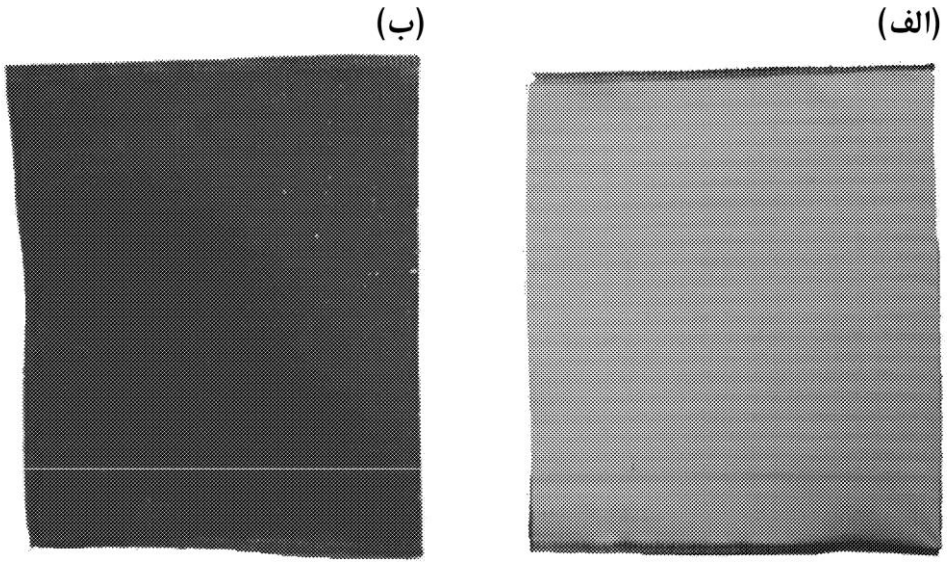
در پتنت ثبت‌شده با شماره KR20190096320A و عنوان "الکترود برای باتری سرب–اسیدی و سیستم باتری سرب–اسیدی شامل الکترود" در کشور کره جنوبی، ساختار لایه‌ای الکترود منفی التراباتری از لایه‌نشانی غوطه‌وری الکترودهای منفی معمولی سرب–اسیدی توسط محلول کربنی بدست آمده‌است. بدین منظور ابتدا مخلوط 1:1 از کربن فعال به عنوان جزء دارای ظرفیت بالای خازنی و گرافیت برای افزایش هدایت الکتریکی الکترود آسیاب شده تا اندازه ذرات بدست‌آمده در حدود 10 تا 30 میکرومتر شود. سپس محلول 10٪ وزنی از پلیمر PVA در آب تهیه شده‌است. در نهایت به نسبت 1:9 از مخلوط کربنی و CMC به عنوان گونه اتصال‌دهنده در محلول آبی PVA ریخته شده بطوریکه غلظت جامدات محلول نهایی به 40٪ وزنی آب برسد. پس از آن به روش غوطه‌وری، لایه‌ای به ضخامت 50 میکرومتر از مخلوط فعال کربنی بر روی شبکه سربی (دارای پوشش ماده فعال سربی) نشانده می‌شود. در این پتنت اشاره شده‌است که کربن فعال بایستی دارای سطح

ویژه 500 تا $3000\ m^2/g$ و گونه کربنی رسانا هدایتی بیشتر از $20\ S/m$ داشته باشد. همچنین پلیمر محلول در آب می‌تواند از میان یکی از پلیمرهای PVA، PAA و PVP انتخاب شود و به عنوان اتصال‌دهنده نیز CMC، PVDF، PTFE و پلی‌استر گزینه‌های مناسبی هستند.

3-8- پتنت هفتم

در یک نوآوری از شرکت آمریکایی دارامیک[1] که در قالب پتنتی با شماره US20190051946A1 گزارش شده‌است، لایه کربنی مرسوم در فناوری التراباتری این بار بر روی سطح جداکننده در سمت الکترود منفی اعمال شده که پس از بسته‌شدن سل این لایه کربنی در تماس مستقیم با الکترود منفی قرار گرفته و در فرآیندهای شارژ و دشارژ الکترود مشارکت می‌کند. در یک مثال، ابتدا محلول آبی 2 تا 3 درصد وزنی از سورفاکتانت یونی سدیم دی‌هگزیل‌سولفوساکسینات (با نام تجاری آئروسل MA-80) تهیه شده و سپس محلول یکنواختی از کربن فعال (با مساحت سطح حدود $1850\ m^2/g$) در آن تهیه می‌شود. استفاده از سورفاکتانت به منظور خیس‌شدن بهتر و سریعتر حفرات غشای جداکننده توسط الکترولیت است. غلظت محلول کربنی مورد استفاده بین 1 تا 80 درصد وزنی گزارش شده‌است. در این پتنت اشاره شده‌است که کربن پس از لایه‌نشانی به میزان ناچیزی وارد حفرات جداکننده شده و سبب مسدودشدن آنها می‌گردد. در شکل 3-6 یک نمونه جداکننده از جنس پلی اتیلن با و بدون لایه کربنی بر روی آن نشان داده شده‌است.

[1] Daramic



شکل 3-6 تصویر غشای جداکننده پلی اتیلنی (الف) بدون لایه کربنی و (ب) دارای لایه کربن فعال در سمت الکترود منفی

3-9- پتنت هشتم

در پتنت دیگر از شرکت سیاره انرژی[1] از کشور کره جنوبی با شماره ثبت KR102085301B1، همان ساختار لایه‌ای اشاره‌شده در بخش 3-7 (KR20190096320A) برای الکترود منفی سل التراباتری مورد استفاده قرار گرفته با این تفاوت که این بار در میان لایه کربنی و لایه سربی یک لایه از ماده فعال سربی حاوی مقادیر بالای کربن استفاده شده‌است. بدین منظور ابتدا 25 درصد از مخلوط 1:1 کربن فعال و گرافیت با 75 درصد ماده فعال سربی PbO ترکیب شده‌است. سپس برای لایه‌نشانی این مخلوط بر روی الکترود منفی مرسوم سرب اسیدی، 90 درصد از مخلوط کربن-اکسید سرب با 10 درصد CMC به عنوان ماده چسبان مخلوط شده و با افزودن آب مقطر محلولی 40 درصد وزنی تهیه می‌شود که در ادامه با روش غوطه‌وری لایه‌ای به ضخامت 50 میکرومتر بر روی الکترود منفی نشانده می‌گردد.

[1] Energy Planet Co.

برای نشاندن لایه ماده کربنی ابتدا محلول آبی 40 درصد وزنی با اضافه‌کردن 90 درصد از مخلوط 1:1 کربن فعال و گرافیت با 10 درصد CMC در آب بدست آمده و سپس الکترود منفی لایه‌نشانی‌شده در مرحله قبل درون این محلول غوطه‌ور شده‌است تا لایه‌ای به ضخامت 50 میکرومتر از ماده کربنی بر روی آن تشکیل گردد. در این پتنت اشاره شده است که بجای استفاده از CMC می‌توان از مواد چسبان دیگری از قبیل پلی‌استر، PET، PTFE، PVDF استفاده کرد. همچنین لایه‌های اول و دوم می‌تواند ضخامتی بین 10 تا 500 میکرومتر داشته باشد.

فصل 4- بررسی تجربی ساخت الکترود التراباتری

4-1- مقدمه

در این بخش به منظور کسب اطلاعات تجربی برای نتیجه‌گیری بهتر در مورد مواد و روش ساخت الکترود التراباتری، اقدام به ساخت چند نمونه الکترود منفی التراباتری بر پایه اطلاعات کسب‌شده از بررسی اسناد و پتنت‌های گزارش‌شده در فصول قبلی شده‌است. پس از ساخت الکترودهای منفی التراباتری، آزمون‌های اولیه بر روی آنها انجام گرفته که نتایج آن به همراه شرح مراحل ساخت الکترودها در این بخش گزارش شده‌است.

4-2- انتخاب باتری

پس از بررسی برندهای موجود در بازار داخلی که اکثرا وارداتی و تولید کشورهای چین و ویتنام بودند از قبیل برندهای Long، VoltaMax، Power، SunnyBatt، SuperActive، Optima و SonikCell و با توجه به اهداف پروژه مبنی بر امکان‌سنجی بومی‌سازی فناوری التراباتری در کشور و نیاز توجه به فناوری کنونی مورد استفاده توسط کارخانجات تولید باتری سرب اسیدی داخلی، یک نمونه باتری سرب اسیدی نوع VRLA ساخت شرکت صباباتری به عنوان باتری مناسب برای بازکردن و استفاده از اجزای آن در این پروژه انتخاب شد. شکل 4-1 تصویر باتری سرب اسیدی 12 ولت و 7/5 آمپرساعت انتخاب شده را نشان می‌دهد.

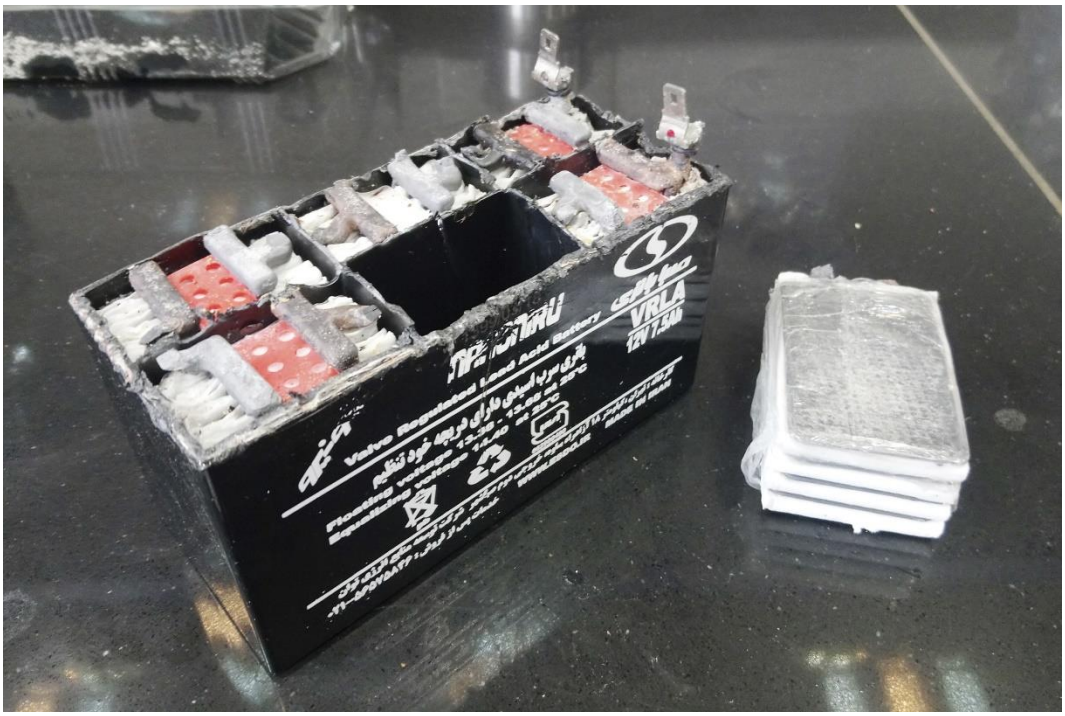


شکل 4-1 تصویر باتری سرب اسیدی تولید شرکت صباباتری

4-3- بازکردن و بررسی اجزای باتری VRLA

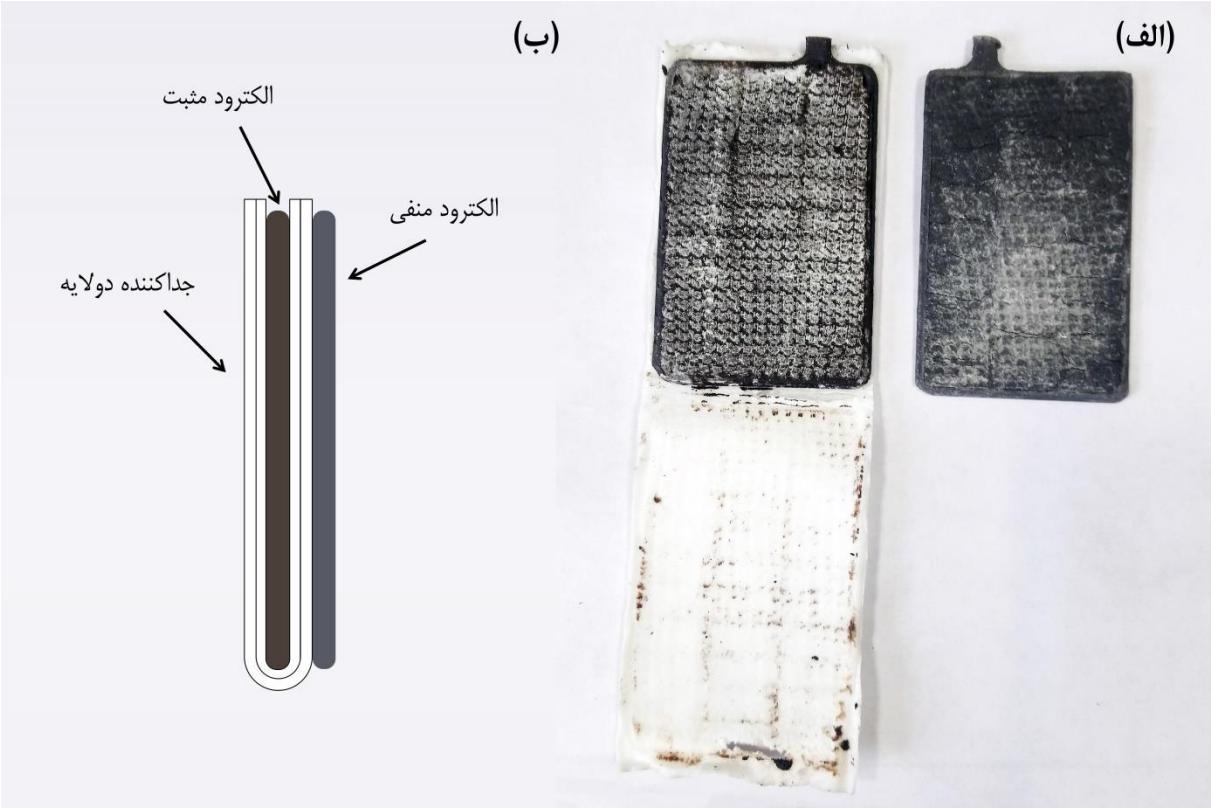
بازکردن درب باتری سرب اسیدی VRLA آب‌بندی‌شده بدلیل استفاده از چسب‌های اپوکسی برای اتصال درب به بدنه باتری در گام اول امری دشوار بوده و بدون آسیب رساندن به درب باتری امکانپذیر نیست. از این رو برای بازکردن درب بالای سل‌های باتری از ابزارهایی مانند تیغ و انبر برای بریدن و شکستن محل‌های اتصال استفاده شد. همچنین بریدن اتصالات سربی مورد استفاده برای برقراری اتصال سری میان سل‌های باتری به منظور بازشدن درب باتری ضرورتا انجام گرفت. همانطور که در شکل 4-2 دیده می‌شود، مجموعه 12 ولتی باتری متشکل از شش مجموعه کوچکتر با ولتاژ 2 ولت بوده که بصورت سری به یکدیگر متصل بوده‌اند. هر مجموعه کوچکتر که خود متشکل از چهار سل موازی سرب اسیدی است قبل از قرارگیری در محفظه خود توسط یک پوشش پلاستیکی پوشیده شده‌است. میزان آمپر تولیدی توسط هر مجموعه سل چهارتایی توسط یک آمپرسنج اندازه‌گیری شد که میانگین آمپر تولیدی توسط هر یک از شش6 مجموعه برابر 0/7 ± 8/6

آمپر بدست آمده‌است. با در نظرگرفتن اتصال موازی چهار سل در هر مجموعه، میزان آمپر تولیدشده توسط هر تک سل در حدود 2/15 آمپر خواهد بود.



شکل 4-2 تصویر باتری بازشده و یک مجموعه چهارتایی سل در کنار آن

هر تک سل باتری سربی اسیدی از یک الکترود منفی و یک الکترود مثبت که جداکننده‌ای دولایه پیرامون آن را پوشانده تشکیل شده‌است. شکل 4-3 بخش (الف) اجزای بازشده یک سل سرب اسیدی را نشان می‌دهد که در آن الکترود منفی به رنگ خاکستری، الکترود مثبت به رنگ قهوه‌ای تیره و جداکننده به رنگ سفید مشخص است. تفاوت رنگ الکترودها حکایت از تفاوت در جنس آلیاژ شبکه سربی مورد استفاده در هر الکترود دارد. علت سفیدی برخی نقاط روی الکترودها اثرات باقیمانده از تماس با جداکننده است. نحوه قرارگیری اجزای سل در کنار یکدیگر در شکل 4-3 بخش (ب) نشان داده شده‌است.



شکل 4-3 (الف) تصویر اجزای تشکیل‌دهنده یک سل سرب اسیدی و (ب) شمای جانبی سل سرب اسیدی

از نظر ابعادی، الکترودهای مثبت و منفی باتری سرب اسیدی با یکدیگر متفاوت بوده‌اند. الکترود منفی طول و عرضی به ترتیب برابر 6/9 و 4/3 سانتیمتر داشته که برای الکترود مثبت 6/9 و 4/5 سانتیمتر بوده‌است. الکترود مثبت همچنین به لحاظ ضخامت نیز از الکترود منفی بزرگتر است (3/10 ± 0/12 میلیمتر برای الکترود مثبت و 2/10 ± 0/03 میلیمتر برای الکترود منفی). جداکننده مورد استفاده نیز طولی برابر با 15/0 سانتیمتر و عرضی برابر با 4/7 سانتیمتر داشته‌است.

4-4- تهیه ماده فعال کربنی

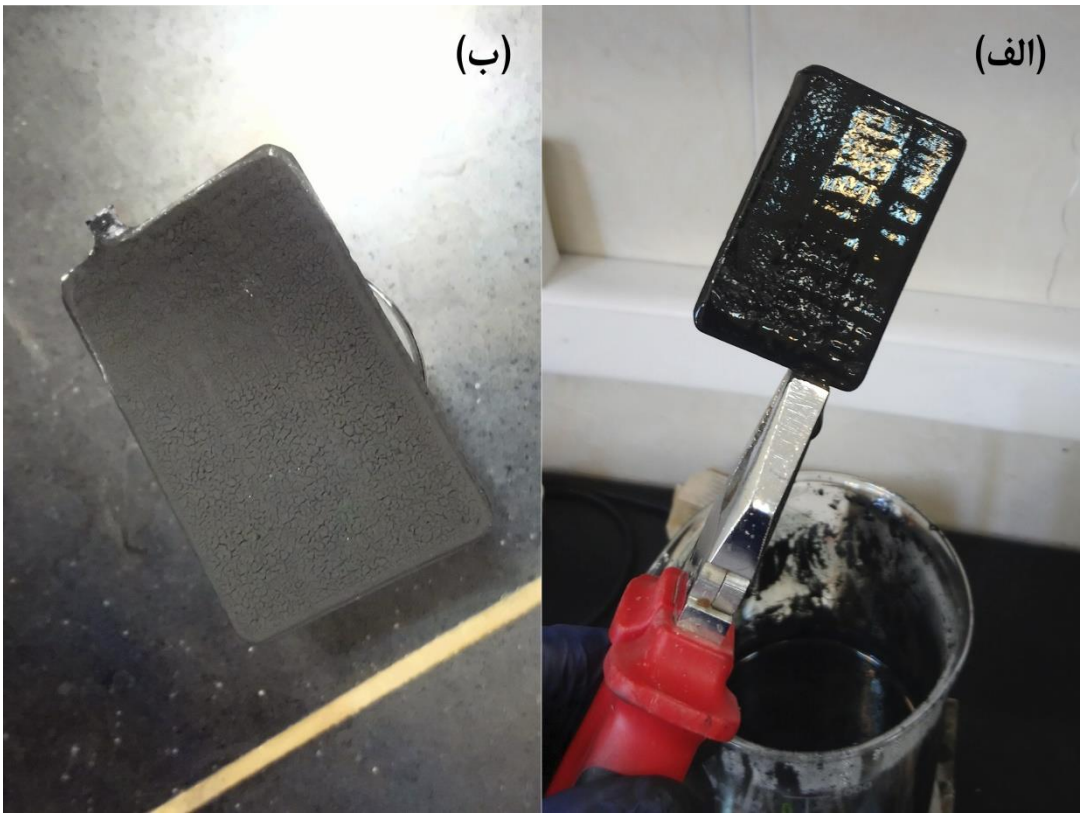
در بررسی منابع پتنت مشخص شد که ترکیب ماده فعال کربنی مورد استفاده برای الکترود منفی التراباتری متشکل از حداقل یک جزء کربنی با مساحت سطح ویژه بالا به منظور افزایش هرچه بیشتر ظرفیت خازنی الکترود، یک جزء کربنی با هدایت الکتریکی بالا برای بهبود هدایت الکتریکی در الکترود، یک ماده چسباننده اجزای ترکیب، یک جزء تقویت‌کننده استحکام فیزیکی لایه کربنی، یک جزء پخش‌کننده، حلال و دیگر مواد افزودنی است. معمولا از یک کربن فعال با مساحت سطح ویژه‌ای در حدود 1500 تا $3000\ m^2/g$ به عنوان جزء دارای ظرفیت خازنی استفاده می‌شود که این جزء بیش از نیمی از وزن ماده فعال کربنی را به خود اختصاص می‌دهد. برای افزایش هدایت الکتریکی در لایه کربنی نیز استفاده از کربن سیاه[1]، استیلن سیاه، گرافیت، گرافن و نانو فیبرهای کربنی تاکنون گزارش شده‌است. پس از اجزای کربنی، بیشترین درصد وزنی مواد تشکیل‌دهنده فعال کربنی مربوط به ماده چسبان است که معمولا پلیمری از میان PTFE[2]، PVDF[3]، PET[4] و کوپلیمر استایرن–بوتادی‌ان انتخاب می‌شود. عامل پخش‌کننده که برای بهبود توزیع ذرات در فاز محلول و تنظیم گرانروی مخلوط ماده فعال استفاده می‌شود معمولا CMC[5] و یا یک پلیمر محلول در آب مانند PVA[6]، PAA[7] و PVP[8] انتخاب می‌شود. البته در برخی اسناد به نقش CMC به عنوان یک ماده چسبان اشاره شده‌است. به منظور تقویت خواص مکانیکی لایه کربنی معمولا از یک جزء رشته‌ای شکل استفاده می‌شود که فیبرکربن و فیبرهای کوتاه از جنس PET از جمله این موارد گزارش شده‌اند. در تمامی اسناد از آب فاقد یون (آب مقطر) به عنوان حلال نام برده شده‌است.

[1] Carbon black
[2] Polytetrafluoroethylene
[3] Polyvinylidene fluoride
[4] Polyethylene terephethalate
[5] Carboxymethylcellolose
[6] Polyvinyl alcohol
[7] Polyacrylic acid
[8] Polyvinylpyrrolidone

بر مبنای توضیحات فوق و منابع در دسترس آزمایشگاهی، کربن فعال با مساحت سطح $1666 \pm 100\ m^2/g$ به عنوان جزء خازنی، کربن سیاه Super C65 به عنوان جزء رسانا و PVDF به عنوان عامل چسبان با درصدهای وزنی به ترتیب 80، 10 و 10 درصد به عنوان حداقل اجزای موردنیاز برای تهیه محلول آبی ماده فعال کربنی انتخاب گردید. پس از تهیه مخلوط کربنی و انجام لایه‌نشانی با کمک قلمو، چسبندگی لایه کربنی بدست‌آمده بر روی الکترود بسیار نامطلوب بوده بصورتی که تماس دست با سطح آن براحتی سبب جدایش لایه کربنی می‌شد. با انجام آزمون و خطا بر روی درصدهای مختلف مواد تشکیل‌دهنده ماده فعال کربنی و افزودن مواد دیگر در جهت بهبود خواص مخلوط کربنی، در نهایت کربن فعال (49/5 درصد)، کربن سیاه (19/5 درصد)، PVDF (19/5 درصد)، نمک سدیم CMC (7/5 درصد) و PVA (4 درصد) به عنوان ترکیب درصد مناسب برای تهیه محلول آبی از ماده فعال کربنی و بدست‌آوردن لایه فعال کربنی با استحکام فیزیکی و چسبندگی مناسب به سطح الکترود انتخاب شد.

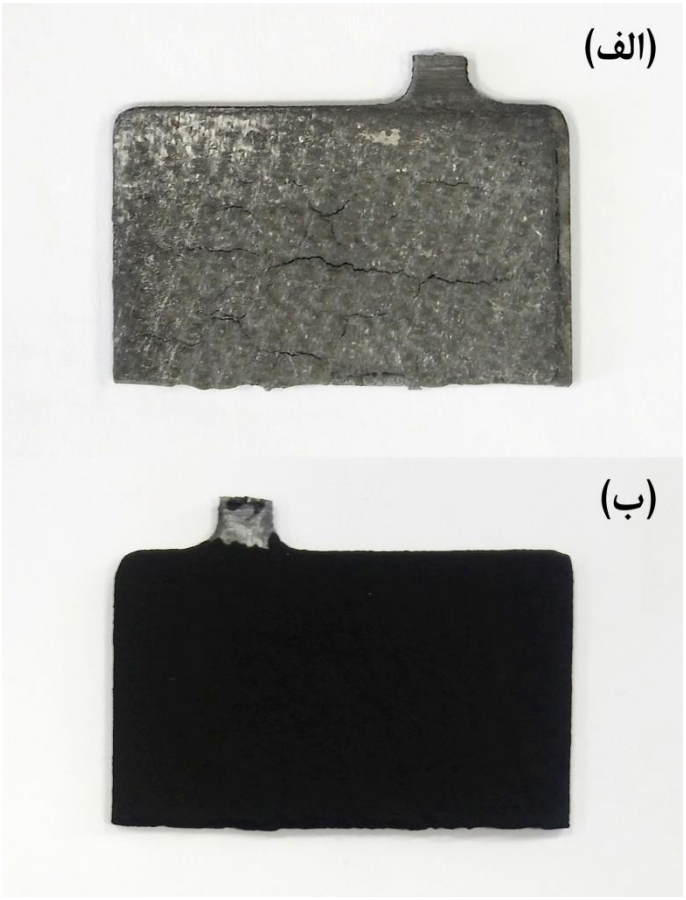
پیش از انجام لایه‌نشانی، ابتدا الکترود منفی سرب اسیدی با آب مقطر کاملا شستشو داده و سپس به مدت 2 ساعت در آون با دمای 60 درجه سانتیگراد خشک شد. لایه‌نشانی بصورت دو مرحله‌ای انجام گرفت که در مرحله اول با قلمو لایه اول کربنی بر روی الکترود منفی نشانده‌شده شد. پس از خشک‌شدن کامل لایه اول در دمای محیط، لایه‌نشانی لایه دوم به روش غوطه‌وری با فروبردن کامل الکترود در محلول ماده فعال کربنی انجام گرفت. در این مرحله غلظت محلول کربنی تعیین‌کننده میزان لایه‌نشانی ماده فعال کربنی بوده که با توجه به میزان حلال (آب) و درصد CMC به عنوان تغلیظ‌کننده قابل تنظیم خواهد بود. شکل 4-4 بخش (الف) تصویر الکترود لایه‌نشانی‌شده به روش غوطه‌وری را بلافاصله پس از خروج از محلول ماده فعال کربنی نشان می‌دهد. خشک‌شدن کامل الکترود ابتدا در دمای محیط به مدت یک شبانه‌روز و سپس با قراردادن الکترود در آون با دمای 60 درجه سانتیگراد به مدت دو ساعت انجام شد. همانطور که در شکل 4-4 بخش (ب) دیده می‌شود، پس از خشک‌شدن کامل لایه فعال کربنی، ترک‌های کوچکی در آن ظاهر شده‌است که پس از خشک‌شدن لایه اول کربنی دیده نشده بود. دلیل این موضوع می‌تواند ضخامت بیشتر ماده فعال کربنی نشانده‌شده با روش لایه‌نشانی غوطه‌وری باشد. به منظور انجام آزمون‌های بیشتر و تلاش برای رفع مشکل ترک خوردگی لایه، الکترود منفی دیگری مشابه

قبل تهیه شد با این تفاوت که از محلول رقیقتری از ماده فعال کربنی برای لایه‌نشانی استفاده گردید که نتیجه آن میزان بارگذاری کمتر لایه کربنی بر روی الکترود و متعاقبا کمترشدن ترک‌های سطحی لایه کربنی پس از خشک‌شدن بود. اندازه‌گیری وزنی الکترودهای تهیه‌شده نشان داد که میزان بارگذاری ماده فعال کربنی برای الکترود تهیه‌شده با محلول غلیظتر برابر $8/0\ mg/cm^2$ بوده که این میزان برای الکترود تهیه‌شده با محلول رقیقتر $5/4\ mg/cm^2$ بدست آمده‌است.



شکل 4-4 تصویر الکترود منفی (الف) بلافاصله پس از انجام لایه‌نشانی غوطه‌وری و (ب) پس از خشک‌شدن کامل لایه کربنی

با توجه به محدودیت‌های دستگاهی در زمینه مشخصه‌یابی سل باتری و نیز با هدف دستیابی به لایه کربنی فاقد ترک سطحی، الکترودهای منفی دیگری با ابعاد کوچکتر تهیه شد. شکل 4-5 بخش (الف) الکترود منفی سرب اسیدی با ابعاد 4/3 در 2/6 سانتیمتر را قبل از لایه‌نشانی نشان می‌دهد. لایه‌نشانی مخلوط کربنی مشابه قبل انجام شد با این تفاوت که از محلول ماده فعال کربنی با رقت بیشتر و درصد بالاتری از PVA استفاده شد. پس از انجام لایه‌نشانی (یک بار با قلمو و دو بار بصورت غوطه‌وری در محلول)، بارگذاری ماده فعال کربنی برای الکترود تهیه شده مقدار $10/9\ mg/cm^2$ بدست آمد. این میزان بارگذاری سبب تشکیل لایه کربنی به ضخامت 54 ± 1 میکرومتر در سطح الکترود سرب اسیدی شده‌است.



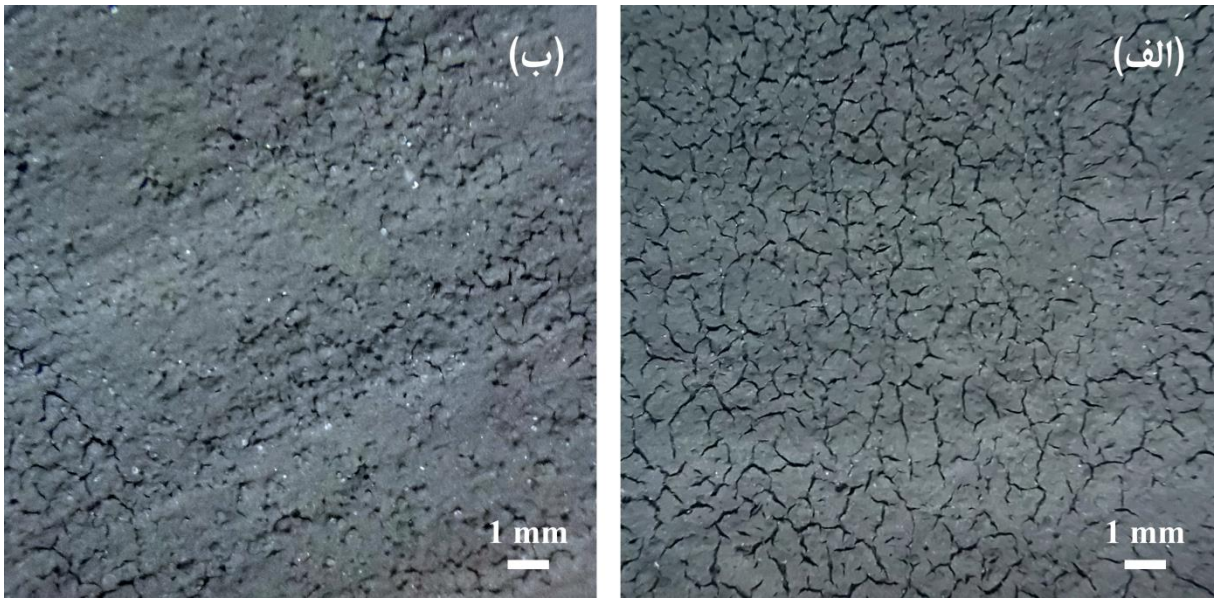
شکل 4-5 تصویر الکترود منفی سرب اسیدی (الف) قبل و (ب) بعد از لایه‌نشانی ماده فعال کربنی

4-5- مشخصه‌یابی الکترود منفی

خصوصیات فیزیکی و الکتروشیمیایی الکترود منفی تهیه‌شده از جمله مورفولوژی سطحی، هدایت الکتریکی و میزان زایش گاز هیدروژن مورد ارزیابی قرارگرفت. ذکر این نکته ضروری است که هدف از این بخش انجام آزمون‌های پایه بر روی الکترود تهیه‌شده بر اساس فرمولاسیون اولیه ماده فعال کربنی بوده و بدین ترتیب ضرورتی برای انجام آزمون‌های تخصصی‌تر قبل از دستیابی به فرمولاسیون بهینه وجود نداشته‌است. در ادامه به تشریح نتایج بدست‌آمده پرداخته شده‌است.

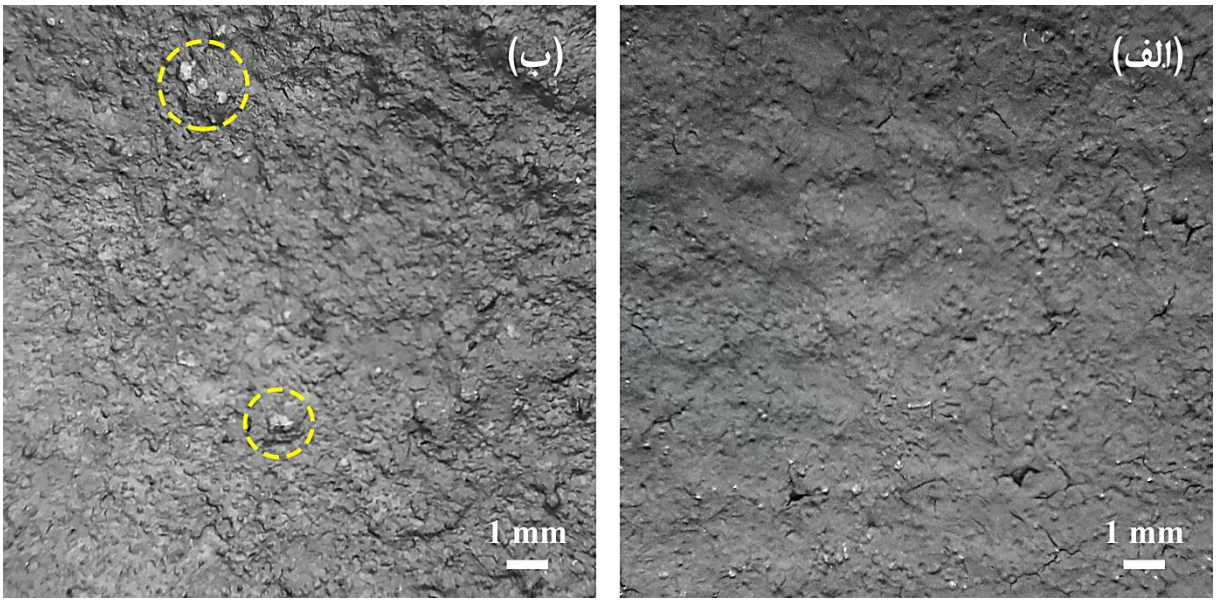
4-5-1- مورفولوژی سطح الکترود

مورفولوژی سطحی الکترودهای منفی تهیه‌شده بوسیله دستگاه اسیلوسکوپ در مقیاس ماکرو مورد بررسی قرار گرفت. همانطور که قبلا اشاره شد و در شکل 4-6 بخش (الف) دیده می‌شود، در سطح لایه فعال کربنی ترک‌های کوچکی دیده می‌شود که در حدود یک میلیمتر در طول سطح گسترش یافته‌اند. ایجاد ترک در لایه فعال کربنی با برهم زدن انسجام لایه، می‌تواند سبب کاهش استحکام فیزیکی آن گردد. با رقیقترکردن محلول ماده فعال کربنی و تهیه الکترود با بارگذاری کمتر ماده فعال کربنی، همانطور که در شکل 4-6 بخش (ب) دیده می‌شود، میزان ترک‌ها در سطح لایه فعال کربنی بدست‌آمده به مراتب کمتر شد.



شکل 4-6 تصویر سطح الکترود منفی لایه‌نشانی‌شده در محلول (الف) غلیظتر و (الف) رقیقتر از ماده فعال کربنی

برخلاف الکترودهای اشاره‌شده در بالا، در سطح الکترود منفی کوچکتر که از لایه‌نشانی غوطه‌وری در محلول نسبتا رقیق ماده فعال کربنی و با درصد بالاتری از PVA بدست‌آمده میزان ترک‌ها بسیار کم شده‌است. شکل 4-7 بخش (الف) تصویر سطح الکترود منفی کوچکتر را نشان می‌دهد. با وجود استحکام فیزیکی مناسب لایه کربنی در محیط خشک، اما پس از قرارگیری الکترود در محیط آبی و انجام آزمون‌های ارزیابی عملکرد الکتروشیمیایی در یک سیستم سه الکترودی (با الکترودهای غوطه‌ور در الکترولیت)، تخریب لایه کربنی بوضوح قابل مشاهده بود. همانطور که در شکل 4-7 بخش (ب) دیده می‌شود، با جداشدن تکه‌های کوچک از لایه فعال کربنی ناهمواری سطحی بطور قابل توجهی افزایش یافته و با نازکترشدن لایه در برخی مناطق حتی سطح زیرلایه الکترود سرب اسیدی نمایان شده‌است (این مناطق با دایره در شکل مشخص شده‌است).



شکل 4-7 تصویر سطح الکترود منفی لایه‌نشانی‌شده در محلول نسبتا رقیق از ماده فعال کربنی (الف) قبل و (ب) بعد از انجام آزمون‌های الکتروشیمیایی سه الکترودی

4-5-2- هدایت الکتریکی لایه کربنی

هدایت الکتریکی لایه فعال کربنی با استفاده از یک مولتی‌متر دیجیتال به روش دو پروبی اندازه‌گیری شد. بدین منظور دو پروب به فاصله یک سانتیمتر از یکدیگر بر روی نقاط مختلف هر دو سمت الکترودهای تهیه‌شده قرار گرفته و مقاومت الکتریکی آن ثبت شده‌است. برای الکترود تهیه‌شده با محلول غلیظتر از ماده فعال کربنی (با بارگذاری ماده فعال کربنی به میزان $8/0\ mg/cm^2$)، میزان هدایت الکتریکی $5/7 \pm 0/6\ mS/cm$ بدست آمد که این مقدار برای الکترود تهیه‌شده با محلول رقیقتر (با بارگذاری $5/4\ mg/cm^2$) $3/6 \pm 0/7\ mS/cm$ بوده‌است. الکترود اول بدلیل بارگذاری ماده فعال کربنی بیشتر بر روی سطح خود هدایت الکتریکی بالاتری را نیز از خود نشان داده‌است، ولی با این وجود ترک‌های ایجادشده بر روی سطح آن نکته‌ای منفی برای این الکترود بشمار می‌رود.

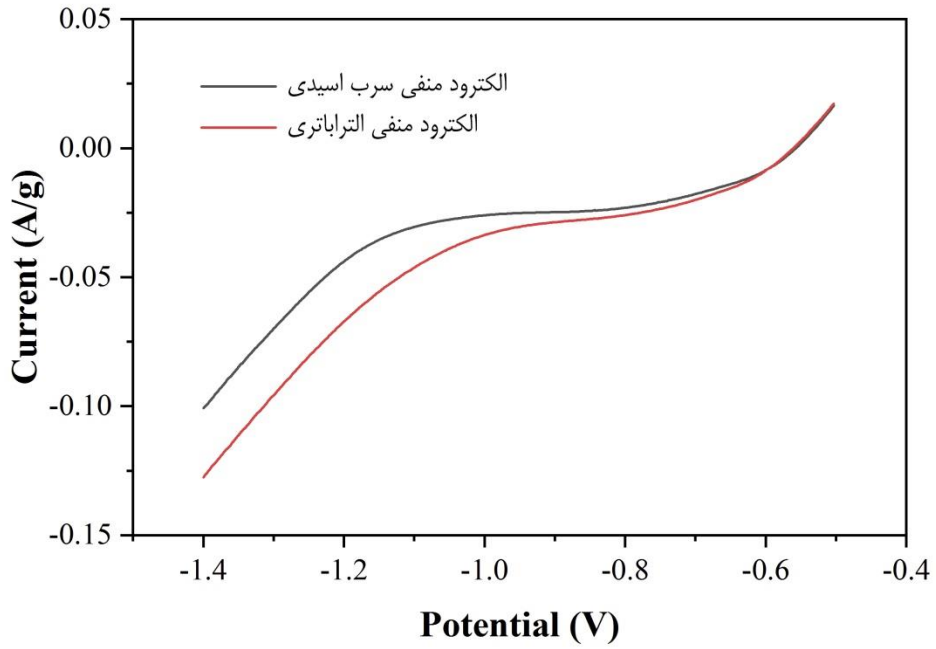
در گام دوم همانطور که اشاره شد، با کوچکترکردن الکترودهای منفی و بهبود لایه‌نشانی ماده فعال کربنی افزایش میزان بارگذاری کربن دیده شده‌است (دستیابی به بارگذاری $10/9\ mg/cm^2$). با این وجود میزان هدایت الکتریکی اندازه‌گیری‌شده برای این الکترود مقدار $5/2 \pm 0/4\ mS/cm$ بوده که کمتر از میزان مورد انتظار بدست آمده‌است. دلیل این موضوع را می‌توان به افزایش درصد ماده چسبان PVA در مخلوط کربنی مرتبط دانست که سبب کاهش میزان ترک‌ها در لایه کربنی شده اما در مقابل از میزان هدایت الکتریکی آن کاسته است.

3-5-4- میزان زایش گاز هیدروژن

همانطور که قبلا اشاره شد، یک الکترود کربنی معمولا نسبت به یک الکترود منفی سرب اسیدی مقادیر بیشتری گاز هیدروژن در مراحل پایانی شارژ التراباتری تولید کرده که این یک نکته منفی در مقابل تجاری‌شدن سل التراباتری بشمار می‌رود. بنابراین یک آزمون اولیه ضروری برای بررسی عملکرد الکتروشیمیایی الکترود منفی التراباتری تهیه‌شده اندازه‌گیری میزان زایش گاز هیدروژن توسط آن است. در این بخش، از روش LSV در یک سیستم سه الکترودی با الکترودهای غوطه‌ور در الکترولیت اسیدی برای مقایسه میزان زایش گاز هیدروژن الکترود التراباتری با الکترود مرسوم سرب اسیدی استفاده شده‌است. بدین منظور الکترود منفی تهیه‌شده با بارگذاری ماده فعال کربنی به میزان $10/9\ mg/cm^2$ به عنوان الکترود کار، یک الکترود مثبت سرب اسیدی با ابعاد مشابه با الکترود منفی به عنوان الکترود کمکی و الکترود جیوه/جیوه سولفات به عنوان الکترود رفرنس در این سیستم سه الکترودی مورد استفاده قرار گرفته‌است. الکترولیت مورد استفاده مشابه الکترولیت یک باتری مرسوم سرب اسیدی، محلول آبی اسید سولفوریک با غلظت $1/28\ g/L$ انتخاب شده‌است.

قبل از انجام این آزمون، هر یک الکترودهای منفی با اعمال پتانسیل ثابت $-1/10$ ولت به مدت 20 دقیقه شارژ شده‌است. پس آن آزمون LSV با روبش پتانسیل در بازه $-0/5$ تا $-1/4$ ولت و نرخ روبش $5\ mV/s$ بر روی هر الکترود انجام شده‌است. نتایج آزمون LSV برای الکترود منفی التراباتری تهیه‌شده و الکترود منفی سرب اسیدی در شکل 4-8 مقایسه شده‌است. همانطور که دیده می‌شود، هر دو منحنی LSV بدست‌آمده شامل یک جهت جریان در پتانسیل‌های بالاتر

از 1- ولت است که در نتیجه انجام واکنش زایش هیدروژن در سطح الکترودها است. نقطه آغاز جهش جریانی برای الکترود منفی سرب اسیدی در پتانسیل 1/16- ولت بوده است در حالیکه برای الکترود منفی التراباتری پتانسیل آغاز زایش هیدروژنی در پتانسیل 1/10- ولت بوده‌است. کاهش در پتانسیل واکنش زایش گاز هیدروژن نشان‌دهنده تسهیل انجام این واکنش در سطح الکترود منفی التراباتری در نتیجه لایه‌نشانی ماده فعال کربنی است. علاوه بر این، جریان تولیدی ناشی از واکنش زایش هیدروژن در سطح الکترود منفی التراباتری در پتانسیل 1/40- ولت به میزان 27 درصد بیشتر از الکترود منفی سرب اسیدی بوده که تأییدکننده زایش بیشتر هیدروژن در سطح این الکترود است.



شکل 4-8 منحنی‌های LSV بدست‌آمده برای الکترود منفی التراباتری تهیه‌شده و الکترود منفی سرب اسیدی

شکل 4-9 محلول الکترولیت باقیمانده پس از اتمام آزمون LSV بر روی الکترود منفی التراباتری تهیه‌شده را نشان می‌دهد. تولید حباب‌های کوچک هیدروژن در سطح الکترود منفی التراباتری همانطور که اشاره شد در نهایت منجر به تخریب

لایه کربنی الکترود التراباتری شده بصورتی که تکه‌های جداشده از الکترود بوضوح در الکترولیت باقیمانده قابل مشاهده است. تخریب لایه کربنی مانعی برای انجام آزمون‌های بیشتر در ادامه این بخش بوده‌است.



شکل 4-9 محلول الکترولیت باقیمانده پس از انجام آزمون LSV

4-6- نتیجه‌گیری و پیشنهادات

نتایج نشان دادند که بهینه‌سازی فرمولاسیون مخلوط ماده فعال کربنی نقش کلیدی در دوام لایه کربنی و متعاقبا افزایش طول عمر چرخه‌ای مورد انتظار برای سل التراباتری دارد. آزمایشات اولیه نشان دادند که چسبندگی لایه فعال کربنی به سطح زیرلایه در محیط آبی ضعیف بوده و نیازمند افزودنی‌هایی در جهت تقویت این لایه دارد. در این زمینه استفاده از مواد چسبان که در محیط‌های آبی با دمای کم حلالیت کمی از خود نشان می‌دهند پیشنهاد می‌گردد. همچنین استفاده از تقویت‌کننده‌هایی با ساختار رشته‌ای مانند میکروفیبرهای PET مسلما به تقویت لایه فعال کربنی کمک شایانی خواهد نمود.

علاوه بر این استفاده از پرس داغ[1] به عنوان یک مرحله تکمیلی پس از شکل‌گیری لایه کربنی می‌تواند به چسندگی اجزای مخلوط کربنی به یکدیگر و نیز به سطح زیرلایه کمک بسیاری کند.

با سنجش میزان زایش هیدروژن توسط الکترودها مشخص گردید که مشکل دیگر پیش روی تهیه الکترود منفی التراباتری کمتربودن پتانسیل واکنش زایش هیدروژن در سطح لایه کربنی در مقایسه با الکترود سرب اسیدی است. در این زمینه استفاده از افزودنی‌هایی که سبب افزایش پتانسیل واکنش زایش هیدروژن در لایه کربنی می‌گردد توصیه می‌شود. تلاش برای افزایش پتانسیل زایش هیدروژن در لایه کربنی بایستی حداقل تا برابرشدن با مقدار زایش هیدروژن در سطح الکترود مرسوم سرب اسیدی ادامه یابد.

[1] Hot pressing

فصل 5- نقشه اجرایی ساخت التراباتری

5-1- مقدمه

در این فصل به شرح کامل مراحل اجرایی مورد نیاز در جهت ساخت یک نمونه باتری سرب اسیدی با فناوری التراباتری پرداخته شده‌است. پس از بررسی بر روی مسیر توسعه فناوری التراباتری، اجزای تشکیل‌دهنده، مواد و افزودنی‌های مورد نیاز، روش‌های ساخت الکترود منفی و نحوه مشخصه‌یابی آن در فصول گذشته، در ادامه بر اساس نتایج پژوهش تجربی انجام‌شده، نقشه اجرایی ساخت یک سل التراباتری بیان می‌شود.

5-2- گام اول: مطالعات و بررسی‌های تکمیلی

با توجه به نتایج تجربی بدست‌آمده که در فصل چهارم به آن اشاره شده‌است، مطالعات بیشتر پیرامون مواد افزودنی به ماده فعال کربنی که می‌تواند سبب کاهش میزان زایش گاز هیدروژن توسط لایه فعال کربنی شود پیشنهاد می‌شود. همچنین در همین راستا، بررسی‌های اولیه بر روی کیفیت و خلوص مواد اولیه فراهم‌شده برای جلوگیری از حضور ناخواسته ترکیبات و یون‌های فلزی مزاحم مانند Cu^{2+}، Mn^{2+} و Fe^{3+} که می‌تواند سبب کاهش پتانسیل زایش هیدروژن در لایه کربنی شود امری ضروری است [44].

5-3- گام دوم: دستیابی به فرمولاسیون بهینه ماده فعال کربنی

بر اساس نتایج تجربی مشخص شد که فرمولاسیون اولیه بررسی‌شده نیازمند افزودنی‌هایی به منظور بهبود استحکام لایه کربنی بویژه در هنگام تماس با آب است. از جمله این افزودنی‌ها باید به ماده‌ای برای ممانعت از ترک‌خوردن لایه کربنی

اشاره کرد. علاوه بر آن به منظور بهبود هرچه بیشتر خواص لایه کربنی بایستی تدابیری به منظور کاهش درصد مواد غیرکربنی در مخلوط لایه فعال کربنی در جهت بهبود سطح ویژه و هدایت الکتریکی الکترود اندیشید. در کنار این مورد، توجه به کاهش میزان زایش گاز هیدروژن توسط لایه کربنی نیز از اهمیت بالایی برخوردار است.

شایان ذکر است که بهینه‌سازی فرمولاسیون ماده فعال کربنی بایستی با توجه به روش انتخاب‌شده برای اعمال لایه کربنی انجام گیرد زیرا برای روش‌های مختلف، غلظت و یا گرانروی متفاوتی از محلول ماده فعال کربنی مطلوب است. با توجه به نتایج بخش تجربی در این پژوهش، استفاده از روش رایج و اقتصادی لایه‌نشانی غوطه‌وری برای اعمال لایه فعال کربنی پیشنهاد می‌شود. بدیهی است بهینه‌سازی در این بخش با انجام آزمون‌های فیزیکی و الکتروشیمیایی متعدد بر روی الکترود منفی همراه خواهد بود. الکترود منفی سرب اسیدی که به عنوان بستر لایه‌نشانی ماده فعال کربنی استفاده خواهد شد الکترود منفی بازشده از یک باتری سرب اسیدی VRLA مرسوم خواهد بود؛ هرچند استفاده از یک الکترود منفی سرب اسیدی که در تماس با جداکننده نبوده و اثرات جداکننده بر روی لایه سطحی آن دیده نمی‌شود می‌تواند سبب بهبود تماس فیزیکی لایه کربنی با بستر و نهایتا دستیبابی به نتایج مطلوبتر گردد.

4-5- گام سوم: ساخت سل التراباتری

گام بعدی پس از مشخص‌شدن روش لایه‌نشانی و دستیابی به فرمولاسیون بهینه ماده فعال کربنی، تهیه الکترود منفی نهایی و بستن سل التراباتری است. پیش‌نیاز این مرحله، ساخت محفظه سل التراباتری با قابلیت جایگیری یک یا چند تک سل (مطابق با نیاز تعریف‌شده) است. محفظه سل بایستی دارای یک درب در بالای خود باشد که علاوه بر فراهم‌کردن محل‌های اتصال الکترودی و داشتن شیر اطمینان، بتواند کاملا سل را آب‌بندی کند تا گازهای تولیدی در حین شارژ و دشارژ به جز شیر اطمینان تعبیه‌شده محلی برای خروج نداشته باشند. علاوه بر این موارد، محفظه سل باید در برابر اسید سولفوریک مورد استفاده به عنوان الکترولیت (با غلظت 1/28 g/L معادل با 5 M) نیز مقاومت بالایی داشته باشد. به عنوان یه نمونه می‌توان به سل نشان داده شده در شکل 2-2 اشاره نمود. در صورت نیاز به بستن سل سه الکترودی، تهیه میله (سیم) نقره

که بر روی آن لایه‌ای از سولفات نقره تشکیل شده‌است برای استفاده به عنوان الکترود مرجع موردنیاز است. همچنین می‌توان از الکترود جیوه/جیوه سولفات به عنوان الکترود رفرنس برای سیستم سه الکترودی استفاده کرد.

5-5- گام پنجم: مشخصه‌یابی سل التراباتری

پس از ساخت سل، مشخصه‌یابی‌های الکتروشیمیایی ذکرشده در فصل دوم بایستی بر روی سل التراباتری و نیز سل مرجع (یک باتری سرب اسیدی VRLA) که مشابه شرایط سل التراباتری ولی با الکترود منفی فاقد لایه کربنی بسته شده‌است انجام گیرد. آزمون‌های اصلی در این بخش سنجش عملکرد و طول عمر سل التراباتری در شرایط کاری HRPSoC بوده که پیش‌نیاز آن یک دستگاه تستر باتری با قابلیت تعریف پروفایل‌های شارژ و دشارژ استاندارد است.

5-6- مواد و تجهیزات موردنیاز

در بخش مواد که عموما شامل مواد مصرف‌شدنی هستند می‌توان به مواد تشکیل‌دهنده مخلوط ماده فعال کربنی، مواد موردنیاز برای بستن سل التراباتری و نیز مواد مصرفی در آزمون‌های مشخصه‌یابی الکترود و سل تهیه‌شده اشاره کرد. فهرستی از این مواد در جدول 5-1 پیشنهاد شده‌است.

جدول 5-1 فهرست مواد مصرفی و شرح کاربرد هر یک

نام ماده	توضیحات
اسید سولفوریک	برای تهیه الکترولیت
کربن فعال	به عنوان جزء خازنی در مخلوط کربنی
کربن سیاه	به عنوان جزء رسانا در مخلوط کربنی
PVDF	به عنوان عامل چسبان در مخلوط کربنی

CMC	به عنوان تغلیظ‌کننده و عامل کمکی چسبان مخلوط کربنی
PVA	به عنوان تغلیظ‌کننده و عامل کمکی چسبان مخلوط کربنی
میکروفیبرهای پلیمری	به عنوان جزء تقویت کننده در مخلوط کربنی
آب فاقد یون	به عنوان حلال
دیگر افزودنی‌ها	برای کاهش میزان زایش گاز هیدورژن در مخلوط کربنی

در بخش تجهیزات می‌توان به دستگاه‌ها و ابزار موردنیاز برای تهیه و مشخصه‌یابی الکترود و سل التراباتری اشاره داشت که برخی از آنها جزء تجهیزات مرسوم آزمایشگاهی بشمار می‌رود. فهرستی از تجهیزات مورد نیاز در جدول 5-2 گردآوری شده‌است.

جدول 5-2 فهرست تجهیزات موردنیاز و شرح کاربرد هر یک

تجهیزات	توضیحات
حمام التراسونیک	برای پخش یکنواخت مواد در مخلوط کربنی
انبردست	برای جایجایی الکترودها و بستن سل
پنس آزمایشگاهی	برای جابجایی اجزای سل
اسپاتول	برای برداشتن مواد و همزدن مخلوط
گرمکن–همزن[1] برقی	برای حرارت‌دادن و همزدن اجزای مخلوط کربنی
بشر	به عنوان ظرف تهیه مخلوط کربنی
بالن حجمی	برای تهیه الکترولیت با غلظت مشخص

[1] Heater stirrer

مگنت	برای همزدن مخلوط کربنی
پیسِت آب مقطر	برای شستشو و تهیه محلول‌ها
آون	برای خشک‌کردن الکترودها و لایه کربنی
کاتر	برای بریدن اجزای سل مانند جداکننده
پیچ گوشتی	برای باز و بسته کردن درب سل
محفظه سل باتری VRLA	متشکل از یک بدنه مقاوم به اسید دارای درب و واشر برای آب‌بندی
الکترود رفرنس جیوه/جیوه سولفات (یا نقره/نقره سولفات)	برای استفاده در سیستم سه الکترودی
تستر باتری	با توانایی سنجش حداقل جریان 10 آمپر
آنالیزور پتانسیواستات/گالوانواستات مجهز به مدول پاسخ فرکانس (FRA)	با توانایی سنجش حداقل جریان 10 آمپر (موردنیاز برای سنجش زایش گاز هیدروژن و آزمون EIS در صورت لزوم)
مولتی‌متر دیجیتال	برای اندازه‌گیری میزان پتانسیل و جریان سل و نیز مقاومت لایه کربنی
ترازوی دیجیتال	برای توزین مواد و الکترودها
کابل و گیره سوسماری	برای اتصال سل التراباتری به دستگاه اندازه‌گیری

منابع

[1] D. Pavlov. Lead-Acid Batteries: Science and Technology: A Handbook of Lead-Acid Battery Technology and Its Influence on the Product, Elsevier Science, 2017.
[2] P.T. Moseley, J. Garche, C.D. Parker, and D.A.J. Rand. Valve-Regulated Lead-Acid Batteries ,Elsevier Science, 2004.
[3] G. Planté. Recherches sur la polarization voltaique, Comptes Rendus of the French Academy of Sciences XLIX, 1859.
[4] G. Planté. Nouvelle pile secondaire d'une grande puissance, Comptes Rendus of the French Academy of Sciences L, 1860.
[5] P. Kurzweil. Gaston Planté and his invention of the lead–acid battery—The genesis of the first practical rechargeable battery, Journal of Power Sources 195, 2010, (14), p.4424.
[6] C.A. Fauré. Improvements on polarization galvanic batteries Patent No. CA12901A, Canada, 1881.
[7] E. Volckmar. Patent No. 19928, Canada, 1881.
[8] J.M. Schmidt. Gaston Planté: A Portrait of the Man, Planté Centennial Commemorative Issues, The Electrochemical Society Inc., Houston, Texas, 1960.
[9] J.H. Gladstone ,and A. Tribe. The Chemistry of the Planté and Faure Accumulators, Nature 25, 1882, (636), p.221.
[10] A.F. Hollenkamp. When is capacity loss in lead/acid batteries 'premature'?, Journal of Power Sources 59, 1996, (1), p.87.
[11] B. Culpin, M.W. Pilling ,and F.A. Fleming. The gassing behaviour of lead-acid negative active material and development of a quality control test for lead oxide purity, Journal of Power Sources 24, 1988, (2), p.127.
[12] D.M. Rice, and J.E. Manders. A review of soft-lead specifications in the light of the requirements of valve-regulated lead/acid batteries, Journal of Power Sources 67, 1997, (1), p.251.
[13] Water Loss, Acid Stratification and Surface Charge - Battery University, https://batteryuniversity.com/learn/article/water_loss_acid_stratification_and_surface_charge.
[14] F. Wang, C. Hu, M. Zhou, K. Wang, J. Lian, J. Yan, S. Cheng, and K. Jiang. Research progresses of cathodic hydrogen evolution in advanced lead–acid batteries, Science Bulletin 61, 2016, (6), p.451.
[15] L.T. Lam, and R. Louey. Development of ultra-battery for hybrid-electric vehicle applications, Journal of Power Sources 158, 2006, (2), p.1140.
[16] M. Lu, F. Beguin, and E. Frackowiak. Supercapacitors: Materials, Systems, and Applications, Wiley, 2013.
[17] B.E. Conway. Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications, Springer US, 2013.

[18] M. Lu, F. Beguin, and E. Frackowiak. Supercapacitors: Materials, Systems and Applications, Wiley, 2013.
[19] Y. Wang, Y. Song ,and Y. Xia. Electrochemical capacitors: mechanism, materials, systems, characterization and applications, Chemical Society Reviews 45, 2016, (21), p.5925.
[20] C. Zhong, Y. Deng, W. Hu, J. Qiao, L. Zhang, and J. Zhang. A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors, Chemical Society Reviews 44, 2015, (21), p.7484.
[21] 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, Journal of Power Sources 133, 2004, (1), p.126.
[22] P. Tong, R. Zhao, R. Zhang, F. Yi, G. Shi, A. Li, and H. Chen. Characterization of lead (II)-containing activated carbon and its excellent performance of extending lead-acid battery cycle life for high-rate partial-state-of-charge operation, Journal of Power Sources 286, 2015, p.91.
[23] UltraBattery - Wikipedia, https://en.wikipedia.org/wiki/UltraBattery.
[24] K. Honbo, H. E., Y. Muranaka, and S. Takeuchi. Lead-acid battery, Patent No. US00708.3876B2, USA, 2006.
[25] Z. Yang, J. Zhang, M.C.W. Kintner-Meyer, X. Lu, D. Choi, J.P. Lemmon, and J. Liu. Electrochemical Energy Storage for Green Grid, Chemical Reviews 111, 2011, (5), p.3577.
[26] J. Garche, E. Karden, P.T. Moseley, and D.A.J. Rand. Lead-Acid Batteries for Future Automobiles, Elsevier Science, 2017.
[27] A. Kirchev, L. Serra, S. Dumenil, A. de Mascarel, G. Brichard, M. Alias, L. Vinit, and M. Perrin. AGM-VRLA batteries with carbon honeycomb grids for deep-cycling applications, 9th International Conference on Lead-Acid Batteries (LABAT 2014), Albena, Bulgaria, 2014.
[28] A. Czerwinski, Z. Rogulski, J. Lech, J. Wrobel, K. Wrobel, P. Podsani, and M. Bystrzejewski. New high capacity lead-acid battery with carbon matrix, 9th International Conference on Lead-Acid Batteries (LABAT 2014), Albena, Bulgaria, 2014.
[29] A. Kirchev, N. Kircheva, and M. Perrin. Carbon honeycomb grids for advanced lead-acid batteries. Part I: Proof of concept, Journal of Power Sources 196, 2011, (20), p.8773.
[30] B. Bhushan Tewari, and C. Ostwald Thornton. Use of basic Methylene Blue Dye for specific surface area measurement of metal hexacyanoferrate (II) complexes, Revista de la Sociedad Química del Perú 76, 2010, (4), p.330.
[31] Y. Kuang, X. Zhang, and S. Zhou. Adsorption of methylene blue in water onto activated carbon by surfactant modification, Water 12, 2020, (2), p.587.
[32] S. Zhang, H. Zhang, W. Xue, J. Cheng, W. Zhang, G. Cao, H. Zhao, and Y. Yang. A layered-carbon/PbSO4 composite as a new additive for negative active material of lead-acid batteries, Electrochimica Acta 290, 2018, p.46.
[33] J. Yin, N. Lin, Z. Lin, Y. Wang, C. Chen, J. Shi, J. Bao, H. Lin, S. Feng, and W. Zhang. Hierarchical porous carbon@PbO1-x composite for high-performance lead-carbon battery towards renewable energy storage, Energy 193, 2020, p.116675.

[34] V.S. Bagotsky, A.M. Skundin, and Y.M. Volfkovich. Electrochemical Power Sources: Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors, Wiley, 2015.
[35] J. Furukawa, T. Takada, T. Mangahara, and L. Lam. Development of the Flooded-type UltraBattery for Micro-HEV Applications.
[36] L.W. Kyu. Ultrabattery, Patent No. KR20100041928A, South Korea, 2010.
[37] Z. Wenfeng. Carbonaceous electrode plate of lead-acid battery Patent No. CN201655911U, China, 2010.
[38] K. Hoshiba. Lead acid battery electrode comprising a porous carbon material layer and a lead acid battery, Patent No. US9166231B2, USA, 2015.
[39] J. Furukawa, D. Monma, L.T. Lam, R. Louey, and N.P. Haigh. Electrode and electrical storage device for lead-acid system, Patent No. US9812703B2, USA, 2017.
[40] A. Özkan, and M.A. Dai. An anode electrode and a power source produced therefrom, Patent No., Turkey, 2018.
[41] G.O. Moon, D.S. Shin, S.B. Lee, and M.W. Ryoo. Electrode for lead acid battery and lead acid battery system comprising the electrode, Patent No. KR20190096320A, South Korea, 2019.
[42] J.K. Whear, J.P. Perry, J.K. Chambers, L.A. Spickard, and J.R. Timmons. Lead-acid battery separators, electrodes, batteries, and methods of manufacture and use thereof Patent No., United state, 2019.
[43] G.O. Moon, D.S. Shin, S.B. Lee, and M.W. Ryoo. Multi-layer structure electrode for lead acid battery and lead acid battery system Patent No., South Korea, 2020.
[44] R.C. O. Duarte, and E. O. Vilar. Effect of some metal ions found in recycled battery solutions on the hydrogen evolution reaction potential, Ionics, 2020.