

جمهوری اسلامی ایران
سازمان برنامه و بودجه کشور

راهنمای ذخیره‌سازهای انرژی

بخش سوم: اصول طراحی، ساخت و بکارگیری ذخیره‌سازهای
الکتروشیمیایی

ضابطه عمومی شماره ۳-۸۴۰

آخرین ویرایش: ۲۰-۰۴-۱۴۰۰

پژوهشگاه نیرو

گروه برنامه‌ریزی و بهره‌برداری سیستم‌های قدرت

<https://nri.ac.ir>

معاونت فنی، امور زیربنایی و تولیدی

امور نظام فنی و اجرایی، مشاورین و پیمانکاران

nezamfanni.ir

همکار و سرور گرامی

در نظر است تا پس از مدتی چند ماهه، این نشریه که حاصل سال‌ها مطالعه و تجربه در سطح کشور و مراجع معتبر بین‌المللی است، به عنوان ضابطه لازم‌الاجرا ابلاغ شود. لذا خواهشمند است ضمن مطالعه دقیق و استفاده از آن، نظرات ارزشمند خود را به نشانی زیر ارسال فرمایید تا قبل از ابلاغ، اصلاحات مورد نیاز انجام پذیرد:

nezamfanni@mporg.ir

Nezamfanni.ir

اصلاح مدارک فنی

خواننده گرامی

امور نظام فنی و اجرایی، مشاورین و پیمانکاران معاونت فنی، امور زیربنایی و تولیدی سازمان برنامه و بودجه کشور، با استفاده از نظر کارشناسان برجسته مبادرت به تهیه این ضابطه کرده و آن را برای استفاده به جامعه مهندسی کشور عرضه نموده است. با وجود تلاش فراوان، این اثر مصون از ایرادهایی نظیر غلطهای مفهومی، فنی، ابهام، ابهام و اشکالات موضوعی نیست.

از این رو، از شما خواننده گرامی صمیمانه تقاضا دارد در صورت مشاهده هرگونه ایراد و اشکال فنی، مراتب را به صورت زیر گزارش فرمایید:

- ۱- در سامانه مدیریت دانش اسناد فنی و اجرایی (سما) ثبت نام فرمایید: sama.nezamfanni.ir
 - ۲- پس از ورود به سامانه سما و برای تماس احتمالی، نشانی خود را در بخش پروفایل کاربردی تکمیل فرمایید.
 - ۳- به بخش نظرخواهی این ضابطه مراجعه فرمایید.
 - ۴- شماره بند و صفحه موضوع مورد نظر را مشخص کنید.
 - ۵- ایراد مورد نظر را به صورت خلاصه بیان دارید.
 - ۶- در صورت امکان متن اصلاح شده را برای جایگزینی ارسال نمایید.
- کارشناسان این امور نظرهای دریافتی را به دقت مطالعه نموده و اقدام مقتضی را معمول خواهند داشت. پیشاپیش از همکاری و دقت نظر جنابعالی قدردانی می شود.

نشانی برای مکاتبه : تهران، میدان بهارستان، خیابان صفی علی شاه، مرکز تلفن ۳۳۲۷۱، سازمان برنامه و بودجه، امور

نظام فنی اجرایی، مشاورین و پیمانکاران

Email: nezamfanni@mporg.ir

web: nezamfanni.ir

پیشگفتار

نظام فنی و اجرایی یکپارچه کشور (مصوبه شماره ۲۵۲۵۴/ت/۵۷۶۹۷ هـ مورخ ۱۴۰۰/۰۳/۰۸ هیأت وزیران) در چهارچوب ماده ۳۴ قانون احکام دائمی برنامه‌های توسعه، به‌کارگیری معیارها، استانداردها و ضوابط فنی در مراحل تهیه و اجرای طرح و نیز توجه لازم به هزینه‌های نگهداری و بهره‌برداری در قیمت تمام شده طرح‌ها را مورد تأکید جدی قرار داده است و این امور به استناد ماده ۲۳ قانون برنامه و بودجه و نظام فنی اجرایی کشور، وظیفه تهیه و تدوین ضوابط و معیارهای فنی طرح‌های توسعه‌ای کشور را به عهده دارد.

در راستای فراهم نمودن مشخصات فنی و اجرایی طراحی، نصب و بکارگیری ذخیره‌سازهای انرژی، مجموعه ضوابط ۱- ۸۴۰ تا ۸۴۰-۶ تهیه و تنظیم شده است. ضابطه اول از این مجموعه، طراحی، ساخت و بکارگیری ذخیره‌سازهای الکتریکی، ضابطه دوم ذخیره‌سازهای مکانیکی، ضابطه سوم ذخیره‌سازهای الکتروشیمیایی، ضابطه چهارم ذخیره‌سازهای حرارتی، ضابطه پنجم ذخیره‌سازهای شیمیایی و ضابطه ششم مستندات و مطالعات ذخیره‌سازهای انرژی را شامل می‌شوند. این ضابطه، ضابطه سوم از موارد صدرالذکر است.

در این ضابطه به تدوین مشخصات فنی و اجرایی طراحی، ساخت و بکارگیری از انواع ذخیره‌سازهای الکتروشیمیایی پرداخته می‌شود. فصل اول به باتری‌های لیتیوم یونی، فصل دوم به باتری‌های سرب اسیدی، فصل سوم به باتری‌های جریانی، فصل چهارم به باتری‌های پایه نیکل و فصل پنجم به باتری‌های دما بالا اختصاص دارد. در پایان نیز منابع و مراجع مورد استفاده فراهم خواهند شد.

تهیه و کنترل « اصول طراحی، ساخت و بکارگیری ذخیره‌سازهای الکتروشیمیایی »

[ضابطه عمومی شماره ۳-۸۴۰]

مجری: پژوهشگاه نیرو

مدیر پروژه: امید شاه‌حسینی پژوهشگاه نیرو کارشناسی ارشد مهندسی برق - قدرت

اعضای گروه تهیه‌کننده:

امید شاه‌حسینی	پژوهشگاه نیرو	کارشناسی ارشد مهندسی برق - قدرت
نسیم اکبری کفشگری	پژوهشگاه نیرو	کارشناسی ارشد مهندسی برق - قدرت
عباسعلی امیرفخریان	پژوهشگاه نیرو	کارشناسی ارشد مهندسی برق - قدرت
سعید محمودی	پژوهشگاه نیرو	کارشناسی ارشد مهندسی برق - قدرت

اعضای گروه تأییدکننده:

مرتضی ترابی	پژوهشگاه نیرو	کارشناسی ارشد مهندسی مواد
نیکی مسلمی	پژوهشگاه نیرو	کارشناسی ارشد مهندسی برق - قدرت
زهره مدیحی بیدگلی	پژوهشگاه نیرو	کارشناسی ارشد مهندسی برق - قدرت

هدایت و راهبری (سازمان برنامه و بودجه)

فرزانه آقارمضانعلی	رئیس گروه امور نظام فنی اجرایی، مشاورین و پیمانکاران
علیرضا توتونچی	معاون امور نظام فنی و اجرایی، مشاورین و پیمانکاران
محمدرضا طلاکوب	کارشناس امور نظام فنی و اجرایی، مشاورین و پیمانکاران
سید وحیدالدین رضوانی	کارشناس امور نظام فنی و اجرایی، مشاورین و پیمانکاران
علیرضا فخرحیمی	کارشناس امور نظام فنی و اجرایی، مشاورین و پیمانکاران

فهرست مطالب

<u>عنوان</u>	<u>صفحه</u>
مقدمه.....	۱
فصل ۱	۲
۱-۱- آشنایی با باتری‌های لیتیوم یونی.....	۳
۱-۱-۱- معرفی.....	۳
۱-۱-۲- کاربردها.....	۳
۱-۱-۳- نحوه کارکرد باتری‌های لیتیوم یونی.....	۴
۱-۱-۴- فرایند شارژ.....	۵
۱-۱-۵- ایمنی باتری‌های لیتیوم یونی.....	۵
۲-۱- مواد تشکیل دهنده باتری‌های لیتیوم یونی.....	۶
۱-۲-۱- انتخاب مواد جایگزین برای الکترودها.....	۶
۱-۲-۲- مواد تشکیل دهنده کاتد.....	۸
۱-۲-۲-۱- اکسیدهایی با ساختار لایه‌ای.....	۸
۱-۲-۲-۲- اسپینل.....	۱۱
۱-۲-۲-۳- فسفات.....	۱۳
۱-۲-۲-۴- مقایسه مواد کاتدی مورد استفاده در باتری‌های لیتیوم-یونی.....	۱۵
۳-۲-۱- مواد تشکیل دهنده آند در باتری‌های لیتیوم-یونی.....	۱۷
۱-۳-۲-۱- ساختار کربن‌های آمورف ۲۲ و گرافیت و نحوه تولید آنها.....	۱۷
۲-۳-۲-۱- درهم آمیختگی لیتیوم در گرافیت و کربن‌های آمورف.....	۲۰
۳-۳-۲-۱- مشخصات الکتروشیمیایی ترکیبات C/Si یا C/Sn و نحوه تولید آنها.....	۲۵
۴-۳-۲-۱- لیتیوم تیتانات به عنوان ماده آندی.....	۲۶
۵-۳-۲-۱- مقایسه مواد فعال آندی.....	۲۷
۶-۳-۲-۱- مس به عنوان هادی در الکتروود منفی.....	۲۸
۱-۶-۳-۲-۱- الزامات فویل مسی.....	۲۸
۲-۶-۳-۲-۱- مقایسه فویل مس RA با فویل مس تولید شده به صورت الکترولیتی.....	۲۹
۴-۲-۱- جداسازها در باتری‌های لیتیوم یونی.....	۲۹

۲۹	۱-۴-۲-۱- جداسازهای غشایی
۳۲	۲-۴-۲-۱- جداسازهای پیشرفته
۳۲	۱-۲-۴-۲-۱- بی‌بافت‌های توپر سرامیکی
۳۳	۲-۲-۴-۲-۱- غشاهای PO پوشش‌دار
۳۵	۳-۲-۴-۲-۱- جداسازهای نانوفیبر
۳۸	۵-۲-۱- ساختار و ترکیبات الکترولیت در باتری‌های لیتیوم یونی
۳۸	۱-۵-۲-۱- مواد مورد استفاده در الکترولیت باتری‌های لیتیوم یونی
۳۹	۱-۱-۵-۲-۱- حلال‌های آپروتیک آلی
۴۱	۲-۱-۵-۲-۱- نمک‌های رسانا
۴۵	۶-۲-۱- عملکرد الکترولیت‌ها
۴۶	۱-۶-۲-۱- پایداری چرخه شارژ و دشارژ و عمر
۴۶	۱-۱-۶-۲-۱- تشکیل فیلم SEI بر روی الکتروود منفی
۴۸	۲-۱-۶-۲-۱- تشکیل فیلم بر روی الکتروود مثبت
۴۸	۲-۶-۲-۱- ایمنی و حفاظت در برابر شارژ بیش از حد
۵۰	۷-۲-۱- الکترولیت‌های پلیمر و ژل
۵۱	۳-۱- طراحی باتری‌های لیتیوم یونی
۵۱	۱-۳-۱- طراحی ماژولار و بلوکی باتری
۵۲	۲-۳-۱- مدارهای سری و موازی
۵۳	۱-۲-۳-۱- اتصال موازی سلول‌های متصل شده به صورت سری
۵۳	۲-۲-۳-۱- اتصال سری سلول‌های متصل شده به صورت موازی
۵۳	۳-۳-۱- سطوح عملکردی سیستم‌های باتری لیتیوم یونی
۵۴	۴-۳-۱- معماری سیستم باتری
۵۴	۱-۴-۳-۱- بلوک سلول با عناصر ذخیره الکتروشیمیایی
۵۷	۴-۱- فرایند تولید و ساخت باتری‌های لیتیوم یونی
۵۷	۱-۴-۱- ضوابط تولید باتری‌های لیتیوم یونی
۵۷	۲-۴-۱- تولید الکتروود
۵۹	۳-۴-۱- مونتاژ سلول
۶۰	۴-۴-۱- طراحی محفظه

۶۰	۱-۴-۴-۱- طراحی محفظه‌های کیسه‌ای
۶۰	۲-۴-۴-۱- طراحی محفظه‌های فلزی سخت
۶۰	۵-۴-۱- نحوه پر کردن باتری‌های لیتیوم یونی با الکترولیت
۶۱	۶-۴-۱- مونتاژ کردن بسته باتری
۶۲	۵-۱- بهره‌برداری و نگهداری از باتری‌های لیتیوم یونی
۶۲	۱-۵-۱- شرایط بهره‌برداری از باتری‌های لیتیوم یونی
۶۲	۱-۱-۵-۱- دما
۶۳	۲-۱-۵-۱- سایر متغیرهای محیطی
۶۳	۲-۵-۱- الزامات نگهداری از باتری‌های لیتیوم یونی
۶۳	۱-۲-۵-۱- نگهداری دوره‌ای
۶۴	۲-۲-۵-۱- تعویض اجزای باتری
۶۴	۳-۲-۵-۱- آموزش‌های فردی
۶۴	۶-۱- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری
۶۵	فصل ۲
۶۶	۱-۲- اصول باتری‌های سرب اسیدی
۶۶	۱-۱-۲- ترمودینامیک باتری‌های سرب اسیدی
۶۷	۲-۱-۱-۱- ترکیبات سربی دخیل در ساخت و فعالیت سلول سرب اسیدی
۶۷	۲-۱-۱-۱-۱- اکسید سرب (PbO)
۶۷	۲-۱-۱-۱-۲- سولفات سرب ($PbSO_4$)
۶۸	۲-۱-۱-۱-۳- سولفات سرب مونوبازیک، $PbO \cdot PbSO_4$ (1 BS)
۶۸	۲-۱-۱-۱-۴- سولفات سرب تری‌بازیک، $3PbO \cdot PbSO_4 \cdot H_2O$ (3 BS)
۶۸	۲-۱-۱-۱-۵- سولفات سرب تترا‌بازیک، $4PbO \cdot PbSO_4$ (4 BS)
۶۸	۲-۱-۱-۱-۶- دی‌اکسید سرب (PbO_2)
۶۹	۲-۱-۱-۱-۷- سرب قرمز (در آمریکا) یا مینیوم (در اروپا)، Pb_3O_4
۶۹	۲-۱-۱-۲- سیستم $Pb/H_2SO_4/H_2O$
۷۰	۲-۱-۲- الکترودهای شکل گرفته در حین پلاریزاسیون آندی Pb در محلول H_2SO_4
۷۲	۳-۱-۲- الکتروده $Pb/PbSO_4/H_2SO_4$
۷۲	۱-۳-۱-۲- فرایندهای الکترودی در سطح Pb

۷۵	۲-۳-۱-۲- فرایندهای اولیه اکسایش آندی Pb و تشکیل لایه بلوری PbSO4
۷۷	۳-۳-۱-۲- فرایندهای قلیایی سازی محلول در منافذ لایه PbSO4
۸۰	۴-۳-۱-۲- لایه PbSO4 به عنوان یک غشای نیمه نفوذپذیر
۸۰	۴-۱-۲- الکتروود $H_2/H +$ در سطح Pb
۸۱	۵-۱-۲- سیستم الکتروود Pb/PbO/PbSO4
۸۱	۱-۵-۱-۲- سازوکار رشد PbO
۸۳	۲-۵-۱-۲- اکسیدهای سرب واسط
۸۴	۳-۵-۱-۲- اکسایش فوتوالکتروشیمیایی Pb/PbO/PbSO4 به Pb/PbO_n/PbSO4
۸۴	۴-۵-۱-۲- اکسایش الکتروشیمیایی الکتروود Pb/PbO/PbSO4 به الکتروود Pb/PbO₂
۸۹	۶-۱-۲- سیستم الکتروود Pb/PbO₂/PbSO4
۸۹	۱-۶-۱-۲- مشخصات فیزیکی شیمیایی PbO₂
۹۱	۷-۱-۲- آماده سازی الکتروشیمیایی الکتروود Me/PbO₂
۹۱	۱-۷-۱-۲- آماده سازی لایه های PbO₂ - α
۹۱	۲-۷-۱-۲- آماده سازی PbO₂ - β
۹۲	۸-۱-۲- رفتار الکتروشیمیایی الکتروود Pb/PbO₂/H₂SO₄
۹۳	۹-۱-۲- فرایندهای ابتدایی هنگام شارژ و دشارژ الکترودهای مثبت و منفی در سلول سرب اسیدی
۹۳	۱-۹-۱-۲- فرایندهای ابتدایی هنگام دشارژ سلول
۹۳	۱-۱-۹-۱-۲- واکنش ها در الکتروود منفی
۹۴	۲-۱-۹-۱-۲- واکنش ها در الکتروود مثبت
۹۵	۲-۹-۱-۲- فرایندهای ابتدایی هنگام شارژ سلول
۹۶	۱-۲-۹-۱-۲- واکنش ها در الکتروود مثبت
۹۷	۲-۲-۹-۱-۲- واکنش ها در الکتروود منفی
۹۸	۳-۹-۱-۲- خلاصه واکنش ها در دو الکتروود در حین شارژ و دشارژ
۹۸	۱-۳-۹-۱-۲- واکنش های دشارژ
۹۸	۲-۳-۹-۱-۲- واکنش های شارژ
۹۸	۴-۹-۱-۲- انتقال جریان الکتریکی در سلول سرب اسیدی
۹۹	۱۰-۱-۲- خوردگی آندی سرب و آلیاژهای سرب در نواحی پتانسیل دی اکسید سرب
۱۰۲	۱۱-۱-۲- مشخصات فنی سلول سرب اسیدی

- ۱-۱۱-۱-۲- انرژی مخصوص سلول سرب اسیدی..... ۱۰۲
- ۱-۱۱-۲- نکات کلی در طراحی سلول‌های سرب اسیدی..... ۱۰۳
- ۱-۱۱-۳- فناوری تولید باتری‌های سرب اسیدی..... ۱۰۵
- ۱-۱۱-۳-۱- باتری‌های صفحه تخت..... ۱۰۵
- ۱-۱۱-۳-۲- باتری‌های صفحه لوله‌ای..... ۱۰۸
- ۱-۱۱-۴- ساختارهای الکتروود در سلول‌های سرب اسیدی..... ۱۰۹
- ۱-۱۱-۵- ملاحظات اساسی مربوط به فناوری تولید الکتروودهای مثبت با جرم فعال دی‌اکسید سرب..... ۱۱۲
- ۱-۱۱-۶- ملاحظات اساسی مربوط به فناوری تولید الکتروودهای منفی با جرم فعال سرب..... ۱۱۴
- ۲-۲- الکتروولیت H_2SO_4 - ماده‌ای فعال در سلول سرب اسیدی..... ۱۱۵
- ۲-۲-۱- خلوص سولفوریک اسید استفاده شده در باتری‌های سرب اسیدی..... ۱۱۶
- ۲-۲-۲- رسانایی الکتریکی محلول سولفوریک اسید..... ۱۱۷
- ۲-۲-۳- اثر دما بر عملکرد باتری سرب اسیدی..... ۱۱۸
- ۲-۲-۴- مواد افزودنی به الکتروولیت در باتری‌های سرب اسیدی..... ۱۲۰
- ۳-۲- آلیاژها و شبکه‌های سرب در باطری‌های سرب اسیدی..... ۱۲۱
- ۳-۲-۱- خلوص سرب مورد استفاده در باتری‌های سرب اسیدی..... ۱۲۳
- ۳-۲-۲- اصول طراحی شبکه..... ۱۲۴
- ۳-۳-۲- ریخته‌گری شبکه‌ای/ستونی..... ۱۲۶
- ۳-۳-۴- فرایند تولید صفحات پیوسته..... ۱۲۸
- ۴-۲- تولید و آماده‌سازی خمیر..... ۱۲۸
- ۴-۲-۱- الزامات کلی خمیرها..... ۱۲۹
- ۴-۲-۲- فرایندهای تکنولوژیکی و تجهیزات لازم برای تهیه خمیر..... ۱۳۰
- ۴-۲-۱- تهیه خمیر 3BS برای صفحات مثبت..... ۱۳۰
- ۴-۲-۲- تهیه خمیر 4BS برای صفحات مثبت..... ۱۳۱
- ۴-۲-۳- تهیه خمیر 3BS برای صفحات منفی..... ۱۳۲
- ۴-۲-۴- طرح تکنولوژیکی آماده‌سازی خمیر و خمیری نمودن شبکه..... ۱۳۲
- ۴-۲-۵- تجهیزات تهیه خمیر..... ۱۳۳
- ۵-۲- مواد افزودنی به خمیرها برای صفحات مثبت و منفی باتری..... ۱۳۴
- ۶-۲- پخت صفحات باتری..... ۱۳۶

۱۳۷	۱-۶-۲- تکنولوژی پخت صفحات در هوا.....
۱۳۸	۲-۶-۲- پخت صفحات در محفظه پخت.....
۱۳۹	۱-۲-۶-۲- الگوریتم پخت برای صفحات 3BS و 4BS.....
۱۴۱	۷-۲- خیساندن صفحات پخته شده قبل از شکل گیری.....
۱۴۱	۱-۷-۲- فرایندهای تکنولوژیکی دخیل در شکل گیری صفحات باتری سرب اسیدی.....
۱۴۳	۲-۷-۲- غلظت محلول سولفوریک اسید در حین خیساندن و شکل گیری.....
۱۴۵	۳-۷-۲- فرایند پر کردن الکترولیت برای شکل گیری محفظه باتری های تر و VRLA.....
۱۴۶	۴-۷-۲- فرایندها و تغییرات حین خیساندن صفحات 3BS پخته شده.....
۱۴۸	۵-۷-۲- خیساندن خمیرهای پخته شده 4BS.....
۱۴۸	۱-۵-۷-۲- میزان سولفات شده شدن خمیرهای 3BS و 4BS در محلول H_2SO_4
۱۴۸	۲-۵-۷-۲- فرایندهای سولفاسیون بلورهای 4BS در طول مدت زمان خیساندن.....
۱۴۹	۳-۵-۷-۲- تغییرات در ساختارهای میکرو و ماکرو خمیرهای 4BS در حین خیساندن.....
۱۴۹	۴-۵-۷-۲- ساختار واسط خمیر / لایه خوردگی پس از خیساندن صفحات 4BS.....
۱۵۰	۶-۷-۲- تاثیر فرایند خیساندن بر عملکرد باتری.....
۱۵۱	۸-۲- شکل گیری صفحات مثبت باتری سرب اسیدی.....
۱۵۱	۱-۸-۲- شکل گیری جرم فعال مثبت (PAM) از خمیر پخته شده 3BS.....
۱۵۱	۱-۱-۸-۲- اثر غلظت H_2SO_4 بر واکنش شکل گیری PAM از خمیرهای 3BS.....
۱۵۱	۲-۱-۸-۲- ارزیابی سیستم منافذ در خمیر در حین شکل گیری.....
	۳-۱-۸-۲- واکنش های شیمیایی و الکتروشیمیایی در حین شکل گیری صفحات مثبت باتری سرب اسیدی ۱۵۲
۱۵۳	۴-۱-۸-۲- تاثیر نسبت H_2SO_4/LO بر واکنش های شکل گیری خمیر 3BS.....
۱۵۴	۲-۸-۲- شکل گیری صفحات آماده شده با خمیرهای 4BS پخته شده.....
۱۵۶	۳-۸-۲- سازوکار فرایندهای تبلور در طول شکل گیری صفحات مثبت با خمیر 4BS.....
۱۵۷	۹-۲- فرایند حین شکل گیری صفحات منفی.....
۱۵۷	۱-۹-۲- واکنش های حین شکل گیری صفحات منفی.....
۱۵۹	۲-۹-۲- فرایندهای ناحیه ای.....
۱۶۰	۱۰-۲- فناوری شکل گیری.....
۱۶۰	۱-۱۰-۲- اثر ساختار جرم فعال بر ظرفیت صفحه.....

۱۶۰.....	۲-۱۰-۲- مراحل اولیه شکل‌گیری باتری‌های سرب اسیدی.....
۱۶۰.....	۲-۱۰-۲-۱- فرایندهای مرحله اولیه شکل‌گیری لایه خوردگی.....
۱۶۲.....	۲-۱۰-۲-۲- الگوریتم‌های جریان و ولتاژ برای مرحله اولیه شکل‌گیری.....
۱۶۳.....	۲-۱۰-۳- شکل‌گیری مواد فعال مثبت و منفی از خمیر پخته شده.....
۱۶۳.....	۲-۱۰-۳-۱- تمایز بین شکل‌گیری و شارژ باتری‌های سرب اسیدی.....
۱۶۳.....	۲-۱۰-۳-۲- الگوریتم‌های شکل‌گیری.....
۱۶۴.....	۲-۱۰-۳-۳- شکل‌گیری لایه AMCL.....
۱۶۴.....	۲-۱۰-۳-۴- دوره‌های استراحت و دشارژ در الگوریتم‌های شکل‌گیری.....
۱۶۵.....	۲-۱۰-۴- معیارهای نشان دهنده پایان شکل‌گیری.....
۱۶۶.....	۲-۱۰-۵- روشی برای کوتاه کردن فرایند شکل‌گیری.....
۱۶۷.....	۲-۱۰-۶- شناسایی باتری‌های معیوب پس از شکل‌گیری.....
۱۶۸.....	۲-۱۱- فرایندهای بعد از شکل‌گیری صفحات و حین ذخیره‌سازی در باتری.....
۱۷۰.....	۲-۱۲- باتری‌های VRLA.....
۱۷۲.....	۲-۱۲-۱- واکنش‌های سلول‌های VRLA در حین شارژ و COC.....
۱۷۴.....	۲-۱۲-۲- رفتار صفحات مثبت VRLAB در حین شارژ و عملکرد سیکل اکسیژن.....
۱۷۵.....	۲-۱۲-۳- جداساز AGM و فرایند انتقال بین صفحات مثبت و منفی.....
۱۷۶.....	۲-۱۲-۴- فرایند شارژ در صفحات منفی باتری‌های VRLA و COC.....
۱۷۷.....	۲-۱۳- محاسبه مواد فعال برای سلول‌های سرب اسیدی.....
۱۷۷.....	۲-۱۳-۱- محاسبات تئوری مواد فعال در باتری‌های سرب اسیدی.....
۱۷۷.....	۲-۱۳-۱-۱- واحدهای پایه برای الکتریسیته و معادل‌های الکتریسیته و جرم.....
۱۷۷.....	۲-۱۳-۱-۲- وزن معادل الکتروشیمیایی مواد فعال در یک سلول سرب اسیدی به Ah بار الکتریکی
۱۷۸.....	(الکتریسیته).....
۱۸۰.....	۲-۱۳-۱-۳- محاسبه وزن مواد فعال مثبت یا منفی در سلول سرب اسیدی.....
۱۸۱.....	۲-۱۳-۱-۴- سایر پارامترهای مورد استفاده برای محاسبه ماده فعال در سلول سرب اسیدی.....
۱۸۱.....	۲-۱۳-۱-۵- مقدار H_2SO_4 در هر سلول.....
۱۸۲.....	۲-۱۳-۱-۶- ارتباط بین مقدار H_2SO_4 و ظرفیت سلول.....
۱۸۳.....	۲-۱۳-۱-۷- وزن معادل الکتروشیمیایی و معادل خازنی برای انواع مختلف باتری.....
۱۸۴.....	۲-۱۳-۲- اندازه‌گیری پتانسیل‌های الکتروود.....

۱۸۴	۱-۲-۱۳-۲- ولتاژ مدار باز سلول سرب اسیدی (باتری).....
۱۸۴	۲-۲-۱۳-۲- الکترودهای مرجع.....
۱۸۵	۳-۲-۱۳-۲- پتانسیل های الکترودهای محاسبه شده الکترودهای $Pb/PbSO_4$ و $PbO_2/PbSO_4$ نسبت به چهار الکترودهای مرجع.....
۱۸۶	۱۴-۲- جمع بندی و نتیجه گیری.....
۱۸۷	فصل ۳.....
۱۸۸	۱-۳- اصول، مشخصات، نحوه کارکرد و ساختار باتری های جریان و انادایوم.....
۱۸۸	۱-۱-۳- مقدمه ای بر باتری های جریان و انادایوم.....
۱۸۹	۲-۱-۳- مشخصات باتری های جریان و انادایوم.....
۱۹۲	۳-۱-۳- ترمودینامیک و سینتیک واکنش ها در باتری های جریان و انادایوم.....
۱۹۲	۱-۳-۱-۳- نیرو محرکه الکتریکی.....
۱۹۳	۲-۳-۱-۳- پتانسیل تعادل و رابطه نرنست.....
۱۹۵	۳-۳-۱-۳- ضریب دمایی ولتاژهای مدار باز.....
۱۹۷	۴-۳-۱-۳- فرایند غیر برگشت پذیر و مرحله کنترل نرخ.....
۱۹۸	۵-۳-۱-۳- پلاریزاسیون واکنش در حالت های پایدار.....
۲۰۱	۶-۳-۱-۳- پلاریزاسیون غلظت در پخش حالت پایدار.....
۲۰۲	۷-۳-۱-۳- پلاریزاسیون و تلفات ولتاژ در VFB ها.....
۲۰۳	۴-۱-۳- اجزای اصلی و ساختار VFB ها.....
۲۰۴	۱-۴-۱-۳- الکتروولیت.....
۲۰۹	۲-۴-۱-۳- الکتروود.....
۲۱۴	۳-۴-۱-۳- غشا.....
۲۱۷	۴-۴-۱-۳- صفحات دوقطبی.....
۲۱۸	۵-۱-۳- ارزیابی VFB ها.....
۲۱۸	۱-۵-۱-۳- روش های ارزیابی برای VFB ها.....
۲۲۱	۲-۵-۱-۳- ظرفیت و الکتروولیت.....
۲۲۲	۳-۵-۱-۳- بهره وری.....
۲۲۴	۴-۵-۱-۳- مشخصات توان.....
۲۲۵	۵-۵-۱-۳- یکسانی (یکنواختی) پشته و سیستم.....

۲۲۷.....	۳-۱-۵-۶- دشارژ خودی.....
۲۲۷.....	۳-۱-۵-۷- کاهش ظرفیت و ارزیابی عمر چرخه.....
۲۲۹.....	۳-۱-۵-۸- ایمنی، قابلیت استفاده و محیط زیست.....
۲۳۰.....	۳-۲- مواد کلیدی الکترودهای باتری‌های جریان‌ی و انادیوم.....
۲۳۱.....	۳-۲-۱- الزامات الکترودها.....
۲۳۳.....	۳-۲-۲- انواع الکترودها.....
۲۳۵.....	۳-۲-۳- تحقیق و توسعه در خصوص الکترودها.....
۲۳۷.....	۳-۲-۱- کامپوزیت‌های پلیمر-کربن.....
۲۳۸.....	۳-۲-۲- مواد غیر کربنی.....
۲۳۹.....	۳-۲-۳- مواد مبتنی بر کربن.....
۲۴۱.....	۳-۲-۳-۱- اصلاح الکترودهای CF و GF.....
۲۵۷.....	۳-۲-۳-۲- سایر الکترودهای مستقل و اصلاحات آنها.....
۲۶۰.....	۳-۲-۳-۳- الکتروکاتالیست‌های پیشرفته برای VFB.....
۲۹۲.....	۳-۲-۳-۴- تحقیقات بر روی سطح الکتروشیمیایی ویژه (ECSA) الکترودها.....
۳۰۰.....	۳-۲-۳-۵- تحقیق در مورد خصوصیات کلی فیزیکی شیمیایی الکترودها.....
۳۰۶.....	۳-۲-۴- فرایندهای محدود کننده VFBها.....
۳۱۷.....	۳-۳- مواد کلیدی الکترولیت‌های باتری‌های جریان‌ی و انادیوم.....
۳۲۰.....	۳-۳-۱- شیمی حلال‌پوشی و انادیوم در محیط الکترولیت.....
۳۲۵.....	۳-۳-۲- الکترولیت‌های پشتیبان.....
۳۳۳.....	۳-۳-۳- افزودنی‌های الکترولیت.....
۳۳۷.....	۳-۴- مواد کلیدی غشای رسانای یونی باتری‌های جریان‌ی و انادیوم.....
۳۳۷.....	۳-۴-۱- انواع غشاهای رسانای یونی.....
۳۳۸.....	۳-۴-۲- مشخصات غشا.....
۳۳۸.....	۳-۴-۱- نفوذپذیری و انادیوم.....
۳۳۸.....	۳-۴-۲- مقاومت سطح.....
۳۳۹.....	۳-۴-۲- پایداری اکسایش.....
۳۳۹.....	۳-۴-۲- آزمون دشارژ خودی.....
۳۴۰.....	۳-۴-۲- انتقال آب و انادیوم.....

۳۴۰	 بهره‌وری یا کارایی	۳-۴-۲-۶
۳۴۰	 غشاهای تبادل یونی پرفلوئور شده	۳-۴-۳
۳۴۲	 غشاهای رسانای یونی غیر پرفلوئور شده	۳-۴-۴
۳۶۱	 پشته‌ها و سیستم‌های باتری‌های جریان‌ی واندایوم	۳-۵-۵
۳۶۳	 ساختار و طراحی پشته‌های VFB	۳-۵-۱-۱
۳۶۳	 ساختار پشته‌های VFB	۳-۵-۱-۱-۱
۳۶۳	 جریان الکترولیت در چندراهه	۳-۵-۱-۱-۱-۱
۳۶۴	 ساختار میدان جریان	۳-۵-۱-۱-۲
۳۶۵	 ساختار درزگیر VFB	۳-۵-۱-۱-۳
۳۶۶	 صفحه انتهایی	۳-۵-۱-۱-۴
۳۶۶	 مونتاژ پشته	۳-۵-۱-۱-۵
۳۶۸	 طراحی پشته‌های VFB	۳-۵-۱-۲
۳۶۸	 خروجی و بهره‌وری انرژی پشته	۳-۵-۱-۲-۱
۳۶۸	 ساختار و شکل خطوط لوله عمومی	۳-۵-۱-۲-۲
۳۷۰	 جریان نشتی	۳-۵-۱-۲-۳
۳۷۱	 ساختار کانال جریان	۳-۵-۱-۲-۴
۳۷۲	 تخلخل و ضخامت الکترودها	۳-۵-۱-۲-۵
۳۷۲	 الزامات ایمنی	۳-۵-۱-۲-۶
۳۷۲	 شبیه‌سازی ساختار	۳-۵-۲
۳۷۶	 مطالعات شبیه‌سازی باتری‌های جریان‌ی آهن-کروم	۳-۵-۲-۱
۳۷۷	 مطالعات شبیه‌سازی باتری‌های جریان‌ی روی-برومید	۳-۵-۲-۲
۳۷۹	 مطالعات شبیه‌سازی و مدلسازی VFBها	۳-۵-۲-۳
۳۸۰	 ماکرومدل	۳-۵-۲-۱
۳۸۴	 میکرومدل	۳-۵-۲-۲
۳۹۴	 معرفی کلی سیستم‌های VFB	۳-۵-۳
۳۹۷	 طراحی و تجمیع سیستم‌ها	۳-۵-۴
۳۹۷	 طراحی سیستم‌های باتری جریان‌ی	۳-۵-۴-۱
۳۹۷	 پارامترهای کنترل عملکرد	۳-۵-۴-۲

۳۹۷.....	۳-۵-۴-۲-۱- ولتاژ قطع شارژ و دشارژ.....
۳۹۷.....	۳-۵-۴-۲-۲- دمای الکترولیت.....
۳۹۸.....	۳-۵-۴-۳- کنترل وضعیت شارژ.....
۳۹۹.....	۳-۵-۴-۴- فناوری کمکی مصرف توان کم.....
۳۹۹.....	۳-۵-۴-۵- مدیریت گرمای سیستم باتری جریانی.....
۴۰۰.....	۳-۵-۴-۶- فناوری تعادل سطح کاتولیت و آنالویت.....
۴۰۱.....	۳-۵-۴-۷- فناوری ایمنی هیدروژن.....
۴۰۱.....	۳-۵-۵- مدیریت کنترل سیستم باتری جریانی.....
۴۰۲.....	۳-۶- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری.....
۴۰۳.....	فصل ۴.....
۴۰۴.....	۴-۱- آشنایی با باتری‌های پایه نیکل.....
۴۰۷.....	۴-۲- باتری‌های نیکل کادمیوم.....
۴۰۷.....	۴-۲-۱- سلول‌ها.....
۴۰۷.....	۴-۲-۲- واکنش‌های شیمیایی.....
۴۰۸.....	۴-۲-۳- الکتروود مثبت.....
۴۱۱.....	۴-۲-۴- الکتروود منفی.....
۴۱۲.....	۴-۲-۵- الکترولیت.....
۴۱۳.....	۴-۲-۶- فناوری‌های ساخت باتری‌های نیکل کادمیوم.....
۴۱۳.....	۴-۲-۶-۱- سلول‌های Pocket-Plate.....
۴۱۴.....	۴-۲-۶-۲- سلول‌های سینتر.....
۴۱۵.....	۴-۲-۶-۳- الکتروودها با ساختار فیبری.....
۴۱۶.....	۴-۲-۶-۴- فناوری‌های سلول‌های سربسته.....
۴۱۷.....	۴-۲-۷- ویژگی‌های سلول‌های نیکل کادمیوم.....
۴۱۸.....	۴-۲-۸- طراحی و کاربردها.....
۴۲۱.....	۴-۲-۹- تجزیه آب در حین شارژ.....
۴۲۱.....	۴-۳- باتری‌های نیکل متال هیدرید.....
۴۲۲.....	۴-۳-۱- واکنش‌های شیمیایی.....
۴۲۲.....	۴-۳-۲- الکتروود منفی.....

۴۲۴	 ۳-۳-۴ کاربردها
۴۲۵	 ۴-۴ جمع‌بندی و نتیجه‌گیری
۴۲۶	 فصل ۵
۴۲۷	 ۱-۵ آشنایی با باتری‌های سدیم سولفور
۴۲۸	 ۲-۵ الکترودها
۴۲۸	 ۳-۵ الکترولیت/جداکننده
۴۳۰	 ۴-۵ سیستم گرمایشی
۴۳۱	 ۵-۵ اشکال و ابعاد ماژول‌ها
۴۳۳	 ۶-۵ فرایند شارژ و دشارژ
۴۳۵	 ۷-۵ محدودیت‌ها و مشکلات فرایند شارژ و دشارژ
۴۳۶	 ۸-۵ سیکل شارژ، ظرفیت‌ها و بهره‌برداری
۴۳۷	 ۹-۵ راندمان، توان و انرژی
۴۳۸	 ۱۰-۵ خطرات و ایمنی
۴۳۹	 ۱۱-۵ جمع‌بندی و نتیجه‌گیری
۴۴۰	 مراجع

فهرست شکل‌ها

صفحه	عنوان
۵	شکل ۱-۱: نحوه کارکرد باتری‌های لیتیوم یونی قابل شارژ.....
۶	شکل ۲-۱: زوایای مختلف مرتبط با ایمنی باتری‌های لیتیوم یونی.....
۹	شکل ۳-۱: ساختار کریستالی $Li_1 - xCoO_2$
۱۱	شکل ۴-۱: سیکل شارژ و دشارژ NCM در برابر $Li/Li +$
۱۲	شکل ۵-۱: ساختار بلوری اسپینل LMO.....
۱۲	شکل ۶-۱: سیکل شارژ و دشارژ اسپینل LMO.....
۱۴	شکل ۷-۱: ساختار بلوری LFP.....
۱۴	شکل ۸-۱: سیکل شارژ و دشارژ LFP.....
۱۶	شکل ۹-۱: مقایسه مواد کاتدی بر اساس ایمنی، انرژی ویژه، توان ویژه، سرویس، هزینه‌ها و قابلیت شارژ سریع.....
۱۸	شکل ۱۰-۱: فرایند تولید گرافیت مصنوعی.....
۱۹	شکل ۱۱-۱: (A) توسعه ساختار لایه‌ای گرافیت از کربن آمورف، (B) ساختار شش ضلعی گرافیت.....
۲۰	شکل ۱۲-۱: ذرات گرافیت (A) بدون آسیاب شدن، (B) آسیاب شده و (C) با پوشش کربن آمورف.....
۲۱	شکل ۱۳-۱: (A) درهم آمیختگی لیتیوم در گرافیت، چرخه شارژ و دشارژ گالوانواستاتیک گرافیت با فلز لیتیوم به عنوان الکترود مرجع برای (B) چرخه اول و (C) چرخه دوم.....
۲۱	شکل ۱۴-۱: تصویری از الکترود آند که به صورت جزئی شارژ شده است.....
۲۲	شکل ۱۵-۱: (A) تصویری از لایه SEI، (B) دیاگرام ترکیب شیمیایی یک SEI.....
۲۴	شکل ۱۶-۱: منحنی گالوانواستاتیک برای اولین چرخه شارژ و دشارژ برای کربن‌های آمورف با فلز لیتیوم به عنوان الکترود.....
۲۴	شکل ۱۷-۱: (A) نمودار ظرفیت در برابر نرخ شارژ و (B) مدل‌های ساختاری درهم آمیختگی مواد مختلف آند پایه کربنی.....
۲۵	شکل ۱۸-۱: (A) افزودن لیتیوم در سیلیکون و قلع، (B) افزودن لیتیوم در قلع و پتانسیل اندازه‌گیری شده در دو دمای مختلف.....
۲۶	شکل ۱۹-۱: (A) تاثیر اندازه ذرات سیلیکون بر چرخه در مقایسه با ظرفیت تئوری گرافیت، (B) تاثیر عامل اتصال بر پایداری چرخه آندها.....
۲۶	شکل ۲۰-۱: (A) نمودار گالوانواستاتیک لیتیوم تیتانات (LTO) با فلز لیتیوم به عنوان الکترود کمکی و (B) ظرفیت لیتیوم تیتانات بر حسب چرخه در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد.....
۲۷	شکل ۲۱-۱: نمای کلی از پیشینه و آینده‌پژوهی مواد و ترکیبات مختلف جهت استفاده در باتری‌های لیتیوم یونی.....

- شکل ۱-۲۲: غشای مرطوب (A) بالا: SEM کلی، (B) پایین: SEM با جزئیات بیشتر..... ۳۰
- شکل ۱-۲۳: غشای خشک، (بالا) SEM کلی، (پایین) SEM با جزئیات بیشتر..... ۳۱
- شکل ۱-۲۴: جداساز بی‌بافت، (A) نمای کلی، (B) تصویر با جزئیات بیشتر و (C) برش مقطعی..... ۳۳
- شکل ۱-۲۵: غشای پوشش داده شده، (A) نمای کلی، (B) برش مقطعی، (C) تصویر کلی از ناحیه آسیب دیده..... ۳۴
- شکل ۱-۲۶: جداساز نانوفیبر، (A) سطح مقطع بی‌بافت و مرطوب با لایه نانوفیبر در زیر، (B) نمایی از لایه نانوفیبر، (C) نمای بالای جداساز فیبرهای نانو و میکرو..... ۳۶
- شکل ۱-۲۷: مشخصه‌های فیزیکی-شیمیایی LiFAP (چپ: مقاومت در برابر هیدرولیز شدن در حضور یک لیتر آب، وسط: رسانایی در دمای ۲۰ درجه سانتیگراد، راست: پایداری الکتروشیمیایی در مقایسه با LiPF₆)..... ۴۴
- شکل ۱-۲۸: نحوه تشکیل فیلم SEI..... ۴۸
- شکل ۱-۲۹: راست: سازوکار شاتل‌های اکسایش-کاهش در برابر (چپ): سازوکار خاموش کننده..... ۵۰
- شکل ۱-۳۰: شماتیک الکترولیت پلیمر-ژل با کاتیون‌های محلول و حوزه‌های حلال..... ۵۱
- شکل ۱-۳۱: باتری لیتیوم یونی با طراحی بلوکی..... ۵۲
- شکل ۱-۳۲: باتری لیتیوم یونی با طراحی ماژولار..... ۵۲
- شکل ۱-۳۳: معماری سیستم باتری لیتیوم یونی..... ۵۵
- شکل ۱-۳۴: دو ماژول لیتیوم یونی با مدار CSC و سیستم خنک کننده تجمع شده..... ۵۶
- شکل ۱-۳۵: ساختار یک سلول منشوری شکل..... ۵۹
- شکل ۱-۳۶: تاثیر دما بر طول عمر باتری‌های لیتیوم یونی..... ۶۲
- شکل ۲-۱: شدت نسبی خطوط پراش اشعه ایکس برای فازهای مختلف در لایه آندی تشکیل شده بر روی سرب در محلول 1 N H₂SO₄ به صورت تابعی از پتانسیل اکسایش (در برابر HG/HG₂SO₄)..... ۷۱
- شکل ۲-۲: شماتیک سیستم‌های آندی، (A) سیستم الکتروود Pb/PBSO₄ شکل گرفته در ناحیه پتانسیل PBSO₄، (B) سیستم Pb/PBO/PBSO₄ شکل گرفته در ناحیه پتانسیل PBO، (C) سیستم الکتروود شکل گرفته در ۰/۹۵+ یعنی بین نواحی پتانسیل PBO و PBO₂ و (D) سیستم Pb/PBO₂ شکل گرفته در ناحیه پتانسیل PBO₂..... ۷۲
- شکل ۲-۳: منحنی جریان/پتانسیل برای پلاریزاسیون الکتروودهای Pb/PBSO₄ و H₂/H⁺ در محلول H₂SO₄..... ۷۳
- شکل ۲-۴: فرایندهای دشارژ خودی صفحات منفی در مدار باز..... ۷۴
- شکل ۲-۵: ولتاموگرام چرخه‌ای ثبت شده بر روی پلاریزاسیون الکتروود دیسکی چرخشی Pb (مساحت سطح = ۰/۲ سانتیمتر مربع) در محلول فاقد اکسیژن 1 M H₂SO₄ با نرخ اسکن 1 - ۳۰ mV s⁻¹. (A) سرعت چرخش ۲۴ RPM، (B) سرعت چرخش ۴۰ RPM (منحنی ۱)، ۱۶ RPM (منحنی ۲) و ۰ RPM (منحنی ۳). پتانسیل‌ها نسبت به الکتروود مرجع HG/HG₂SO₄ اندازه‌گیری شده‌اند..... ۷۶

- شکل ۶-۲: تغییرات پتانسیل الکتروود در حالت مدار باز بعد از اکسایش گالوانواستاتیک در $2 - \text{MA CM} - 2/5$ تا پتانسیل‌های افزایش یافته به صورت مداوم (نسبت به $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$)..... ۷۷
- شکل ۷-۲: (A) شماتیک تغییرات غلظت یون‌های Pb^{2+} و SO_4^{2-} در منافذ لایه PbSO_4 با فاصله از شبکه (L، ضخامت لایه پخش، U ناحیه تشکیل PbSO_4 ، D فاصله‌ای که سرعت تشکیل PbSO_4 در آن بیشتر است)، (B) شماتیک فرایندهایی که در منافذ لایه بلور PbSO_4 پیش می‌روند و منجر به تشکیل $\text{PbO}_2 - \text{TET}$ ، PbON ، NPbO و PbSO_4 می‌شوند..... ۷۹
- شکل ۸-۲: شماتیک واکنش برای فرایندهای ابتدایی که از طریق جاری شدن جریان در لایه آندی شکل گرفته در ناحیه پتانسیل اکسید سرب در طی اکسایش سرب در محلول H_2SO_4 رخ می‌دهد..... ۸۲
- شکل ۹-۲: ارتباط بین ساختارها و سلول‌های واحد $\text{PbO} - \text{TET}$ و اکسیدهای شبه مکعبی، (A) ساختار $\text{PbO} - \text{TET}$ ، (B) ساختار شبه مکعبی اکسید شامل لایه اکسیژن و تغییر تناسب در اطراف سرب و اکسیژن، (C) توالی پشته و تغییرات ابعاد..... ۸۳
- شکل ۱۰-۲: رسانایی مجموعه‌ای از لایه‌های اکسید سرب نسبت به مقدار اکسیژن مخلوط گاز..... ۸۴
- شکل ۱۱-۲: ولتاموگرام چرخه‌ای برای الکتروود سرب در محلول H_2SO_4 ، حد پتانسیل آندی $V 1/45$ (نسبت به $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$) است، نرخ اسکن پتانسیل $1 - \text{MV S}^{-1}$ است..... ۸۶
- شکل ۱۲-۲: ولتاموگرام چرخه‌ای برای الکتروود سربی در محلول H_2SO_4 بر پلاریزاسیون نسبت به پتانسیل‌های تخریب غشای PbSO_4 ۸۸
- شکل ۱۳-۲: میکروگراف الکترونی نشان دهنده تخریب غشای PbSO_4 ۸۸
- شکل ۱۴-۲: سلول‌های واحد بلورهای (A) $\text{PbO}_2 - \text{A}$ و (B) $\text{PbO}_2 - \text{B}$ [۵۸]..... ۹۰
- شکل ۱۵-۲: تغییرات پتانسیل الکتروودهای $\text{PbO}_2 - \text{A}$ و $\text{PbO}_2 - \text{B}$ با pH محلول..... ۹۲
- شکل ۱۶-۲: تغییرات پتانسیل الکتروودهای $\text{PbO}_2 - \text{A}$ و $\text{PbO}_2 - \text{B}$ با دما..... ۹۲
- شکل ۱۷-۲: شماتیک واکنش‌های دشارژ در سلول سرب اسیدی..... ۹۴
- شکل ۱۸-۲: شماتیک واکنش‌های در حین شارژ در سلول سرب اسیدی..... ۹۶
- شکل ۱۹-۲: سلول واحد Pb ، $\text{PbO} - \text{TET}$ و $\text{PbO}_2 - \text{A}$ [۴۲]..... ۱۰۰
- شکل ۲۰-۲: فرایندها در سیستم الکتروود $\text{Pb}/\text{PbO}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ در حین پلاریزاسیون در ناحیه پتانسیل دی‌اکسید سرب [۵۴] ۱۰۱
- شکل ۲۱-۲: نمایی از باتری سرب اسیدی نوع SLI با جزئیات ساخت..... ۱۰۴
- شکل ۲۲-۲: فرایند تولید باتری‌های صفحه خمیری..... ۱۰۷
- شکل ۲۳-۲: فرایند ساخت باتری‌های صفحه لوله‌ای..... ۱۰۹

- شکل ۲-۲۴: ساختار اجزای صفحه باتری سرب اسیدی (الکتروود)..... ۱۱۰
- شکل ۲-۲۵: اجزای ساختاری جرم‌های فعال متخلخل تشکیل شده بر روی الکترودهای مثبت یا منفی..... ۱۱۱
- شکل ۲-۲۶: تغییرات مقاومت الکتریکی ویژه محلول‌های اسید سولفوریک به صورت تابعی از غلظت و دما..... ۱۱۸
- شکل ۲-۲۷: تغییرات فشار بخار روی محلول سولفوریک اسید با افزایش دما..... ۱۱۹
- شکل ۲-۲۸: تغییرات دمای انجماد سیستم H_2SO_4/H_2O به صورت تابعی از غلظت H_2SO_4 ۱۲۰
- شکل ۲-۲۹: طراحی متداول شبکه باتری تر..... ۱۲۵
- شکل ۲-۳۰: (A,B) شبکه مستطیلی با سیم‌های مورب به سمت دسته، (C) با یک دسته عمودی گذرنده از بالا به پایین شبکه به منظور هدایت جریان از سیم‌های افقی..... ۱۲۶
- شکل ۲-۳۱: طرح کلی رایج‌ترین روش‌ها برای تولید شبکه و صفحه پیوسته..... ۱۲۸
- شکل ۲-۳۲: تهیه خمیر 3BS برای صفحات مثبت..... ۱۳۱
- شکل ۲-۳۳: تهیه خمیر 4BS برای صفحات مثبت..... ۱۳۱
- شکل ۲-۳۴: تهیه خمیر 3BS برای صفحات منفی..... ۱۳۲
- شکل ۲-۳۵: طرح تکنولوژیکی تهیه خمیر و چسباندن شبکه..... ۱۳۳
- شکل ۲-۳۶: طرح بلوکی تجهیزات آماده‌سازی خمیر..... ۱۳۴
- شکل ۲-۳۷: فرایندهای پایه در حین پخت صفحات..... ۱۳۶
- شکل ۲-۳۸: الگوریتم پخت برای صفحات 3BS-SLI..... ۱۴۰
- شکل ۲-۳۹: الگوریتم پخت برای صفحات 4BS-SLI..... ۱۴۰
- شکل ۲-۴۰: طرح کلی فرایندهای مرتبط با شکل‌گیری باتری‌های سرب اسیدی..... ۱۴۲
- شکل ۲-۴۱: غلظت سولفوریک اسید در طول فرایند خیساندن و شکل‌گیری..... ۱۴۴
- شکل ۲-۴۲: گزینه‌های شکل‌گیری برای باتری‌های VRLA..... ۱۴۴
- شکل ۲-۴۳: روش‌های پر کردن الکترولیت..... ۱۴۵
- شکل ۲-۴۴: لایه‌های صفحه‌ای با چگالی و ترکیب شیمیایی متفاوت پس از خیساندن (A) لایه غنی از $PbSO_4$ ، (B) لایه میانی و (C) لایه مرکزی خمیر..... ۱۴۷
- شکل ۲-۴۵: (A) ساختار ماکرو و میکرو نمونه خمیرهای 4BS خیسانده شده، (B) لایه‌های $PbSO_4$ و داخلی بر روی سطح بلور 4BS را می‌توان تشخیص داد..... ۱۵۰
- شکل ۲-۴۶: نمای کلی واکنش‌ها در حین (A) مرحله اول و (B) مرحله دوم از شکل‌گیری PAM..... ۱۵۳
- شکل ۲-۴۷: تغییرات در (A) ترکیب فاز و (B) ترکیب شیمیایی خمیر 4BS در حین شکل‌گیری جرم فعال. حداکثر درجه شکل‌گیری ۷۰٪ بعد از ۳۰ ساعت است..... ۱۵۵

- شکل ۴۸-۲: شماتیک تبدیل بلورهای 4BS به PbO2 پس از مدت کوتاهی از زمان خیساندن..... ۱۵۵
- شکل ۴۹-۲: تصاویر SEM از ساختار (A) خمیر پخته شده 4BS و (B) PAM بدست آمده از خمیر 4BS..... ۱۵۶
- شکل ۵۰-۲: واکنش‌های شیمیایی و الکتروشیمیایی در حین مرحله اول شکل‌گیری NAM از خمیرهای BS..... ۱۵۷
- شکل ۵۱-۲: واکنش‌ها در حین مرحله دوم شکل‌گیری NAM..... ۱۵۸
- شکل ۵۲-۲: تغییرات ولتاژ سلول در مرحله اولیه شکل‌گیری سلول سرب اسیدی با جریان شکل‌گیری برابر ۰/۳A..... ۱۶۱
- شکل ۵۳-۲: واسط PAM / AMCL / لایه خوردگی / شبکه: (A) و (B) تصاویر بخش‌های مختلف واسط..... ۱۶۲
- شکل ۵۴-۲: فلوچارت خط تولید با هدف شناسایی باتری‌های معیوب..... ۱۶۸
- شکل ۵۵-۲: شماتیک COC داخلی در سلول VRLA [۸۶]..... ۱۷۲
- شکل ۵۶-۲: شماتیک واکنش‌های الکتروشیمیایی که در هنگام شارژ سلول VRLA ادامه می‌یابد و آنهایی که در COC هستند..... ۱۷۲
- شکل ۵۷-۲: تغییرات پتانسیل صفحه مثبت و شدت خطوط پراش برای PbO2 (3.50 A0) و B برای PbSO4 (3.00 A0) در هنگام شارژ [۵۱]..... ۱۷۵
- شکل ۵۸-۲: پتانسیل‌های محاسبه شده الکتروود Pb/PbSO4 نسبت به الکترودهای مرجع مختلف به صورت تابعی از غلظت اسید سولفوریک..... ۱۸۵
- شکل ۵۹-۲: پتانسیل‌های محاسبه شده الکتروود PbO2/PbSO4 نسبت به الکترودهای مرجع مختلف به صورت تابعی از غلظت اسید سولفوریک..... ۱۸۶
- شکل ۱-۳: اصول باتری جریان‌ی و انادیومی [۹۱]..... ۱۸۹
- شکل ۲-۳: (A) تغییرات OCV و زمان. (B) تغییرات OCV و دما..... ۱۹۶
- شکل ۳-۳: مونتاژ (A) یک تک سلول، (B) چند سلول و (C) پشته سلول..... ۲۰۴
- شکل ۴-۳: حالت جریان ثابت..... ۲۱۹
- شکل ۵-۳: حالت توان ثابت..... ۲۱۹
- شکل ۶-۳: حالت ولتاژ ثابت..... ۲۱۹
- شکل ۷-۳: حالت تنظیم فرکانس..... ۲۲۰
- شکل ۸-۳: حالت RAMPING..... ۲۲۱
- شکل ۹-۳: حالت ریز شبکه..... ۲۲۱
- شکل ۱۰-۳: مشخصه توان در حالت توان ثابت..... ۲۲۵
- شکل ۱۱-۳: زمان‌های باقی‌مانده شارژ و دشارژ با توان‌های مختلف و تحت SOCهای مختلف..... ۲۲۶
- شکل ۱۲-۳: توزیع ولتاژ سلول..... ۲۲۶

- شکل ۳-۱۳: نرخ دشارژ خودی برای دو ساعت یک سیستم (A) با کار کردن پمپ و (B) بدون کار کردن پمپ..... ۲۲۸
- شکل ۳-۱۴: تست عمر چرخه برای VFB..... ۲۲۹
- شکل ۳-۱۵: شماتیک چهار مرحله اساسی برای یک فرایند الکترودی ساده..... ۲۳۰
- شکل ۳-۱۶: ریخت‌شناسی سطح (A) GF اولیه و (B) GF اصلاح شده در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد برای ۳۰ ساعت.. ۲۴۱
- شکل ۳-۱۷: شماتیک سازوکار واکنش ردوکس مطابق مرجع [۱۵۱]، (A) واکنش مثبت بین زوج ردوکس $VO_2 + /VO_2 +$ ، (B) واکنش منفی بین زوج ردوکس $V_3 + /V_2 +$ ۲۴۳
- شکل ۳-۱۸: ریخت‌شناسی سطح نمونه‌های GF مختلف، (A) GF اولیه، (B) GF (۴۰۰ درجه سانتیگراد و ۲۴ ساعت)، (C) GF (۵۰۰ درجه سانتیگراد و ۶ ساعت)، (D) GF (۶۰۰ درجه سانتیگراد و ۱۲ ساعت)، (E) GF (۵۰۰ درجه سانتیگراد و ۱۲ ساعت)، (F) GF (۵۰۰ درجه سانتیگراد و ۲۴ ساعت)، (G) GF (۵۰۰ درجه سانتیگراد و ۳۶ ساعت)..... ۲۴۵
- شکل ۳-۱۹: واکنش‌های احتمالی فیبر کربن در معرف فنتون (R1، R2 و R3 نشان دهنده آلکان‌ها، سیکلوآلکان‌ها، آلکن‌ها، دو ترکیب یا سایر گروه‌هاست)..... ۲۴۸
- شکل ۳-۲۰: فرایند ساخت GF دوپ شده با نیتروژن..... ۲۴۹
- شکل ۳-۲۱: شماتیک سازوکار واکنش برای گروه‌های فسفات غنی از اکسیژن برای واکنش‌های ردوکس وانادیوم..... ۲۵۱
- شکل ۳-۲۲: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از الکترودهای مختلف (A) GF، (B) GF اصلاح شده الکتروشیمیایی..... ۲۵۳
- شکل ۳-۲۳: دیگرام سازوکار واکنش برای زوج ردوکس $VO_2 + /VO_2 +$ با گروه‌های عاملی COOH..... ۲۵۳
- شکل ۳-۲۴: تصاویر SEM از (A) CF خالص، (B) CF اصلاح شده با محلول اسید سیتریک، (C) CF اصلاح شده با محلول اسید اگزالیک و (D) CF اصلاح شده با محلول EDTA..... ۲۵۵
- شکل ۳-۲۵: تصاویر SEM برای CP قبل و بعد از اسیدی شدن..... ۲۵۸
- شکل ۳-۲۶: تصاویر SEM (A) و TEM (B) برای کربنیزه نمودن ECNF ها در ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد برای ۹۰ دقیقه.. ۲۵۹
- شکل ۳-۲۷: منحنی‌های CV برای GCE، MWCNTs/GCE، MWCNTs/GCE هیدروکسیل، MWCNTs/GCE..... ۲۶۲
- شکل ۳-۲۸: منحنی‌های CV برای (A) $VO_2 + /VO_2 +$ و (B) $V_3 + /V_2 +$ برای GCE، SWCNT خالص و SWCNT..... ۲۶۲
- شکل ۳-۲۹: تصاویر SEM و TEM برای NGS-900..... ۲۶۵
- شکل ۳-۳۰: شماتیک (A) ساختار NGS و (B) تغییرات غلظت گروه‌های عاملی مختلف نیتروژن..... ۲۶۵
- شکل ۳-۳۱: سازوکار کاتالیتیک پیشنهادی NGS برای واکنش ردوکس $VO_2 + /VO_2 +$ ۲۶۵
- شکل ۳-۳۲: فرایند تهیه GONP [۱۸۶]..... ۲۶۶

- شکل ۳-۳۳: (A) طیف XPS و (B) مقادیر درصد گروه‌های عاملی اکسیژن برای GO و ERGO..... ۲۶۸
- شکل ۳-۳۴: منحنی‌های CV برای (A) زوج ردوکس $VO_2 + / VO_2 +$ و (B) زوج ردوکس $V_3 + / V_2 +$ در GCE اصلاح شده ERGO و GO در محلول‌های $0.1\text{ M }VO_2 + + 2.0\text{ M }H_2SO_4$ و $0.1\text{ M }V_3 + + 2.0\text{ M }H_2SO_4$ با نرخ اسکن ۳۰ میلی ولت بر ثانیه. ۲۶۸
- شکل ۳-۳۵: شماتیک سازوکار کاتالیتیک گروه‌های عاملی $C=O$ در طول واکنش‌های الکترودی..... ۲۶۹
- شکل ۳-۳۶: ریخت‌شناسی فیلم‌های نازک CNW بر روی بستر دیسک طلا با جریان AR: (A) SEM، (B) نمای مقطعی CNW و (C) تصویر TEM با وضوح بالا از CNW ها..... ۲۷۰
- شکل ۳-۳۷: منحنی‌های CV برای زوج‌های ردوکس وانادیوم بر GC اصلاح شده با GP: (A) GP با اندازه ذرات متفاوت و (B) ۳۰ نانومتر GP با بارهای مختلف..... ۲۷۱
- شکل ۳-۳۸: سازوکار کاتالیتیک صفحه‌های لبه برای واکنش‌های ردوکس (A) $VO_2 + / VO_2 +$ و (B) $V_3 + / V_2 +$ ۲۷۲
- شکل ۳-۳۹: منحنی‌های CV (A) و EIS الکترودهای مختلف در محلول $3.0\text{ M }H_2SO_4 + 1.0\text{ M }VO_2 +$ ۲۷۳
- شکل ۳-۴۰: بررسی طیف XPS گرافیت، MPC و N-MPC..... ۲۷۳
- شکل ۳-۴۱: تصاویر HR-TEM از (A) کربن خالص و (B) کربن دوپ شده با N..... ۲۷۴
- شکل ۳-۴۲: شماتیک فرایند ساخت کاتالیست N-CB، (B) تهیه الکترودهای CF با کاتالیست N-CB..... ۲۷۵
- شکل ۳-۴۳: توزیع اندازه منافذ AC مزوپور، (B) منحنی‌های CV برای CP با و بدون پوشش AC مزوپور در $1.7\text{ M }V_3.5 +$ در محلول $4.0\text{ M }H_2SO_4$ و با نرخ اسکن ۵ میلی ولت بر ثانیه..... ۲۷۶
- شکل ۳-۴۴: منحنی‌های CV برای واکنش‌های $VO_2 + / VO_2 +$ برای الکترودهای IR-G، گرافن و XC-72 با نرخ ۱۰ میلی ولت بر ثانیه ۲۷۷
- شکل ۳-۴۵: تصاویر SEM برای $CuPt_3/HTGO$ با پشتیبانی از گرافن و (B) TEM از $CuPt_3$ ۲۷۸
- شکل ۳-۴۶: سازوکار الکتروکاتالیتیک گروه‌های OH- بر $CuPt_3$ پشتیبان گرافن برای زوج‌های ردوکس $VO_2 +$ ۲۷۸
- شکل ۳-۴۷: منحنی‌های CV الکترودهای مختلف برای زوج‌های ردوکس (A) $VO_2 + / VO_2 +$ و (B) $V_3 + / V_2 +$ و (C) منحنی‌های شارژ و دشارژ VFB ها با الکترودهای مختلف..... ۲۸۰
- شکل ۳-۴۸: سازوکار کاتالیتیک مفروض WO_3/SAC برای زوج‌های ردوکس $VO_2 + / VO_2 +$ و $V_3 + / V_2 +$ ۲۸۰
- شکل ۳-۴۹: ریخت‌شناسی سطح فیبرهای کربن در CF: (A) CF خالص، (B,C) CF اصلاح شده با MWCNT ها..... ۲۸۱
- شکل ۳-۵۰: تصاویر SEM از (A) GF خالص و (B) N-CNT رشد داده بر GF..... ۲۸۲
- شکل ۳-۵۱: منحنی‌های شارژ و دشارژ VFB با الکترودهای GF، CNT/GF و N-CNT/GF و (B) بهره‌وری باتری‌های VFB با این سه الکترودها..... ۲۸۲

شکل ۳-۵۲: (A) نمای شماتیک برای سنتز CNF/CNT رشد یافته بر روی دانه‌های نانوذرات Ni از طریق تجزیه گاز C_2H_2 بالای ۵۰۰ درجه سانتیگراد به CF، (B) تصویر SEM از CF اصلاح نشده و (C) CNF/CNT رشد یافته بر روی CF ۲۸۳

شکل ۳-۵۳: فرایند ساخت و ساختار طراحی نانودیوارهای گرافن 3D اصلاح شده با CF ۲۸۴

شکل ۳-۵۴: تصویر SEM از CF اصلاح شده با نانودیوارهای گرافن با بزرگ‌نمایی‌های مختلف ۲۸۴

شکل ۳-۵۵: (A) نمودارهای شماتیک فرایند ساخت GF مشتق شده از دوپامین، (B) تصاویر SEM از GF خالص و (C) تصاویر SEM از GF دوپ شده با نیتروژن ۲۸۵

شکل ۳-۵۶: (A) مقایسه آب‌دوستی GF خالص و GF دوپ شده با نیتروژن، (B) منحنی‌های CV برای GF خالص و GF دوپ شده با نیتروژن با بارهای دوپامین مختلف در الکترولیت $1.0 \text{ M VOSO}_4 + 3.0 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ در نرخ اسکن ۵ میلی‌ولت بر ثانیه ۲۸۶

شکل ۳-۵۷: ریخت‌شناسی سطح CF: (A) نمود خالص، (B) اصلاح شده با IR و (C) CF اصلاح شده با IR پس از ۵۰ سیکل شارژ و دشارژ ۲۸۷

شکل ۳-۵۸: منحنی‌های CV برای الکترودهای CF مختلف در محلول 0.3 M VOSO_4 با نرخ اسکن ۲ میلی‌ولت بر ثانیه ۲۸۷

شکل ۳-۵۹: تصاویر FE-SEM برای CF اصلاح شده با Mn_3O_4 در بزرگ‌نمایی‌های مختلف ۲۸۹

شکل ۳-۶۰: منحنی‌های CV برای CF خالص و CF اصلاح شده با Mn_3O_4 ۲۸۹

شکل ۳-۶۱: تصاویر SEM برای (A) GF خالص و (B) GF اصلاح شده با PbO_2 از طریق ترسیب الکتریکی پالس ۲۸۹

شکل ۳-۶۲: زوایای تماس GF و CeO_2/GF با بارهای مختلف ۲۹۰

شکل ۳-۶۳: (A) منحنی‌های CV برای GF و CeO_2/GF با بارهای مختلف در نرخ اسکن ۱ میلی‌ولت بر ثانیه در محلول $0.1 \text{ M VOSO}_4 + 2.0 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ و (B) منحنی‌های شارژ و دشارژ یک تک سلول VFB با بارهای مختلف GF و CeO_2/GF به عنوان الکتروود در چگالی جریان 200 mA/cm^2 ۲۹۱

شکل ۳-۶۴: سازوکار پیشنهادی الکتروود CeO_2/GF برای واکنش ردوکس $\text{VO}_2 + / \text{VO}_2 +$ ۲۹۱

شکل ۳-۶۵: EIS مواد مبتنی بر کربن نمونه در الکترولیت $4 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ (خط تیره: نتیجه متناسب‌سازی با استفاده از مدار معادل مشخص شده که در آن CPE یک عنصر فاز ثابت و R مقاومت است) ۲۹۴

شکل ۳-۶۶: تصاویر SEM از (A) GF، (B) GF اصلاح شده با CNF و (C) یک سطح انتخاب شده با بزرگ‌نمایی بیشتر ۲۹۶

شکل ۳-۶۷: سازوکار کاتالیتیک پیشنهادی برای واکنش الکتروشیمیایی زوج ردوکس $\text{VO}_2 + / \text{VO}_2 +$ روی الکتروود GF اصلاح شده با CNF ۲۹۷

شکل ۳-۶۸: (A) تصویر SEM برای PRGO/ECNF ها و (B) منحنی‌های CV برای P-ECNF ها و PRGO/ECNF ها در محلول $0.1 \text{ M VOSO}_4 + 2.0 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ در نرخ اسکن ۵ میلی‌ولت بر ثانیه ۲۹۸

شکل ۳-۶۹: زاویه‌های تماس (A) GF، (B) ECNF، (C) CeO₂/ECNFs و (D) منحنی‌های روش دامنه پتانسیل گام کوچک برای الکترودهای مختلف در محلول 0.1 M VOSO₄ + 2.0 M H₂SO₄..... ۲۹۹

شکل ۳-۷۰: منحنی‌های CV برای ECNF و CeO₂/ECNFd در محلول 0.1 M VOSO₄ + 2.0 M H₂SO₄ در نرخ اسکن ۲ میلی‌ولت بر ثانیه..... ۲۹۹

شکل ۳-۷۱: تصاویر FESEM برای الکترودهای CF قبل و بعد از اصلاح سطح در بزرگنمایی یکسان: (A) CF خالص، (B) عملیات اکسایش ملایم در ۵۰۰ درجه سانتیگراد برای ۵ ساعت در اتمسفر هوا، (C) عملیات پلاسمای اکسیژن برای ۲ دقیقه در توان ثابت ۱۰۰ وات، (D) تابش اشعه گاما ۱۵۰ KGY، (E) مقایسه مساحت سطح بدست آمده با آنالیز BET، (F) خلاصه نسبت واقعی پیک‌های O 1 s و C 1 s بر اساس تست XPS، (G) پروفایل‌های شارژ و دشارژ سلول‌های VFB با الکترودهای مختلف و (H) بهره‌وری انرژی آنها..... ۳۰۲

شکل ۳-۷۲: (A) تغییر المان‌های اصلی سطح، (B) رسانایی الکتریکی برای ECNF تهیه شده در دماهای مختلف، (C) قوانین تغییر پارامترهای الکتروشیمیایی کلیدی بدست آمده از تست‌های CV نسبت به افزایش دمای کربنیزه‌سازی، (D) دیاگرام اثر کوپلینگ مشخصات سطح و ساختار ECNF‌های کربنیزه شده در دماهای مختلف بر فعالیت الکتروشیمیایی برای زوج‌های ردوکس وانادیوم..... ۳۰۴

شکل ۳-۷۳: اثر تبدیل ساختار کربن بر فعالیت الکتروشیمیایی..... ۳۰۴

شکل ۳-۷۴: (A) مقاومت ویژه و تخلخل نسبت به درصد فشرده‌سازی الکترودهای CF، (B) مقاومت سلول‌های VFB به صورت تابعی از درصد فشرده‌سازی الکترودها..... ۳۰۶

شکل ۳-۷۵: (A) رفتارهای CV برای PGE در الکترولیت شامل 0.1 M VOSO₄ + 2.0 M H₂SO₄ با نرخ اسکن ۱۰ میلی‌ولت بر ثانیه، (B) نمودارهای نایکوئیست مربوطه ثبت شده در پتانسیل پلاریزاسیون از ۰/۶۳ - تا ۰/۹۶ ولت..... ۳۰۸

شکل ۳-۷۶: (A) قرارگیری DHE در یک VFB، (B) منحنی پلاریزاسیون با تلفات هر الکترودها با استفاده از DHE از جمله تلفات IR، سینتیک و انتقال جرم و (C) سهم اجزاء در تلفات ولتاژ سیستم مورد مطالعه..... ۳۱۱

شکل ۳-۷۷: (A) شماتیک ساختار سلول تست نامتقارن؛ تجزیه و تحلیل عملکرد VFB با استفاده از ساختار الکترودها نامتقارن با (B) نمونه ۱ و (C) نمونه ۲. نمونه ۱: یک الکترودها تحت عملیات حرارتی قرار گرفته در نیم سلول منفی استفاده شده در حالی که الکترودها مثبت متنوع است. حالت ۲: از یک الکترودها تحت عملیات حرارتی قرار گرفته در نیم سلول مثبت استفاده شده، در حالی که الکترودها منفی متنوع است..... ۳۱۲

شکل ۳-۷۸: منحنی‌های CV واکنش‌های (A-C) نیم سلول مثبت و (D-F) نیم سلول منفی برای CF خالص، CF اسیدی شده و CF تحت عملیات حرارتی قرار گرفته در 0.3 M VOSO₄ + 2.0 M H₂SO₄ با نرخ اسکن متفاوت..... ۳۱۳

شکل ۳-۷۹: منحنی‌های CV واکنش منفی بر (A) TTGF و (B) Bi-TTGF با تعداد سیکل‌های مختلف، ثبت شده در محلول 0.05 M VOSO₄ + 1.0 M H₂SO₄ در نرخ اسکن ۲ میلی‌ولت بر ثانیه..... ۳۱۵

شکل ۳-۸۰: LSV ثبت شده برای مواد GF مختلف در محلول $1.0 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ در نرخ اسکن $2 \text{ میلی ولت بر ثانیه}$ ۳۱۵

شکل ۳-۸۱: طرحی از واکنش‌های رخ داده در نیم سلول منفی VFB: (A) در سطح کربن، (B) در حضور نانوذرات BI ... ۳۱۶

شکل ۳-۸۲: منحنی‌های CV برای زوج $V_3 + V_2$ در الکترودهای ECNF خالص و BI-ECNF ثبت شده با نرخ اسکن $2 \text{ میلی ولت بر ثانیه}$ در محلول $0.1 \text{ M VOSO}_4 + 2.0 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ۳۱۶

شکل ۳-۸۳: ساختار حلال‌پوشی سطح مولکولی کاتیون‌های مختلف وانادیوم محاسبه شده با استفاده از روش DFT، (A) کاتیون $V_2 +$ به صورت ساختار هشت ضلعی HEXA-AQUA، (B) کاتیون $V_3 +$ به صورت ساختار هشت ضلعی HEXA-AQUA، (C) کاتیون $V_4 +$ به صورت ساختار هشت ضلعی نامرتب، (D) کاتیون $V_5 +$ به صورت ساختار دو هرمی با کوئوردیناسیون ۵ ۳۲۴

شکل ۳-۸۴: (A) ساختار حلال‌پوشی یون‌های وانادیل $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_3]_2 +$ با آنیون‌های سولفات به صورت بخشی از فضای حلال‌پوشی ثانویه. (B) دمای متغیر تجزیه و تحلیل تغییر شیمیایی NMR ^{51}V یک محلول الکترولیت اندازه‌گیری شده در میدان مغناطیسی 11 T ۳۲۸

شکل ۳-۸۵: (A) هندسه‌های بهینه یون‌های وانادات $[\text{VO}_2(\text{H}_2\text{O})_3]_1 +$ همراه با موانع انرژی در مولکول‌های مبتنی بر هیدروکسو $[\text{VO}(\text{OH})_3]$ با استفاده از روش DFT. موانع انرژی با استفاده از اختلاف انرژی پیوند مولکول‌های فرآورده و واکنش دهنده محاسبه می‌شود. (B) آنالیز انتقال شیمیایی NMR ^{51}V دما متغیر برای $2 \text{ M V}_5 +$ در محلول الکترولیت اسیدسولفوریک معمول اندازه‌گیری شده با میدان مغناطیسی 11.7 T . دایره‌های توخالی و دایره‌های توپر به ترتیب نشان دهنده تغییر شیمیایی مشاهده شده در طول سیکل‌های گرمایی و سیکل‌های سرمایی است ۳۳۰

شکل ۳-۸۶: بارهای هیرشفلد قبل و بعد از فرایند تبادل لیگاند کلرید در مرکز فلز وانادیوم. کاهش کامل بار الکترونیکی وانادیوم (به درصد) ناشی از پیوند کلرید برای هر مولکول کاتیون مشخص شده است. بار هیرشفلد در مرکز وانادیوم از ساختار بهینه DFT با استفاده از بسته ADF حاصل شده است ۳۳۱

شکل ۳-۸۷: شماتیک (A) واکنش دپروتوناسیون در مولکول خالص $[\text{VO}_2(\text{H}_2\text{O})_3]_1 +$ در الکترولیت مبتنی بر اسید سولفوریک رایج و (B) فرایند دپروتوناسیون کاهش یافته در مولکول کمپلکس-کلرین $\text{VO}_2(\text{CL}) - (\text{H}_2\text{O})_2$ منجر به پایداری حرارتی بالاتر در الکترولیت اسید مخلوط می‌شود، (C) طیف NMR ^{35}CL از $2 \text{ M V}_5 +$ در محلول الکترولیت اسید مخلوط همراه با محلول‌های HCL و VOCL_3 که با میدان مغناطیسی 11 T اندازه‌گیری شده است ۳۳۳

شکل ۳-۸۸: (A) ساختار شیمیایی نافئون، (B) مدل خوشه‌ای نافئون ۳۴۱

شکل ۳-۸۹: روش‌های مختلف برای بهبود انتخاب یون غشای نافئون ۳۴۲

شکل ۳-۹۰: پلیمریزاسیون SPEEK و عملکرد سیکل شارژ و دشارژ VFB با SPEEK در چگالی جریان 60 mA/cm^2 ۳۴۴

شکل ۳-۹۱: روش‌های ساده و موثر برای جلوگیری از تورم غشایی (A) روش تقویت PTFE متخلخل و (B) روش اتصال عرضی.....	۳۴۵
شکل ۳-۹۲: سنتز SPFEK.....	۳۴۶
شکل ۳-۹۳: (A) ساختار شیمیایی QBPPEK، (B) عملکرد سلول VRB با غشاهای QBPPEK 80 و نافئون ۱۱۷ تحت پگالی‌های جریان مختلف.....	۳۴۸
شکل ۳-۹۴: شماتیک غشا با شبکه‌های متصل عرضی داخلی.....	۳۴۸
شکل ۳-۹۵: سازوکار تخریب غشای SPEEK در محیط VFB.....	۳۴۹
شکل ۳-۹۶: روش سنتز POD.....	۳۵۰
شکل ۳-۹۷: سازوکار تخریب غشای POD در محیط VFB.....	۳۵۱
شکل ۳-۹۸: شماتیک اصول عملکردی غشای متخلخل در VFB.....	۳۵۱
شکل ۳-۹۹: غشاهای متخلخل جداساز VFB.....	۳۵۲
شکل ۳-۱۰۰: شماتیک غشای متخلخل اصلاح شده با سیلیکا در VFB.....	۳۵۳
شکل ۳-۱۰۱: غشای PVDF متخلخل و غشای PES با ریخت‌شناسی قابل تنظیم برای کاربردهای VFB.....	۳۵۴
شکل ۳-۱۰۲: غشای متخلخل آب‌دوست (A) PVDF و (B) PSF اصلاح شده با روش‌های مختلف.....	۳۵۵
شکل ۳-۱۰۳: (A) شماتیک غشاها با کانال‌های انتقال یونی کاملاً مشخص، (B) شماتیک فرایند مونتاژ SR-LBL.....	۳۵۶
شکل ۳-۱۰۴: شماتیک انتقال انتخابی یون‌های وانادیوم و پروتون‌ها.....	۳۵۷
شکل ۳-۱۰۵: غشای کامپوزیتی در یک VFB.....	۳۵۸
شکل ۳-۱۰۶: شماتیک برش مقطعی از یک AEM نامتقارن پوست نازک و تصویر برش مقطعی از غشای تهیه شده.....	۳۵۸
شکل ۳-۱۰۷: (A) غشای پیشرفته شبه اسفنجی شارژ شده با شبکه متصل عرضی داخلی که در VFB اعمال شده است، (B) عملکرد سیکل غشای تهیه شده.....	۳۵۹
شکل ۳-۱۰۸: آزمون پایداری طولانی مدت یک VFB مونتاژ شده با غشای هدایت یونی غیرفلوئور شده توسعه یافته.....	۳۶۰
شکل ۳-۱۰۹: غشای متخلخل طراحی شده با یک لایه پوسته ژئولیت در یک VFB و عملکرد سیکل شارژ و دشارژ یک VFB با یک غشا با پوشش ژئولیت در 200MACM - 2.....	۳۶۱
شکل ۳-۱۱۰: پشته کوچک باتری جریانی شامل چهار سلول.....	۳۶۲
شکل ۳-۱۱۱: یک پشته باتری جریانی وانادیومی ۲۲ کیلوواتی.....	۳۶۲
شکل ۳-۱۱۲: حالت‌های جریان الکترولیت در سیستم لوله پشته باتری جریانی.....	۳۶۳
شکل ۳-۱۱۳: شماتیک معادل مکانیک سیالات برای باتری‌های جریانی نوع U و نوع Z.....	۳۶۴
شکل ۳-۱۱۴: ساختار میدان جریان باتری جریانی.....	۳۶۴

- شکل ۳-۱۱۵: شبیه‌سازی ساختار میدان جریان یک باتری جریانی..... ۳۶۵
- شکل ۳-۱۱۶: پشته باتری جریانی نمونه..... ۳۶۶
- شکل ۳-۱۱۷: نقشه دیاگرامی مونتاژ یک پشته باتری جریانی نوع U..... ۳۶۷
- شکل ۳-۱۱۸: توزیع مایع پشته‌های نوع U..... ۳۶۹
- شکل ۳-۱۱۹: توزیع مایع پشته‌های نوع Z..... ۳۶۹
- شکل ۳-۱۲۰: مقاومت معادل و مدار جریان نشتی در پشته‌ها..... ۳۷۰
- شکل ۳-۱۲۱: توزیع جریان نشتی کل الکترولیت..... ۳۷۱
- شکل ۳-۱۲۲: نتایج شبیه‌سازی چگالی جریان ساختارهای میدان جریانی متفاوت در داخل باتری‌ها..... ۳۷۲
- شکل ۳-۱۲۳: واکنش‌های احتمالی الکتروود برای باتری‌های جریانی ردوکس..... ۳۷۶
- شکل ۳-۱۲۴: شماتیک باتری جریانی روی-برومید..... ۳۷۷
- شکل ۳-۱۲۵: شماتیک باتری جریانی روی-برومید ساخته شده توسط زی و همکاران..... ۳۷۷
- شکل ۳-۱۲۶: مدل باتری جریانی روی-برومید ساخته شده توسط ایوانس..... ۳۷۹
- شکل ۳-۱۲۷: شماتیک شبیه‌سازی دینامیکی بر VFB بر اساس مدل لی و همکاران..... ۳۸۱
- شکل ۳-۱۲۸: شماتیک سیستم VFB با مبدل‌های حرارتی..... ۳۸۲
- شکل ۳-۱۲۹: ساختار یک مبدل حرارتی پوسته و لوله: (A) شکل کلی، (B) ساختار داخلی و مسیرهای جریان الکترولیت و خنک کننده..... ۳۸۳
- شکل ۳-۱۳۰: توزیع دما در سطح مقطع مبدل حرارتی: (A) سناریوی خنک کننده هوا، (B) سناریوی خنک کننده آب. دما بر حسب کلوین می‌باشد..... ۳۸۳
- شکل ۳-۱۳۱: اصول کاری VFB..... ۳۸۴
- شکل ۳-۱۳۲: مدل با شارژ ۵۰٪ ساخته شده توسط یو و همکاران با توزیع اضافه پتانسیل و چگالی جریان در طول ضخامت باتری در چگالی‌های جریان مختلف..... ۳۸۷
- شکل ۳-۱۳۳: مدل لایه مرزی تکانه ساخته شده در مرجع [۳۴۸-۳۴۹]..... ۳۸۸
- شکل ۳-۱۳۴: (A) معماری سلول جریان: (۱) صفحات انتهایی، (۲) کلکتور جریان، (۳) صفحات گرافیت با کانال‌های جریان مارپیچ، (۴) واشرها، (۵) الکتروودهای کاغذی فیبر کربن، (۶) غشای انتخاب یون (B) کانال جریان مارپیچ با الکتروود کاغذ فیبر کربن، (C) یک عبور از کانال جریان مارپیچ، یک برش عرضی (B)، (D) مسیرهای جریان مجاور، یک برش عرضی از (B)..... ۳۸۹
- شکل ۳-۱۳۵: (A) توزیع سرعت، (B) غلظت، (C) اضافه پتانسیل و (D) چگالی جریان در واسط بین صفحه دوقطبی و الکتروود در مرجع [۳۵۱]..... ۳۹۰
- شکل ۳-۱۳۶: مدل هندسی VFB..... ۳۹۱

شکل ۳-۱۳۷: حوزه محاسباتی و پیکربندی مش VFB.....	۳۹۲
شکل ۳-۱۳۸: کانتورهای غلظت وانادیوم در کاتد و آند در حین شارژ با 0.1 A/cm ² در ۷۴٪ SOC.....	۳۹۳
شکل ۳-۱۳۹: کانتورهای غلظت وانادیوم در کاتد و آند در حین دشارژ با 0.1 A/cm ² در ۱۷٪ SOC.....	۳۹۳
شکل ۳-۱۴۰: اجزاء یک سیستم باتری جریان.....	۳۹۴
شکل ۳-۱۴۱: ساختار یک سلول SOC.....	۳۹۸
شکل ۳-۱۴۲: رابطه بین بازده انرژی، کارایی سیستم و ظرفیت تحت میزان جریانهای مختلف الکترولیت.....	۳۹۹
شکل ۳-۱۴۳: تعادل گرمایی سیستم باتری جریان.....	۴۰۰
شکل ۴-۱: مقایسه بین پتانسیل ها و واکنش های مربوط به شارژ بیش از حد باتری های پایه نیکل.....	۴۰۶
شکل ۴-۲: اجزای تشکیل دهنده یک سلول نیکل کادمیومی فیری.....	۴۰۸
شکل ۴-۳: نمودار بازده شارژ.....	۴۱۰
شکل ۴-۴: تغییرات در نمودار دشارژ بعد از دشارژهای جزئی.....	۴۱۱
شکل ۴-۵: استفاده از محلول الکترولیت برای کاربردهای دما پایین.....	۴۱۳
شکل ۴-۶: شماتیک یک سلول PACKET-PLATE.....	۴۱۴
شکل ۴-۷: یک نمونه از سلول های سینتر.....	۴۱۵
شکل ۴-۸: نمونه ای از سلول های سینتر - سینتر.....	۴۱۵
شکل ۴-۹: نمونه ای از الکتروود با ساختار فیری.....	۴۱۶
شکل ۴-۱۰: ظرفیت مورد نیاز در مقایسه با ظرفیت جریان بار و نوع سلول.....	۴۱۷
شکل ۴-۱۱: چرخه عمر برای سلول های مختلف.....	۴۱۸
شکل ۴-۱۲: طراحی های متفاوت برای سلول های نیکل کادمیوم.....	۴۱۸
شکل ۴-۱۳: سمت چپ: سلول صنعتی FNC-A، سمت راست: سلول GAS-TIGHT نوع FNC-RECOM.....	۴۱۹
شکل ۴-۱۴: سلول های با ساختار فیری (FNC) برای کاربردهای مختلف.....	۴۱۹
شکل ۴-۱۵: ولتاژ شارژ اصلاح شده با افزایش دما.....	۴۲۰
شکل ۴-۱۶: یک نمونه باتری نیکل کادمیوم برای وسایل حمل و نقل بدون راننده.....	۴۲۱
شکل ۴-۱۷: مشخصه همدمايي آلیاژهای ذخیره سازی AB5.....	۴۲۳
شکل ۴-۱۸: آلیاژهای ذخیره سازی AB2 و AB5.....	۴۲۳
شکل ۴-۱۹: ماژول ۱۰ سلولی نیکل متال هیدرید مروط به شرکت هوپیک با ظرفیت ۷۵ آمپر ساعت.....	۴۲۵
شکل ۴-۲۰: یک نمونه باتری نیکل متال هیدرید مورد استفاده در اتوبوس های هیبریدی با ظرفیت ۲۵ کیلووات ساعت.....	۴۲۵
شکل ۵-۱: ساختار یک باتری سدیم سولفور استوانه ای.....	۴۲۷

- شکل ۵-۲: نمونه‌هایی از الکترولیت‌های جامد سرامیکی..... ۴۲۹
- شکل ۵-۳: لایه‌های اتمی در بتا آلومینا (B – NAAL12017)..... ۴۳۰
- شکل ۵-۴: شماتیک ماژول باتری سدیم سولفور..... ۴۳۰
- شکل ۵-۵: شماتیک سیستم گرمایشی باتری سدیم سولفور..... ۴۳۱
- شکل ۵-۶: سیستم بلوک باتری سدیم سولفور نمونه..... ۴۳۲
- شکل ۵-۷: شماتیک بلوک دو مگاواتی..... ۴۳۲
- شکل ۵-۸: سیستم بلوک سدیم سولفور با ظرفیت ۳۴ مگاوات..... ۴۳۳
- شکل ۵-۹: واکنش‌های شیمیایی در یک سلول سدیم سولفور..... ۴۳۴
- شکل ۵-۱۰: ولتاژ مدار باز و ولتاژ سلول در حین شارژ و دشارژ یک سلول A08..... ۴۳۵
- شکل ۵-۱۱: ظرفیت و راندمان باتری سدیم سولفور..... ۴۳۶
- شکل ۵-۱۲: راندمان باتری سدیم سولفور در دماهای مختلف عملکردی..... ۴۳۷
- شکل ۵-۱۳: شماتیک تخریب بلوک ۲۰۰۰ کیلوواتی سدیم سولفور..... ۴۳۸
- شکل ۵-۱۴: اقدامات ایمنی اعمال شده برای جلوگیری از آتش‌سوزی بلوک ۲۰۰۰ کیلوواتی سدیم سولفور..... ۴۳۹

فهرست جداول

<u>عنوان</u>	<u>صفحه</u>
جدول ۱-۱: اصلی ترین گزینه های تجاری جهت جایگزینی اکسید کبالت.....	۷
جدول ۲-۱: مقایسه ظرفیت، ولتاژ کاری و چگالی انرژی انواع مواد کاتدی.....	۱۶
جدول ۳-۱: مقایسه کیفی مهم ترین مواد فعال آندی.....	۲۷
جدول ۴-۱: مشخصات فنی جداسازهای معمولی و پیشرفته.....	۳۷
جدول ۵-۱: مشخصات فیزیکی شیمیایی حلال های مورد استفاده در باتری های لیتیوم یونی.....	۴۰
جدول ۶-۱: مزایا و معایب LiPF ₆	۴۲
جدول ۷-۱: مشخصات LiTFSI و LiFSI.....	۴۲
جدول ۸-۱: مشخصات LiFAP.....	۴۴
جدول ۹-۱: مشخصات LiBOB.....	۴۵
جدول ۱-۲: واکنش های شیمیایی و الکتروشیمیایی شامل یون های سرب در سیستم [۱۴]PB/H ₂ O.....	۶۹
جدول ۲-۲: واکنش های شیمیایی و الکتروشیمیایی سیستم [۱۴]PB/H ₂ SO ₄ /H ₂ O.....	۷۰
جدول ۳-۲: تحرکات یونی در آب در دمای ۲۹۸ کلوین و 1 V - 1 M ₂ S - 2 M ₁ / 10.....	۹۹
جدول ۴-۲: غلظت های سولفوریک اسید مورد استفاده در باتری های سرب اسیدی.....	۱۱۵
جدول ۵-۲: خلوص استاندارد برای محلول سولفوریک اسید در باتری سرب اسیدی [۶۱].....	۱۱۷
جدول ۶-۲: آلیاژهای استفاده شده در شبکه های باتری سرب اسیدی.....	۱۲۳
جدول ۷-۲: استاندارد خلوص برای سرب اولیه و ثانویه مورد استفاده در باتری های سرب اسیدی (WT%).....	۱۲۴
جدول ۸-۲: تاثیر شرایط پخت در هوا بر پارامترهای فیزیکی شیمیایی و ظرفیت صفحات مثبت پخته شده.....	۱۳۸
جدول ۹-۲: تغییرات حجم مواد در حین شکل گیری PbO ₂	۱۵۲
جدول ۱۰-۲: انرژی مخصوص، ضرایب وزن در AH (Δ0) و ظرفیت ویژه در هر کیلوگرم جرم فعال (Σ) برای انواع مختلف باتری.....	۱۸۳
جدول ۱۱-۲: داده ها برای الکتروود HG/HG ₂ SO ₄ در محلول سولفوریک اسید با غلظت های مختلف در دمای ۳۰ درجه سانتیگراد.....	۱۸۵
جدول ۱-۳: مواد الکتروود ممکن برای VFB ها و خصوصیات فیزیکی شیمیایی آنها.....	۲۳۵
جدول ۲-۳: معایب مواد مبتنی بر کربن و راه حل های آنها.....	۲۴۰
جدول ۳-۳: مقایسه بین مشخصات فیزیکی شیمیایی سه نوع MWCNT ها.....	۲۶۳
جدول ۴-۳: پارامترهای الکتروشیمیایی بدست آمده بر اساس شکل ۳-۳۴.....	۲۶۸

جدول ۳-۵: پارامترهای الکتروشیمیایی ثبت شده با منحنی‌های CV برای زوج‌های $V_3 + /V_2 +$ و $V_02 + /V_02 +$ بر P-ECNF ها در شکل ۳-۶۸.....	۲۹۸
جدول ۳-۶: پارامترهای ثبت شده با منحنی‌های CV برای زوج‌های $V_3 + /V_2 +$ و $V_02 + /V_02 +$ برای ECNF ها و $GeO_2/ECNF$ ها در شکل ۳-۷۰.....	۳۰۰
جدول ۳-۷: ثابت نرخ واکنش و ضرایب انتقال بار محاسبه شده زوج‌های $V_02 + /V_02 +$ (الکتروود مثبت) و $V_3 + /V_2 +$ (الکتروود منفی) برای الکتروودهای CF خالص، اسیدی شده و تحت عملیات حرارتی.....	۳۱۴
جدول ۳-۸: پارامترهای الکتروشیمیایی کلیدی اندازه‌گیری شده به وسیله تعداد سیکل برای TTGF و Bi-TTGF.....	۳۱۵
جدول ۴-۱: خلاصه‌ای از مشخصات سیستم‌های مختلف باتری‌های نیکل.....	۴۰۵

مقدمه

انرژی الکتریکی در یک سیستم جریان متناوب نمی‌تواند به صورت الکتریکی ذخیره شود و باید در زمانی که به آن نیاز است تولید گردد. با این وجود، برای ذخیره‌سازی این انرژی می‌توان آن را به صورت‌های دیگر انرژی تبدیل نمود که البته هر نوع سیستم برای کارایی مناسب نیاز به وجود یک مبدل خوب دارد. گسترش فناوری برای ذخیره‌سازی انرژی الکتریکی جهت آماده بودن توان ضروری در صورت نیاز، در سیستم‌های قدرت امروزی جایگاه ویژه‌ای پیدا کرده است. همچنین از آنجایی که بخش الکتریسیته در حال تغییرات عمده است، ذخیره‌سازی انرژی یک انتخاب بسیار مهم برای تحت پوشش قرار دادن مسائلی از قبیل تجدید ساختار در بازار برق، وارد شدن منابع تجدید پذیر، کم‌رسانی به افزایش تولیدات پراکنده، بهبود کیفیت توان و کمک به عملکرد شبکه تحت قوانین مربوط به حفاظت از محیط زیست است. در نتیجه استفاده از منابع ذخیره‌ساز انرژی الکتریکی برای ذخیره‌سازی توان و استفاده، بسیار مورد توجه قرار گرفته است.

باتری‌ها (ذخیره‌سازهای الکتروشیمیایی) انرژی الکتریکی را از طریق واکنش‌های شیمیایی ذخیره می‌کنند. به عبارت دیگر شارژ کردن یک باتری سبب واکنش‌های الکتروشیمیایی اجزاء آن می‌گردد و به این ترتیب انرژی را به شکل شیمیایی ذخیره می‌کند. بر اساس نیاز، واکنش معکوس شیمیایی موجب شارش جریان الکتریکی از باتری به سمت شبکه می‌گردد. یکی از ویژگی‌های مهم باتری‌ها زمان پاسخ سریع آنها می‌باشد. برخی از باتری‌ها قادرند در کمتر از ۲۰ میلی‌ثانیه به تغییرات بار پاسخ دهند. تلفات ذخیره انرژی باتری‌ها کم است و در عین حال چگالی ذخیره انرژی الکتریکی بالایی دارند. در نقطه مقابل، شاید بتوان ایراد اصلی باتری‌ها را طول عمر آنها دانست. معمولاً طول عمر باتری‌ها نسبت به سایر سیستم‌های ذخیره انرژی کوتاه‌تر است. با این وجود گسترش روزافزون تولیدات پراکنده و استفاده از انرژی‌های تجدیدپذیر جهت تأمین انرژی الکتریکی موجب استفاده بیش از پیش از باتری‌ها در سیستم‌های قدرت گردیده است. ساختار سلولی باتری‌ها موجب می‌شود که بتوان از طریق اتصال تعداد مختلف سلول‌های باتری، به ظرفیت، توان و ولتاژ دلخواه در سیستم ذخیره‌سازی دست یافت.

نظر به آنچه گفته شد تلاش جهت ساخت باتری‌ها با مشخصات و عملکرد بهتر با تمرکز ویژه‌ای دنبال می‌شود. پیش‌بینی‌ها نشان می‌دهد انواع جدیدی از باتری‌ها در آینده به بازار معرفی شده و باتری‌های موجود نیز توسعه و پیشرفت قابل توجهی خواهند داشت. در این میان نقش بسیار مهم باتری‌ها در شبکه‌های هوشمند انرژی در آینده غیر قابل انکار خواهد بود. با فراگیر شدن استفاده از تجهیزات فوق، این تجهیزات در ایران نیز به زودی در مقیاس گسترده مورد استفاده قرار خواهند گرفت. در کنار پژوهش‌ها و فعالیت‌های تحقیقاتی همه‌جانبه، بدیهی است یکی از اقدامات مورد نیاز برای آماده‌سازی شرایط لازم جهت استفاده بهینه و گسترده از ذخیره‌سازهای مذکور، تدوین راهنمای فنی طراحی، ساخت و بکارگیری این سیستم‌هاست. با عنایت به این مسئله تهیه و تدوین راهنمای ذخیره‌سازهای الکتروشیمیایی مد نظر قرار گرفته و به آن پرداخته شده است. ضابطه پیش‌رو به مباحث مذکور در قالب پنج فصل می‌پردازد.

فصل ۱

اصول طراحی، ساخت و بکارگیری
باتری‌های لیتیوم یونی

مقدمه

باتری لیتیوم یونی یکی از انواع باتری‌های قابل شارژ است که در آن در زمان دشارژ، یون‌های لیتیوم از الکترود منفی به سمت الکترود مثبت و در هنگام شارژ شدن به صورت وارونه حرکت می‌کنند. باتری‌های لیتیوم یونی بالاترین چگالی انرژی را فراهم می‌سازند که تقریباً دو برابر انرژی قابل دسترس از باتری‌های نیکل-کادمیم است. باتری‌های لیتیوم یونی معمولاً به منظور تامین نیروی لازم در دستگاه‌های الکترونیکی قابل حمل و یا در کاربردهای ثابت نظیر ذخیره انرژی الکتریکی تولید شده از نیروگاه‌های تجدیدپذیر مورد استفاده قرار می‌گیرند. در این فصل از ضابطه اصول طراحی و ساخت باتری‌های لیتیوم یونی و نحوه بهره‌برداری و نگهداری از این باتری‌ها مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۱-۱- آشنایی با باتری‌های لیتیوم یونی

۱-۱-۱- معرفی

تاریخچه باتری‌های لیتیوم یونی به سال ۱۹۶۲ باز می‌گردد [۱-۲]. اولین نوع از این باتری‌ها قابلیت شارژ شدن بعد از اولین دشارژ را نداشت. در این باتری‌ها الکترود منفی از لیتیوم و الکترود مثبت از منگنز دی اکسید^۱ ساخته می‌شد. اولین بار این باتری‌ها در سال ۱۹۷۲ وارد بازار شدند و در سال ۱۹۸۵ نمونه‌های قابل شارژ باتری‌های لیتیوم یونی وارد بازار شد [۱-۲]. این باتری‌ها از لیتیوم (الکترود منفی) و مولیبدنوم سولفید^۲ (الکترود مثبت) ساخته شدند. گام بعدی در تولید باتری‌های لیتیوم یونی مربوط به باتری‌هایی است که پتانسیل الکتریکی بالایی دارند. در سال ۱۹۹۱ برای اولین بار، باتری‌های لیتیوم یونی قابل شارژ که از مواد کربن (الکترود منفی) و لیتیوم کبالت اکسید^۳ (الکترود مثبت) تشکیل شده بود وارد بازار شدند [۱-۳]. بعدها باتری‌های لیتیوم یونی در کشورهای مختلفی نظیر کره جنوبی و ژاپن برای کاربردهای مختلف توسعه پیدا کردند.

۱-۱-۲- کاربردها

باتری‌های لیتیوم یونی از سال ۱۹۹۱ به طور گسترده در تلفن‌های همراه و از سال ۲۰۰۰ به علت وزن پایین و چگالی انرژی بالا در لپ‌تاپ‌ها مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۲]. بسته باتری در این تجهیزات معمولاً شامل ۳ تا ۱۲ سلول^۴ می‌باشد که به صورت موازی و یا سری به یکدیگر متصل شده‌اند. در تجهیزات الکتریکی قابل حمل، باتری‌های لیتیوم یونی نقش مهمی را ایفا می‌کنند. باتری‌های لیتیوم یونی همچنین در دوچرخه‌های الکتریکی، خودروهای الکتریکی، اتوبوس‌ها و

^۱ Manganese Dioxide

^۲ Molybdenum Sulfide

^۳ Lithium Cobalt Oxide

^۴ Cell

کامیون‌های الکتریکی مورد استفاده قرار می‌گیرند. علاوه بر اینها باتری‌های مذکور در سیستم‌های ذخیره‌ساز انرژی الکتریکی با ظرفیت‌های ۲ کیلووات ساعت تا ۴۰ مگاوات ساعت بیشترین کاربرد را دارند [۵-۲].

۳-۱-۱- نحوه کارکرد باتری‌های لیتیوم یونی

شکل ۱-۱ نحوه عملکرد باتری‌های لیتیوم یونی قابل شارژ را نشان می‌دهد. ماده الکترولیت یونی (حاوی نمک هادی لیتیومی از هم گسسته^۱) بین دو الکترود قرار داده می‌شود. یک جدا کننده (یک غشای متخلخل برای جداسازی الکتریکی دو الکترود از یکدیگر) نیز در بین دو الکترود قرار می‌گیرد. یون‌های منفرد لیتیوم در هنگام شارژ و دشارژ بین الکترودها به صورت رفت و برگشتی حرکت می‌کنند و در مواد فعال به یکدیگر ملحق می‌شوند [۵-۱].

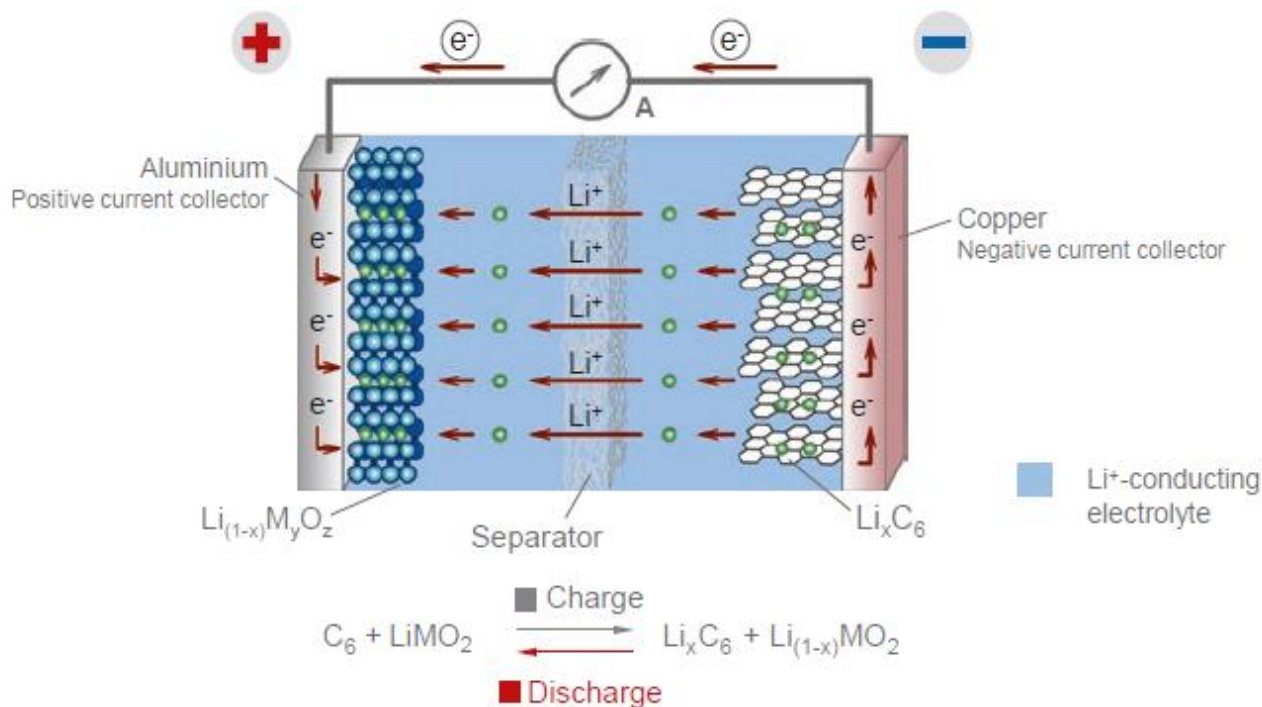
در این باتری‌ها، یون‌های لیتیوم تمایل بیشتری دارند که در سمت الکترود مثبت باشند به همین دلیل موقع وصل شدن مدار (دشارژ)، با انجام فرایندهای خود به خودی، یون‌های لیتیوم با عبور از الکترولیت مایع، از سمت الکترود منفی به سمت الکترود مثبت جریان می‌یابند. همچنین الکترون‌ها نیز با جریان یافتن درون مدار، از سمت الکترود منفی به سمت الکترود مثبت حرکت کرده و در سمت الکترود مثبت به یون‌های لیتیوم ملحق می‌شوند [۵-۱].

فرایند شارژ دقیقاً بر عکس فرایند دشارژ انجام می‌شود. در این فرایند به دلیل تمایل زیاد یون‌ها برای ماندن در سمت الکترود مثبت، از یک منبع تغذیه برای جداسازی الکترون‌ها استفاده می‌شود تا واکنش‌های اکسایش و کاهش برعکس حالت دشارژ شوند. به عبارت دیگر منبع تغذیه در اینجا نقش یک نیروی خارجی را ایفا می‌کند تا یون‌ها را بر خلاف میل آنها، از سمت الکترود مثبت به سمت الکترود منفی جابه‌جا نماید. الکترودهای منفی عمدتاً از گرافیت و ترکیبات کربن آمورف^۲ تشکیل می‌شوند. الکترودهای مثبت شامل مواد فعال مانند اکسیدهای مخلوط^۳ هستند [۲-۱].

^۱ Dissociated Lithium Conducting Salt

^۲ Amorphous

^۳ Mixed Oxides



شکل ۱-۱: نحوه کارکرد باتری‌های لیتیوم یونی قابل شارژ

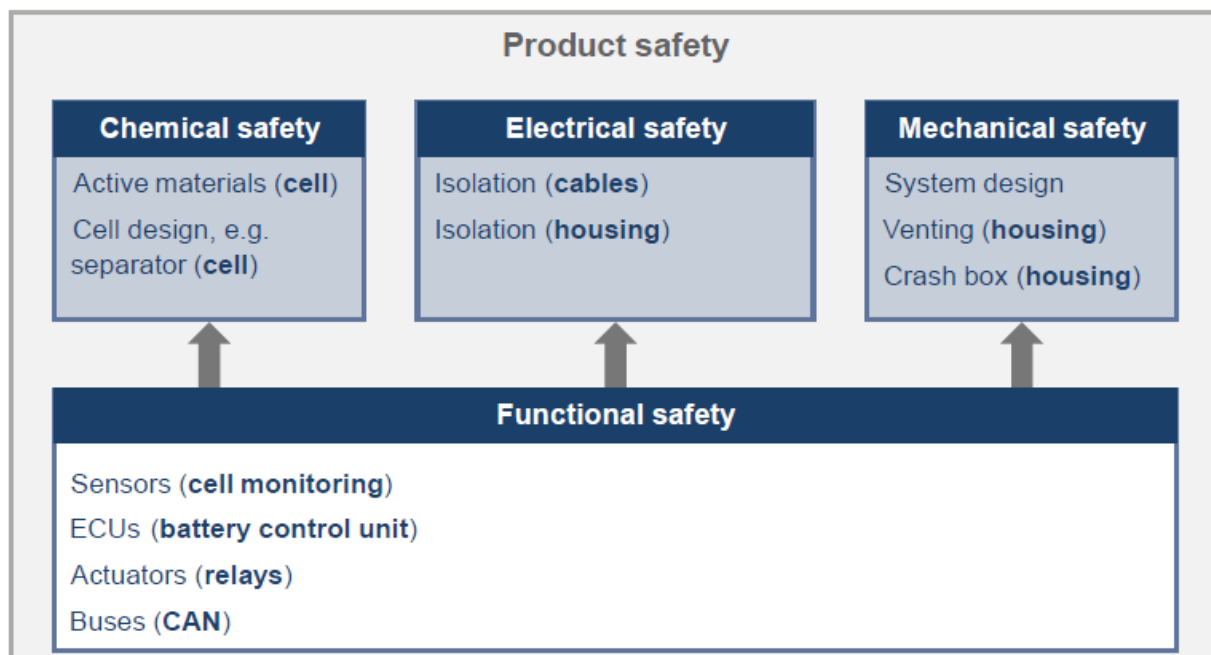
۱-۱-۴- فرایند شارژ

باتری‌های لیتیوم یونی در هنگام شارژ چهار مرحله را طی می‌کنند: مرحله‌ی اول، شارژ با جریان ثابت است که این مرحله تا زمانی که باتری به مرحله اشباع نرسیده است ادامه می‌یابد. در مرحله دوم که مرحله‌ی اشباع باتری است، باتری به صورت ولتاژ ثابت شارژ می‌شود تا زمانی که جریان آن صفر شود. در این مرحله، فرایند شارژ باتری کامل می‌شود و مدار شارژر از باتری قطع خواهد شد. بعد از قطع شارژر از باتری، دشارژ خود به خودی باعث می‌شود که ولتاژ باتری کاهش یابد که اگر این کاهش ولتاژ ادامه یابد، دوباره شارژر باتری وصل شده و باتری را دوباره شارژ می‌کند. مطابق با مواد بکار گرفته شده در باتری‌های لیتیوم یونی، این باتری‌ها می‌توانند تا سطوح ولتاژ متفاوتی شارژ شوند ولی نباید سطح ولتاژ شارژر از حداکثر میزان مجاز فراتر رود. همچنین میزان جریان شارژ به دمای باتری و نوع طراحی آن وابسته است. شارژ بیش از حد مجاز باتری‌های لیتیوم یونی منجر به خرابی این باتری‌ها به مرور زمان خواهد شد [۱-۳].

۱-۱-۵- ایمنی باتری‌های لیتیوم یونی

شکل ۱-۲ زوایای مختلف مرتبط با ایمنی باتری‌های لیتیوم یونی را نشان می‌دهد. در باتری‌های لیتیوم یونی، ویژگی‌های ایمنی شیمیایی، الکتریکی، مکانیکی و عملکردی نقش مهمی را در سلامت و ایمنی محصول ایفا می‌کنند. ایمنی شیمیایی مربوط به طراحی سلول‌های باتری با مواد مختلف بکار گرفته شده است. ایمنی الکتریکی از طریق عایق‌بندی و ایزوله نمودن کابل‌های سیستم باتری از محفظه و سایر اجزای سیستم تعریف می‌گردد. ایمنی مکانیکی به نوع طراحی بیرونی

باتری و مقاومت آن در برابر ضربه و فشارهای وارد شده بستگی دارد. ایمنی عملکردی نیز از طریق پایش سلول‌های باتری توسط ابزارها و سنسورهای مختلف، واحد کنترل باتری، عملگرها، رله‌های حفاظتی و سیستم‌های مخابراتی مورد استفاده در سیستم باتری انجام می‌شود [۲۴].



شکل ۱-۲: زوایای مختلف مرتبط با ایمنی باتری‌های لیتیوم یونی

۲-۱- مواد تشکیل دهنده باتری‌های لیتیوم یونی

۱-۲-۱- انتخاب مواد جایگزین برای الکترودها

چالش‌های اصلی باتری‌های لیتیوم یونی قدیمی ایمنی، هزینه و ابعاد باتری بودند. هنگامی که وسایل نقلیه الکتریکی شروع به گسترش یافت، ایمنی و ابعاد باتری‌های لیتیوم یونی بسیار حائز اهمیت شد. همچنین هزینه‌های ناشی از ساخت باتری‌های لیتیوم یونی با ابعاد بزرگ، موجب می‌شود که خودروهای الکتریکی در قیاس با خودروهای بنزینی گران‌تر باشند. از این رو تولید و ساخت باتری‌های لیتیوم یونی با روش‌های قدیمی برای کاربردهای امروزی توجیه ندارد.

استفاده از اکسید کبالت به عنوان الکتروود مثبت، بی‌خطر و ایمن نخواهد بود. در هنگام شارژ ساختار $Li_{0.5}CoO_2$ به آرامی با ماده الکتروولیت واکنش داده و موجب کاهش عملکرد الکتروولیت می‌گردد [۱۲]. همچنین در صورتی که باتری کمی بیش از حد شارژ گردد، کاهش قابل توجهی در ظرفیت و طول عمر آن رخ خواهد داد. اما در صورتی که باتری بیش از حد شارژ گردد، کریستال‌های اکسید کبالت دچار فروپاشی شده و این امر موجب افزایش حرارت و آتش گرفتن باتری

می‌گردد. علاوه بر اینها اکسید کبالت گران بوده و سنگ کبالت نیز کمیاب است. این مشکل روز به روز بزرگتر بیشتر شده و در آینده ممکن است استفاده از این ماده توجیه اقتصادی نداشته باشد. نکته آخر این که کبالت یک ماده سمی است. اصلی‌ترین گزینه‌های تجاری جهت جایگزینی اکسید کبالت در جدول ۱-۱ ارائه شده‌اند. هر یک از این مواد جایگزین، بخشی از مشکلات ناشی از استفاده از اکسید کبالت را برطرف می‌کنند. LMO بسیار ایمن و ارزان است اما طول عمر محدودی دارد. NCM نیز ارزان و ایمن است اما در هنگام دشارژ، ولتاژ باتری افت می‌کند. NCA هم ارزان است و هم سبک اما از لحاظ ایمنی چندان مناسب نیست. LFP ایمن و بسیار سبک است اما در شرایط یکسان، ولتاژ آن از اکسید کبالت ۰/۵ ولت کمتر است [۲].

جدول ۱-۱: اصلی‌ترین گزینه‌های تجاری جهت جایگزینی اکسید کبالت

نام ترکیب	نام اختصاری	ساختار شیمیایی
منگنز اکسید ^۱	LMO	$LiMn_2O_4$
نیکل منگنز کبالت اکسید ^۲	NCM	$LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$
نیکل کبالت آلومینیوم اکسید ^۳	NCA	$LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$
فسفات آهن ^۴	LFP	$LiFePO_2$

بر اساس توضیحات بیان شده، به نظر می‌رسد که ترکیبات NCM و LFP گزینه‌های مناسبی برای جایگزینی اکسید کبالت در باتری‌های مقیاس بزرگ باشند.

ماده گرافیت به عنوان الکترود منفی نیز ایمن نیست. حتی یک خطای کوچک در طراحی یا شارژ موجب رسوب لیتیوم فلزی روی سطح الکترود می‌شود. مقدار کمی لیتیوم فلزی واکنش سطح گرافیت را افزایش می‌دهد که در نتیجه ماده الکترولیت در واکنش‌های ثانویه مصرف می‌شود. مقادیر زیادی از فلز لیتیوم رسوب یافته می‌تواند باعث اتصال کوتاه الکترودهای منفی و مثبت شود. این مسئله می‌تواند موجب تولید حرارت زیاد و آتش گرفتن الکترولیت شود. در اولین شارژ باتری، گرافیت با الکترولیت واکنش می‌دهد و یک لایه محافظ روی سطح گرافیت ساخته می‌شود. این واسط جامد

^۱ Manganese Oxide^۲ Nickel Manganese Cobalt Oxide^۳ Nickel Cobalt Aluminum Oxide^۴ Iron Phosphate

الکترولیت (SEI)^۱ باید از واکنش‌های ثانویه بیشتری جلوگیری کند. با این حال، برخی از واکنش‌های ثانویه در طول عمر باتری اتفاق افتاده و منجر به کاهش عمر آن می‌شوند [۱-۳].

برای گرافیت نیز جایگزین‌های تجاری وجود دارد. تیتانات لیتیوم^۲ یک ماده الکتروود منفی بسیار ایمن با طول عمر بسیار طولانی است، اما ولتاژ پایین سلول ۱/۴ ولت، استفاده از تیتانات لیتیوم را محدود کرده است. جدیدترین جایگزین تجاری برای گرافیت، سیلیکون است که چگالی انرژی بالایی دارد، اما پایداری آن کم است که همین مسئله عمر مفید آن را محدود می‌سازد. گرافیت در قیاس با اکسید کبالت ارزان و سبک است. بنابراین می‌توان انتظار داشت که همچنان گرافیت می‌تواند جایگاه خود را به عنوان الکتروود منفی در باتری‌های لیتیوم یونی حفظ کند.

۱-۲-۲- مواد تشکیل دهنده کاتد

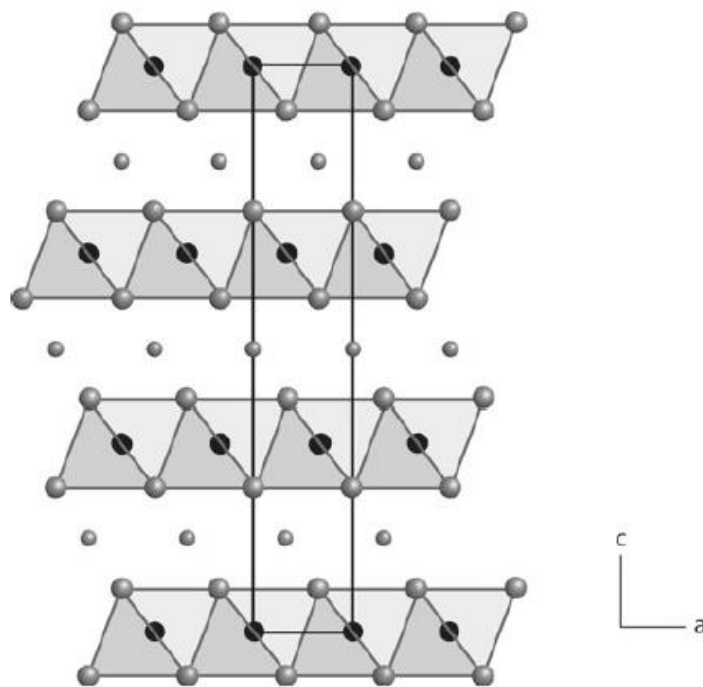
۱-۲-۲-۱- اکسیدهایی با ساختار لایه‌ای

مواد متداول برای کاتدها شامل اکسیدهای لایه‌ای^۳ با فرمول‌های شیمیایی $LiMO_2$ ($M = Co, Ni, Mn, Al$) هستند. لیتیوم کبالت اکسید ($Li_{1-x}CoO_2$, LCO) پرکاربردترین ماده برای کاتد باتری‌های لیتیوم یونی از زمان ورود اولین باتری لیتیوم یونی قابل شارژ به بازار توسط شرکت سونی در سال ۱۹۹۱ بوده است [۲]. $Li_{1-x}CoO_2$ ساختار $(R-3m)\alpha - NaFeO_2$ را تشکیل می‌دهد. در این ساختار، کبالت، موقعیت‌های 3a و لیتیوم، موقعیت‌های 3b را پر می‌کنند. هر دو عنصر به صورت هشت ضلعی توسط اکسیژن در لایه‌های 6c احاطه می‌شوند. دو طبقه هشت ضلعی حاصل به طور متناوب در امتداد محور c انباشته می‌شوند. یون‌های لیتیوم در این ساختار می‌توانند در یک صفحه (2D) به صورت عمود بین لایه‌های هشت وجهی کبالت حرکت کنند و در نتیجه یون‌ها می‌توانند به ساختار جذب و یا از آن جدا شوند. شکل ۱-۳ ساختار کریستالی $Li_{1-x}CoO_2$ را نشان می‌دهد که در آن دایره‌های سیاه رنگ کبالت، خاکستری رنگ بزرگ اکسیژن و دایره‌های خاکستری رنگ کوچک لیتیوم می‌باشند [۱-۲].

^۱ Solid Electrolyte Interface

^۲ Lithium Titanate

^۳ Layered Oxides



شکل ۳-۱: ساختار کریستالی $Li_{1-x}CoO_2$

در صورتی که لیتیوم از ساختار LCO جدا گردد، Co^{4+}/Co^{3+} تشکیل می‌شود که به نوبه خود یک پتانسیل ۴/۰ ولت را در برابر Li/Li^+ ایجاد می‌کند. تقریباً تمامی یون‌های لیتیوم از ساختار LCO به صورت الکتروشیمیایی جدا می‌شوند و به صورت تئوری، ظرفیتی در حدود 274 mAh/g را ایجاد می‌کنند. اما در عمل، تنها نیمی از یون‌های لیتیوم موجود قابل استفاده خواهند بود و حداکثر ظرفیتی که توسط آنها ایجاد می‌شود، ۱۴۰ تا 150 mAh/g است [۱-۳]. به دلیل ولتاژ کاری بالا و چگالی نسبی زیاد ($5/1 \text{ g/cm}^3$)، چگالی انرژی LCO به سختی می‌تواند با سایر مواد کاتدی مطابقت داشته باشد. این موارد برای کاربردهایی با فضای نامحدود، از جمله ذخیره‌سازی انرژی به صورت ساکن که معیارهایی مانند پایداری و ایمنی در آنها مهم‌تر است، اهمیت کمتری دارند.

اگرچه ساختار LCO در تولید باتری‌های لیتیوم یونی موفق بوده است، اما در مورد معیارهایی مانند ایمنی و پایداری، بهترین ماده کاتدی نیست. ساختار نواری $Li_{1-x}CoO_2$ در ولتاژهای شارژ بالاتر از ۴/۶ ولت اکسایش آزاد می‌کند. اکسایش آزاد شده نمی‌تواند از سلول خارج شود و در ترکیب با ماده الکترولیت، می‌تواند منجر به ایجاد شعله‌های آتش و یا حتی انفجار شدید شود. علاوه بر این، حلالیت کبالت در الکترولیت‌های متداول ممکن (این مساله اثبات شده است) موجب انحلال یون‌های کبالت از ساختار LCO شود که نتیجه آن کاهش ظرفیت و در نهایت شکست سلول است. از آنجایی که کبالت در پوسته زمین بسیار نادر و کمیاب است، ترکیبات کبالت نسبتاً گران هستند [۱].

لیتیوم نیکل اکسید ($Li_{1-x}NiO_2$, LNO) یک ساختار ارزان‌تر نسبت به LCO و با ظرفیت بیشتر (حدود mAh/g ۲۰۰) است. در هنگام دشارژ، Ni^{2+} در لایه‌های Li^+ کاهش می‌یابد. این مسئله منجر به از دست رفتن برگشت ناپذیر

ظرفیت مواد می‌شود. سنتز^۱ و کنترل پارامترهای سنتز برای به حداقل رساندن بی‌نظمی در درجه اول اهمیت قرار دارند. همانند ساختار LCO، در ساختار LNO نیز خطر اکسید شدن یون‌های اکسید به علت موقعیت Ni^{4+}/Ni^{3+} در ساختار نواری وجود دارد. این مسئله ممکن است منجر به مشکلات ایمنی ناشی از آزاد شدن اکسیژن گردد [۱-۲].

برای کاهش پهنای باند 2p- اکسیژن که بهبود پایداری را نیز به همراه دارد، تغییرات بیشتری در ساختار باند لحاظ می‌شود. این تغییرات پهنای باند مذکور را از محدوده سطح Fermi خارج می‌کند. یکی از روش‌های دستیابی به این هدف، ترکیب آلومینیوم در ساختار است. ترکیب $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ (نیکل کبالت آلومینیوم؛ NCA) به صورت تجاری در دسترس است و بر خلاف LNO، از ثبات و ظرفیت چرخه بهتری برخوردار است. جایگزینی F^- و S^{2-} برای لایه O^{2-} می‌تواند پایداری چرخه را بیشتر بهبود بخشد زیرا که از انتقال Ni^{2+} به موقعیت Li^+ جلوگیری می‌کند [۱-۲].

ترکیب $Li_{1-x}MnO_2$ از نظر اقتصادی و اکولوژیکی بسیار قابل ملاحظه است. دو فرم برای چنین ترکیبی وجود دارد که از نظر فعالیت الکتروشیمیایی تفاوت چشمگیری با هم دارند. فرم راست‌لوزی پایدار ترمودینامیکی^۲ دارای خصوصیات الکتروشیمیایی بسیار نامطلوبی است. سنتز فرم فعال (نوع $\alpha - NaFeO_2$) به صورت الکتروشیمیایی دشوار است و به ناچار به صورت ترمودینامیکی انجام می‌شود. در حین واکنش، $Li_{1-x}MnO_2$ زمانی که ترکیب آن تقریباً $Li_{0.5}MnO_2$ است، یک تغییر فرم از خود نشان می‌دهد. در این محدوده، ساختار $\alpha - NaFeO_2$ به فرم اسپینل^۳ پایدارتر $LiMn_2O_4$ تبدیل می‌شود. این تغییر فرم با کاهش سطح ولتاژ همراه خواهد بود [۱-۲].

ایجاد اکسیدهای فلزی لایه‌ای کریستالی، منجر به توسعه اکسیدهای لیتیوم نیکل منگنز $Li_{1-x}(Ni_{0.5}Mn_{0.5})O_2$ شده است. اکسید لیتیوم نیکل منگنز بیشترین ظرفیت را در بین مواد LCO (حداکثر 200 mAh/g) نشان می‌دهد، البته با چگالی جریان کم. حالت اکسیداسیون نیکل در این ترکیب ۲+ و منگنز ۴+ است. از آنجا که ولتاژ فقط توسط جفت‌های اکسیداسیون Ni^{3+}/Ni^{2+} و Ni^{4+}/Ni^{3+} تولید می‌شود، باند اکسیژن 2p- دیگر در محدوده سطح Fermi نخواهد بود. این ترکیب در مقایسه با NCA پایدارتر بوده و اکسیژن کمتری در حین شارژ آزاد می‌کند. با این حال، مشابه سایر ترکیبات نیکل، تصرف ترکیبی نیکل در موقعیت لیتیوم (موقعیت 3b) وجود دارد. این مقدار برای این ترکیب بین ۸ تا ۱۰ درصد است. این سطح تصرف مانع انتشار لیتیوم می‌شود و بنابراین ظرفیت برگشت‌پذیر را کاهش می‌دهد. ترکیب کبالت روی لایه‌های 3a می‌تواند تصرف ترکیبی موقعیت‌های لیتیوم را به حداقل برساند، اما نمی‌تواند به طور کامل از آن جلوگیری کند [۱-۲].

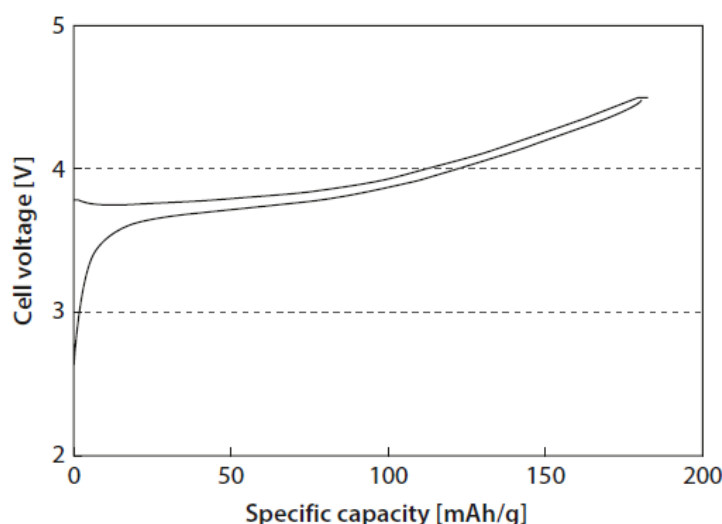
یک ماده تجاری مناسب برای کاتد با ساختار لایه‌ای $Li_{1-x}(Ni_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33})O_2$ (لیتیوم منگنز کبالت، NCM) است. ترکیب مذکور مشابه ترکیبی است که توسط سایر اکسیدهای لایه‌ای تولید شده است، یعنی نوع $\alpha - NaFeO_2$.

^۱ Synthesis

^۲ Thermodynamically Stable Orthorhombic Form

^۳ Spinel

شایان ذکر است در حالت لیتیوم دار شده^۱، فلزات دارای بارهای Ni^{2+} ، Mn^{4+} و Co^{3+} هستند. در این میان به دلیل پایداری ساختار، نمی‌توان تمام لیتیوم را از ساختار NCM جدا کرد. NCM تنها ۶۶ درصد از لیتیوم موجود در ساختار را استفاده می‌کند و ظرفیت آن حداکثر به 160 mAh/g می‌رسد. شکل ۱-۴ سیکل شارژ و دشارژ NCM را در برابر Li/Li^+ نشان می‌دهد [۱-۲].



شکل ۱-۴: سیکل شارژ و دشارژ NCM در برابر Li/Li^+

علی‌رغم آنچه که گفته شد، NCM نقاط ضعفی دارد که هنوز بر طرف نشده است و تلاش در جهت رفع این نقاط ضعف همچنان ادامه دارد. به عنوان مثال، علی‌رغم دهه‌ها تحقیقات گسترده، مواد NCM ظرفیت برگشت ناپذیری زیادی را از خود نشان می‌دهند. علاوه بر این، تحولات فازی می‌تواند در مواد غیر لیتیومی رخ دهد. همچنین NCM در هنگام شارژ اکسیژن تولید می‌کند. البته وجود آلومینیوم در ترکیب، این مشکل را برطرف می‌سازد.

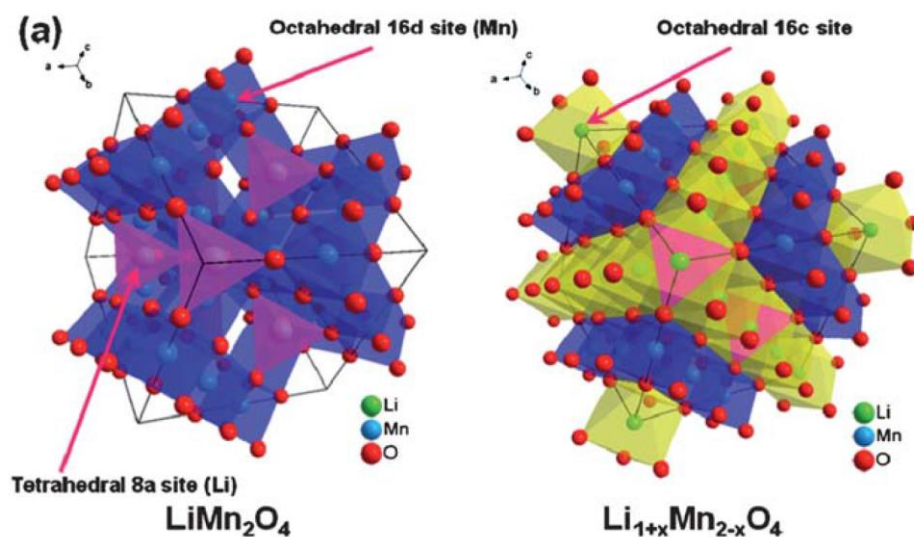
از جمله مشکلات دیگر NCM، ولتاژ پایین دشارژ ($3/7$ ولت در برابر Li/Li^+) است که در مقایسه با LCO ($3/9$ ولت در برابر Li/Li^+) هنوز پایین است. رویکردهای فعلی در حال حرکت به سمت استفاده از ترکیبات کم کبالت (کمتر از ۲۵٪ کبالت) و یا کمتر از ۲۵٪ منگنز است. استفاده از فلزات ارزان‌تر باید هزینه‌ها را کاهش و ظرفیت را افزایش دهد. مطالعات نشان داده که استفاده زیاد از نیکل منجر به افزایش ظرفیت شده و آن را تا 190 mAh/g نیز می‌رساند [۲].

۱-۲-۲-۲-۱ اسپینل

ترکیبات $Li_{1-x}Mn_2O_4$ (لیتیوم منگنز اکسید، LMO) به صورت اسپینل متبلور می‌شوند (گروه فازی: $Fd-3m$) که اتم‌های اکسیژن یک فضای مکعبی در $32e$ نقطه ایجاد می‌کنند. اتم‌های منگنز موقعیت $16d$ را اشغال می‌کنند و بنابراین

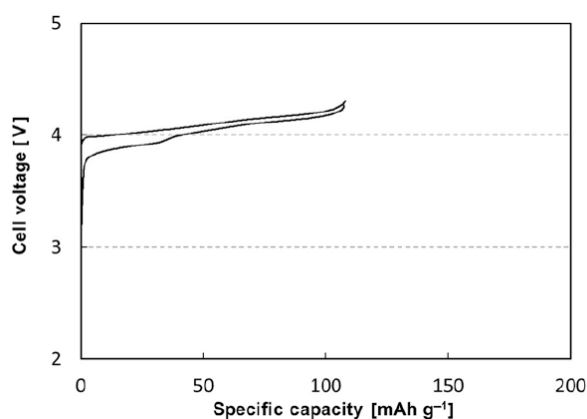
^۱ Lithiated

توسط شش یون اکسیژن به صورت چهار وجهی هماهنگ می‌شوند. یون‌های لیتیوم در موقعیت 8a قرار می‌گیرند و به صورت چهار وجهی توسط اکسیژن احاطه می‌شوند. یون‌های لیتیوم را می‌توان در ترکیبات با لیتیوم بالا مانند $Li_{1+x}Mn_{2-y}O_4$ گنجانده. شکل ۵-۱ ساختار بلوری اسپینل LMO را نشان می‌دهد [۱-۲].



شکل ۵-۱: ساختار بلوری اسپینل LMO

منگنز در وضعیت لیتیوم‌دار حالت‌های اکسیداسیون $+3$ و $+4$ را به خود می‌گیرد. منگنز سه ظرفیتی در هنگام دشارژ لیتیوم، اکسید می‌شود و جفت‌های اکسیداسیون Mn^{3+}/Mn^{4+} در برابر Li/Li^+ را در ولتاژ کاری $4/1$ ولت ایجاد می‌کند. شکل ۶-۱ سیکل شارژ و دشارژ اسپینل LMO را نشان می‌دهد [۱-۲].



شکل ۶-۱: سیکل شارژ و دشارژ اسپینل LMO

ترکیبات $Li_{1-x}Mn_2O_4$ همانند LCO و NCM، مواد تجاری برای کاتد محسوب می‌شوند. پیاده‌سازی و استفاده از آنها به عنوان مواد کاتدی نسل اول، نتیجه سال‌ها تحقیق و توسعه است که هدف آن بهبود ویژگی‌های الکتروشیمیایی اسپینل LMO بوده است. ترکیب LMO به عنوان ماده کاتدی، رفتار ضعیف در سیکل را از خود نشان می‌دهد که نتیجه آن کاهش

مداوم ظرفیت برگشت‌پذیری است. این ویژگی در دمای بالاتر از ۵۰ درجه سانتیگراد پررنگ‌تر است. دلیل دیگر برای از بین رفتن عملکرد سیکل اسپینل LMO، ناپایداری Mn^{3+} است که منجر به تخریب ساختار هشت وجهی $MnO_{6/3}$ می‌شود. همانند سایر مواد کاتدی اکسیدی، اکسیژن در اسپینل LMO می‌تواند در حین شارژ آزاد شود. این مسئله می‌تواند منجر به از بین رفتن ظرفیت و امکان انفجار و آتش‌سوزی سلول شود.

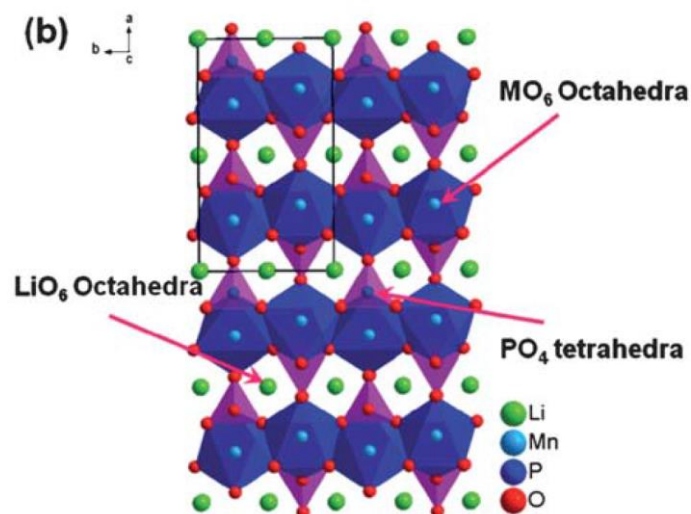
از جمله مواد جذاب برای کاربردهای آتی، موادی با سطح ولتاژ بالا (بالاتر از ۴ ولت) نظیر اسپینل‌های ولتاژ بالا مانند $Li_{1-x}(Ni_{0.5}Mn_{1.5})O_4$ هستند. این اسپینل‌های ولتاژ بالا، دارای سطح ولتاژ ۴/۷ ولت (در برابر Li/Li^+) بوده و ۱۲ درصد بیشتر از مواد تجاری موجود، چگالی انرژی دارند. در مقایسه با LMO، این ترکیبات دامنه ولتاژ شارژ و دشارژ بالاتری دارند و حتی ولتاژ کاری آنها به ۵/۱ ولت نیز می‌رسد. در حال حاضر پایداری الکترولیت‌ها اصلی‌ترین مانعی است که سازندگان مواد و ترکیبات شیمیایی با آن رو به رو هستند. الکترولیت‌های غالب تا حدود ۴/۳ ولت در برابر Li/Li^+ پایدار هستند، اما در مقادیر بالاتر از این مقدار الکترولیز می‌شوند که این مساله موجب می‌شود ثبات چرخه یا سیکل سلول کاهش یابد [۲-۱].

۱-۲-۳- فسفات

ترکیب $LiFePO_4$ (لیتیوم آهن فسفات، LFP) در سال ۱۹۹۷ به عنوان ماده کاتدی معرفی شد. این ترکیب مانند ماده معدنی لیتیوفیلیت طبیعی^۱ در نوع الیوین^۲ در گروه فضایی Pnma متبلور می‌شود. اتم‌های اکسیژن یک شش ضلعی بسته تقریباً ایده‌آل را شکل می‌دهند. اتم‌های لیتیوم (لایه 4a) و اتم آهن (لایه 4c) در حالت منظم در فضاهای هشت ضلعی این بسته قرار می‌گیرند. فضاهای چهار ضلعی حاوی اتم‌های فسفر (لایه 4c) هستند که یون فسفر با چهار اتم اکسیژن مجاور پیوندهای کووالانسی تشکیل می‌دهد. شکل ۱-۷ ساختار بلوری LFP را نشان می‌دهد.

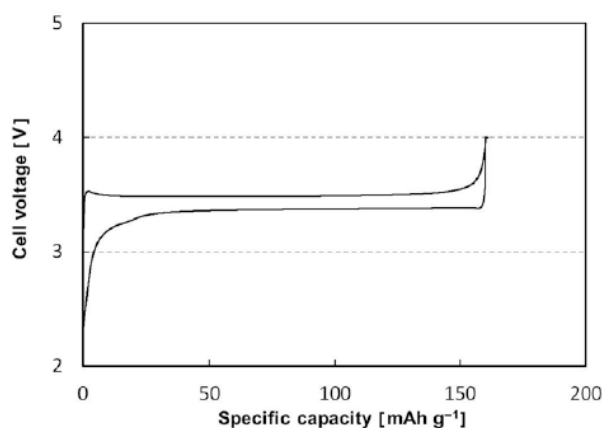
^۱ Natural Lithiophilite

^۲ Olivine



شکل ۱-۷: ساختار بلوری LFP

الکترون‌های بیرونی یون‌های اکسیژن به دلیل اثر القایی اتم‌های فسفر در پیوندهای کووالانسی P-O به شدت قطبی شده و موجب کاهش ضریب پیوند Fe-O می‌شوند. این مسئله منجر به کاهش انرژی اکسیداسیون جفت Fe^{3+}/Fe^{2+} و کاهش ولتاژ مدار باز در برابر Li/Li^+ می‌شود. این اثر در سایر ترکیبات لیتیوم آهن پلی آنیونی نیز مشاهده شده است، اما ساختار الیوین برای LFP موجب تقویت آن می‌شود. ویژگی دیگر LFP، شارژ و دشارژ مسطح آن است. شکل ۱-۸ سیکل شارژ و دشارژ LFP را نشان می‌دهد [۲].



شکل ۱-۸: سیکل شارژ و دشارژ LFP

بزرگترین عیب LFP، هدایت الکتریکی ضعیف آن است. بلورهای کوچک باید فاصله انتشار یون لیتیوم را کاهش دهند و همچنین می‌بایست فاصله الکترون‌ها برای عبور از مواد را نیز کاهش دهند. به همین دلیل بسیاری از فناوری‌ها برای تولید ذرات LFP در محدوده زیر میکرون یا حتی نانومتر توسعه یافته‌اند. معمولاً فسفات آهن لیتیوم عمدتاً از ذرات اولیه

با قطر ۲۰۰ نانومتر تشکیل شده و به ذرات ثانویه با قطر ۵ تا ۱۰ میکرومتر تبدیل می‌شود. همچنین این نانو ذرات ظرفیتی بالغ بر 100 mAh/g را ایجاد می‌کنند [۱۲].

کوچک‌تر شدن ذرات می‌تواند مشکل رسانایی یون لیتیوم را برطرف کند با این حال، هدایت الکتریکی را بهبود نمی‌بخشد. هدایت الکتریکی ضعیف مواد کاتدی منجر به عملکرد ضعیف سلول می‌گردد. به همین دلیل بهبود هدایت الکتریکی به یکی از اهداف اصلی تحقیقات در مورد LFP تبدیل شده است. به عنوان مثال پوشش کربن می‌تواند رسانایی LFP را به طور قابل توجهی بهبود بخشد. این فناوری قادر است ظرفیتی تا حدود 165 mAh/g را ایجاد کند و مشکلات مربوط به شارژ و دشارژ در جریان‌های بالا را مرتفع سازد. وابستگی هدایت الکتریکی به خصوصیات الکتروشیمیایی، کیفیت پوشش کربن را بسیار مهم و یک عامل تعیین کننده برای کیفیت مواد کاتدی می‌کند. همچنین پوشش کربن از تجمع ذرات جلوگیری کرده و از ماده کاتد در برابر اکسیداسیون محافظت می‌کند.

هیچ‌گونه شاهد یا مدرکی وجود ندارد که اکسیژن در LFP در مقایسه با مواد اکسیدی انتشار می‌یابد. این مساله به دلیل پیوندهای کووالانسی قوی درون مولکول فسفات است. بنابراین، LFP از ثبات حرارتی بسیار خوبی برخوردار است و با تمام الکترولیت‌های رایج نیز سازگار است.

حضور منگنز، کبالت یا نیکل منجر به افزایش سطح ولتاژ و چگالی انرژی خواهد شد. لیتیوم منگنز فسفات (LMP) $Li_{1-x}MnPO_4$ ، ولتاژ کاری ۴/۱ ولت را در برابر Li/Li^+ ایجاد می‌کند. مواد LMP همانند LFP سیکل شارژ و دشارژ مسطحی دارند. بر خلاف اسپینل‌ها، مواد الیوین از پایداری مناسبی برخوردار بوده و سیکل‌پذیری مناسبی دارند. مواد LMP نیز از هدایت الکتریکی ضعیفی برخوردار هستند که ماحصل آن نیاز به ذرات کوچک‌تر (کمتر از ۸۰ نانومتر) برای ایجاد ترکیب کاتدی می‌باشد [۲].

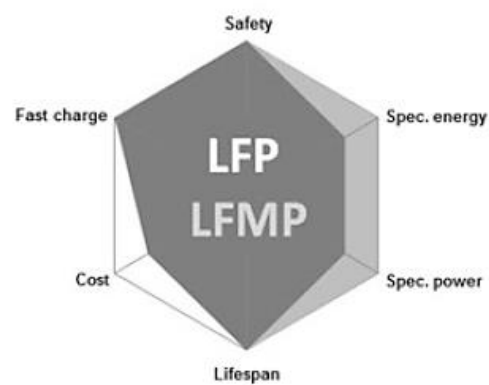
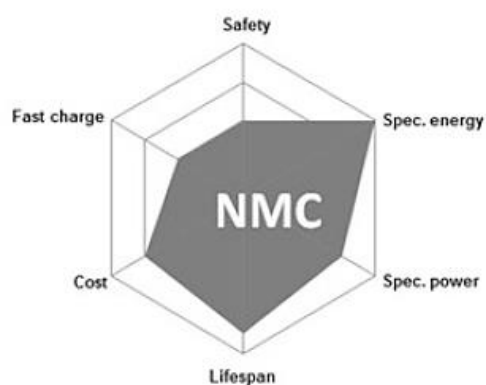
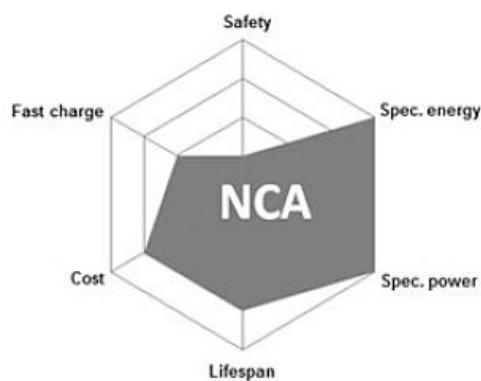
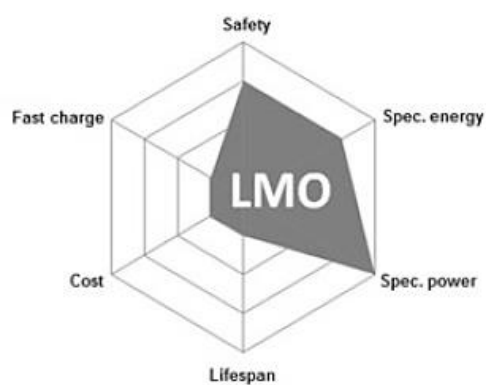
برای مواد الیوین، Co^{3+}/Co^{2+} و Ni^{3+}/Ni^{2+} به ترتیب سطح ولتاژ ۴/۸ ولت و ۵/۱ ولت را در برابر Li/Li^+ ایجاد می‌کنند. بیشتر الکترولیت‌های موجود در بازار با ولتاژ بیشتر از ۴/۳ ولت از بین می‌روند. بنابراین، به الکترولیت‌های جدیدی نیاز است تا بتوان از الیوین‌های ۵ ولت در سلول‌های با آند گرافیت استفاده کرد [۱-۲].

۱-۲-۲-۴- مقایسه مواد کاتدی مورد استفاده در باتری‌های لیتیوم-یونی

کاربردهای مختلف باتری‌های لیتیوم-یونی، نیازهای مختلف و به تبع آن ویژگی‌های خاص مواد کاتدی را طلب می‌نماید. اما تصمیم‌گیری در مورد استفاده از ماده کاتدی مناسب فقط به موارد ذکر شده و داده‌های الکتروشیمیایی بستگی ندارد بلکه این امر به هزینه‌ها، عمر مفید و خصوصیات ایمنی نیز بستگی دارد. جدول ۱-۲ ظرفیت، ولتاژ کاری و چگالی انرژی انواع مواد کاتدی را نشان می‌دهد و شکل ۱-۹ نیز مقایسه مواد کاتدی را بر اساس ایمنی، انرژی ویژه، توان ویژه، سرویس، هزینه‌ها و قابلیت شارژ سریع نشان می‌دهد.

جدول ۲-۱: مقایسه ظرفیت، ولتاژ کاری و چگالی انرژی انواع مواد کاتدی

نام ترکیب	ظرفیت (Ah/kg)	ولتاژ کاری (ولت)	چگالی انرژی (Wh/kg)
$NCA(LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2)$	۲۰۰	۳/۷	۷۴۰
$LCO(LiCoO_2)$	۱۶۰	۳/۹	۶۲۴
$NCM(LiNi_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}O_2)$	۱۶۰	۳/۷	۵۹۲
$LMO(LiMn_2O_4)$	۱۰۰	۴/۱	۴۱۰
$LFP(LiFePO_4)$	۱۶۰	۳/۴	۵۴۴
$LFMP(LiFe_{0.15}Mn_{0.85}PO_4)$	۱۵۰	۴/۰-۳/۴	۵۹۰



شکل ۹-۱: مقایسه مواد کاتدی بر اساس ایمنی، انرژی ویژه، توان ویژه، سرویس، هزینه‌ها و قابلیت شارژ سریع

اکسیدهای لایه‌ای در کاربردهایی که چگالی انرژی بالا از اهمیت زیادی برخوردار است، استفاده می‌شوند. ولتاژهای کاری بالا و چگالی انرژی ناشی از آن در مواد مذکور بواسطه خواص اکسایش یون‌های نیکل، کبالت و منگنز است.

آهن دومین ماده رایج در زمین است و حتی در مقایسه با منگنز، بسیار ارزان‌تر است. بنابراین LFP ارزان‌ترین حالت ممکن برای تولید یک کیلوگرم ماده کاتدی است. اما به علت اینکه LFP از چگالی انرژی پایین‌تری نسبت به NCM و NCA برخوردار است، ارزان بودن ماده LFP چندان حائز اهمیت نیست.

اکسیدها از نظر ایمنی خطرات زیادی دارند زیرا می‌توانند موجب آزادسازی اکسیژن شوند که نتیجه آن آتش‌سوزی و یا حتی انفجار سلول است. به دلیل ویژگی‌های ذاتی LFP، عملاً هیچ خطری برای آن وجود ندارد. ماده LFP در مقایسه با سایر مواد کاتدی، هیچ اثر حرارتی تا دمای ۳۰۰ درجه سانتیگراد از خود نشان نمی‌دهد. تقریباً همه مواد کاتدی اکسیدی، اثرات گرمایی شدیدی را از خود نشان می‌دهند. علاوه بر این، LFP و LFMP مانند LMO غیر سمی و برای محیط زیست خطرناک نیستند. البته این مورد درباره ترکیبات اکسید حاوی فلزات سنگین صدق نمی‌کند.

ماده LFP تنها ماده کاتدی است که می‌تواند به سرعت شارژ و دشارژ شود اما از نظر چگالی انرژی و چگالی توان در سطح سایر مواد کاتدی اکسیدی نیست. این مقادیر را می‌توان برای LFP با استفاده از منگنز (LFMP) تا ۲۰ درصد افزایش داد. LFP مذکور یک ماده کاتدی ایمن و انعطاف‌پذیر برای استفاده در کاربردهای ثابت و HEV^۱ است.

اکسیدها از دهه هشتاد میلادی نقطه کانونی تحقیق و توسعه بوده‌اند. آنها بارها اصلاح شده و در نتیجه موادی حاصل شده‌اند که در مقیاس وسیع تولید شده‌اند و بازار نیز از آنها استقبال می‌کند. تولید مواد کاتدی مبتنی بر فسفات نسبتاً جدید و هنوز در مراحل ابتدایی است. با جایگزینی منگنز، کبالت یا نیکل با آهن می‌توان به ولتاژهای کاری بالاتر با چگالی انرژی بیشتری دست یافت. این موجب شده است که ترکیبات مبتنی بر فسفات، مواد کاتدی بسیار امیدوار کننده‌ای برای کاربردهای ولتاژ بالا در آینده باشند [۱-۳].

۱-۲-۳- مواد تشکیل دهنده آند در باتری‌های لیتیوم-یونی

۱-۳-۲-۱- ساختار کربن‌های آمورف ۲۲ و گرافیت و نحوه تولید آنها

کربن آمورف (کربن‌های سخت و نرم) و گرافیت هر دو به طور طبیعی وجود دارند. با این حال سنتز مصنوعی هر دو نیز امکان پذیر است. یک نمونه معمول از کربن آمورف که به طور طبیعی ایجاد می‌شود، آنتراسیت^۲ است. گرافیت که به طور طبیعی ایجاد می‌شود، گرافیت طبیعی نامیده می‌شود. بزرگترین ذخایر گرافیت طبیعی در آسیا، عمدتاً در چین و همچنین در هند و کره شمالی است. در نیمکره غربی، گرافیت طبیعی عمدتاً در برزیل و کانادا استخراج می‌شود. گرافیت طبیعی باید از رگه معدنی^۳ جدا شود تا از آن بتوان در باتری استفاده نمود. همچنین لازم است از نظر شیمیایی، حرارتی و یا هر دو تصفیه شود.

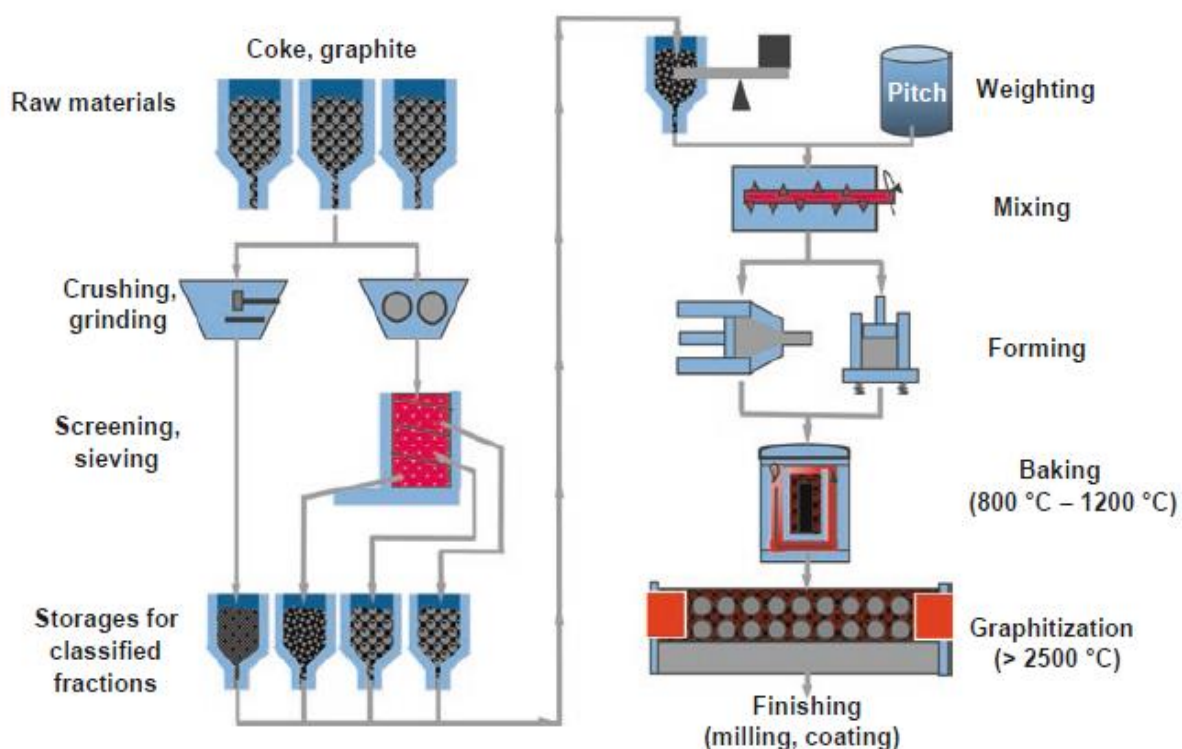
^۱ Hybrid Electric Vehicle

^۲ Anthracite

^۳ Lode Matter

مواد اولیه کربن آمورف و گرافیت سنتز شده معمولاً محصولات جانبی صنعت ذغال سنگ و نفت هستند. در صنعت نفت، متداول‌ترین مواد اولیه کربن آمورف، کُک نفتی و رزین‌هایی با محتوای زیاد ترکیبات آروماتیک، به عنوان مثال، رزین‌های فنولی^۱ هستند. در صنعت زغال سنگ، قطران ذغال سنگ و کُک ایزوتروپیک بالا، مهم‌ترین مواد اولیه هستند. مواد اولیه در دمای پایین (۸۰۰ تا ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد) کربونیزه یا کلسینه^۲ می‌شوند که اولین محصول کربن آمورف است. اگر ماده اولیه کربونیزه (به عنوان مثال، رزین فوران^۳ یا رزین فنولی) در طی عملیات حرارتی بعدی تا ۳۰۰۰ درجه سانتیگراد، آمورف باقی بماند، به آن کربن سخت یا گرافیت ناپذیر می‌گویند. اگر ماده اولیه کربونیزه (مثلاً کُک) به گرافیت بالای ۲۵۰۰ درجه سانتیگراد تبدیل شود، به آن کربن نرم یا گرافیت‌پذیر می‌گویند [۱-۲].

در شکل ۱-۱۰ فرایند تولید گرافیت مصنوعی ارائه شده است. مواد اولیه اصلی، کُک کلسینه به عنوان ماده جامد و قطران ذغال سنگ به عنوان ماده چسبناک است. مواد جامد پیش پردازش می‌شوند (آسیاب شده، الک شده، غربال شده و طبقه بندی می‌شوند) و سپس مواد با قطران ذغال سنگ مخلوط می‌گردند و یک جرم پلاستیکی سبز رنگ را تولید می‌کنند که به وسیله قالب‌گیری یا فشرده‌سازی شکل می‌گیرد.



شکل ۱-۱۰: فرایند تولید گرافیت مصنوعی

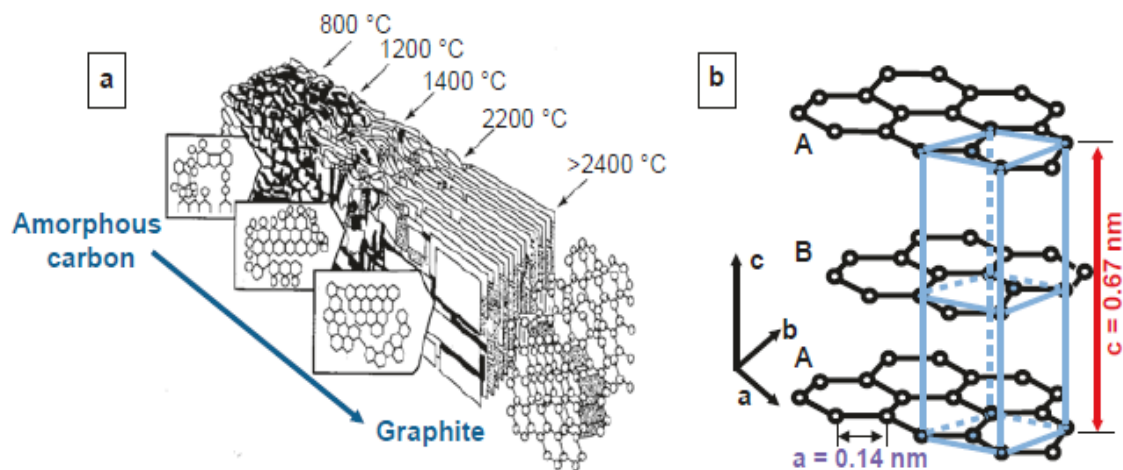
^۱ Phenolic Resin

^۲ Calcined

^۳ Furan Resin

در ادامه ماده سبز رنگ در غیاب اکسیژن در دردمای ۸۰۰ تا ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد سوزانده می‌شود و در انتها در دمای بالای ۲۵۰۰ درجه سانتیگراد، کربن آمورف به گرافیت مصنوعی تبدیل می‌شود. امروزه از فناوری‌های Acheson و یا Castner برای گرافیت‌سازی استفاده می‌شود که این فناوری‌ها در اواخر قرن ۱۹ ایجاد شده‌اند. مقدار معمول برق مورد نیاز برای تولید یک کیلوگرم گرافیت در کوره Acheson، ۳ تا ۴ کیلووات ساعت است و زمان مورد نیاز در این کوره، حدود سه هفته است. دمای بالا موجب می‌شود که ناخالصی‌ها از گرافیت خارج شوند و ساختار لایه‌ای گرافیت ایجاد شود (بخش (a) و (b) شکل ۱۱-۱) [۲].

گرافیت یکی از شناخته شده‌ترین آلوتروپ‌های کربن است که از لایه‌های موازی انباشته گرافن^۱ ساخته می‌شود. گرافن یک شبکه شش ضلعی از ساختارهای دو بعدی^۲ کربن است. بر اساس بخش (b) شکل ۱۱-۱، شش ضلعی گرافیت دارای توالی ABABAB است. فاصله بین لایه‌های گرافن 0.3354 نانومتر است.

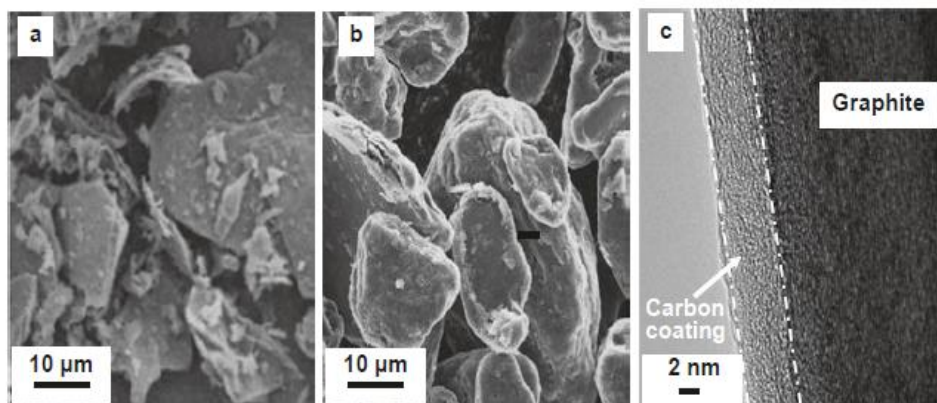


شکل ۱۱-۱: (a) توسعه ساختار لایه‌ای گرافیت از کربن آمورف، (b) ساختار شش ضلعی گرافیت

مطابق شکل ۱۲-۱، در بسیاری از مواقع به منظور استفاده بهینه از گرافیت به عنوان یک ماده فعال، فرایندهای تکمیلی صورت می‌پذیرند. همچنین مطابق بخش (a) شکل ۱۲-۱، اندازه و شکل نهایی ذرات پس از آسیاب کردن گرافیت اصلاح می‌شوند که این امر موجب می‌شود که سطح تا حد ممکن صاف و نرم شود (بخش (b) شکل ۱۲-۱). یک فرایند تکمیلی بیشتر برای پودر گرافیت، پوشش دادن آن با یک لایه کربن آمورف است (بخش (c) شکل ۱۲-۱) [۱].

^۱ Graphene

^۲ Sp² Hybridized



شکل ۱۲-۱: ذرات گرافیت (a) بدون آسیاب شدن، (b) آسیاب شده و (c) با پوشش کربن آمورف

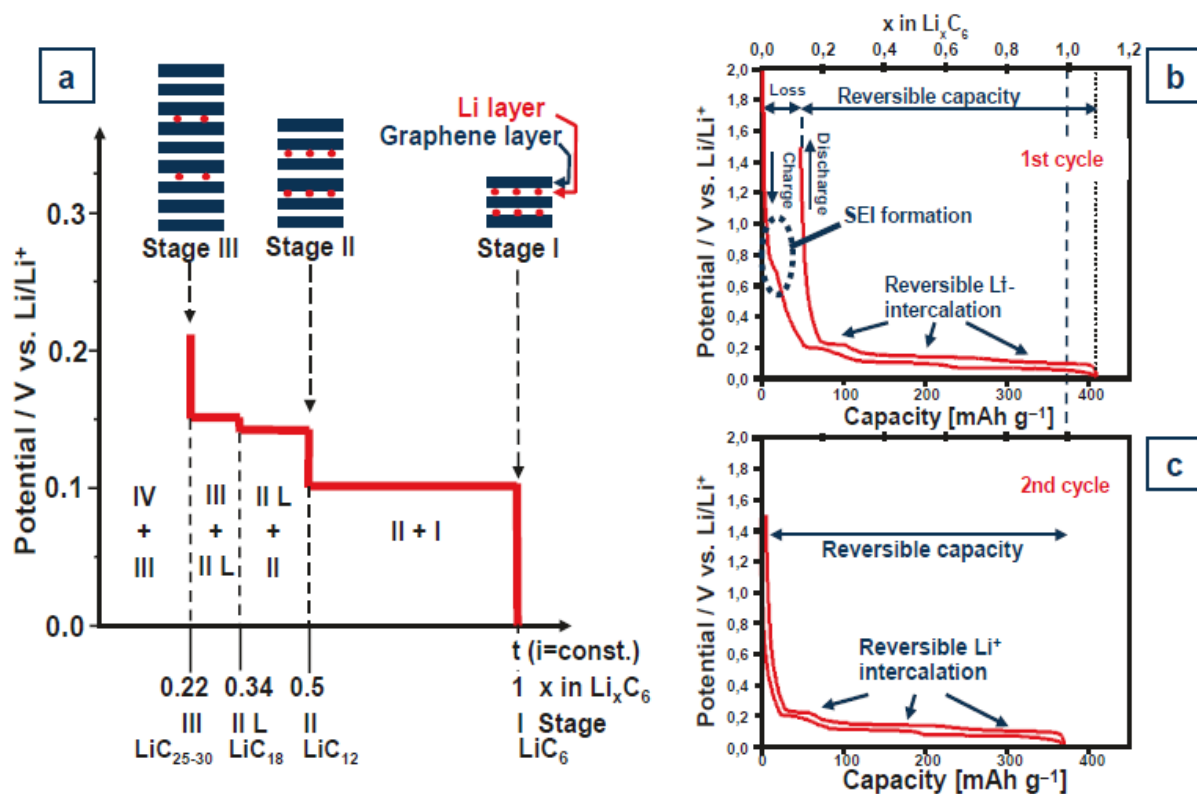
۱-۲-۳-۲- درهم آمیختگی لیتیوم در گرافیت و کربن‌های آمورف

الکتروود منفی اولین سلول تجاری لیتیوم یونی که در سال ۱۹۹۱ به بازار عرضه شد، از کربن سخت ساخته شده بود^۱. در واقع برای تشکیل این الکتروود، رزین پلی فورفوریل^۲ الکل کربونیزه شده بود. این موفقیت موجب افزایش تحقیق و توسعه در زمینه ویژگی‌های الکتروشیمیایی و فرایندهای بینابینی کربن آمورف و گرافیت شد [۱].

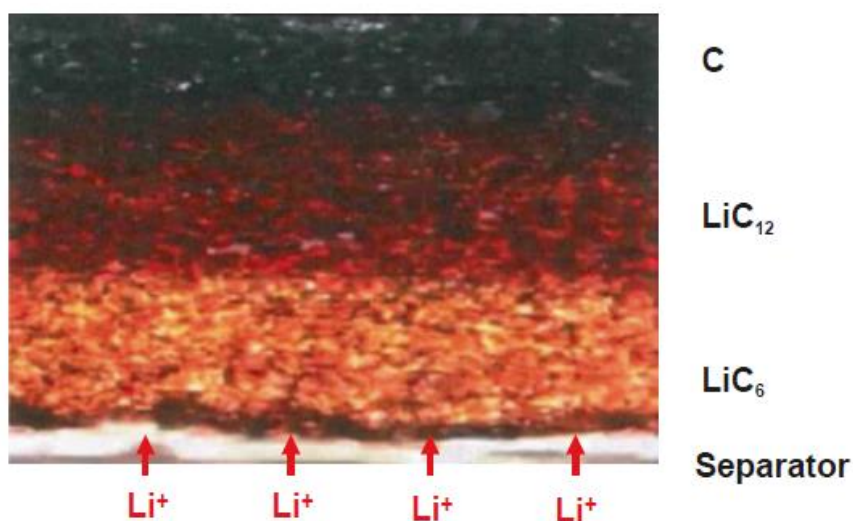
در هم آمیختگی الکتروشیمیایی لیتیوم غیر محلول در گرافیت منجر به ایجاد ولتاژی در محدوده ۰ تا ۰/۲۵ ولت در برابر Li/Li^+ می‌شود. لیتیوم تغییرات پله‌ای دو فاز متفاوت و کاملاً مشخص را با ترکیبات شیمیایی مشخص تجربه می‌کند (بخش (a) شکل ۱۳-۱). هر دو فاز به طور همزمان در طول تغییرات پله‌ای وجود دارند. آزمایش‌ها نشان داده که مراحل بینابینی قابل اندازه‌گیری هستند (بخش (b) و (c) شکل ۱۳-۱) و به دلیل رنگشان به راحتی قابل تشخیص هستند (شکل ۱۴-۱) [۲].

^۱ توسط شرکت Sony Energytec Inc

^۲ Polyfurfuryl



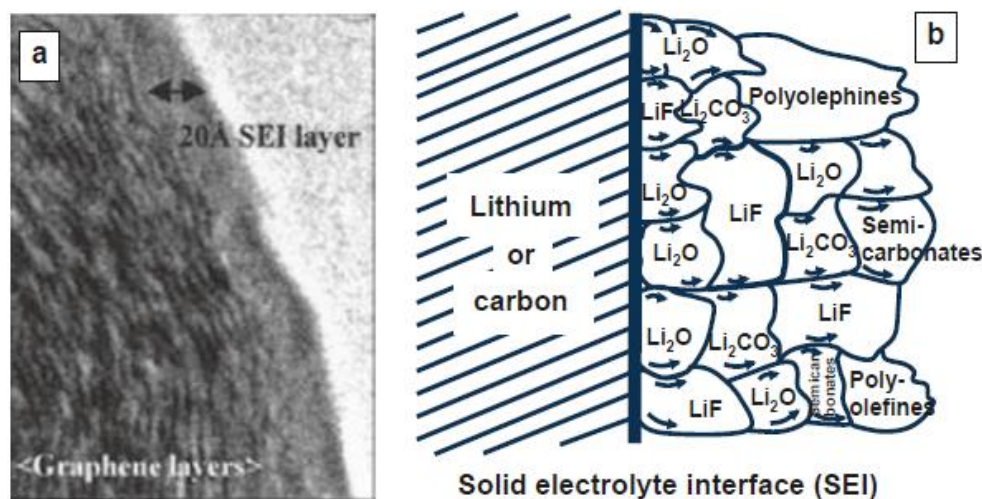
شکل ۱-۱۳: (a) درهم آمیختگی لیتیوم در گرافیت، چرخه شارژ و دشارژ گالوانواستاتیک گرافیت با فلز لیتیوم به عنوان الکترود مرجع برای (b) چرخه اول و (c) چرخه دوم.



شکل ۱-۱۴: تصویری از الکترود آند که به صورت جزئی شارژ شده است.

ساختارهای شش ضلعی (ABABAB) و لوزی‌پهلوی^۱ (ABCABC) گرافیت، در طی فرآیند در هم آمیختگی لیتیوم به ساختار AAAAAA تبدیل می‌شوند. موقعیت لیتیوم در مرکز حلقه‌های C6 بین دو لایه گرافن است. بنابراین ظرفیت گرافیت به تعداد لایه‌های گرافن موجود بستگی دارد. در صورت استفاده از گرافیت بسیار خوش ساخت (به عنوان مثال، گرافیت طبیعی) و سرعت شارژ آهسته (جریان کم)، دستیابی به ظرفیت تئوری برگشت‌پذیر 372 mAh/g تقریباً امکان‌پذیر است. بخش (b) شکل ۱-۱۳ نشان می‌دهد که بین ظرفیت شارژ و دشارژ در سیکل اول تفاوت‌هایی وجود دارد. این کاهش ظرفیت به واسطه واکنش‌های الکتروشیمیایی بین یون‌های لیتیوم از کاتد، اجزای الکترولیت (کربنات‌های آلی، مواد افزودنی و غیره) و سطح آند حاصل می‌شود [۱-۳].

در حالت کلی رخداد واکنش الکتروشیمیایی منجر به ایجاد یک لایه فعال بین الکترولیت و ذرات گرافیت می‌شود. مطابق با بخش‌های (a) و (b) شکل ۱-۱۵، به این لایه SEI^۲ گفته می‌شود. کیفیت SEI تاثیر زیادی بر ثبات چرخه شارژ و دشارژ، عمر مفید، توان و ایمنی سلول‌های لیتیوم یونی دارد. همچنین، SEI باید به عنوان یک فیلتر برای حلال لیتیوم یونی عمل کند. این امر مانع از همزمانی مشترک حلال‌ها می‌شود. در غیر این صورت شبکه گرافیت از بین می‌رود. علاوه بر این، SEI باید به خوبی به ذرات آند بچسبد و تا حدی قابل ارتقا باشد (اطمینان از افزایش حجم بدون ترک خوردن ذرات آند در هنگام در هم آمیختگی) تا از تلفات بیشتر در حین چرخه شارژ و دشارژ جلوگیری شود.



شکل ۱-۱۵: (a) تصویری از لایه SEI، (b) دیاگرام ترکیب شیمیایی یک SEI

^۱ Rhombohedral

^۲ Solid Electrolyte Interphase

الکترولیت و سطح آند بر ضخامت و ترکیب شیمیایی SEI تاثیر بسزایی دارند. مهمترین مشخصات سطح آند، سطح مخصوص (بستگی به شکل ذرات، اندازه ذرات و میزان تخلخل ذرات) و سطح شیمیایی (به عنوان مثال، گروه‌هایی مانند COOH ، OH و CO) هستند. شکل ذرات، اندازه ذرات و سطح شیمیایی نیز بر پایداری و کیفیت ماده پوششی برای کلکتور جریان (فویل مس) که در حین تولید الکتروود استفاده می‌شود، تاثیرگذار است. ذرات کروی در طی فرایندهای اختلاط و پوشش، بهتر جریان می‌یابند و همچنین دارای سطح مخصوص کمتری هستند. این بدان معنی است که در فرمول ساختاری الکتروود به ماده چسبنده کمتری نیاز است و برای تشکیل SEI در اولین چرخه شارژ، مقدار کمتری از یون‌های لیتیوم و الکترولیت استفاده می‌شود.

تمام کربن‌های آمورف الگوی مشابه و مشخصات الکتروشیمیایی زیر را دارند:

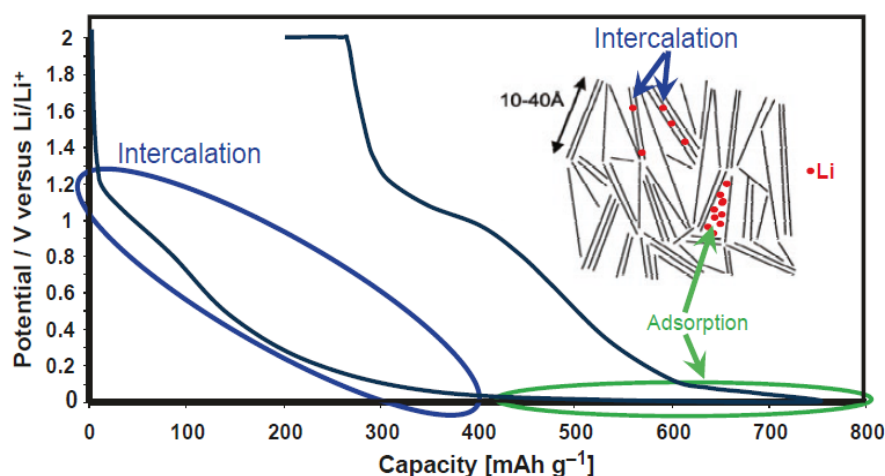
- ظرفیت مخصوص بالا با نرخ شارژ بسیار کم

- از دست دادن ظرفیت بالا در طی چرخه اول شارژ

- هیستریزیس بزرگ منحنی گالوانواستاتیک برای در هم آمیختگی و محلول‌زدایی لیتیوم

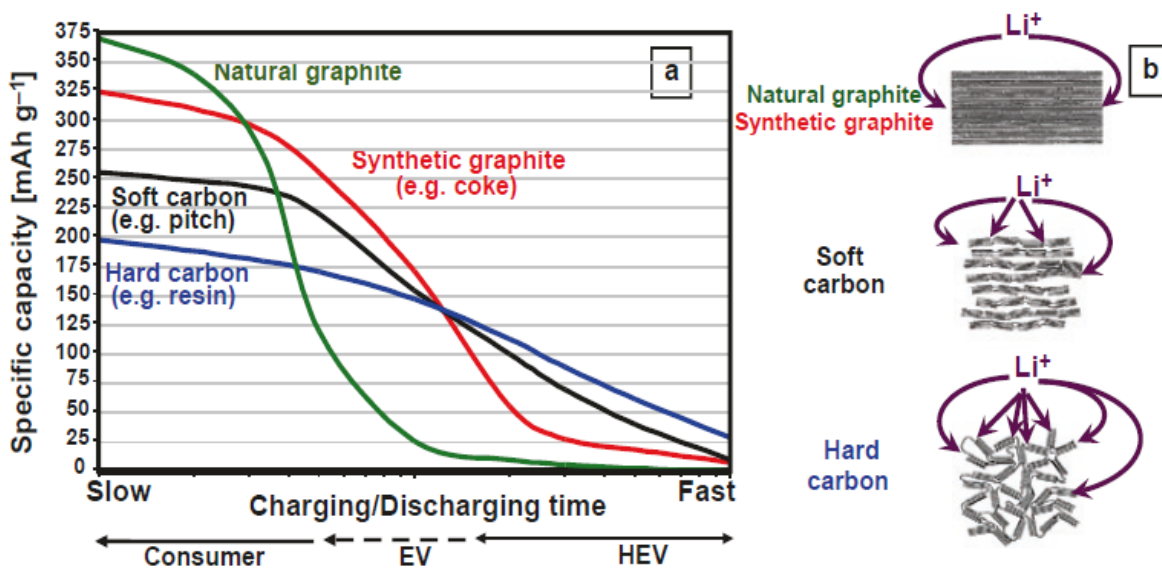
بر اساس شکل ۱-۱۶، درهم آمیختگی لیتیوم در نواحی که از نظم کمتری برخوردار است، در مراحل تعریف شده اتفاق نمی‌افتد، اما برعکس گرافیت، این در آمیختگی معمولاً به صورت مداوم رخ می‌دهد. یک ظرفیت اضافی در محدوده ولتاژ صفر ولت در برابر Li/Li^+ مشاهده می‌شود. این امر دیگر به دلیل درهم آمیختگی لیتیوم بین لایه‌های گرافن نیست بلکه به دلیل جذب لیتیوم در تخلخل‌های نانو داخلی ایجاد می‌شود. از طرفی جداسازی خوشه‌های فلزی لیتیوم در منافذ بزرگتر نیز ممکن است. این ظرفیت اضافی فقط با نرخ شارژ بسیار کم در دسترس است، زیرا لیتیوم باید در داخل منافذ کامل پخش شود. بنابراین، به دلیل تشکیل SEI در اولین چرخه شارژ، کاهش ظرفیت مشابهی انتظار می‌رود اما همانطور که در شکل ۱-۱۶ نشان داده شده است، تفاوت بین ظرفیت شارژ و دشارژ بسیار زیاد است (حدود 200 mAh/g). از دست دادن ظرفیت بسیار زیاد در طول چرخه اول، ناشی از واکنش شدید لیتیوم با ناچوراتم‌ها^۱ و همچنین گروه‌های عاملی در سطوح داخلی و خارجی است [۱].

^۱ Heteroatoms



شکل ۱۶-۱: منحنی گالوانواستاتیک برای اولین چرخه شارژ و دشارژ برای کربن‌های آمورف با فلز لیتیوم به عنوان الکترود

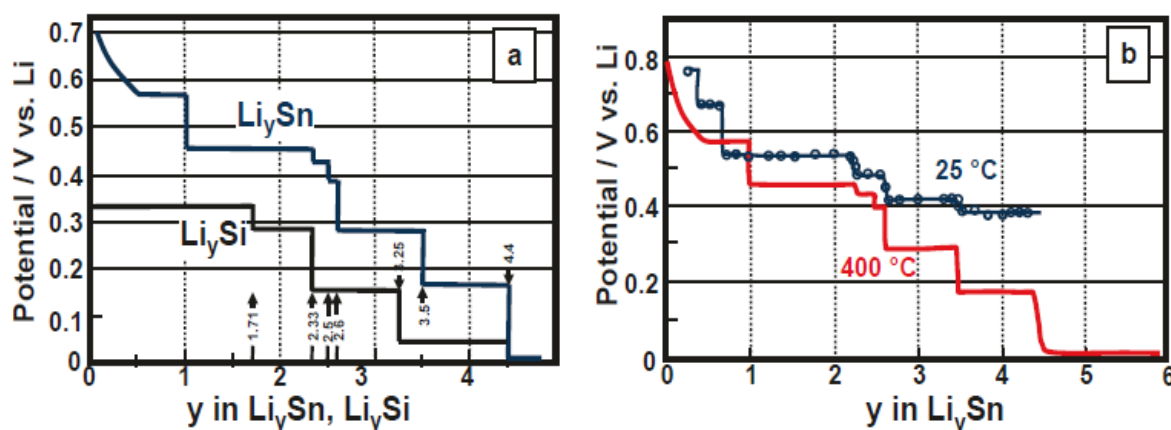
از آنجا که فقط قسمت در هم آمیختگی برای استفاده‌های صنعتی و میزان شارژ مورد نیاز مناسب است، ظرفیت قابل استفاده کربن‌های آمورف کمتر از گرافیت است. همچنین با سرعت شارژ بسیار زیاد، کربن‌های آمورف، لیتیوم را خیلی سریعتر از گرافیت ادغام می‌کنند (بخش (a) شکل ۱۷-۱). این ویژگی همچنین هنگام مقایسه ساختارهای گرافیت و کربن های آمورف مشاهده می‌شود (بخش (b) شکل ۱۷-۱). گرافیت فقط چند "نقطه ورودی" برای ورود لیتیوم به شبکه ارائه می‌دهد. از طرف دیگر، کربن‌های آمورف ورودی بیشتری دارند. توزیع لیتیوم در لایه‌های کربن‌های آمورف نیز بسیار سریع است، زیرا فواصل انتشار بسیار کوتاه است. بنابراین کربن‌های آمورف از نظر الکتروشیمیایی، به ویژه در نرخ شارژ بالاتر، ثبات بهتری در چرخه شارژ از خود نشان می‌دهند [۱-۲].



شکل ۱۷-۱: (a) نمودار ظرفیت در برابر نرخ شارژ و (b) مدل‌های ساختاری درهم آمیختگی مواد مختلف آند پایه کربنی

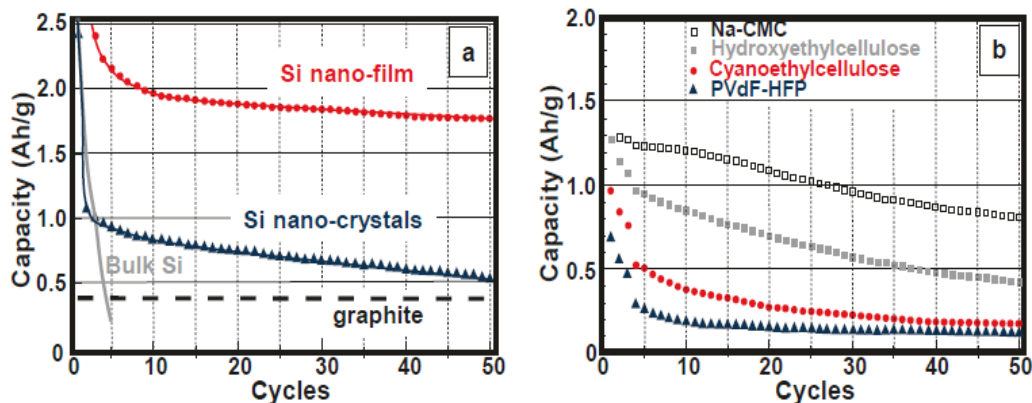
۱-۲-۳-۳- مشخصات الکتروشیمیایی ترکیبات C/Si یا C/Sn و نحوه تولید آنها

مطابق شکل ۱۸-۱، لیتیوم در ابتدا و انتهای تغییرات پله‌ای دو فاز سیلیکون وارد می‌شود. ترکیب و سطح پتانسیل مورد انتظار در برابر لیتیوم شامل $Si/Li_{12}Si_7$ (332 mV)، $Li_{12}Si_7/Li_7Si_3$ (288 mV)، $Li_{13}Si_4/Li_{21}Si_5$ (44 mV) و $Li_7Si_3/Li_{13}Si_4$ (158 mV) می‌باشد. از لحاظ تئوری، حداکثر ظرفیت ویژه لیتیوم ادغام شده در سیلیکون ۴۲۱ mAh/g است. این مقدار در حال حاضر بالاترین ظرفیت شناخته شده ممکن یک آلیاژ است. قرار دادن لیتیوم در قلع (Sn) مراحل مختلفی شبیه سیلیکون را به همراه دارد. همان طور که در بخش (b) شکل ۱۸-۱ نشان داده شده، در دمای اتاق، مراحل مذکور و تغییرات به راحتی قابل تشخیص هستند. از نظر تئوری، ظرفیت ویژه $Li_{4.4}Sn$ برابر با ۹۹۳ mAh/g است [۱-۲].



شکل ۱۸-۱: (a) افزودن لیتیوم در سیلیکون و قلع، (b) افزودن لیتیوم در قلع و پتانسیل اندازه‌گیری شده در دو دمای مختلف

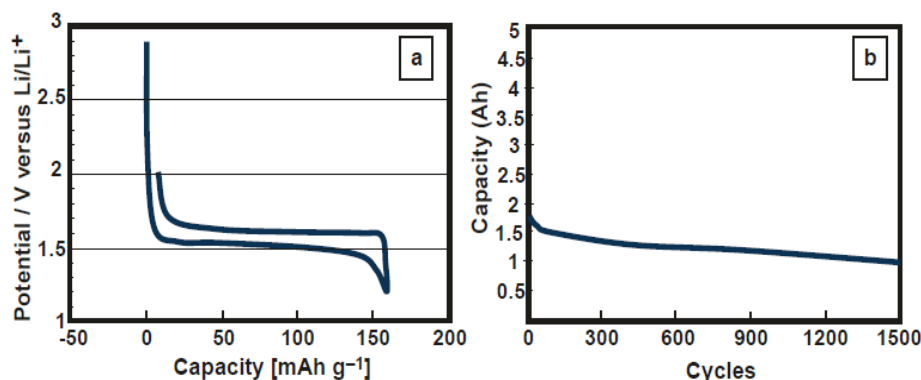
مقدار زیادی لیتیوم، آلیاژهایی با سیلیکون و قلع تشکیل می‌دهند، بنابراین تغییر زیادی در حجم آن در طی درهم آمیختگی/از هم گسستگی ایجاد می‌شود. این مساله به نوبه خود موجب آمورفی شدن مواد می‌شود. این تخریب ساختار کریستالی، ثبات چرخه‌ها را به میزان قابل توجهی کاهش می‌دهد. از این رو، از ذرات بسیار کوچک (تا محدوده نانو) برای کاهش این اثر استفاده می‌شود (بخش (a) شکل ۱۹-۱). بهبود بیشتر در پایداری چرخه شارژ با استفاده از کامپوزیت‌های با کربن بیشتر حاصل می‌شود. به عنوان مثال، نانو ذرات در ماتریس‌های کربن یا گرافیت ادغام می‌شوند. با این حال، ظرفیت ویژه کاهش می‌یابد. بر اساس بخش (b) شکل ۱۹-۱، در رویکرد دیگری از عوامل اتصال، برای بهبود ثبات چرخه استفاده می‌شود. این عوامل باعث ایجاد یک تثبیت اضافی در آند کامپوزیتی می‌شوند.



شکل ۱-۱۹: (a) تاثیر اندازه ذرات سیلیکون بر چرخه در مقایسه با ظرفیت تئوری گرافیت، (b) تاثیر عامل اتصال بر پایداری چرخه آنها

۱-۲-۳-۴- لیتیوم تیتانات به عنوان ماده آندی

استفاده از لیتیوم تیتانات (LTO) که به صورت اسپینل متبلور می‌شود ($Li_4Ti_5O_{12}$)، ولتاژ ۱/۵۵ در برابر Li/Li^+ (بخش (a) شکل ۱-۲۰) و ظرفیت حدود ۱۶۰ mAh/g ($Li_7Ti_5O_{12}$) می‌رساند. درهم آمیختگی/از هم گسیختگی لیتیوم تقریباً تغییری در حجم ذرات در این فرایند ایجاد نمی‌کند. کل فرایند شامل دو مرحله با یک سطح مشخص در پنجره پایداری^۱ الکترولیت است. SEI تشکیل نمی‌شود و امیدانس سلول بسیار کم است. همه این پارامترها دلیل پایداری بسیار خوب چرخه سلول (بخش (b) شکل ۱-۲۰) و ویژگی‌های ایمن آن است [۱]. عیب لیتیوم تیتانات، رسانایی الکتریکی بسیار کم و در نتیجه عملکرد نسبتاً ضعیف آن است. از این رو، ذرات باید تا حد ممکن کوچک و در محدوده نانو باشند و علاوه بر این با کربن رسانا نیز پوشانده شوند. این اقدامات، توان و عمر مفید لیتیوم تیتانات را بهبود می‌بخشد. چگالی انرژی لیتیوم تیتانات کم است. ظرفیت ویژه آن نیز پایین بوده ولی سطح ولتاژ آن در برابر Li/Li^+ بالا است.



شکل ۱-۲۰: (a) نمودار گالوانواستاتیک لیتیوم تیتانات (LTO) با فلز لیتیوم به عنوان الکترود کمکی و (b) ظرفیت لیتیوم تیتانات بر حسب چرخه در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد

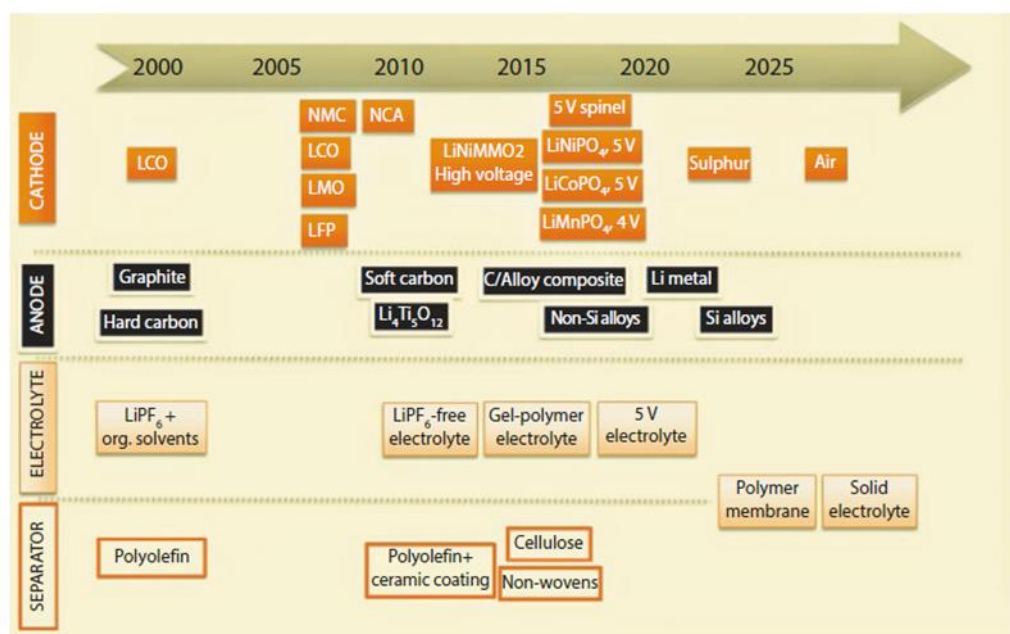
^۱ Stability Window

۱-۲-۳-۵- مقایسه مواد فعال آندی

جدول ۳-۱ مقایسه کیفی مهمترین مواد فعال آندی را با توجه به ویژگی‌های اساسی مانند انرژی، توان، عمر مفید و ایمنی نشان می‌دهد. در حال حاضر مهمترین مواد فعال آندی شامل گرافیت مصنوعی، گرافیت طبیعی، کربن آمورف (کربن‌های سخت و نرم) و لیتیوم تیتانات می‌باشند (بسته به نوع کاربرد). گرافیت متعادل‌ترین مشخصات و در نتیجه بزرگترین سهم از بازار را دارد. با این حال، ترکیبات (در این زمینه عمدتاً C/Si) به احتمال زیاد در آینده از اهمیت زیادی برخوردار خواهند شد. آلیاژهای سیلیکونی، آلیاژهای غیر سیلیکونی مانند آلیاژهای قلع و لیتیوم فلزی نیز وضعیت مشابهی دارند. شکل ۱-۲۱ پیشینه و آینده‌پژوهی استفاده از مواد و ترکیبات مختلف به عنوان کاتد، آند، جداساز و الکترولیت را نشان می‌دهد [۱].

جدول ۳-۱: مقایسه کیفی مهمترین مواد فعال آندی

نام ماده	انرژی	توان	عمر مفید	ایمنی
گرافیت مصنوعی	++	+	+	+
گرافیت طبیعی	++	+	0	0
کربن آمورف	0	++	++	++
لیتیوم تیتانات	--	+++	+++	++++
ترکیب C/Sn یا C/Si	+++	+	-	0
آلیاژهای سیلیکونی	+++	+	--	-
لیتیوم	++++	-	-	--



شکل ۱-۲۱: نمای کلی از پیشینه و آینده‌پژوهی مواد و ترکیبات مختلف جهت استفاده در باتری‌های لیتیوم یونی

۱-۲-۳-۶- مس به عنوان هادی در الکتروُد منفی

در یک سلول لیتیوم یونی به طور معمول دو فویل (ورق) فلزی مختلف وجود دارد که وظیفه جمع‌آوری جریان را بر عهده دارند. الکتروُد منفی از مس و گرافیت تشکیل شده است. الکتروُد مثبت از آلومینیوم ساخته شده است که با مواد کاتدی پوشانده می‌شود. خصوصیات الکتروشیمیایی مس دلیل مهم استفاده از آن به شمار می‌رود.

۱-۲-۳-۶-۱- الزامات فویل مسی

مهمترین الزام برای کلکتور مس، جمع‌آوری الکترون‌ها در زمانی که از نظر الکتروشیمیایی در وضعیت پایدار هستند، می‌باشد. این الزامات توسط مس خالص به خوبی برآورده می‌شود. مس با رسانایی الکتریکی ۵۸ میلیون زیمنس بر متر در جایگاه دومین رسانای الکتریکی در بین کلیه مواد فلزی (بعد از نقره) می‌باشد. پتانسیل الکتروشیمیایی مثبت آن منجر به مقاومت در برابر خوردگی می‌شود [۱-۳].

سطح فویل مس باید اجازه چسبندگی خوب از نظر شیمیایی را به مواد آند فعال بدهد. مقاومت مکانیکی آن باید به حدی باشد که در فرآیند تولید سلول‌ها دچار آسیب نشود. ضروری است که وزن و قیمت باتری‌های لیتیوم یونی با ابعاد بزرگ، پایین نگه داشته شود تا از آنها به عنوان یک محصول انبوه با قیمت مناسب در خودروهای برقی استفاده شود. این امر با به کارگیری مقرون به صرفه‌ترین فرایند تولید برای ورقه‌هایی که تا حد ممکن نازک هستند، تضمین خواهد شد. در حال حاضر، ضخامت فویل مسی که معمولاً استفاده می‌شود ۱۰ میکرومتر است. این ضخامت بر اساس الزامات فرایندی و ضرورت انتقال الکترون‌ها با حداقل تلفات ولتاژ تعیین می‌شود. معمولاً استفاده از فویل‌های مسی ضخیم‌تر مطلوب نیست. با این حال، سلول‌های با توان بالا با فویل‌های مس با ضخامت حداکثر ۱۸ میکرومتر و از طرف دیگر سلول‌های با انرژی بالا با فویل‌هایی با ضخامت ۸ میکرومتر نیز وجود دارند [۱-۳].

در هنگام شارژ یک لایه اکسید جزئی بر روی مس ایجاد می‌شود که بواسطه آن سطح مس تیره‌تر و براق‌تر به نظر می‌رسد. در صورتی که سطح مس صیقلی شده و صاف نباشد، اکسیداسیون با شدت بیشتری رخ می‌دهد. بنابر این یک فویل مسی با اکسیداسیون کم ترجیح داده می‌شود.

به طور معمول، مس مورد استفاده در سلول‌های پر قدرت و استاندارد، مس صاف است. علی‌رغم اینکه اگر سطح مس ناصاف باشد، سطح تماس بیشتری را برای گرافیت و عوامل اتصال دهنده فراهم می‌کند و در اینصورت، امکان شارژ و دشارژ سریع‌تری برای باتری فراهم می‌شود. دلیل این امر ممکن است اندازه ذرات کربن باشد چرا که چسبندگی با اندازه ذرات معمولی ۲۰ میکرومتر و زبری فویل ۱ تا ۲ میکرومتر ایجاد نمی‌شود.

ناخالصی‌های موجود در مس موجب کاهش عمر باتری‌های لیتیوم یونی می‌شود. پوشش دادن فویل با گرافیت یک مرحله مهم است. در این زمینه مهم است که بتوان از سیم پیچ‌های طولانی عایق‌بندی شده استفاده کرد. علاوه بر این، مس باید از نظر مکانیکی پایدار باشد و هیچ تغییری در وزن واحد سطح آن رخ ندهد.

۱-۲-۳-۲- مقایسه فویل مس RA^۱ با فویل مس تولید شده به صورت الکترولیتی

اساساً، دو فرایند نورد و ترسیب الکتریکی^۲ برای تولید فویل‌های مس وجود دارد. در مورد اول، یک بلوک ریخته‌گری مس صنعتی به طور متناوب نورد می‌شود و تا رسیدن به ضخامت ورق مورد نیاز گرم می‌شود. نتیجه این فرآیند یک ماده خوب نورد با ساختار ریزدانه است که در جهت نورد کشیده شده است. ترسیب الکتریکی بدین صورت است که یون‌های مس به صورت الکترولیتی از محلول سولفات مس روی درام‌های استیل یا تیتانیوم رسوب می‌کنند و داخل ورق مس می‌شوند. فرایند مذکور مطابق با قانون فارادی است.

هر دو روش بیان شده ممکن است در تولید سلول‌های باتری لیتیوم یونی مورد استفاده قرار گیرند. در دسترس بودن و هزینه، به ویژه برای فویل‌های بسیار نازک (۱۰ میکرومتر) که در حال حاضر بیشترین تقاضا را دارند، دلایل اصلی ترجیح فویل مس تولید شده با روش ترسیب الکتریکی می‌باشند.

۱-۲-۴- جداسازها در باتری‌های لیتیوم یونی

جداسازها یک جزء مهم در سلول باتری لیتیوم یونی می‌باشند. آنها در سلول آند و کاتد را به صورت مکانیکی جدا می‌کنند در حالی که حداکثر هدایت یونی را برای الکترولیت حاوی یون لیتیوم فراهم می‌سازند. به طور معمول بسته به طراحی خاص سلول، ۱۰ تا ۱۵ درصد از هزینه‌های اجزای سلول مربوط به جداسازها می‌شود. جداسازهای باتری‌های لیتیوم یونی تأثیر زیادی در تولید سلول، عملکرد سلول، عمر و همچنین قابلیت اطمینان و ایمنی آن دارند. در حال حاضر، معمولاً غشاهای پلی‌الفین^۳ در بازار ارائه می‌شود. چنین غشایی دارای برخی محدودیت‌های فنی مانند ترشوندگی، تخلخل، مقاومت در برابر نفوذ، جمع‌شدگی و ذوب شدن است. علاوه بر این خرابی سلول به دلیل اتصال کوتاه داخلی به ویژگی‌های مواد جداساز مرتبط است. در نتیجه، ساخت و بکارگیری جداسازهای پیشرفته به موضوع جدیدی جهت تحقیق و توسعه در سراسر جهان تبدیل شده و رفع مشکلات مربوط به ایمنی و قابلیت اطمینان آنها در دست بررسی است [۷-۱].

۱-۲-۴-۱- جداسازهای غشایی

جداسازهای غشاهای پلی‌الفین (PO) هم اکنون در بازار ارائه می‌شوند. این غشاها با دو روش کاملاً متفاوت "مرطوب"^۴ و "خشک"^۵ تولید می‌شوند.

^۱ Rolled Annealed

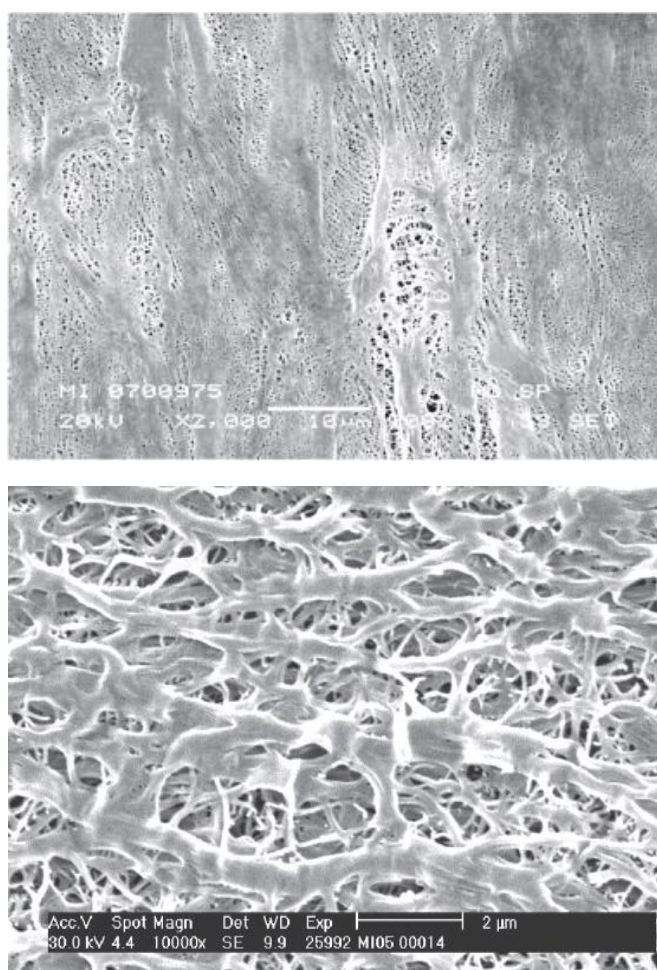
^۲ Electrodeposition

^۳ Polyolefine

^۴ Wet Process

^۵ Dry Process

در فرایند مرطوب دانه‌های ریز^۱ پلیمر پلی‌اتیلن (PE) و موم^۲ ذوب و مخلوط شده و عملیات برون‌ریزی^۳ انجام می‌شود. پس از یک مرحله کشش دوجوره، موم تمیز شده و یک ساختار اسکلتی از آن باقی می‌ماند. در نهایت، جداساز به عرض و طول رول یا ورق مورد نظر در می‌آید. بخش (a) شکل ۱-۲۲، یک تصویر کلی گرفته شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی^۴ (SEM) از یک غشای تجاری برای باتری‌های لیتیوم یونی را نشان می‌دهد. بخش (b) شکل ۱-۲۲، بزرگنمایی دقیق‌تر ساختار اسکلتی را نشان می‌دهد. چنین غشایی برای سلول‌های بزرگ با ضخامت حدود ۱۵ تا ۳۲ میکرومتر با وزن $10-20 \text{ g/m}^2$ استفاده می‌شود. تخلخل این غشاها معمولاً بین ۳۸ تا ۴۵ درصد است. بررسی باتری‌های قدیمی نشان داد که پایداری اکسایش غشاهای مرطوب PE محدود است و ممکن است عمر سلول را کوتاه نماید.



شکل ۱-۲۲: غشای مرطوب (a) بالا: SEM کلی، (b) پایین: SEM با جزئیات بیشتر

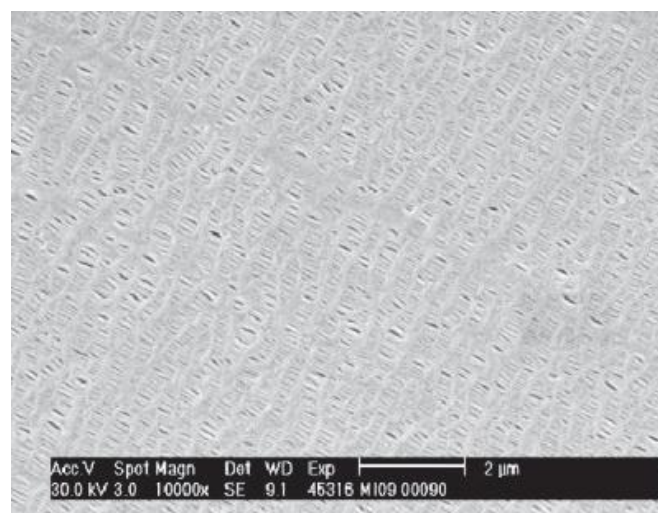
^۱ Dry Process

^۲ Wax

^۳ Extrusion

^۴ Scanning Electron Microscope

در فرایند خشک، از PE یا پلی پروپیلن^۱ (PP) استفاده می‌شود. دانه‌های ریز پلیمر ذوب شده و عملیات برون‌ریزی بر روی آنها انجام می‌شود. ترکیب ریزدانه‌ها بلورینگی متفاوتی دارد که امکان تولید یک تخلخل و شکاف کنترل شده مانند منافذ ایجاد شده حین عملیات کشش و بازپخت فیلم (که بر روی آن عملیات برون‌ریزی انجام شده) را فراهم می‌نماید. بخش (a) شکل ۱-۲۳ یک تصویر کلی SEM از یک غشای خشک را نشان می‌دهد. بخش (b) شکل ۱-۲۳ دارای وضوح بالاتری است که ساختار حفره-شکاف یک غشای خشک را نشان می‌دهد. مرطوب کردن غشاهای PE و PP ساخته شده از فرایندهای مرطوب یا خشک در حین تولید یا در تماس با الکترولیت قطبی مشکل است. بنابراین دور از انتظار نیست که غشاها یک مرحله تکمیلی اضافی با استفاده از عوامل مرطوب کننده یا یک عملیات پلاسما/کرونا برای تولید ترشوندگی کافی داشته باشند.



شکل ۱-۲۳: غشای خشک، (بالا) SEM کلی، (پایین) SEM با جزئیات بیشتر

^۱ Polypropylene

هر دو فناوری اشاره شده جداسازهای استاندارد را برای صنعت باتری لیتیوم یونی فراهم می‌کنند. با این حال، برنامه‌های نوظهور برای سیستم‌های ذخیره انرژی با کاربرد ثابت و روند رو به رشد الکتریکی شدن وسایل نقلیه الکتریکی (کاربرد متحرک) منجر به تلاش‌ها و بررسی‌های بیشتر در خصوص وضعیت عملکردی جداسازها شده است.

۱-۲-۴-۲-۱- جداسازهای پیشرفته

تحقیقات ویژه‌ای در جهت تولید و بکارگیری جداسازهای پیشرفته در سراسر جهان در دست انجام است. شرکت‌های زیادی^۱ مشغول فعالیت‌های توسعه‌ای یا تجاری در خصوص جداسازهای پیشرفته می‌باشند. غشاهای PE سرامیکی مخلوط^۲ بر پایه فناوری غشای مرطوب بهبود عملکرد، ایمنی و طول عمر را به همراه دارند. فیلم‌های تخت یا لایه‌های افشاندن در مرحله تجاری‌سازی برای استفاده در جداسازهای چند لایه قابل هستند. این مواد وابستگی شدید فرایندی با الکترودهای سلول و سایر اجزای آن دارند. شایان ذکر است ارزیابی عملکرد جداساز در خارج از سلول نهایی به صورت مستقل امکان‌پذیر نیست. در حال حاضر جداسازهای بی‌بافت^۳ و کاغذهای سلولزی یا پلیمری برای سیستم‌های LTO به صورت تجاری در دسترس هستند. این جداسازها کاربردهای خازنی نیز دارند. به طور کلی بی‌بافت‌های توپر سرامیکی^۴، غشاهای پوشش داده شده با سرامیک/پلیمر و جداسازهای نانوفیبر می‌توانند برای سلول‌های لیتیوم یونی استفاده شوند و هم اکنون نیز در بازار موجود می‌باشند. در ادامه به تشریح مشخصات سه فناوری مذکور، مراحل تولید، ارزیابی و مقایسه آنها پرداخته می‌شود [۷-۱].

۱-۲-۴-۲-۱- بی‌بافت‌های توپر سرامیکی

بی‌بافت‌های توپر سرامیکی در یک فرایند دو مرحله‌ای ساخته می‌شوند. در گام اول بی‌بافت‌ها با انتخاب دقیق میکروفیبرها در یک فرایند مرطوب تولید شده و در یک فرایند عملیاتی گرم نزدیک به نقطه ذوب پلیمرهای به کار رفته، تثبیت می‌شوند. به عنوان مثال می‌توان به تولید بی‌بافت‌های مبتنی بر پلی‌استر (PET) در دمای بالاتر از ۲۰۰ درجه سانتیگراد و بدون مرحله کشش برای افزایش تخلخل اشاره کرد. چالش اصلی تولید جداسازها این است که سرعت تولید بالا حفظ شود بدون این که به مشخصات دیگر همچون وزن کم، ضخامت، مدول، همگنی و بدون نقص بودن آسیب برسد. در گام دوم، خمیری از ذرات معدنی (غیرآلی) بر و در بی‌بافت استفاده می‌شود و پس از آن حلال‌ها خشک می‌شوند و یک ساختار جامد با تخلخل مشخص تولید می‌شود. یک مشخصه طراحی مهم آن است که چسبندگی ذرات به بستر کافی

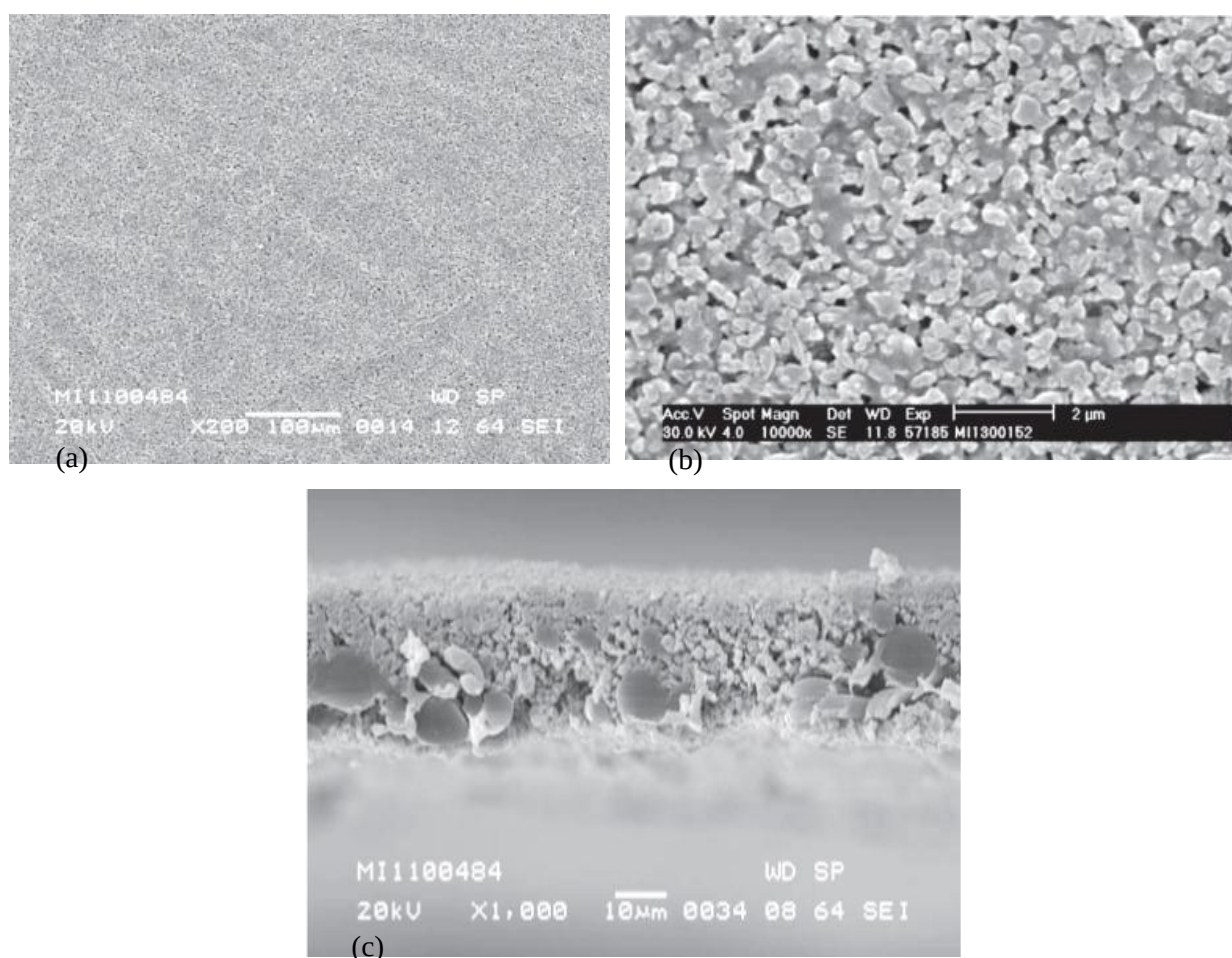
^۱ از جمله Asahi Chemical, ATL, Dreamweaver, Dupont, Evonik Litarion, Entek, Goretex, Hirose, Mitsubishi, W-Scope و Treofan, Toray Tonen, Samsung DI, Porous power, Chemical

^۲ Ceramic Blended PE

^۳ Nonwoven

^۴ Ceramic Filled Nonwovens

باشد تا جداساز بتواند مستقل از الزامات طراحی سلول، مانند استوانه‌ای (لوله‌ای)، ژله‌ای تخت (مسطوح) یا طرح پشته جداساز استفاده شود. در بخش (a) شکل ۱-۲۴ یک تصویر SEM از بی‌بافت پلی‌استر توپر سرامیکی نشان داده شده است. فیبرها به صورت کامل و یکنواخت پوشانده شده‌اند. ساختار سرامیکی با منافذ میکرو در بخش (b) شکل ۱-۲۴ آورده شده است. اندازه منافذ معمولی در محدوده ۳۰۰-۱۰۰ nm است که قابل مقایسه با اندازه منافذ اندازه‌گیری شده در جداسازهای غشایی است. بخش (c) شکل ۱-۲۴ یک برش مقطعی است که در آن فیبرهای بی‌بافت و پر شده با ذرات سرامیک در بین و روی سطوح جداساز نشان داده شده است. سطح مطلوب پوشش‌های سرامیکی در چنین فناوری‌هایی در حدود g/m^2 ۳۰ آلومینا می‌باشد. بدیهی است که این طرح جداساز ساختار لایه‌ای ندارد، بنابراین در طول جداساز تخلخل ثابت می‌ماند. به دلیل مشخصات ذاتی این جداساز، وجود یک لایه افقی از منافذ فرو رخته امکان‌پذیر نیست.

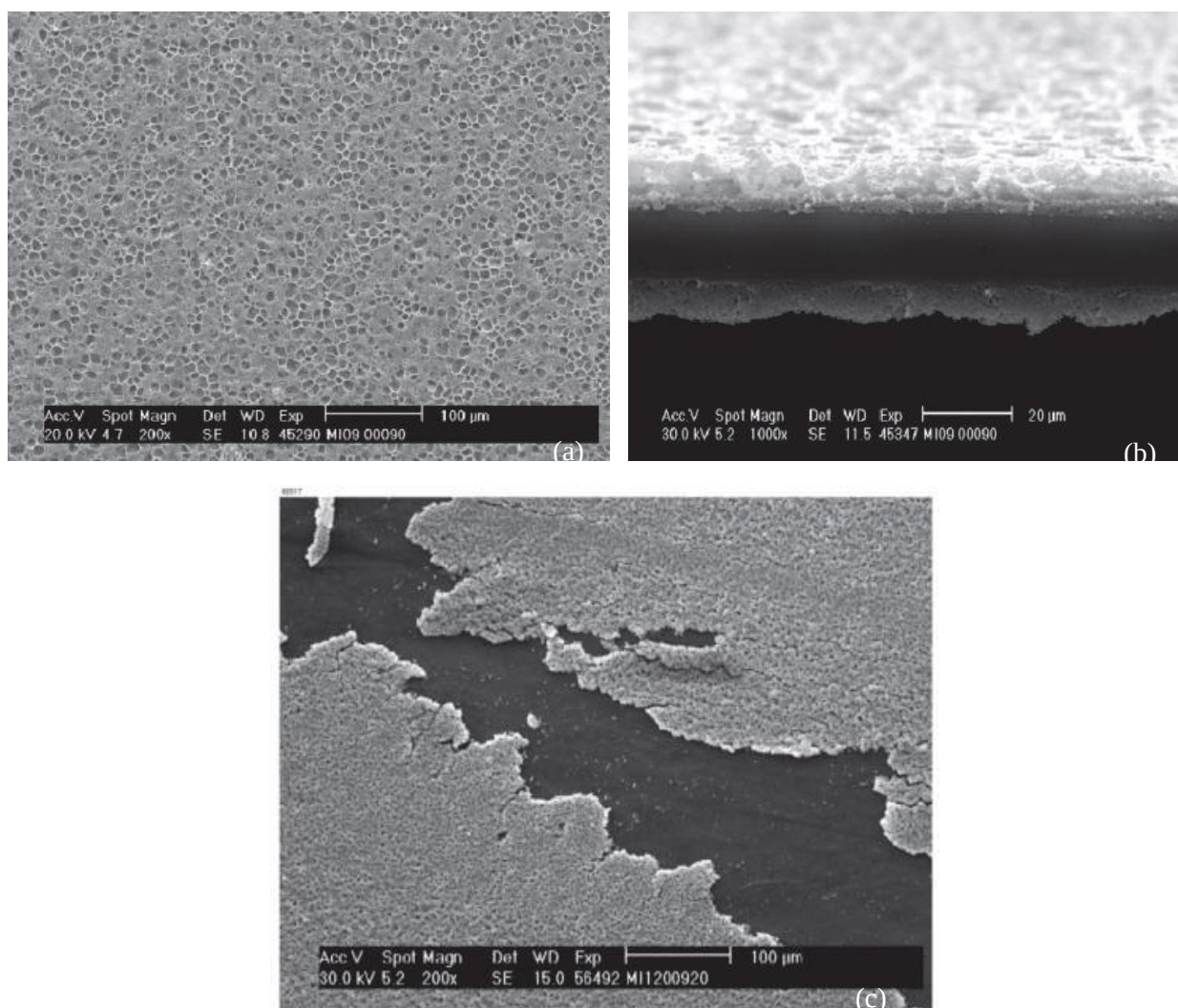


شکل ۱-۲۴: جداساز پی یافت، (a) نمای کلی، (b) تصویر با جزئیات بیشتر و (c) برش مقطعی

۱-۲-۴-۲-۲-غشاهای PO یوشش دار

این نوع غشاها در یک فرایند دو مرحله‌ای تولید می‌شوند. ابتدا فرایندهای پایه خشک و مرطوب انجام می‌شود. در فرایند پوشش، غشا با یک لایه غیر آلی، به صورت یک طرفه یا دو طرفه پوشانده می‌شود. وزن پوشش بر اساس آلومینا تا

بخش (a) شکل ۱-۲۵، یک تصویر SEM از نمای کلی سطح یک غشای پوشش داده شده را نشان می‌دهد و به دنبال آن در بخش (b) شکل ۱-۲۵، نمای مقطعی از این غشاها فراهم شده است. بدیهی است که یک جنبه مهم در ارائه یک محصول قابل اعتماد، چسبندگی ضعیف لایه غیرآلی با ماهیت غیرقطبی غشاها می‌باشد (بخش (c) شکل ۱-۲۵). به هم پیوستن مکانیکی ممکن است برای غلبه بر برخی از مشکلات کمک کند، اما جابجایی تخلخل در نزدیکی واسط غشا/پوشش محدود می‌شود. با این وجود، در بین جداسازهای پیشرفته، این طراحی به دلیل در دسترس بودن زیاد غشاهای PO و رویکرد ساده یک پوشش نازک سرامیکی، به مقبولیت تجاری قابل توجهی رسیده است.



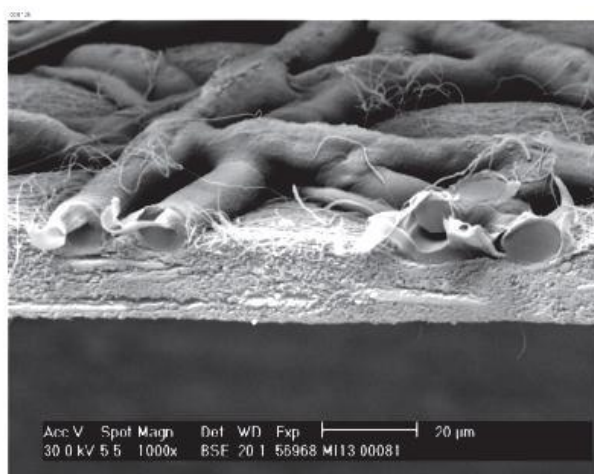
شکل ۱-۲۵: غشای پوشش داده شده، (a) نمای کلی، (b) برش مقطعی، (c) تصویر کلی از ناحیه آسیب دیده

۱-۲-۴-۳- جداسازهای نانوفیبر

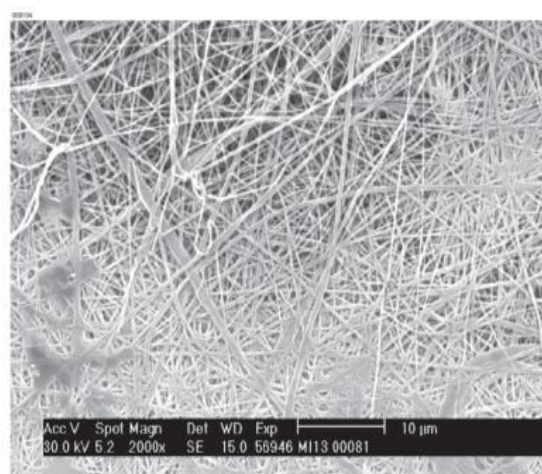
از نظر فنی، نانوفیبرها دارای قطر ۱۰۰ نانومتر و کمتر هستند اما در صنعت نساجی این اصطلاح محدودیت کمتری دارد و فیبرهای تا ۱۰۰۰ نانومتر را در بر می‌گیرد. نانوفیبرها با فناوری ملت‌بلون^۱ یا فناوری‌های الکترورسی^۲ رایج تولید می‌شوند. جداسازهای الکترورسی خالص پتانسیل برآوردن نیازهای توان بالا را دارند. برای پایداری مکانیکی، فیبرهای میکرو یا ریز در کنار نانوفیبرها قرار می‌گیرند. آنها می‌توانند در فرایندهای تشکیل بی‌بافت‌های مرطوب قرار گیرند یا در مرحله دوم به صورت یک لایه نازک بر روی یک بی‌بافت جا داده شوند. بخش (a) شکل ۱-۲۶، یک برش مقطعی از یک لایه نانوفیبر (بخش پایین تصویر) را نشان می‌دهد که روی یک فیبر نازک بی‌بافت اعمال شده است (بخش بالایی تصویر). نانوفیبرها می‌توانند با کاهش اندازه منافذ، الکترودها را به صورت مکانیکی جدا سازند، اما همچنان تخلخل فراوانی داشته باشند. بخش (b) شکل ۱-۲۶، نمای بالای سمت نانوفیبر این جداسازها را نشان می‌دهد. بخش (c) شکل ۱-۲۶، نمای بالا از یک جداساز نانوفیبر است که در آن نانوفیبرها با فیبرهای میکرو و ریز مخلوط شدند. متراکم‌سازی سطح حاصل از فرایند کالیبراسیون نیز در این تصویر دیده می‌شود. ترکیب شیمیایی نانوفیبرها انعطاف‌پذیر است [۴-۶].

در جدول ۴-۱، مشخصات فنی مواد جداساز پیشرفته با فناوری‌های غشایی معمولی مقایسه شده است. در حال حاضر، جداسازهای پیشرفته هنوز به حداقل ضخامت نرسیده‌اند، زیرا از غشاهای شناخته شده سنگین‌تر هستند. این مساله منجر به کاهش چگالی‌های جرمی و حجمی انرژی و توان می‌شود. با این حال، جداساز با ضخامت زیر ۲۰ میکرومتر در سلول‌های بزرگ به دلیل مسائل قابلیت اطمینان سلول، نادر است. مقادیر مدول برای غشاها و غشاهای پوشش داده شده در مقایسه با گزینه‌های مبتنی بر فیبر بیشتر است. مقادیر مقاومت یونی مقادیر مرجع تعیین شده توسط غشاها بوده و در دسترس فناوری‌های پیشرفته جداساز هستند. حداکثر دمای خشک شدن توسط برخی از جداسازهای پیشرفته قابل افزایش است. با این حال، با ورود ذرات سرامیکی و سطوح پلیمری غیرقطبی، جداسازها نیز می‌توانند منبع رطوبت شوند. بنابراین، باید رطوبت کلی حاصل از تمام مواد سلول کاهش یابد تا دمای خشک شدن بالاتر یک مزیت باشد. از نظر تخلخل، جداسازهای پیشرفته مبتنی بر فیبر دارای مزایایی هستند که موجب می‌شوند الکترولیت بیشتری بین الکترودها ذخیره شود و انتظار می‌رود که کمتر در معرض پدیده خزش سرد غشاها^۳ (پوشش داده شده) باشند. مشکل همگنی جداسازها به طور کامل حل نشده است هر چند که شناسایی نقص مواد در مواد جدید و قدیمی با استفاده از روش‌های میکروسکوپی به راحتی امکان‌پذیر است. تشخیص یا تغییر چنین نقص‌هایی در یک متر مربع از جداساز دشوار است، زیرا اجرای کامل آن علاوه بر تاثیر منفی بر سرعت تولید، بسیار پرهزینه خواهد بود [۷-۱۱].

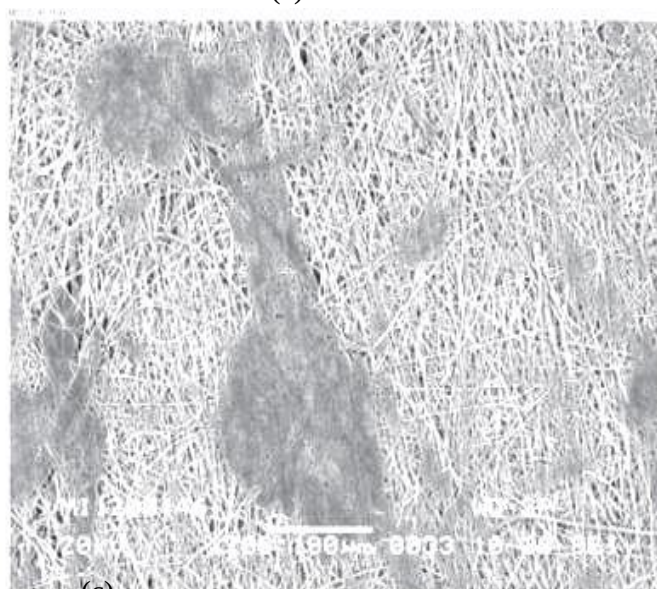
^۱ Meltblown^۲ Electrospinning^۳ Cold Creep Phenomena



(a)



(b)



(c)

شکل ۱-۲۶: جداساز نانوفیبر، (a) سطح مقطع بی‌بافت و مرطوب با لایه نانوفیبر در زیر، (b) نمایی از لایه نانوفیبر، (c) نمای بالای جداساز فیبرهای نانو و میکرو

جدول ۱-۴: مشخصات فنی جداسازهای معمولی و پیشرفته

نوع غشا مشخصات	غشاهای PO	بی‌بافت‌های توپر سرامیکی	بی‌بافت PET توپر سرامیکی	غشاهای با پوشش سرامیک	جداسازهای نانوفیبر
ضخامت [μm]	۱۵-۳۵	۲۵-۳۵	۲۳-۳۵	۲۳-۲۸	۲۵-۳۵
وزن [g/m^2]	۱۰-۲۰	۲۰-۴۰	۲۲-۳۵	۲۰-۲۵	۱۵-۲۵
تخلخل تئوری [%]	۳۸-۴۵	۴۵-۵۵	۵۰-۶۰	۵۰-۵۵	۴۵-۵۵
مدول در کشیدگی ۲٪ [N/cm]	۳-۸	۳-۶	۴-۵	۳-۶	۲-۴
ترشوندگی [cm^2]	۱-۲	۱۰-۱۵	۱۰-۱۵	۱۰-۱۵	۱۰-۲۵
مقاومت یونی [$m\Omega * cm^2 / \mu m$]	۱۲۵-۱۵۰	۱۲۵-۲۵۰	۱۲۵-۲۱۵	۱۱۵-۱۴۰	۱۰۰-۲۱۵
حداکثر دمای خشک شدن [$^{\circ}C$]	۷۰-۹۰	۱۰۰-۱۷۰+	۱۲۰-۱۷۰+	۸۰-۱۱۰	۱۰۰-۱۷۰+
نیروی نفوذ مختلط ^۱ [N]	۲۵۰-۵۰۰	۵۰۰-۷۰۰	۶۵۰-۸۰۰	۳۰۰-۵۰۰	۲۰۰-۴۰۰
نیروی نفوذ مختلط [$N/\mu m$]	۱۵-۲۰	۱۸-۲۳	۲۵-۳۰	۱۸-۲۳	۹-۱۴
انقباض ^۲ بعد از 160°C/1hrs [%]	تخریب شده	PET-NW: < 1% PO-NW: ~15%	< 1%	غشای PP: 5 - 40% غشای PE: تخریب شده	فیبرهای PO: 15% Imide/Aramide: < 1%
انقباض بعد از 200°C/1hrs [%]	تخریب شده	PET-NW: < 1% PO-NW: نابود شده	< 1%	غشای PP: تخریب شده غشای PE: تخریب شده	فیبرهای PO: تخریب شده Imide/Aramide: < 1%
ذوب ^۳ (Melt down)	تخریب شده	سالم	سالم	تخریب شده	فیبرهای PO: تخریب شده Imide/Aramide: سالم

^۱ Mixed Penetration Force^۲ Free Shrinkage^۳ قرار گرفتن نوک هویه با دمای ۴۱۵ درجه سانتیگراد به مدت ۱۰ ثانیه بر روی جداساز

۱-۲-۵- ساختار و ترکیبات الکترولیت در باتری‌های لیتیوم یونی

در حال حاضر و طی سال‌های آتی، پیشرفت در توسعه باتری‌های لیتیوم یونی پرمصرف اجتناب‌ناپذیر است. علم شیمی باید نقش مهمی در این توسعه داشته باشد. با استفاده از مفاهیم ابتکاری برای مواد، باید فناوری باتری از نظر چگالی انرژی، چگالی توان و همچنین چرخه شارژ و عمر باتری بهینه‌سازی شود و بدین طریق، راه برای ذخیره انرژی‌های تجدیدپذیر به صورت ثابت و متحرک بیش از گذشته هموار گردد.

توسعه سیستم‌های الکترولیت جدید برای باتری‌های لیتیوم یونی در کنار تولید مواد مورد نیاز برای الکتروود و جداکننده‌ها از اهمیت فوق‌العاده‌ای برخوردار است. الکترولیت‌های باتری لیتیوم یونی بیشتر از نوع مایعات بی‌رنگ هستند که صرفاً موجب انتقال یون‌ها بین الکتروودها می‌شوند. امروزه، الکترولیت‌ها سیستم‌های چند جزئی با خلوص بالا و با وظایف متعدد می‌باشند.

مشخصات مورد نیاز یک الکترولیت کامل عبارتند از:

- عملکرد

- رسانایی بالا در محدوده دمایی وسیع (۴۰- درجه سانتیگراد تا ۸۰ درجه سانتیگراد)

- پایداری چرخه شارژ و دشارژ در طی هزاران چرخه

- سازگاری شیمیایی و الکتروشیمیایی با الکتروود و مواد غیر فعال

- ایمنی

- بوم‌شناسی

- اقتصاد

تحقق همه این الزامات مجموعه‌ای از چالش‌ها را ایجاد می‌کند که تنها با نوآوری می‌توان آنها برطرف نمود. در اینجا لازم به ذکر است که الکترولیت کامل "هنوز" وجود ندارد. در ادامه، مرور کلی بر الکترولیت‌های مدرن و کاربردی، با معرفی اجزای مختلف الکترولیت و نقش مواد افزودنی به آن انجام خواهد شد [۱-۳].

۱-۲-۵-۱- مواد مورد استفاده در الکترولیت باتری‌های لیتیوم یونی

الکترولیت‌های مورد استفاده در باتری‌های لیتیوم یونی از سه دسته حلال‌های آپروتیک آلی^۱ (تا حدودی پلیمرها)، نمک‌های رسانا، و افزودنی‌ها تشکیل شده‌اند. ترکیبی از این مواد تا حد زیادی خصوصیات فیزیکی-شیمیایی و الکتروشیمیایی الکترولیت را تعیین می‌کند و به تحقق الزامات فوق‌الذکر کمک می‌کند.

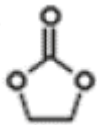
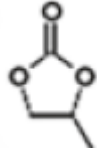
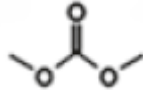
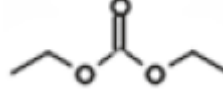
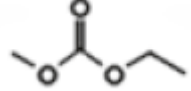
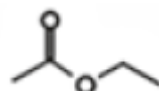
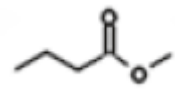
^۱ Organic Aprotic Solvents

۱-۲-۵-۱-۱- حلال‌های آپروتیک آلی

- مطابق با مشخصات اولیه مورد نیاز برای الکترولیت، حداقل معیارهای یک حلال مناسب شامل موارد زیر است:
- حلال باید بتواند نمک‌های لیتیوم را در غلظت بالا حل کند. این نکته بدان معنی است که حلالیت مربوط به یون‌ها تضمین می‌شود.
 - حلال باید گرانشی کم (η) داشته باشد تا بتواند بدون هیچ مانعی جابجایی یون‌ها را میسر سازد. این مساله در دماهای پایین و برای کاربردهای ولتاژ بالا، جایی که یک سرعت انتقال کافی از یون‌های لیتیوم مورد نیاز است، حائز اهمیت می‌باشد.
 - حلال باید در شرایط کاری مختلف نسبت به سایر اجزای سلول، به خصوص در برابر مواد الکترولیت باردار و کلکتورهای جریان، بی‌اثر باشد. به طور کلی، امروزه باتری‌های لیتیوم یونی ولتاژ شارژ حدود ۴ ولت دارند و ممکن است در آینده این ولتاژ به ۵ ولت برسد. به همین دلیل است که پایداری الکتروشیمیایی حلال اهمیت فراوانی دارد.
 - یک حلال مناسب باید نقطه ذوب کم (T_m) و نقطه جوش بالایی (T_b) داشته باشد.
 - الزامات مربوط به ایمنی (سمی بودن و نقطه اشتعال (T_i)) و مسائل اقتصادی باید مورد توجه قرار گیرند.
- در باتری‌های لیتیوم یونی از مواد با قدرت احیا کنندگی بالا برای الکترولیت منفی (به طور معمول کربن‌های لیتیوم‌دار شده یا گرافیت) و مواد با قدرت اکسیداسیون بالا برای الکترولیت مثبت (عمدتاً اکسیدهای فلزات لیتیوم یا فسفات‌های فلزی) استفاده می‌شود. به همین دلیل است که حلال‌های دارای پروتون اسیدی فعال^۱ نامناسب هستند زیرا که هیدروژن با سرعت بالایی تولید شده و آب نیز حذف می‌شود.
- دو دسته از حلال‌های آلی وجود دارند که همزمان آپروتیک و بسیار قطبی هستند و به عنوان مواد مناسب برای باتری‌های لیتیوم یونی شناخته می‌شوند: اترها^۲ و استرها^۳. جدول ۱-۵ مشخصات فیزیکی-شیمیایی حلال‌های مورد استفاده در باتری‌های لیتیوم یونی را نشان می‌دهد [۲].

^۱ Active Acidic Proton^۲ Ethers^۳ Esters

جدول ۵-۱: مشخصات فیزیکی شیمیایی حلال‌های مورد استفاده در باتری‌های لیتیوم یونی

حلال	ساختار	نقطه ذوب (°C)	نقطه جوش (°C)	گرانروی بر حسب پویز (در دمای ۲۵°C)	نقطه اشتعال (°C)
کربنات					
EC		۳۶	۲۴۷-۲۴۹	۱/۹ (۴۰ درجه سانتیگراد)	۱۶۰
PC		-۴۸	۲۴۲	۲/۵۳	۱۳۵
DMC		۲-۴	۹۰	۰/۵۹	۱۵
DEC		-۴۳	۱۲۵-۱۲۹	۰/۷۵	۳۳
EMC		-۵۵	۱۰۸	۰/۶۵	۲۳
استر					
EA		-۸۳	۷۷	۰/۴۵	-۴
MP		-۸۴	۱۰۲	۰/۶۰	۱۱
اتر					
DME		-۵۸	۸۴	۰/۴۶	۰
THF		-۱۰۸	۶۵-۶۶	۰/۴۶	-۱۷

الکترولیت‌های حاوی اتر دارای گرانروی کم و در نتیجه هدایت الکتریکی بسیار بالا هستند اما پایداری الکتروشیمیایی آنها در محدوده کوچکی حفظ شده و در ولتاژهای حدود ۴ ولت در مقابل Li/Li^+ اکسید می‌شوند.

۱-۲-۵-۲- نمک‌های رسانا

الکترولیت، انتقال یون‌های باتری لیتیوم یونی را میسر می‌سازد. بنابر این یک نمک رسانا باید الزامات زیر را برآورده سازد:

- حداکثر حلالیت و تفکیک کامل در حلال‌های آپروتیک به منظور اطمینان از تحرک بالای یون لیتیوم
- پایداری الکتروشیمیایی بسیار بالا به خصوص در مورد اکسیداسیون و در مورد حلال
- سازگاری مناسب با تمام اجزای سلول، به ویژه کلکتورهای جریان و جداکننده‌ها
- از نظر شیمیایی، این الزامات منجر به ایجاد آنیون‌های پیچیده بیشتری می‌شود که در آن بار منفی به میزان زیادی در میان آنیون‌ها توزیع شده است. کاهش چگالی شارژ به نوبه خود موجب ایجاد جاذبه کم بین آنیون و کاتیون لیتیوم می‌شود که حرکت آزاد کاتیون را تعیین می‌کند. گروه‌های خارج کننده الکترون (ساده‌ترین: فلورین و پیچیده ترین: گروه های کربوکسیل^۱ یا سولفونیل^۲) منجر به کمترین میزان فعل و انفعالات بین آنیون و کاتیون لیتیوم می‌شوند [۱-۲].

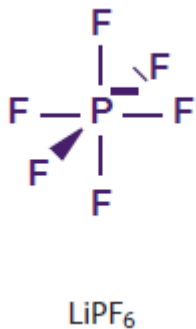
الف- هگزافلوروفسفات ($LiPF_6$)

امروزه اکثر باتری‌های لیتیوم یونی تجاری به دلیل ویژگی‌های بی‌نظیر $LiPF_6$ ، مجهز به لیتیوم هگزافلوروفسفات ($LiPF_6$) هستند. جدول ۱-۶ مزایا و معایب $LiPF_6$ را نشان می‌دهد.

رسانایی $LiPF_6$ در حدود ۸-۱۲ mS/cm (در شرایط دمای اتاق) می‌باشد. علاوه بر این، این الکترولیت تقریباً تا ولتاژ ۵ ولت در برابر Li/Li^+ از نظر الکتروشیمیایی پایدار است. ماده $LiPF_6$ یکی از معدود نمک‌های رسانایی است که به طور بسیار موثر از خوردگی کلکتور جریان آلومینیومی الکتروود مثبت در پتانسیل‌های بالای ۳ ولت در برابر Li/Li^+ جلوگیری می‌کند [۲].

^۱ Carboxyl^۲ Sulfonyl

جدول ۶-۱: مزایا و معایب $LiPF_6$

	مزایا: - رسانایی بالا - پایداری الکتروشیمیایی (بیش از ۴/۸ ولت در برابر Li/Li^+) - سازگاری بالا با سایر اجزای سلول باتری - جلوگیری از خوردگی کلکتور جریان آلومینیومی
	معایب: - تخریب حرارتی ناپایدار در الکترولیت (در دمای نزدیک به ۷۰ درجه سانتیگراد بسیار مستعد هیدرولیز است) - واکنش آن با آب، اسید هیدروفلوئوریک ایجاد می‌کند.

لیتیوم هگزاfluorofosفات از اواخر دهه شصت میلادی در باتری‌های لیتیوم یونی به عنوان نمک رسانا مورد استفاده قرار گرفته است. روند تولید، کیفیت و خلوص آن که برای عملکرد باتری بسیار مهم است، طی سالیان گذشته بهبود یافته است. $LiPF_6$ با خلوص بالا از اواخر دهه هشتاد میلادی در مقیاس صنعتی در دسترس بوده است.

ب- لیتیوم بیس (تری فلورومتیل سولفونیل) ایمید^۱، لیتیوم بیس (فلوروسولفونیل) ایمید^۲ و مشتقات آنها

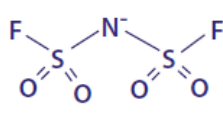
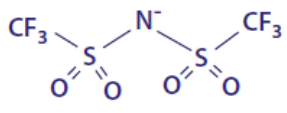
از آنجایی که $LiPF_6$ بسیار حساس به هیدرولیز است، طی سال‌های گذشته برای جایگزینی $LiPF_6$ تلاش‌های زیادی شده و ترکیبات جدید با فرمول‌های مختلف ارائه شده است. در این میان بهترین جایگزین‌ها، ترکیباتی هستند که بر اساس سولفونیمیلیدها^۳ ساخته شده‌اند. نمونه‌هایی از این ترکیبات لیتیوم بیس (تری فلورومتیل سولفونیل) ایمید (LiTFSI) و لیتیوم بیس (فلوروسولفونیل) ایمید (LiFSI) می‌باشند. این نمک‌های رسانای جدید همانند $LiPF_6$ ، از رسانایی بالایی برخوردارند و می‌توانند نیازهای مرتبط با جریان‌های بالا را برآورده کنند. ماده LiFSI رسانایی ۱۲ mS/cm را در دمای اتاق از خود نشان می‌دهد که این رسانایی بالاتر از رسانایی متوسط $LiPF_6$ است و برای کاربردهای جریان بالا مناسب می‌باشد. هر دو ماده LiFSI و LiTFSI پایداری حرارتی بالایی را از خود نشان می‌دهند و دمای تخریب آنها به ۲۰۰ درجه سانتیگراد می‌رسد که در مقایسه با $LiPF_6$ بالاتر است. جدول ۷-۱ مزایا و معایب LiFSI و LiTFSI را نشان می‌دهد [۲].

جدول ۷-۱: مشخصات LiFSI و LiTFSI

^۱ Lithium-bis(trifluoromethylsulfonyl)imide

^۲ Lithium-bis (fluorosulfonyl)imide

^۳ Sulfonylimide

LiFSI  LiTFSI 	مزایا: - رسانایی بالا - پایداری الکتروشیمیایی (بیش از ۴/۸ ولت در برابر Li/Li^+) - مقاوم در برابر هیدرولیز شدن - پایداری حرارتی معایب: - ممانعت ناکافی در برابر خوردگی کلکتور جریان - فرآیند تولید چند مرحله‌ای و گران

ج- لیتیوم فلورین آلکیل فسفات^۱

یک نوع جدید از نمک‌های رسانا برای الکتrolیت‌های باتری‌های لیتیوم یونی که در پایان دهه نود میلادی ارائه شد، لیتیوم فلورین آلکیل فسفات (LiFAP) است. از نظر ساختاری، LiFAP با جایگزینی سه گروه پرفلوئوراتیل^۲ به جای گروه‌های فلوراید مربوطه (گروه‌های پرفلوئوروآلکیل^۳)، از ماده $LiPF_6$ تشکیل می‌شود. جدول ۱-۸ مزایا و معایب LiFAP را نشان می‌دهد [۲].

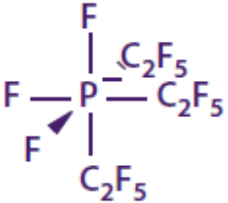
آنیون FAP در حلال‌های معمولی باتری مورد استفاده قرار می‌گیرد. علاوه بر این، ترکیب گروه‌های خارج کننده الکترون، موجب افزایش اندکی در پایداری الکتروشیمیایی می‌شود. تحقیقات انجام شده نشان می‌دهد در صورتی که LiFAP با الکترودهای ۵ ولتی مورد استفاده قرار گیرد، نتیجه قابل قبول خواهد بود.

^۱ Lithium Fluorinealkylphosphate

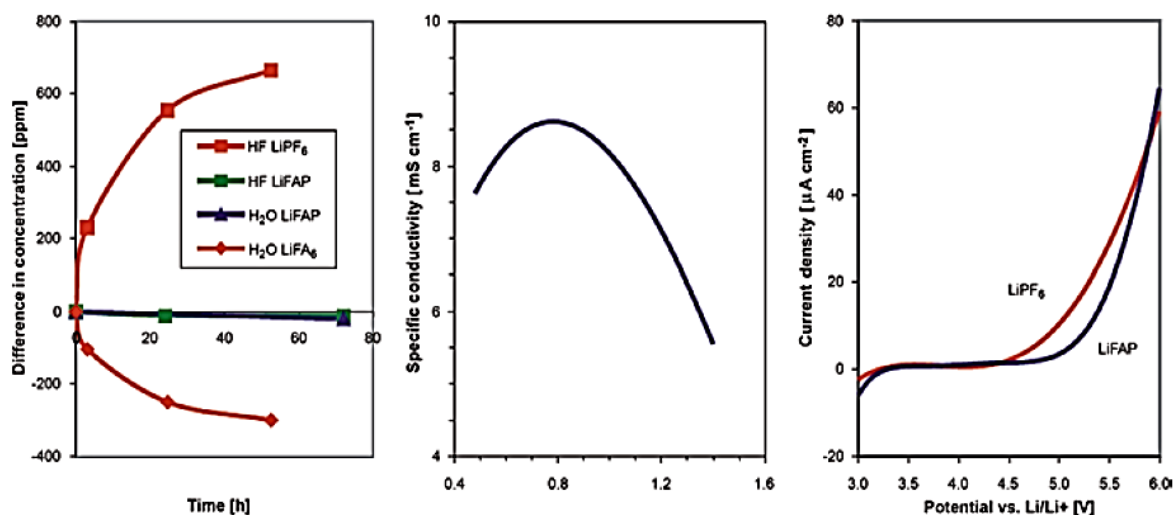
^۲ Perfluoroethyl

^۳ Perfluoroalkyl

جدول ۸-۱: مشخصات LiFAP

 LiFAP	مزایا: - رسانایی بالا - پایداری الکتروشیمیایی (بیش از ۵ ولت در برابر Li/Li^+) - سازگاری بالا با سایر اجزای سلول باتری - جلوگیری از خوردگی کلکتور جریان آلومینیومی - مقاوم در برابر هیدرولیز شدن
	معایب: - وزن مولکولی بالا - فرآیند تولید چند مرحله‌ای و گران

مطابق شکل ۱-۲۷، بر خلاف الکتrolیت‌های حاوی $LiPF_6$ ، LiFAP در حضور آب با هیدروفلوئوریک اسید^۱ واکنش نشان نمی‌دهد. این دسته از نمک‌های رسانا به دلیل وزن مولکولی زیاد (برای تولید یک لیتر الکتrolیت، سه برابر بیشتر از ماده LiFAP نسبت به $LiPF_6$ استفاده می‌شود) و گران و دقیق بودن فرایند تولید، به تولید در ابعاد صنعتی راه پیدا نکرده‌اند. محققان به دنبال LiFAP‌های جایگزین با تعداد کمتری از گروه‌های پرفلوئوروآلکیل^۲ با وزن مولکولی پایین‌تر هستند [۲].



شکل ۱-۲۷: مشخصه‌های فیزیکی-شیمیایی LiFAP (چپ: مقاومت در برابر هیدرولیز شدن در حضور یک لیتر آب، وسط: رسانایی در دمای ۲۰ درجه سانتیگراد، راست: پایداری الکتروشیمیایی در مقایسه با $LiPF_6$)

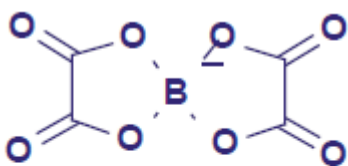
^۱ Hydrofluoric acid

^۲ Perfluoroalkyl

د- لیتیوم بیس (اگزالاتو) بورات^۱

چلاتوبورات‌ها^۲ به منظور یافتن جایگزین برای نمک‌های رسانی که سازگار با محیط زیست نیز باشد تولید شده‌اند. این ترکیبات که بهترین نمونه آنها لیتیوم بیس (اگزالاتو) بورات (LiBOB) است عنصر بور^۳ را به عنوان اتم مرکزی دارند. می‌توان از ماده مذکور به عنوان یک افزودنی کاربردی و به عنوان یک نمک رسانی غیرسمی و غیرخورنده برای کاربردهای خاص استفاده نمود. همچنین می‌توان این ماده را برای کاهش سهم اتیلن کربنات (EC) در ترکیبات الکتrolیت پایه کربنات بکار برد. ماده EC به طور خاص با آندهای میتنی بر گرافیت برای تشکیل یک سطح مرزی SEI پایدار مورد استفاده قرار می‌گیرد، که به نوبه خود از ایجاد لایه‌های گرافیت به دلیل مولکول‌های حلال درهم آمیخته شده جلوگیری می‌کند. جدول ۹-۱ مزایا و معایب LiBOB را نشان می‌دهد [۲].

جدول ۹-۱: مشخصات LiBOB

 LiBOB	مزایا: - سازگار با محیط زیست - پایداری الکتروشیمیایی مناسب (۴/۵ تا ۵ ولت در برابر Li/Li^+) - سازگاری مناسب با سایر اجزای سلول باتری - پایداری حرارتی
	معایب: - رسانایی متوسط - می‌تواند موجب افزایش تولید گاز در هنگام تشکیل سلول شود. - مستعد هیدرولیز است.

۱-۲-۶- عملکرد الکتrolیت‌ها

علاوه بر انتقال یون‌های لیتیوم، الکتrolیت‌ها به منظور دستیابی به افزایش ایمنی و عملکرد باید کارهای دیگری را نیز انجام دهند. کاربردهای جدید باتری‌های لیتیوم یونی نظیر ذخیره‌سازی ثابت و متحرک منجر به تشدید الزامات گوناگون می‌شود. از طرفی مواد افزودنی نقش تعیین کننده‌ای در تحقق این الزامات دارند.

^۱ Lithium-bis (Oxalato) Borate^۲ Chelatoborates^۳ Boron

۱-۲-۶-۱- پایداری چرخه شارژ و دشارژ و عمر

۱-۲-۶-۱-۱- تشکیل فیلم SEI بر روی الکتروود منفی

مواد افزودنی معمولاً به منظور بهینه‌سازی سطح SEI، سطح مرزی بین الکتروود منفی و الکترولیت، استفاده می‌شوند. سطح SEI به طور قابل توجهی بر طول عمر و عملکرد سلول لیتیوم یونی تأثیر می‌گذارد. بر اساس شکل ۱-۲۸، یون‌های لیتیوم محلول در هنگام شارژ سلول لیتیوم یونی به ساختارهای خارجی آند گرافیتی نفوذ می‌کنند. حلال‌ها (و تا حدودی آنیون نمک لیتیوم) به دلیل شرایط احیا کنندگی قوی، تخریب می‌شوند و رسوبات سختی را ایجاد می‌کنند.

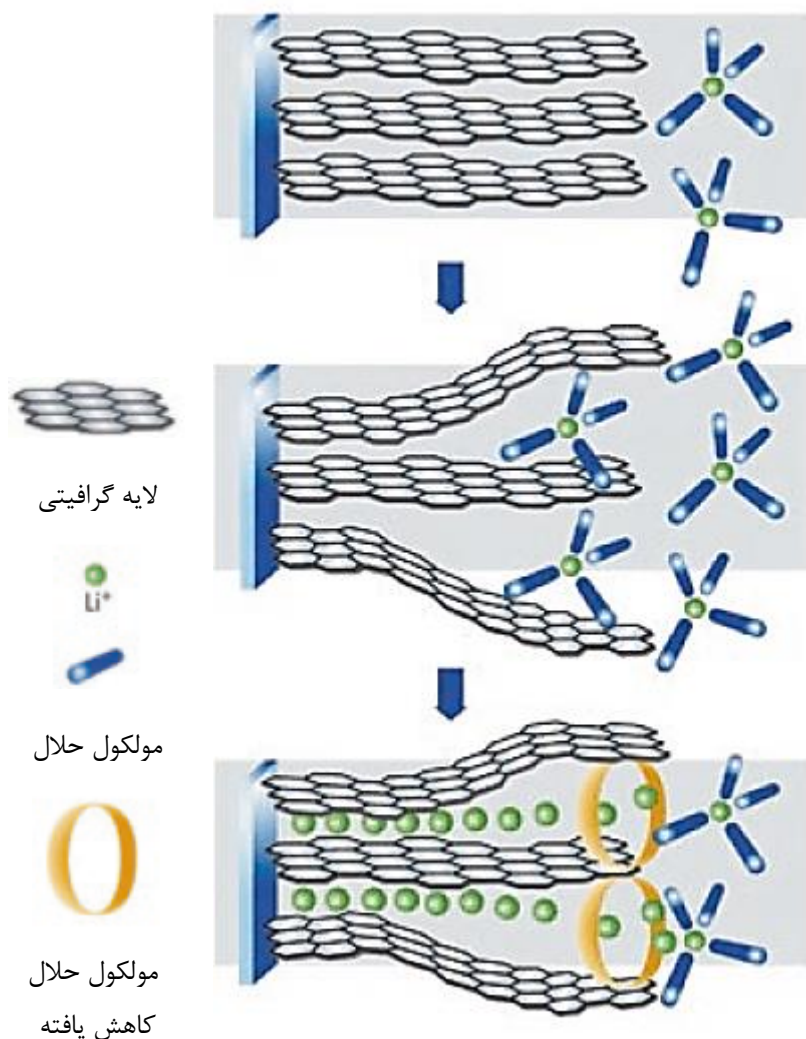
به طور کلی، محلول لیتیوم آلکیل کربنات‌ها $Li[OC(O)OR]$ و $Li_2[OC(O)O - (CHR)_n - O(O)CO]$ در کربنات‌های آلی تشکیل می‌شوند. آنها بر روی الکتروود و در ساختارهای خارجی گرافیت تجمع می‌کنند و لایه‌ای را تشکیل می‌دهند که SEI نامیده می‌شود [۱]. این لایه برای یون‌های لیتیوم نفوذپذیر بوده و بطور همزمان عایق الکتریکی نیز هست. همچنین از تماس مستقیم الکتروود و حلال جلوگیری نموده و مانع از تخریب بیشتر حلال نیز می‌شود. بدون SEI، در هنگام شارژ، انبساط قابل توجهی در لایه‌های گرافیت و در هنگام دشارژ، انقباض در لایه‌های گرافیت اتفاق می‌افتد. این امر که با عنوان "تنفس" شناخته می‌شود، با افزایش تعداد چرخه‌های شارژ و دشارژ، منجر به "از هم گسیختن" الکتروود شده و عمر مفید باتری را کاهش می‌دهد.

ساختار و ویژگی‌های SEI ممکن است به طور قابل توجهی تحت تأثیر مواد افزودنی قرار بگیرد. تئوری پایه برای تولید یک افزودنی SEI ساده است اما در حالت عملی شرایط قدری متفاوت است. افزودنی‌های SEI باید بیشتر از سایر اجزای الکترولیت واکنش الکتروشیمیایی داشته باشند.

معروف‌ترین نمونه از گروه مواد افزودنی، وینیلن کربنات^۳ است که تقریباً در هر سلول تجاری لیتیوم یونی استفاده شده و منجر به بهبود قابل توجه پایداری چرخه شارژ و دشارژ می‌گردد. این افزودنی در اولین چرخه‌های شارژ و دشارژ سلول لیتیوم یونی موثر واقع می‌شود و در پتانسیل‌های حدود ۱ الی ۱/۱ ولت (در برابر Li/Li^+) کمی بعد از درهم آمیختگی Li^+ در کربن کاهش می‌یابد که در نتیجه آن یک فیلم بسیار نازک، نظیر پلیمر (انعطاف پذیر) روی الکتروود تشکیل می‌شود [۲-۱].

به عنوان مواد جایگزین برای وینیلن کربنات می‌توان از کربنات‌های آلی همچون فلورین اتیلن کربنات (FEC) و وینیل اتیلن کربنات (VEC) استفاده نمود. همچنین نمک‌های رسانای تشکیل دهنده SEI مانند LiBOB نیز جایگزین مناسبی برای وینیلن کربنات می‌باشند.

^۱ Breathing^۲ Falling Apart^۳ Vinylene Carbonate



تشکیل فیلم SEI:

۱- انتقال یون های Li^+ به سمت الکتروود

۲- ادغام یون های Li^+ در لایه های بیرونی گرافیت

۳- تشکیل فیلم SEI

شکل ۱-۲۸: نحوه تشکیل فیلم SEI

۲-۱-۶-۲-۱- تشکیل فیلم بر روی الکتروود مثبت

در ۲۰ سال گذشته در تولید الکتروولیت‌های جدید باتری‌های لیتیوم یونی توجه به سطح مرزی روی الکتروود منفی، به ویژه در الکتروود کربن، مهم بوده است. می‌توان فرض کرد که هیچ الکتروولیتی در ولتاژ ۵ ولت در برابر Li/Li^+ از نظر ترمودینامیکی پایدار نیست. رویکردهایی که ویژگی مشابهی با تشکیل فیلم SEI در الکتروود منفی دارند، به عنوان مثال، انفعال الکتروود مثبت به دلیل تخریب اکسیدی مواد افزودنی ویژه، در حال حاضر امیدوار کننده‌ترین رویکرد به نظر می‌رسد.

۲-۱-۶-۲-۱- ایمنی و حفاظت در برابر شارژ بیش از حد

در اتفاقاتی نظیر تصادف با دوچرخه‌های الکتریکی و سوختن لپ تاپ‌ها، سولاتی در مورد آینده باتری لیتیوم یونی با تمرکز بر موضوع ایمنی مطرح شده است. مسئله قابل توجه، رفتار باتری در هنگام شارژ بیش از حد است. شارژ بیش از

حد باتری لیتیوم یونی ممکن است منجر به گرم شدن یک سلول شود که قابل کنترل نباشد. این امر که "فرار حرارتی"^۱ یا مهارگسیختگی گرمایی نام دارد، ممکن است در بدترین حالت موجب ترکیدن یا آتش گرفتن سلول شود. جلوگیری از این رویداد از اهمیت فوق العاده‌ای برخوردار است.

به منظور افزایش ایمنی و حفاظت سلول‌ها، افزودنی‌هایی نظیر بی‌فنیل^۲ و سیکلو هگزیل بنزن^۳ در الکترولیت‌ها و همچنین رویکردهایی سازنده، نظیر اعمال درجه‌های اطمینان و خنک‌کننده فعال استفاده می‌شود. در شرایط عملکرد عادی سلول‌های لیتیوم یونی، مواد افزودنی بی‌اثر هستند و اگر ولتاژ سلول به یک مقدار بحرانی برسد، آنها از نظر الکتروشیمیایی فعال می‌شوند. به عنوان مثال بی‌فنیل در ولتاژ بیش از ۴/۵ ولت دچار پلیمریزاسیون می‌شود. این پلیمریزاسیون یک لایه جدا کننده بر روی الکترود مثبت تشکیل می‌دهد. همزمان، مقدار بیشتری گاز در یک رویداد کنترل شده آزاد می‌شود، که منجر به باز شدن سوپاپ اطمینان می‌گردد (مطابق رابطه ارائه شده در شکل ۱-۲۹ سمت چپ) و از شارژ اضافی و کنترل نشده سلول جلوگیری می‌نماید. این افزودنی‌های به اصطلاح "خاموش کننده" یک عیب اساسی دارند و آن این است که باتری پس از این کار دیگر قابل استفاده نیست [۲].

تحقیقات زیادی در حال انجام است که نقصان افزودنی‌های "خاموش کننده"^۴ رفع شود. "شاتل‌های اکسایش-کاهش"^۵ (شکل ۱-۲۹) مانند افزودنی‌های "خاموش کننده"، در ولتاژهای بالاتر از ولتاژ شارژ سلول لیتیوم یونی فعال می‌شوند. این افزودنی در الکترود مثبت اکسید می‌شود و تحت میدان الکتریکی به سمت الکترود منفی حرکت می‌کند که در آنجا کاهیده می‌شود. سپس به سمت الکترود مثبت پخش می‌شود و این گونه روند کار از ابتدا آغاز می‌شود [۲].

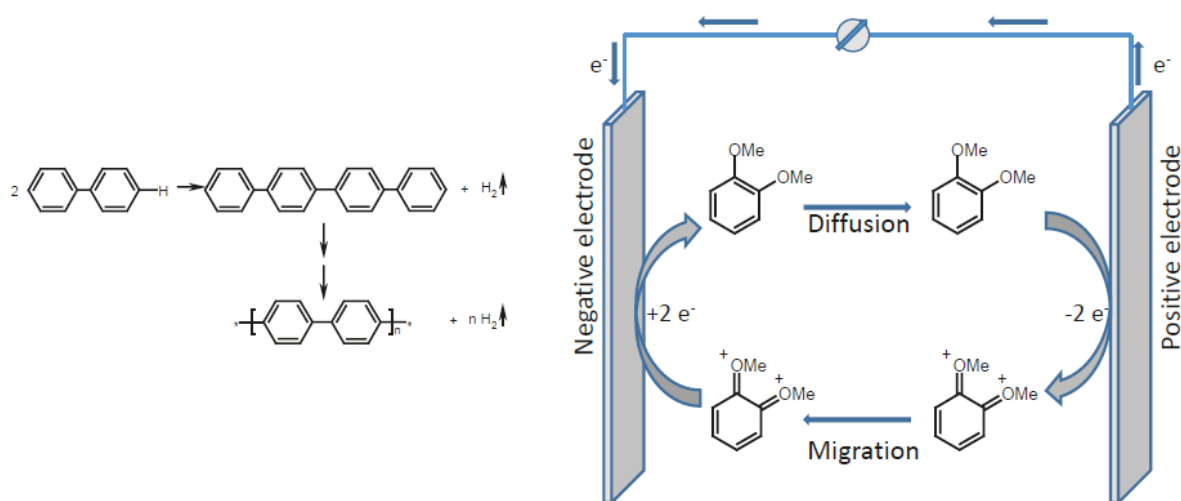
^۱ Thermal Runaway

^۲ Biphenyl

^۳ Cyclohexylbenzene

^۴ Shut-down

^۵ Redox Shuttles



شکل ۱-۲۹: راست: سازوکار شاتل‌های اکسایش-کاهش در برابر (چپ): سازوکار خاموش کننده

۱-۲-۷- الکتrolیت‌های پلیمر و ژل

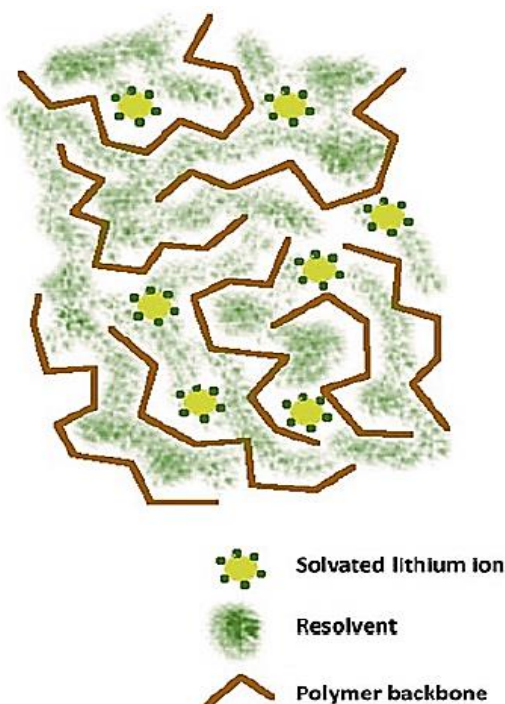
سیستم‌های استاندارد باتری از آن‌د، جدا کننده، کاتد و الکتrolیت مایع تشکیل شده‌اند. در سیستم‌های پیشرفته از الکتrolیت‌های پلیمری استفاده می‌شود که جایگزین جدا کننده و الکتrolیت مایع می‌شوند. همانند الکتrolیت‌های مایع، مهمترین الزام برای این نوع از الکتrolیت‌ها نیز رسانایی و پایداری مکانیکی و الکتروشیمیایی است. الکتrolیت‌های پلیمری استاندارد و الکتrolیت‌های پلیمر-ژل دو نوع مختلف از این الکتrolیت‌ها هستند.

متداول‌ترین نوع از الکتrolیت‌های پلیمری بر پایه پلی اتیلن اکسید (PEO)^۱ ساخته شده است. حامل‌های بار به عنوان نمک در سیستم‌های استاندارد و عاری از حلال به پلیمر اضافه می‌شوند. به منظور اطمینان از هدایت مناسب و کافی، مقاومت اتصال بین آنیون و کاتیون به اندازه کافی کم است. به عنوان مثال، نمک‌های رسانای LiTFSI و LiFSI آنیون‌های فوق‌الذکر با چگالی بار مناسب هستند. در این الکتrolیت‌ها، پل‌های اتر مربوط به شبکه پلیمری هماهنگی‌های لازم بین یون‌های لیتیوم را ایجاد می‌کنند. بنابراین رسانایی این الکتrolیت‌های پلیمری با رسیدن به دمای انتقال شیشه^۲ یا همان T_g افزایش می‌یابد.

الکتrolیت‌های پلیمر-ژل از نظر افزودنی‌های اضافه شده با الکتrolیت‌های پلیمری استاندارد متفاوت هستند. این الکتrolیت‌ها با کاهش T_g ، دمای عملکردی کمتری را ممکن می‌سازند. مطابق شکل ۱-۳۰، ماتریس پلیمر به عنوان یک شبکه بی‌اثر برای الکتrolیت عمل می‌کند. با استفاده از مواد افزودنی حلال و مناسب، این الکتrolیت‌ها به سطحی از رسانایی می‌رسند که برای کاربردهای با انرژی بالا در دمای حدود ۳۰ درجه سانتیگراد نیز مناسب خواهند بود [۱-۲].

^۱ Polyethyleneoxide

^۲ Glass Transition Temperature



شکل ۱-۳۰: شماتیک الکترولیت پلیمر-ژل با کاتیون‌های محلول و حوزه‌های حلال

۱-۳-۳- طراحی باتری‌های لیتیوم یونی

۱-۳-۱- طراحی ماژولار و بلوکی باتری

باتری‌ها را می‌توان به دو روش مختلف بلوکی یا ماژولار طراحی نمود.

طراحی بلوکی: تمام اجزای ذخیره‌سازی برای ایجاد یک بلوک واحد با ساختار کلکتور الکتریکی، سنسورها و سایر اجزا ترکیب می‌شوند. سپس این بلوک به اتصالات و اجزای جانبی لازم مجهز شده و در محفظه باتری نصب می‌شود [۶-۲].

طراحی ماژولار: تعداد مشخصی از سلول‌های منفرد با هم ترکیب شده و یک ماژول را تشکیل می‌دهند که این ماژول خود یک واحد فرعی است. سپس از این واحدهای فرعی برای ساخت واحدهای بزرگتر باتری استفاده می‌شود. مزیت مورد دوم این است که در هنگام مونتاژ و تعمیر و نگهداری قطعات به راحتی قابل تعویض و نصب هستند [۶-۲].

شکل ۱-۳۱ یک نمونه طراحی بلوکی باتری لیتیوم یونی را نشان می‌دهد. در اینجا، سلول‌های لیتیوم یونی استوانه‌ای به یکدیگر متصل شده و یک بلوک ۳۵ سلولی را تشکیل می‌دهند که قلب سیستم باتری است. شکل ۱-۳۲ نیز نمونه‌ای از باتری ماژولار را نمایش می‌دهد. این سیستم از ۱۸ ماژول جداگانه تشکیل شده است که هر کدام شامل ۱۲ سلول لیتیوم یونی هستند. معمولاً از طرح‌های بلوکی برای سیستم‌های باتری نسبتاً کوچک استفاده می‌شود در حالی که باتری‌های بزرگ‌تر به دلایلی که ذکر شد، دارای طراحی ماژولار هستند [۲].



شکل ۱-۳۱: باتری لیتیوم یونی با طراحی بلوکی



شکل ۱-۳۲: باتری لیتیوم یونی با طراحی ماژولار

۱-۳-۲- مدارهای سری و موازی

ساده‌ترین سیستم‌های باتری، سیستم‌هایی هستند که از تعداد مشخصی سلول که به طور موازی به یکدیگر متصل شده‌اند، تشکیل شده باشند. ولتاژ باتری در این سیستم‌ها مجموع ولتاژهای هر سلول است. ولتاژهای هر سلول به ویژگی‌های الکتروشیمیایی و نوع الکترودهای آن بستگی دارد. برای سیستم‌های امروزی، ولتاژ هر سلول از $2/2$ ولت تا $4/2$ ولت متغیر است. بر اساس نوع نیاز سیستم، اتصالات سری و موازی سلول‌ها مد نظر قرار می‌گیرد [۱۶ و ۱۷].

۱-۳-۲-۱- اتصال موازی سلول‌های متصل شده به صورت سری

در این حالت، دو یا چند رشته سلول متصل شده به صورت سری به طور موازی به یکدیگر متصل می‌شوند. هزینه چنین طرحی با چندین رشته، نسبتاً زیاد است زیرا ولتاژ هر سلول باید کنترل شود. هزینه اضافی به دلیل اتصال رشته‌های جداگانه به کل سیستم است. برای هماهنگی رشته‌های جداگانه، به سیستم مدیریت سطح بالا برای باتری نیاز است.

۱-۳-۲-۲- اتصال سری سلول‌های متصل شده به صورت موازی

برای این پیکربندی، سلول‌ها ابتدا به طور موازی به هم متصل می‌شوند. این امر منجر به افزایش ظرفیت و ولتاژ هر بسته می‌شود. سپس این بسته‌های سلولی به صورت سری به یکدیگر وصل می‌شوند. یک مدار به صورت الکتریکی سلول‌ها را به یکدیگر متصل می‌کند و همچنین این مدار ولتاژ این بسته‌های سلولی را کنترل می‌نماید. در صورتی که سطح ولتاژ در حین عملکرد باتری دچار تغییر شود، این مدار کنترلی ولتاژ را به مقدار مشخصی باز می‌گرداند. اتصال سری سلول‌های متصل شده به صورت موازی به علت ساده‌تر بودن سیستم کنترلی، مقرون به صرفه‌تر است اما این سیستم‌ها تنها برای سلول‌هایی با ظرفیت کم استفاده می‌شوند.

۱-۳-۳- سطوح عملکردی سیستم‌های باتری لیتیوم یونی

الزامات اساسی یک سیستم باتری لیتیوم یونی و مدیریت آن را می‌توان به چهار سطح عملکردی تقسیم نمود:

تجمیع مکانیکی: این بخش شامل ادغام مکانیکی و هدفمند تک تک اجزا در یک مجموعه باتری است. طراحی قطعات جداگانه و اتصال آنها تضمین می‌کند که مجموعه باتری، الزامات مکانیکی را در کل سیستم برآورده می‌کند بدون اینکه عملکرد و ایمنی به خطر بیفتد [۲].

مدیریت الکتریکی: این بخش عملکرد الکتریکی مناسب سیستم باتری را در شرایط کاری مختلف تجهیز تضمین می‌کند. این بخش شامل تامین نیروی الکتریکی مورد نیاز برای تجهیز در حین کار، مدیریت شارژ، نمایش وضعیت‌های مربوط به ایمنی مانند عایق بندی نادرست الکتریکی، اتصال کوتاه، گرم شدن بیش از حد، شارژ بیش از حد، دشارژ عمیق و ایجاد واکنش‌های مناسب به این وضعیت‌ها می‌باشد [۲].

مدیریت حرارتی: سلول‌های لیتیوم یونی با استفاده از اجزای الکتروشیمیایی ساخته شده‌اند. این امر موجب می‌شود که ویژگی‌های عملکردی و عمر مفید آنها به شدت به دمای محیط وابسته باشد. قابلیت جریان محدود آنها به ویژگی‌های شارژ و دشارژ مربوط می‌شود. عملکرد دشارژ در دماهای پایین بطور قابل توجهی کاهش می‌یابد که این امر ناشی از سینتیک الکتروشیمیایی سلول است که مقاومت داخلی سلول را افزایش می‌دهد. همچنین این مساله باعث کاهش ظرفیت دشارژ به ویژه برای جریان‌های بالاتر می‌شود [۲].

جریان‌های شارژ در دماهای پایین به دلیل افزایش مقاومت الکتریکی داخلی و محدود بودن قابلیت پذیرش بار توسط الکتروود منفی، باید محدود شوند. اگر باتری بیش از حد مجاز شارژ شود، لیتیوم فلزی می‌تواند روی سطح الکتروود منفی قرار گیرد. این روکش لیتیومی به طور مستقیم ظرفیت و عملکرد سلول را مختل می‌کند. بنابراین کنترل دما و جریان شارژ به صورت پیوسته مهم است.

از آنجایی که عمر سلول لیتیوم یونی به شدت به دما بستگی دارد، بنابراین لازم است که باتری همیشه در یک محدوده دمایی مناسب نگه داشته شود. طراحی سیستم مدیریت حرارتی باید تضمین کند که تلفات حرارتی ناشی از عملکرد باتری به طور موثر به بیرون منتقل می‌شود.

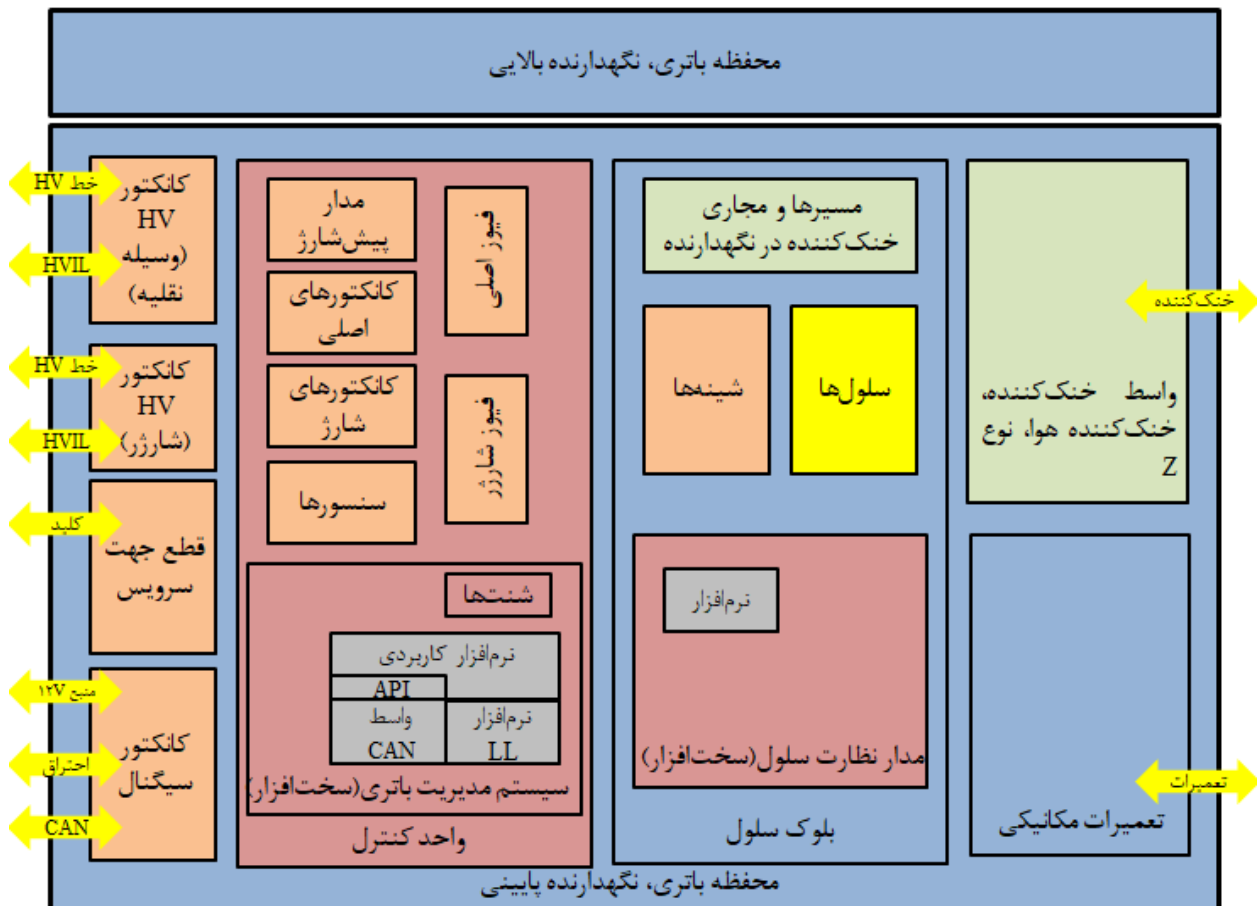
ارتباط با تجهیز: تبادل دائمی داده‌ها بین سیستم باتری و تجهیز متصل به آن برای عملکرد بهتر تجهیز و باتری از اهمیت بالایی برخوردار است. این داده‌ها می‌توانند در مورد وضعیت شارژ، عملکرد الکتریکی، قابلیت پذیرش جریان و مقاومت داخلی باتری باشند. سیگنال‌هایی که ایمنی کل سیستم را در صورت نقص عملکرد تضمین می‌کنند نیز از داده‌های ضروری محسوب می‌شوند [۲].

۱-۳-۴- معماری سیستم باتری

شکل ۱-۳۳، معماری پایه سیستم باتری لیتیوم یونی جهت استفاده در خودروهای برقی را نشان می‌دهد. در ادامه مهمترین اجزای سیستم و عملکردهای آنها شرح داده می‌شود.

۱-۳-۴-۱- بلوک سلول با عناصر ذخیره الکتروشیمیایی

بلوک سلول شامل سلول‌های ذخیره الکتروشیمیایی است. آنها اجزای اصلی سیستم باتری هستند. وظیفه طراح سیستم باتری، اطمینان از عملکرد مطلوب آنها است. سلول‌ها با استفاده از کلکتورهای الکتریکی به یکدیگر متصل می‌شوند. تمام اجزای مدیریت حرارتی معمولاً در بلوک سلول ادغام می‌شوند. در سیستم‌های خنک کننده هوا، مجاری هوا برای مطابقت با الزامات مربوطه تنظیم می‌شوند. هوای ورودی از طریق سطح سلول هدایت می‌شود و گرما را به خود جذب می‌کند و سپس از طریق مجاری خروجی هوا به بیرون منتقل می‌نماید [۲-۱]. همچنین می‌توان از سیستم‌های مایع جهت خنک‌سازی استفاده نمود. این سیستم‌ها عملکرد متفاوتی دارند. این سیستم‌ها چیلرهایی هستند که یک جریان خنک کننده از آنها عبور می‌کند و در تماس مکانیکی نزدیک با سلول‌ها نصب می‌شوند. این مدار خنک کننده، گرمای سلول‌ها را گرفته و با استفاده از چیلر خارجی، گرما را به محیط بیرون منتقل می‌کند.

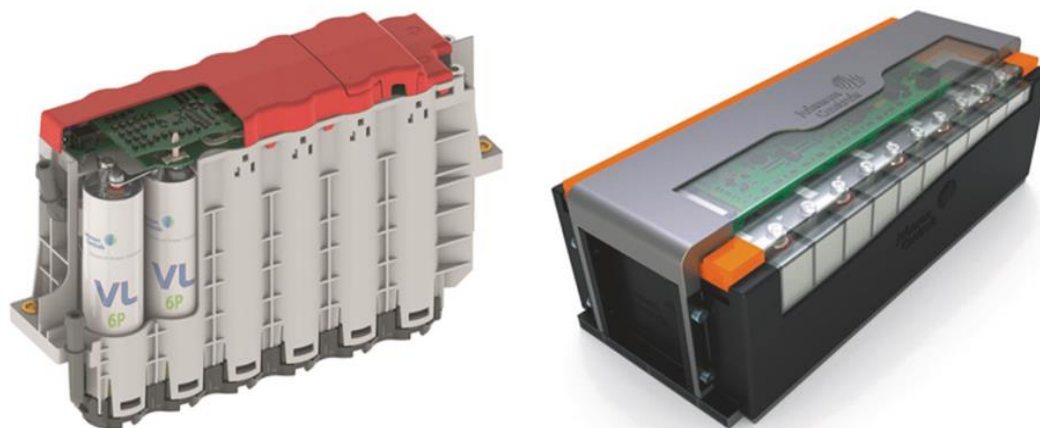


شکل ۱-۳۳: معماری سیستم باتری لیتیوم یونی

اجزای سیستم کنترل و مانیتورینگ: سیستم مانیتورینگ باتری شامل اجزایی است که برای نظارت بر باتری، اجزای فرعی آن و اجزای تجهیز متصل به باتری لازم است. سنسورهای ولتاژ در سیستم کنترل و مانیتورینگ ولتاژ سلول‌ها و ماژول‌ها را اندازه‌گیری می‌کنند. از دیگر اجزای این سیستم می‌توان به سنسورهای دما اشاره کرد که دما را در نقاط مشخصی از ماژول و سیستم خنک کننده اندازه‌گیری می‌کنند و سنسور جریان که جریان عبوری از باتری را ثبت می‌کند [۱-۲].

ولتاژ و دمای سلول توسط مدار نظارت بر سلول (CSC)^۱ کنترل می‌شوند. طراحی، موقعیت مکانی و عملکرد این مدار برای هر سازنده‌ای متفاوت است. شکل ۱-۳۴، ماژول‌های لیتیوم یونی را نمایش می‌دهند که در آن مدار CSC و سیستم خنک کننده در مجاورت یکدیگر قرار گرفته‌اند.

^۱ Cell Supervisory Circuit



شکل ۱-۳۴: دو ماژول لیتیوم یونی با مدار CSC و سیستم خنک کننده تجمیع شده

در سیستم‌های لیتیوم یونی، ولتاژهای بالاتر و پایین‌تر از حد مجاز خطرات ایمنی برای سیستم دارند و می‌توانند عمر مفید باتری را کاهش دهند. به همین دلیل است که باید ولتاژ هر سلول به صورت جداگانه کنترل شود. مدار CSC با استفاده از یک گذرگاه داده داخلی، داده‌های اندازه‌گیری شده را به سیستم مدیریت باتری یا واحد نظارت بر باتری (BMU)^۱ منتقل می‌کند. سیستم BMU از این پارامترها برای ارزیابی وضعیت فعلی باتری جهت پیش‌بینی عملکرد بعدی آن استفاده می‌کند [۱۶ و ۱۷].

یک پارامتر مهم در سیستم باتری، آمپراژ است. ثبت جریان شارژ و تجمیع پارامترهای زمان-جریان، تعیین وضعیت شارژ فعلی باتری را امکان‌پذیر می‌سازد. متداول‌ترین روش برای تعیین آمپراژ، اندازه‌گیری غیرمستقیم افت ولتاژ در یک مقاومت دقیق (به صورت موازی) است که در مسیر جریان قرار گرفته است.

اجزای سیستم کنترل: سیستم مدیریت باتری یا واحد نظارت بر باتری (BMU)، هسته اصلی کنترل فعال سیستم باتری است. این سیستم سیگنال‌های منتقل شده از مدار CSC را پردازش می‌کند. این داده‌ها برای تعیین پارامترهای الکتریکی که برای عملکرد سیستم مهم هستند نظیر وضعیت جریان شارژ، حداکثر مقدار دشارژ و حداکثر قابلیت پذیرش شارژ، استفاده می‌شوند. سیستم مدیریت باتری همچنین رله‌های اصلی (کنتاکتورهای اصلی) که در مدار باتری قرار داده شده‌اند را کنترل می‌کند. حفاظت در برابر جریان اضافی، یک کنترل غیرفعال است. سیستم‌های باتری دارای یک یا چند فیوز هستند که در شرایطی که سیستم مدیریت باتری نتواند جریان غیر مجاز را کنترل کند، مدار را قطع می‌کنند [۱۶ و ۱۷].

رابط‌ها: رابط یا تجهیز متصل به سیستم باتری، شامل دستگاه‌ها و اجزایی است که برای انتقال توان الکتریکی، اتصال به سیستم خنک کننده تجهیز و تبادل داده‌های عملکردی استفاده می‌شود. اغلب از رابط‌ها برای سرویس سیستم استفاده می‌شود و افراد را قادر می‌سازد باتری را به روشی ساده جدا کنند. رابط‌ها از نظر انتقال داده‌ها نقش مهمی دارند. آنها

^۱ Battery Monitoring Unit

سیستم باتری را قادر می‌سازند تا با سیستم کنترل الکتریکی تجهیز متصل به باتری ارتباط برقرار کند. نوع داده و حجم آن به تجهیز مربوطه بستگی دارد. اطلاعات مربوط به وضعیت شارژ، قابلیت عملکرد و دمای کار معمولاً از باتری به تجهیز منتقل می‌شود [۱۶ و ۱۷].

محفظه سیستم باتری: اجزای فعال و غیرفعال سیستم باتری در محفظه باتری نصب می‌شوند. بنابراین محفظه باتری نقش مهمی در عملکرد، ایمنی و عمر مفید باتری دارد. این محفظه‌ها از اجزای حساس سیستم باتری در برابر اثرات مضر زیست محیطی مانند آب، رطوبت و گرد و غبار محافظت می‌کنند و برای عملکرد ایمن و قابل اعتماد طولانی مدت باتری ضروری می‌باشند. محفظه در برابر تأثیرات شدید محیطی مانند دما، رطوبت، نمک، گرد و غبار و ضربه مقاوم است. این بدان معنی است که پایداری مکانیکی قابل توجه و مقاومت در برابر خوردگی حتی در شرایط شدید از اهمیت زیادی برخوردار است [۱۶ و ۱۷].

۱-۴- فرایند تولید و ساخت باتری‌های لیتیوم یونی

۱-۴-۱- ضوابط تولید باتری‌های لیتیوم یونی

تولید سلول‌های لیتیوم یونی را می‌توان به سه مرحله اصلی تولید الکتروود، مونتاژ سلول و شکل‌دهی و آزمایش تقسیم کرد.

طراحی سلول اولین اقدام برای راه‌اندازی مرکز تولید سلول است. برای همه طرح‌ها، چهار مورد اساسی ذیل باید برآورده شود:

- ۱- هر ورق کاتد باید در برابر یک ورق آند با ظرفیت یکسان یا بالاتر قرار گیرد. فاصله ورق‌ها باید یکنواخت باشد.
 - ۲- کاتدها و آندها باید از نظر الکتریکی از یکدیگر جدا باشند.
 - ۳- رسانایی الکتریکی باید به بهترین شکل ممکن در تمام قسمت‌های سلول در نظر گرفته شود. باید در تمام قسمت‌های سیستم از تماس خوب بین هادی‌ها و همچنین بین مواد فعال و هادی‌ها اطمینان حاصل شود.
 - ۴- هدایت یونی در الکتروولیت باید در تمام قسمت‌های سلول تضمین شود.
- بعد از طراحی و استخراج نقشه‌های لازم، برنامه‌ریزی فرایند تولید انجام می‌شود. انواع تغییرات در طراحی موجب افزایش نامتناسب قیمت سلول‌های تولیدی توسط کارخانه‌ها می‌شود. همچنین تغییرات عمده در طراحی می‌تواند موجب ایجاد تاخیرهای زیاد در روند تولید شود.

۱-۴-۲- تولید الکتروود

هر تولیدکننده از فرمولاسیون و فرایندهای خاص خود برای تولید الکتروود استفاده می‌کند. از طرفی بیشترین دانش و فناوری در زمینه تولید سلول در الکتروودها است. اولین فرایند در تولید سلول‌های لیتیوم یونی، ترکیب مواد فعال است. در

این مرحله، مواد فعال، مواد اتصال دهنده (به عنوان چسب) و یک ماده رسانا در نسبت جرمی خاص با یکدیگر ترکیب می‌شوند. در هنگام ترکیب باید مشخصات فنی شامل ماهیت حلال و گرانیوی ماده آبکی^۱ در نظر گرفته شود. به منظور جبران هدایت الکتریکی پایین مواد فعال، معمولاً از مواد افزودنی دارای الکترون رسانا در تهیه الکترودهای لیتیوم یونی استفاده می‌شود. این مواد افزودنی می‌توانند ظرفیت شارژ باتری، سرعت دشارژ و عملکرد چرخه شارژ را بهبود بخشند. این مواد افزودنی دارای الکترون رسانا، عمدتاً ذرات کربن رسانا هستند. با این حال، این مواد افزودنی سطح موثر قابل توجهی دارند که نتیجه آن واکنش‌های مختلف با الکترولیت‌ها است. الکترودهای مثبت، از اکسید فلزی لیتیوم مخلوط شده با کربن سیاه و ماده اتصال دهنده تشکیل می‌شوند. برای الکترودهای منفی، کربن سیاه می‌تواند به الکترودها اضافه شود تا مسیرهای رسانا و ساختار متخلخل آن بهبود یابد. شبکه هدایت الکتریکی توسط ذرات سیاه کربن، که خلاء بین ذرات ماده فعال را پر می‌کنند و همچنین توسط تماس‌های ذره به ذره از کلکتور جریان به بیرونی‌ترین لایه ماده فعال به هم پیوسته، تشکیل می‌گردد [۱-۲].

در مرحله دوم، ماده آبکی یا خمیر الکترودهای کلکتورهای جریان قرار می‌گیرد که برای الکترودهای منفی، از مس و برای الکترودهای مثبت از آلومینیوم استفاده می‌شود. در طی این فرایند، لازم است غلظت حلال کنترل شود. برای از بین بردن حلال‌های باقیمانده باید اجازه داد تا مواد فرم داده شده خشک شوند. در این مرحله مهم است که پوشش همگنی از لحاظ ضخامت به دست آید. مقدار ماده فعال در هر سانتیمتر مربع از کلکتور جریان، حداکثر ظرفیت موجود الکترودها را تعیین می‌کند. هر دو الکترودها باید به خوبی متعادل شوند تا در واقع از ولتاژ هر دو الکترودها به یک اندازه استفاده شود. علاوه بر این، کاهش ظرفیت برگشت‌ناپذیر به دلیل تشکیل لایه SEI، بیشتر در الکترودهای منفی مبتنی بر گرافیت، باید در نظر گرفته شود. پس از مرحله پوشش، الکترودها در یک آون حرارتی قرار داده می‌شوند تا حلال خشک شود.

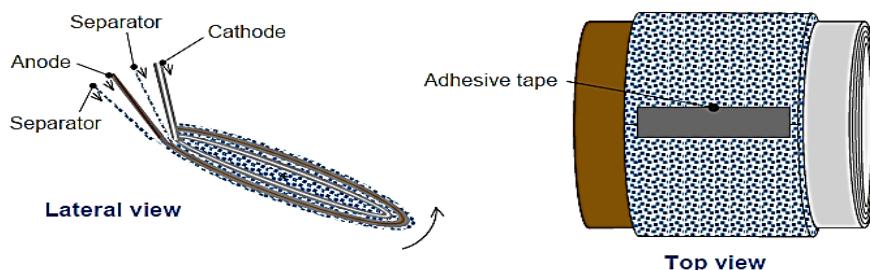
مرحله سوم، مرحله کلندرینگ^۲ است. کلندرینگ فرایند اصلی تولید ورق، نوار و فیلم‌های پیوسته است که در آن ماده مذاب از میان ناحیه باریک و به هم چسبیده بین دو غلتک ناهمسو کشیده شده و تحت فشار زیاد تبدیل به ورق یا فیلم با کیفیت سطحی بسیار بالا می‌شود. در طی کلندرینگ، الکترودها با حرکت بین دو غلتک استوانه‌ای عظیم فشرده می‌شوند. با اعمال فشار زیاد (۳۰۰ تا ۲۰۰۰ کیلوگرم بر سانتیمتر مربع)، ضخامت الکترودها به یک مقدار کنترل شده کاهش می‌یابد. در همین حین، تخلخل الکترودها به حدود ۴۰ درصد کاهش می‌یابد. در نتیجه، چسبندگی مواد الکترودها بهبود یافته و تراکم آنها افزایش می‌یابد. بعد از این عملیات، الکترودها می‌توانند برای بار دوم خشک شوند تا باقیمانده حلال موجود نیز از بین برود. بقیه مراحل تولید در یک فضای خشک انجام می‌شود [۱-۲].

^۱ Slurry^۲ Calendaring

۱-۴-۳- مونتاژ سلول

برای مونتاژ سلول ابتدا الکترودها به نوارهایی با شکل مورد نظر بریده یا پانچ می‌شوند. برای اینکه لبه‌های نوارها یا همان الکترودها به اصطلاح زدگی نداشته باشد باید عمل برش به صورت تمیز انجام شود. توجه به این نکته لازم است که الکترودهای منفی کمی بزرگتر از الکترودهای مثبت ساخته می‌شوند تا از رسوب لیتیوم و زدگی در لبه‌های الکترود منفی جلوگیری شود. اندازه بیش از حد الکترود منفی موجب از دست رفتن چگالی انرژی باتری می‌شود. عرض استاندارد رول‌های الکترود در حدود ۶۰۰ میلیمتر است. در حین برش لیزر باید از ناحیه متاثر از گرما مراقبت ویژه شود، زیرا ماده اتصال دهنده ممکن است کف کند و باعث ایجاد لبه تیز شود. تمرکز دقیق لیزر در ضخامت الکترود، شرط لازم برای برش‌های دقیق است. پس از برش، فرایند تمیز کردن ذرات خرد شده از لبه‌های ورق‌های الکترود تولید شده است. این ذرات در صورت رسانایی الکتریکی می‌توانند به جدا کننده آسیب رسانده و موجب اتصال کوتاه شوند. دستگاه‌های برش از تیغه یا برش لیزری با سرعت بیش از ۱۰۰ متر در دقیقه استفاده می‌کنند [۱-۲]. بعد از برش، الکترودها در جعبه‌های خلا قرار داده شده و به مرحله بعدی فرایند منتقل می‌گردند.

مرحله بعدی مونتاژ سلول در یک اتاق خشک با دمای ۵۵- درجه سانتیگراد است. قبل از اینکه رول الکترود به داخل اتاق خشک منتقل شود، باید دوباره خشک شود و فقط مقدار کمی آب در آن باقی مانده باشد. از دو فرایند انباشته^۱ مختلف می‌توان برای مونتاژ سلول استفاده نمود. اولین روش، روش انباشته Z تک صفحه است که در آن ورق‌های آند و کاتد در سمت‌های بیرونی یک جدا کننده با شکل Z چسبیده می‌شوند. توالی قرارگیری اجزای سلول در این روش بدین صورت است: آند، جداکننده، کاتد، جداکننده و به همین ترتیب ادامه می‌یابد [۱-۲]. دومین روش، روش سلول‌های منشوری یا گرد^۲ است. در این روش شبکه‌های مختلف به دور بدنه منشور (جدا کننده) پیچیده می‌شوند. همانند روش قبلی، توالی قرارگیری اجزای سلول در این روش بدین صورت است: شبکه آند، شبکه جداکننده، شبکه کاتد، شبکه جداکننده و به همین ترتیب ادامه می‌یابد (شکل ۱-۳۵). برای جلوگیری از اتصال کوتاه بین الکترودها، شبکه‌ها به گونه‌ای پیچیده می‌شوند که جدا کننده سطحی بیشتر از مساحت پوشش داده شده توسط آند و کاتد را در برگیرد.



شکل ۱-۳۵: ساختار یک سلول منشوری شکل

^۱ Stacking Process^۲ Prismatic or Round Cells

۱-۴-۴- طراحی محفظه

سلول‌های لیتیوم باید از نفوذ رطوبت و گرد و غبار محافظت شوند. این امر با استفاده از محافظ فلزی حاصل می‌شود. موادی که معمولاً بدین منظور مورد استفاده قرار می‌گیرند، فولاد و آلومینیوم هستند که به راحتی شکل‌دهی می‌شوند. بدنه را می‌توان از فویل‌های کیسه‌ای انعطاف‌پذیر یا فلزات سخت تهیه نمود.

۱-۴-۴-۱- طراحی محفظه‌های کیسه‌ای^۱

در فناوری کیسه از فویل‌های کامپوزیتی چند لایه با هسته آلومینیوم برای تولید محفظه‌ها استفاده می‌شود. فضای داخلی محفظه با یک لایه ترموپلاستیک با نقطه ذوب کم پوشانده می‌شود. چندین لایه چسبنده و مقاوم در برابر خوردگی نیز به این محفظه اضافه می‌گردد. همچنین از مواد مقاوم با نقاط ذوب بسیار بالاتر مانند پلی‌آمید یا پلی‌اتیلن ترفتالات^۲ برای لایه خارجی استفاده می‌شود که پر کردن الکترولیت را تسهیل نموده و قادر به جذب گازهای ایجاد شده در طول عمر سلول است.

هنگام طراحی محفظه، عمق، شعاع و زاویه کشش باید به گونه‌ای انتخاب شود که هیچ شکافی حتی در ابعاد میکرو در هسته فلزی آن ایجاد نشود. این الزام سبب می‌شود تا نفوذناپذیری هسته فلزی در برابر بخار آب حفظ شود. آسیب به لایه ترموپلاستیک منجر به ایجاد حفره یا انبساط سلول درست بعد از پر شدن الکترولیت می‌شود.

۱-۴-۴-۲- طراحی محفظه‌های فلزی سخت

محفظه‌های فلزی سخت از پنل‌های آلومینیوم یا فولاد ضد زنگ ساخته می‌شوند. این محفظه‌ها معمولاً به صورت قوطی درب‌دار بوده و دارای ورودی جریان برق از طریق درب می‌باشند. بدنه سلول به پین‌های داخلی محفظه جوش داده می‌شود. بعد از اینکه بدنه سلول درون محفظه قرار بگیرد، درب آن نصب می‌شود. از فناوری لیزر یا اولتراسونیک در جوش استفاده می‌شود تا تمامی درزهای ممکن از بین برود. محفظه‌های فلزی حداقل یک نقطه شکست از پیش تعیین شده یا یک شیر فشار غیر مجاز دارند تا از ترکیدن سلول در صورت سوء عملکرد جلوگیری کند. این مشخصه ایمنی در فشارهای متوسط بین ۱۰۰۰ تا ۱۵۰۰ کیلوپاسکال فعال می‌شود [۲].

۱-۴-۵- نحوه پر کردن باتری‌های لیتیوم یونی با الکترولیت

الکترولیت باید خیلی آهسته یا در چندین مرحله وارد محفظه سلول شود. گازهای موجود در منافذ باید قبل از پر شدن حذف شوند تا آغشته شدن منافذ با الکترولیت امکان‌پذیر شود. فناوری پر کردن الکترولیت به شدت به طراحی سلول و مشخصات فیزیکی-شیمیایی مواد و الکترولیت بستگی دارد.

^۱ Pouch Housings

^۲ Polyethylene Terephthalate

الکترولیت‌هایی که در فناوری لیتیوم یونی استفاده می‌شوند، محلول‌های نمکی لیتیوم در حلال‌های آلی قطبی هستند که قدرت خوردگی بالایی دارند. یک الکترولیت خوب دارای خاصیت ترکنندگی و خزش گسترده است. خصوصیات جوشیدن ترکیبات حلال نیز فرایند پر کردن الکترولیت را پیچیده می‌کند زیرا در صورت کاهش فشار، نقاط جوش آنها کاهش می‌یابد. در عمل، این بدان معنی است که اگر فشار به مقدار خلا کاهش یابد، هر الکترولیت حتی می‌تواند در دمای اتاق شروع به جوشیدن کند. به دلایل مذکور، فرایند پر کردن الکترولیت باید برای هر سیستم الکتروشیمیایی به درستی انجام شود [۲].

۱-۴-۶- مونتاژ کردن بسته باتری

بعد از تمام شدن تولید سلول‌ها، آنها در یک ماژول ادغام می‌شوند. ضروری است که تمام سلول‌های مورد استفاده در یک ماژول دارای مقادیر عملکردی یکسان باشند. اگر اینگونه نباشد، تاثیر منفی روی کل ماژول دارد زیرا ضعیف‌ترین سلول ماژول، ویژگی‌های کلی ماژول را تعیین می‌کند.

بعد از قرار گرفتن سلول‌ها در یک چارچوب یا قاب، هادی‌های آنها به صورت موازی یا سری متصل می‌شوند. هادی‌های سلول‌ها یا به یکدیگر جوش داده می‌شوند یا به وسیله یک ریل هادی به یکدیگر پیچ می‌شوند. استفاده از ریل هادی موجب می‌شود که اطمینان بیشتری در خصوص اتصال سلول‌ها به یکدیگر حاصل شود و سلول‌ها نیز می‌توانند به راحتی تعویض شوند. از معایب استفاده از این ریل‌ها این است که پیچ‌های آن مقاومت کمی در برابر لرزش دارند که این مسئله باید در هنگام مونتاژ مود توجه قرار گیرد. استفاده از جوش برای اتصال سلول‌ها مزایایی از نظر جریان الکتریکی و مقاومت در برابر لرزش دارد. جوشکاری اولتراسونیک، جوشکاری لیزر و جوشکاری مقاومتی همگی برای اتصال سلول‌ها به یکدیگر مناسب هستند.

در مرحله بعدی، بورد CSC (مدار نظارت بر سلول) و بورد خنک کننده بر روی ماژول نصب می‌شوند. بورد CSC سلول‌ها را کنترل کرده و نحوه عملکرد آنها را با یکدیگر هماهنگ می‌کند. همچنین این بورد می‌تواند حالت‌های شارژ هر یک از سلول‌ها را متعادل نماید. پس از مونتاژ و نصب قاب در محفظه، ماژول باتری مورد بازرسی نهایی قرار می‌گیرد [۲]. آخرین مرحله، ترکیب ماژول‌های بازرسی شده باتری با قطعات الکترونیکی جانبی برای ایجاد بسته باتری است. طی این فرایند، ماژول‌ها در یک محفظه نصب می‌شوند. سپس این ماژول‌ها به وسیله یک ریل کنتاکتور به یکدیگر متصل می‌شوند و در انتها در داخل بسته باتری پیچ می‌شوند. سیستم مدیریت باتری (BMS) و الکترونیک قدرت نیز در بسته باتری نصب می‌شوند. سیستم BMS دما، جریان شارژ و ولتاژ سلول‌های مختلف را اندازه‌گیری و کنترل می‌کند. پس از بازرسی نهایی، بسته باتری آماده شارژ شدن و بسته بندی برای ورود به بازار خواهد بود [۲].

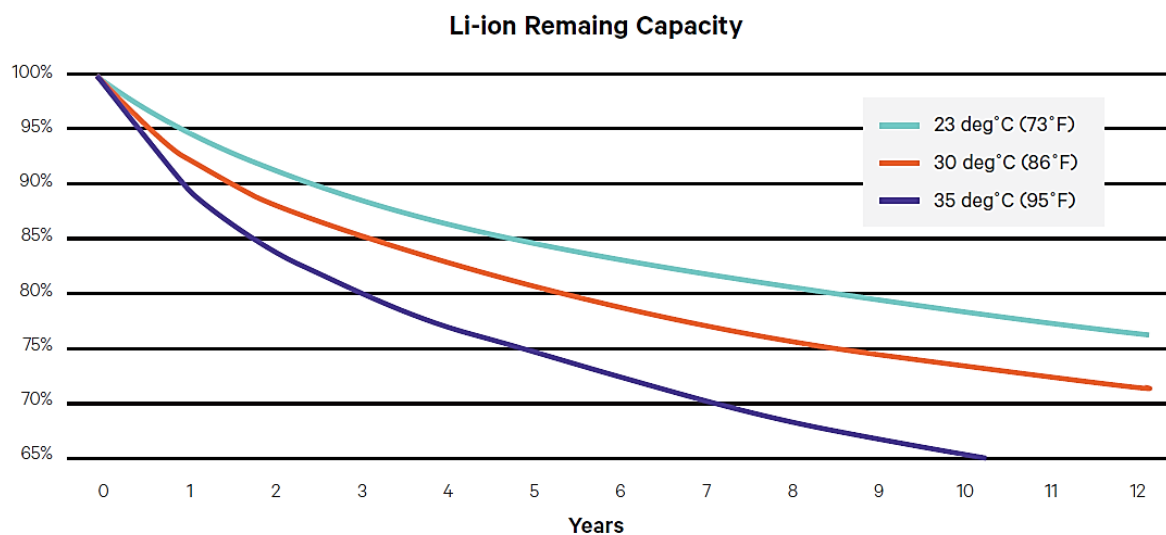
۵-۱- بهره‌برداری و نگهداری از باتری‌های لیتیوم یونی

۵-۱-۱- شرایط بهره‌برداری از باتری‌های لیتیوم یونی

باتری‌های لیتیوم یونی به طور قابل توجهی تحت تاثیر برخی شرایط محیطی قرار دارند و باید قبل از استفاده از این باتری‌ها، شرایط مربوطه در نظر گرفته شود. باتری‌های لیتیوم یونی معمولاً دارای سیستم BMS یکپارچه هستند و مسائل مربوط به شارژ، مدیریت حرارتی، ایمنی و غیره به خوبی انجام می‌شود. با این حال در شرایط عملکردی، نه تنها سلول و باتری بلکه باید تمام سیستم‌های جانبی متصل به باتری نیز مورد ارزیابی قرار گیرند [۷-۸].

۵-۱-۱-۱- دما

مشابه تمام باتری‌های شیمیایی دیگر، دما نقش زیادی در عملکرد باتری لیتیوم یونی دارد. برای تولید کننده باتری مهم است که مشخص کند دما چه مشخصه‌هایی را تحت تاثیر قرار می‌دهد. به طور معمول، طول عمر و عملکرد باتری وابستگی زیادی به دمای سلول دارد، اگرچه سایر مشخصات وابسته به دما در صورت وجود باید شناسایی شوند. علاوه بر شناسایی محدوده‌های مربوط به شارژ، طول عمر و ایمنی، تولید کننده باید مشخص کند که عملکرد باتری با نزدیک شدن به این محدوده‌ها چه تغییری می‌کند. شکل ۱-۳۶ تاثیر دما بر طول عمر یک نمونه باتری لیتیوم یونی را نشان می‌دهد [۸].



شکل ۱-۳۶: تاثیر دما بر طول عمر باتری‌های لیتیوم یونی

متغیرهای زیادی در ساختار شیمیایی باتری لیتیوم یونی وجود دارد و ممکن است فرمول‌های ویژه‌ای برای الکتروود و الکترولیت جهت گسترش دامنه عملکرد آنها در دماهای بالاتر و پایین‌تر از حد معمول در دسترس باشد. علاوه بر اینکه دما بر روی ساختار شیمیایی و عملکرد سلول‌ها تاثیر می‌گذارد، ممکن است بر روی سیستم‌های جانبی یک باتری لیتیوم

یونی نیز اثرگذار باشد. اگر محدودیت‌هایی در مورد هر یک از اجزا یا هر یک از سیستم‌های پشتیبانی کننده در باتری وجود داشته باشد، این امر باید توسط تولید کننده باتری به وضوح مشخص شود.

۱-۵-۲- سایر متغیرهای محیطی

سلول‌های لیتیوم یونی به طور معمول به گونه‌ای بسته‌بندی می‌شوند که از تماس با رطوبت و هوا در امان بمانند. به این ترتیب، سایر متغیرهای محیطی مانند نمک، فشار بارومتريک^۱ و مواردی از این دست نباید هیچ تاثیری بر روی اجزای داخلی سلول داشته باشند. با این حال، اگر این متغیرهای محیطی بر BMS یا سیستم‌های جانبی دیگر اثرگذار باشند، این اثرات باید شناسایی شود.

اگر عملکرد یا ایمنی سلول یا سیستم‌های جانبی باتری لیتیوم یونی در اثر قرار گرفتن کوتاه مدت یا طولانی مدت در برابر متغیرهای احتمالی مانند شوک، لرزش، غرقاب شدن، رسوبات نمک یا حرارت به خطر بیفتند، باید مدت زمان قرار گرفتن در معرض این متغیرها و حداکثر اندازه هر یک از این متغیرها توسط تولید کننده باتری مشخص شود تا بر اساس آنها بهره‌برداری از باتری به بهترین نحو ممکن انجام پذیرد [۷-۸].

۱-۵-۲- الزامات نگهداری از باتری‌های لیتیوم یونی

۱-۵-۲-۱- نگهداری دوره‌ای

باتری‌های لیتیوم یونی نیاز به نظارت دارند اما تعمیر و نگهداری آنها بسیار جزئی است. سلول‌های لیتیوم یونی معمولاً دارای بسته‌بندی محکمی هستند، بنابراین در شرایط عادی، مشکلی بابت نشت مایعات و یا گازهای موجود در سلول وجود ندارد. سیستم BMS یک باتری لیتیوم یونی معمولاً از اجزای رایج الکترونیکی تشکیل شده که در صورت تمیز و خشک نگه داشتن آنها نیازی به تعمیر و نگهداری ندارد.

اتصالات سلول و BMS معمولاً از طریق لحیم و یا پیچ و مهره صورت می‌گیرد. برای اتصالات پیچ و مهره‌ای، استفاده از اسکن‌های حرارتی دوره‌ای تحت بار می‌تواند برای شناسایی اتصالات ضعیفی که ممکن است نیاز به محکم کاری داشته باشند، مفید باشد. در صورت نیاز به محکم کاری مجدد اتصالات یا هرگونه تعمیر و نگهداری دوره‌ای دیگر، تولید کننده باید فواصل زمانی و نحوه نگهداری را مشخص کند.

در مواردی که امکان دسترسی به سلول‌های جداگانه و اجزای BMS وجود نداشته باشد، بازرسی‌ها می‌تواند مفید باشد. اگر حالت‌های خرابی را می‌توان به صورت بصری تشخیص داد، بازرسی‌های دوره‌ای بصری می‌تواند راه‌گشا باشد [۷-۸].

^۱ Barometric Pressure

۱-۵-۲-۲- تعویض اجزای باتری

سیستم‌های باتری لیتیوم یونی معمولاً دارای اجزای محدود قابل تعویض هستند. اگر یک جزء غیرقابل تعویض توسط کاربر وجود داشته باشد، تولید کننده باید دستورالعمل کامل و روشنی از آن ارائه دهد، زیرا نصب نادرست آن می‌تواند موجب وقایع ناامن شود. قطعات یدکی مورد نیاز باید توسط سازنده مشخص شود. در صورت امکان، ماژول‌های جایگزین باید تقریباً در همان حالت شارژ ماژول‌های موجود باشند. ادغام انواع سلول‌ها هنگام جایگزینی یک سلول لیتیوم یونی در یک رشته سری یا موازی اشتباه است. چنین ادغامی تقریباً به طور جهانی مورد تأیید تولیدکنندگان قرار نگرفته است و علت آن عدم تطابق امپدانس‌های داخلی سلول‌ها و در نتیجه شرایط عملیاتی ناامن است [۷-۸].

۱-۵-۲-۳- آموزش‌های فردی

تکنسین‌ها باید با مشخصات شارژ و پارامترهای راه‌اندازی باتری‌های لیتیوم یونی آشنا باشند. کارهایی که روی باتری‌های لیتیوم یونی انجام می‌شود باید توسط پرسنلی باشد که با فناوری‌های خاص و خطرات این باتری‌ها بوده و به مقدار کافی در زمینه‌های مربوط به ایمنی آموزش دیده باشند. همچنین دستورالعمل IEEE Std 1657TM توصیه‌های مختلفی را به پرسنل جهت نصب و نگهداری باتری‌ها (با کاربردهای ثابت) ارائه می‌دهد [۷].

۱-۶- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

باتری‌های لیتیوم یونی به عنوان ذخیره‌ساز انرژی الکتریکی نقش بزرگی در تامین توان الکتریکی مورد نیاز تجهیزات ثابت و متحرک در ابعاد بزرگ و کوچک ایفا می‌کنند و جایگاه این باتری‌ها در صنایع امروزی، حائز اهمیت است. برای طراحی و ساخت این باتری‌ها اصول و قواعد خاصی باید رعایت شود و فناوری ساخت این باتری‌ها پیشرفته بشمار می‌رود. در این فصل از ضابطه پس از معرفی کلی باتری‌های لیتیوم یونی، کاربردها، نحوه عملکرد و ایمنی آنها مورد بررسی قرار گرفت. سپس به بررسی مواد تشکیل دهنده کاتد، آند، جداساز و الکترولیت پرداخته شد و مواد مختلف با ویژگی‌های گوناگون مورد بررسی و مقایسه قرار گرفتند. در ادامه به طراحی بلوکی و ماژولار سیستم‌های باطری لیتیوم یونی، سطوح عملکردی آن و معماری سیستم پرداخته شد. در گام بعدی، فرآیند تولید و ساخت باتری‌های لیتیوم یونی تشریح شد و در انتها نیز بهره‌برداری و نگهداری از باتری‌های لیتیوم یونی در شرایط مختلف بررسی شد.

فصل ۲

اصول طراحی، ساخت و بکارگیری
باتری‌های سرب اسیدی

مقدمه

در این فصل از ضابطه به اصول طراحی، ساخت و بکارگیری باتری‌های سرب اسیدی پرداخته می‌شود. مباحثی که در این فصل مورد بررسی قرار می‌گیرند شامل اصول باتری‌های سرب اسیدی، الکتrolیت استفاده شده در ساخت این باتری‌ها، آلیاژها و شبکه‌های سرب در باتری‌های مذکور، فرایندهای آماده‌سازی خمیر و پخت آن، شکل‌گیری صفحات، باتری‌های VRLA و محاسبات مواد فعال در سلول سرب اسیدی می‌باشند.

۲-۱- اصول باتری‌های سرب اسیدی

۲-۱-۱- ترمودینامیک باتری‌های سرب اسیدی

یک منبع توان الکتروشیمیایی شامل دو الکتروود از مواد مختلف است که به صورت غوطه‌ور^۱ در الکتrolیت قرار دارند و پتانسیل‌های مختلف در دو الکتروود ایجاد می‌شود. اختلاف بین پتانسیل‌های دو الکتروود، نیروی محرکه الکتریکی منبع توان الکتروشیمیایی را ایجاد می‌نماید. هنگامی که دو الکتروود به یک هادی یا بار متصل شوند، جریان الکتریکی بین آنها برقرار می‌شود (انرژی شیمیایی به انرژی الکتریکی تبدیل می‌شود) که این جریان الکتریکی به دلیل تغییرات والانس مواد در دو الکتروود می‌باشد.

گاستون پلنت^۲ یک الکتروود $Pb/PbSO_4$ را با یک الکتروود $PbO_2/PbSO_4$ در محلول سولفوریک اسید قرار داد و به یک منبع توان الکتروشیمیایی با نیروی محرکه الکتریکی بالا دست یافت. وی در سال ۱۸۶۰ در جلسه آکادمی علوم فرانسه^۳ این اختراع را به عنوان یک منبع توان یا سلول دارای توان الکتروشیمیایی بالا ارائه کرد [۹]. سلول سرب اسیدی از واکنش‌های اکسایش سرب ($Pb \rightarrow Pb^{2+} + 2e^-$) و کاهش دی‌اکسید سرب ($Pb^{4+} + 2e^- \rightarrow Pb^{2+}$) استفاده می‌کند. وقتی الکتروودهای Pb و PbO_2 در محلول H_2SO_4 غوطه‌ور می‌شوند، روی هر دو الکتروود، $PbSO_4$ تشکیل می‌شود. الکتروود $Pb/PbSO_4$ دارای پتانسیل تعادلی بسیار منفی در مقایسه با پتانسیل تعادلی الکتروود هیدروژن است، در حالی که $PbO_2/PbSO_4$ پتانسیل تعادلی بسیار مثبتی دارد. این اختلاف پتانسیل یکی از بالاترین نیروهای محرکه الکتریکی را در بین منابع انرژی الکتروشیمیایی (بر پایه محلول‌های آبی) تولید می‌کند [۹].

دومین عاملی که عملکرد سلول سرب اسیدی را ممکن می‌سازد، رسانایی بالای PbO_2 است و سومین عامل مهم در این نوع سلول، برگشت‌پذیری فرایندهای الکتروشیمیایی و ساختارهای تشکیل دهنده سلول سرب اسیدی است. PbO_2 و $PbSO_4$ در محلول‌های H_2SO_4 انحلال‌پذیری کمی دارند که موجب می‌شود آنها در سطح الکتروود و در محل واکنش‌های

^۱ Immersed^۲ Gaston Plante^۳ meeting of the French Academy of Sciences

الکتروشیمیایی حفظ شوند. به این ترتیب، ساختار الکتروود در هنگام شارژ و دشارژ باتری دست نخورده باقی می‌ماند و به عنوان یک منبع تغذیه قابل شارژ دارای عمر طولانی می‌باشد. پتانسیل‌های الکتروود E_1 و E_2 به غلظت ترکیباتی که در واکنش‌ها شرکت می‌کنند و به درجه حرارت سلول بستگی دارند. تعیین کمی این وابستگی‌ها مسئله اصلی در ترمودینامیک الکتروشیمیایی است.

۲-۱-۱-۱-۲- ترکیبات سربی دخیل در ساخت و فعالیت سلول سرب اسیدی

قبل از بحث در مورد واکنش‌های الکتروشیمیایی سلول سرب اسیدی، ترکیبات سربی موجود در این سیستم به صورت مختصر بررسی می‌شوند.

۲-۱-۱-۱-۱-۲- اکسید سرب (PbO)

این ترکیب سرب به دو شکل چندریخت^۱، چهارگوشه^۲ ($\beta - PbO$) و راست‌لوزی^۳ ($\alpha - PbO$) وجود دارد. حلالیت این دو شکل در آب در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد برای $\alpha - PbO$ ، 0.504 g L^{-1} و برای $\beta - PbO$ ، 0.1065 g L^{-1} است [۱۰]. اکسید سرب، هیدروکسیدهای سرب $3PbO \cdot H_2O$ و $5PbO \cdot H_2O$ را شکل می‌دهد [۱۱-۱۲]. اکسید سرب هیدراته شده $Pb(OH)_2$ ، ترکیبی آمفوتری^۴ یا دوخصلتی است. در صنعت باتری، اکسید سرب با اکسایش حرارتی جزئی سرب بدست می‌آید و "اکسید سربی"^۵ نامیده می‌شود، زیرا حاوی ۷۳ تا ۸۵ درصد PbO است و قسمت باقیمانده آن سرب غیر اکسید شده است. جزء اصلی اکسید سرب، $tet - PbO$ است، اما PbO راست‌لوزی نیز حدود ۵ تا ۶ درصد در آن وجود دارد. از اکسید سرب برای تهیه خمیرها به منظور تولید صفحات باتری سرب اسیدی استفاده می‌شود [۹].

۲-۱-۱-۱-۲- سولفات سرب ($PbSO_4$)

در دمای اتاق این ترکیب سرب معمولاً راست‌لوزی است، اما در دمای بالا (بیشتر از ۸۰۰ درجه سانتیگراد)، فرم بلوری مکعبی دارد. سولفات سرب با $BaSO_4$ و $SrSO_4$ هم‌شکل است. انحلال‌پذیری آن در آب 0.425 g L^{-1} در ۲۵ درجه سانتیگراد و 0.56 g L^{-1} در ۴۰ درجه سانتیگراد می‌باشد که کم است. حلالیت آن در محلول اسید سولفوریک به غلظت H_2SO_4 بستگی دارد. سولفات سرب در هنگام شارژ و دشارژ صفحات مثبت و منفی باتری تشکیل می‌شود و با PbO واکنش داده و سولفات‌های سربی بازی را شکل می‌دهد [۹].

^۱ Polymorphic

^۲ Tetragonal

^۳ Orthorhombic

^۴ Amphoteric

^۵ Lead Oxide

۲-۱-۱-۳- سولفات سرب مونوبازیک^۱، $PbO \cdot PbSO_4$ (1 BS)

سولفات سرب مونوبازیک یک ماده بلوری تک‌شیب^۲ است که از بلورهای نازک و بلند ساخته شده است. این ترکیب در زمانی که PbO با محلول H_2SO_4 در هنگام آماده‌سازی خمیر مخلوط می‌شوند، تشکیل می‌شود. سولفات سرب مونوبازیک در حین خیساندن صفحات پخته شده در محلول اسید سولفوریک قبل از شکل‌گیری نیز بدست می‌آید. 1 BS انحلال‌پذیری کمی در آب دارد (0.44 g L^{-1} در صفر درجه سانتیگراد)، اما در محلول‌های ضعیف H_2SO_4 انحلال‌پذیری بیشتری دارد [۹].

۲-۱-۱-۴- سولفات سرب تری‌بازیک^۳، $3PbO \cdot PbSO_4 \cdot H_2O$ (3 BS)

این ترکیب سرب شامل بلورهای منشوری به طول $1 - 4 \mu m$ و سطح مقطع $0.2 - 0.8 \mu m$ است. چگالی آن $g \text{ cm}^{-3}$ ۶/۵ می‌باشد. این ترکیب انحلال‌پذیری کمی در آب دارد (0.262 g L^{-1}) و هنگامی که اکسید سرب با محلول سولفوریک اسید مخلوط شود، حاصل می‌شود و ترکیب اصلی خمیر باتری را در هنگام تهیه و در دمای زیر ۷۰ درجه سانتیگراد تشکیل می‌دهد. سولفات سرب تری‌بازیک بر ساختار جرم فعال دی‌اکسید سرب و در نتیجه برخی از ویژگی‌های عملکردی باتری اثرگذار است [۹].

۲-۱-۱-۵- سولفات سرب تترا‌بازیک^۴، $4PbO \cdot PbSO_4$ (4 BS)

این ترکیب شامل بلورهای منشوری با طول ۱۰ تا ۱۰۰ میکرومتر و قطر ۳ تا ۱۵ میکرومتر است. هنگامی که اکسید سرب با محلول سولفوریک اسید ($H_2SO_4/PBO < 6 \text{ wt}\%$) در دمای بالای ۷۵ درجه سانتیگراد مخلوط شود و همچنین در حین پخت خمیر در دمای بالا (بیشتر از ۸۵ درجه سانتیگراد) و در حضور بخار آب، 4 BS تشکیل می‌شود. ساختار جرم فعال تشکیل شده از 4 BS عمر طولانی سیکل باتری را تضمین می‌کند [۹].

۲-۱-۱-۶- دی‌اکسید سرب (PbO_2)

این ترکیب با دو شکل ساختاری چندریخت راست‌لوزی ($\alpha - PbO_2$) و چهارگوشه ($\beta - PbO_2$) وجود دارد. دی‌اکسید سرب از نظر ترکیب، غیراستوکیومتری^۵ (PbO_{2-x}) و شامل جای خالی اکسیژن است. PbO_2 یک نیمه‌رسانای نوع n تخریب شده با رسانایی $11000 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ می‌باشد [۱۳]. با افزایش دما از ۲۲ به ۸۴ درجه سانتیگراد، رسانایی PbO_2

^۱ Monobasic

^۲ Monoclinic

^۳ Tribasic

^۴ Tetrabasic

^۵ Nonstoichiometric

حدود ۰/۰۶ درصد به ازای هر ۱ درجه سانتیگراد، کاهش می‌یابد. دی‌اکسید سرب در عمل در آب حل نمی‌شود، در حالی که در محلول سولفوریک اسید دارای انحلال‌پذیری 0.1 M L^{-1} در ۲۲ درجه سانتیگراد است. PbO_2 یک اکسید کننده قوی است و به راحتی با Pb_3O_4 و Pb_2O_3 و همچنین ترکیبات غیراستوکیومتری فرمول عمومی PbO_n ($1 < n < 2$) کاهش می‌یابد [۹].

۲-۱-۱-۷- سرب قرمز (در آمریکا) یا مینیوم^۱ (در اروپا)، Pb_3O_4

این ترکیب سرب دارای ساختار اسپینلی، مشابه ساختار Fe_3O_4 است. چگالی آن 9.1 g cm^{-3} می‌باشد و از $2PbO$ و $1PbO_2$ تشکیل شده و به راحتی در اسیدها تجزیه می‌شود. سرب قرمز در عمل در آب گرم و سرد قابل حل نیست. این ترکیب با H_2SO_4 واکنش داده و $2PbSO_4$ و PbO_2 را شکل می‌دهد. سرب قرمز معمولاً (۷۰ تا ۷۵ درصد از تولید جهانی Pb_3O_4) در صنعت باتری استفاده می‌شود [۹].

۲-۱-۱-۲- سیستم $Pb/H_2SO_4/H_2O$

در محلول‌های اسیدی، یون‌های Pb^{2+} و Pb^{4+} شکل می‌گیرند (البته در غلظت‌های کم)، در حالی که در محلول‌های خنثی و قلیایی ضعیف، یون‌های $HPbO_2^-$ یا PbO_3^{2-} شکل می‌گیرند. واکنش‌های شیمیایی و الکتروشیمیایی مربوط به این یون‌ها در جدول ۱-۲ آورده شده است [۱۴].

به جز واکنش الکتروشیمیایی (۲-۳)، همه واکنش‌های دیگر به pH محلول بستگی دارند. تعدادی از واکنش‌های الکتروشیمیایی در این سیستم بسته به والانس یون سرب، ترکیب و pH محلول و پتانسیل الکترود، سیستم‌های الکترودی مختلف را شکل می‌دهند. این واکنش‌ها محدوده پتانسیل ۲ ولت را پوشش می‌دهند.

جدول ۱-۲: واکنش‌های شیمیایی و الکتروشیمیایی شامل یون‌های سرب در سیستم Pb/H_2O [۱۴]

$Pb^{2+} + H_2O = HPbO_2^- + 3H^+$	۱-۲
$Pb^{4+} + 3H_2O = PbO_3^{2-} + 6H^+$	۲-۲
$Pb^{4+} + 2e^- = Pb^{2+}$	۳-۲
$PbO_3^{2-} + 6H^+ + 2e^- = Pb^{2+} + 3H_2O$	۴-۲
$PbO_3^{2-} + 3H^+ + 2e^- = HPbO_2^- + H_2O$	۵-۲

در جدول ۲-۲ واکنش‌های الکتروشیمیایی شامل سرب، اکسیدهای سرب، $PbSO_4$ و سولفات‌های بازی سرب فراهم شده است. همچنین واکنش‌های الکترودهای اکسیژن و هیدروژن نیز آورده شده است [۱۴].

^۱ Minium

جدول ۲-۲: واکنش‌های شیمیایی و الکتروشیمیایی سیستم $Pb/H_2SO_4/H_2O$ [۱۴]

واکنش‌های الکتروشیمیایی	
$PbSO_4 + H^+ + 2e^- = Pb + HSO_4^-$	۶-۲
$PbSO_4 + 2e^- = Pb + SO_4^{2-}$	۷-۲
$PbO.PbSO_4 + 4e^- + 2H^+ = 2Pb + SO_4^{2-} + H_2O$	۸-۲
$3PbO.PbSO_4.H_2O + 8e^- + 6H^+ = 4Pb + SO_4^{2-} + 4H_2O$	۹-۲
$PbO + 2e^- + 2H^+ = Pb + H_2O$	۱۰-۲
$PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 4e^- = PbSO_4 + 2H_2O$	۱۱-۲
$PbO_2 + HSO_4^- + 3H^+ + 2e^- = PbSO_4 + 2H_2O$	۱۲-۲
$2PbO_2 + SO_4^{2-} + 4e^- + 6H^+ = PbO.PbSO_4 + 3H_2O$	۱۳-۲
$4PbO_2 + SO_4^{2-} + 8e^- + 10H^+ = 3PbO.PbSO_4.H_2O + 4H_2O$	۱۴-۲
$PbO_2 + 2e^- + 2H^+ = PbO + H_2O$	۱۵-۲
$3PbO_2 + 4e^- + 4H^+ = Pb_3O_4 + 2H_2O$	۱۶-۲
$Pb_3O_4 + 2e^- + 2H^+ = 3PbO + H_2O$	۱۷-۲
$4Pb_3O_4 + 3SO_4^{2-} + 8e^- + 14H^+ = 3(3PbO.PbSO_4.H_2O) + 4H_2O$	۱۸-۲
واکنش‌های شیمیایی	
$4PbO + SO_4^{2-} + 2H^+ = 3PbO.PbSO_4.H_2O$	۱۹-۲
$3PbO.PbSO_4.H_2O + SO_4^{2-} + 2H^+ = 2(PbO.PbSO_4) + 2H_2O$	۲۰-۲
$PbO.PbSO_4 + SO_4^{2-} + 2H^+ = 2PbSO_4 + H_2O$	۲۱-۲
واکنش‌های الکتروشیمیایی تجزیه H_2O	
$2H^+ + 2e^- = H_2$	۲۲-۲
$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$	۲۳-۲

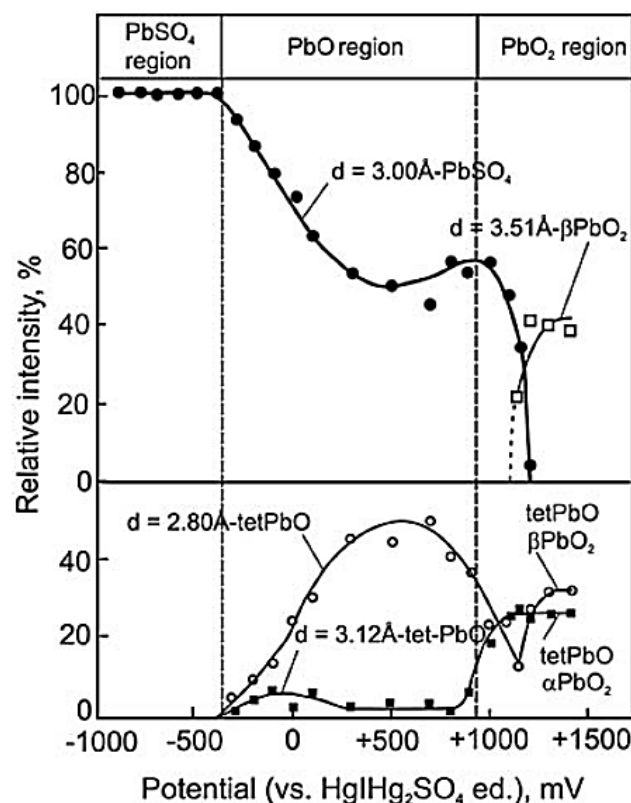
۲-۱-۲- الکترودهای شکل گرفته در حین پلاریزاسیون آندی Pb در محلول H_2SO_4

موثرترین روش برای شناسایی الکترودهای مختلف، استفاده از پلاریزاسیون پتانسیواستاتیک^۱ و به دنبال آن تجزیه و تحلیل پراش اشعه ایکس (XRD)^۲ از رسوب آندی بدست آمده، می‌باشد. با استفاده از تکنیک‌های آنالیز شیمیایی معمول

^۱ Potentiostatic

^۲ X-ray Diffraction

و XRD، ترکیب فاز لایه آندی که در پتانسیل‌های مختلف الکترودی بین نواحی $Pb/PbSO_4$ و $PbO_2/PbSO_4$ تشکیل می‌شود، تعیین شده است. شکل ۱-۲ رابطه بین شدت نسبی خطوط پراش مشخصه و پتانسیل هر یک از مراحل در لایه آندی تشکیل شده در طی اکسایش پتانسیواستاتیک سرب در محلول $1-N H_2SO_4$ را نشان می‌دهد. مشخصه خطوط پراش $tet-PbO$ ($d = 3.12, 2.79 A$) با $\alpha-PbO_2$ ($d = 3.12 A$) و $\beta-PbO_2$ ($d = 2.79 A$) مطابقت دارد. تلفیق نتایج ثابت نموده که PbO_2 در پتانسیل‌های مثبت‌تر از ۰/۹۵ ولت تشکیل می‌شود [۱۵-۱۶].



شکل ۱-۲: شدت نسبی خطوط پراش اشعه ایکس برای فازهای مختلف در لایه آندی تشکیل شده بر روی سرب در محلول

$1 N H_2SO_4$ به صورت تابعی از پتانسیل اکسایش (در برابر Hg/Hg_2SO_4)

بر اساس داده‌های XRD^۱ در شکل ۱-۲ و نتایج آنالیز شیمیایی، این نتیجه حاصل شده که در طی پلاریزاسیون آندی یک الکتروود Pb در محلول H_2SO_4 ، سه نوع الکتروود شکل می‌گیرد که به صورت شماتیک در شکل ۲-۲ آورده شده است [۱۶].

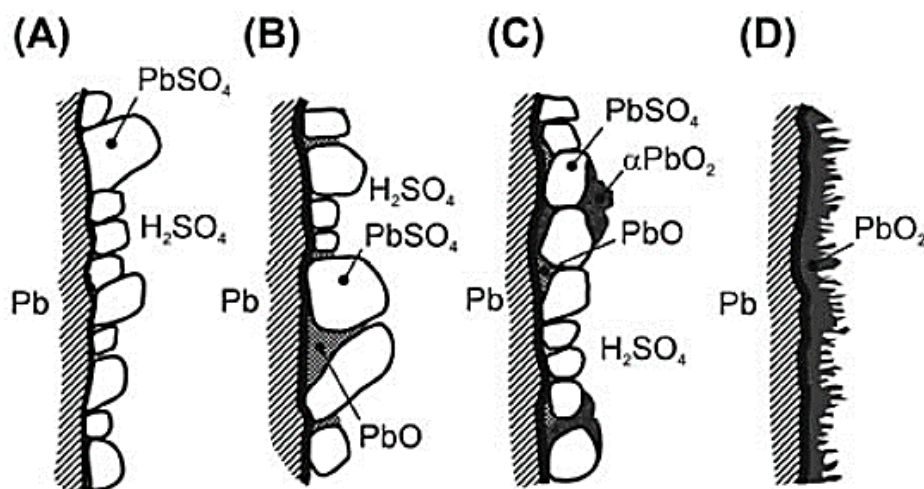
۱- الکتروود سولفات سرب ($Pb/PbSO_4$)- پایدار در پتانسیل‌های از ۰/۹۷ تا ۰/۴۰- ولت (در برابر Hg/Hg_2SO_4).

فاصله‌ای تحت عنوان "ناحیه پتانسیل $PbSO_4$ "

^۱ X-ray Diffraction

۲- الکتروُد سولفات سرب/اکسید سرب ($Pb/PbO/PbSO_4$) - با محدوده پتانسیل پایدار از -0.4 تا $+0.95$ ولت، تحت عنوان "ناحیه پتانسیل PbO "،

۳- الکتروُد دی‌اکسید سرب (Pb/PbO_2) - شکل گرفته در محدوده پتانسیل بالای $+0.95$ ولت و شامل α و β - PbO_2 تحت عنوان "ناحیه پتانسیل PbO_2 ".



شکل ۲-۲: شماتیک سیستم‌های آندی، (A) سیستم الکتروُد $Pb/PbSO_4$ شکل گرفته در ناحیه پتانسیل $PbSO_4$ ، (B) سیستم $Pb/PbO/PbSO_4$ شکل گرفته در ناحیه پتانسیل PbO ، (C) سیستم الکتروُد شکل گرفته در $+0.95$ یعنی بین نواحی پتانسیل PbO و PbO_2 ، (D) سیستم Pb/PbO_2 شکل گرفته در ناحیه پتانسیل PbO_2

هر یک از انواع الکترودهای فوق دارای خصوصیات منحصر بفردی هستند که توسط فازهای تشکیل دهنده سیستم الکتروُد تعیین می‌شوند. سیستم $Pb/PbO/PbSO_4$ در هر دو حالت پلاریزاسیون پتانسیواستاتیک و گالوانواستاتیک الکترودها تشکیل می‌شود، اما سهم نسبی لایه‌های PbO و $PbSO_4$ به حالت پلاریزاسیون بستگی دارد [۹].

۲-۱-۳- الکتروُد $Pb/PbSO_4/H_2SO_4$

۲-۱-۳-۱- فرایندهای الکتروودی در سطح Pb

واکنش زیر در الکتروُد سربی غوطه‌ور در محلول H_2SO_4 انجام می‌شود [۹]:



تجزیه سولفوریک اسید در دو مرحله انجام می‌شود که می‌توان آن را با روابط (۲۵-۲) و (۲۶-۲) بیان نمود.





اگر $PH < 1$ باشد، آنگاه یون‌های HSO_4^- در واکنش با Pb^{2+} شرکت می‌کنند، در حالی که اگر $PH > 1$ باشد، آنگاه یون‌های SO_4^{2-} در محلول غالب هستند.

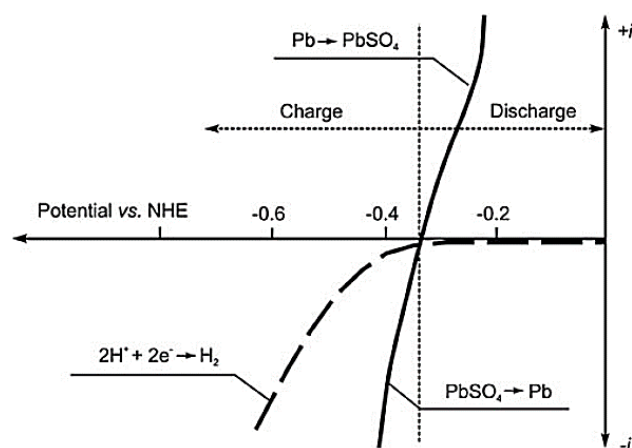
با در نظر گرفتن یون‌های HSO_4^- (رابطه (۲۷-۲))، پتانسیل تعادل الکترود بر اساس تعادل $Pb/PbSO_4$ و بر اساس داده‌های ترمودینامیکی تعیین می‌شود و به pH بستگی دارد.



علاوه بر واکنش $Pb/PbSO_4$ ، تولید هیدروژن نیز در سطح سرب رخ می‌دهد (رابطه (۲۸-۲)).



یک اختلاف پتانسیل حدود ۰/۳ ولت بین الکترودهای $Pb/PbSO_4$ و H_2/H^+ وجود دارد. این بدان معنی است که پتانسیل الکترود سربی غوطه‌ور در محلول H_2SO_4 یک پتانسیل حالت پایدار است. ارتباط جریان/پتانسیل در پلاریزاسیون الکترودهای فوق در شکل ۳-۲ ارائه شده است [۱۷].



شکل ۳-۲: منحنی جریان/پتانسیل برای پلاریزاسیون الکترودهای $Pb/PbSO_4$ و H_2/H^+ در محلول H_2SO_4

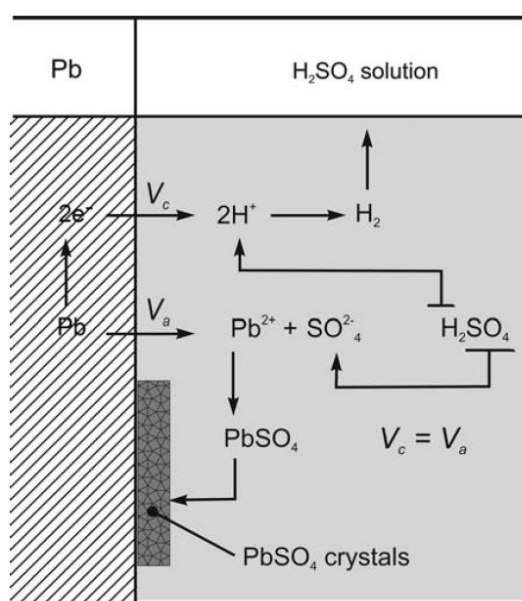
اکسایش الکتروشیمیایی سرب و کاهش $PbSO_4$ با پلاریزاسیون جزئی پیش می‌رود و این بدان معناست که الکترود تقریباً برگشت‌پذیر می‌باشد. الکترود هیدروژن به شدت پلاریزه می‌شود، بنابراین پتانسیل تولید H_2 مقادیر منفی بیشتری نسبت به پتانسیل کاهش $PbSO_4$ دارد. این رفتار سیستم الکترودی $Pb/PbSO_4/H_2SO_4$ (H_2/H^+) آن را برای استفاده

به عنوان یکی از الکترودهای سلول سرب اسیدی مناسب نموده است. از آنجایی که الکتروده H_2/H^+ فقط بر رفتار الکتروده $Pb/PbSO_4$ تاثیر می‌گذارد، در پراونتز قرار گرفته است.

بازه‌ای که در آن الکتروده $Pb/PbSO_4$ ممکن است جریان دهد یا بپذیرد به توانایی فازهای Pb و $PbSO_4$ در تبادل آزادانه یون‌ها با یکدیگر بستگی دارد. این فاصله زمانی، ظرفیت الکتروده Pb را مشخص می‌نماید. برای بدست آوردن حداکثر ظرفیت، الکتروده Pb به یک توده متخلخل با سطح فعال حدود $0.8-0.4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ تبدیل می‌شود.

الکتروده (H_2/H^+) $Pb/PbSO_4/H_2SO_4$ در شرایط مدار باز وقتی جریان‌های جزئی بین الکترودهای $Pb/PbSO_4$ و H_2/H^+ برابر باشد، در حالت پایدار است. واکنش‌های انجام شده در سطح سرب الکترودهای $Pb/PbSO_4$ و H_2/H^+ در شکل ۴-۲ آورده شده است. V_a نشان دهنده سرعت واکنش آندی اکسایش سرب و V_c نشان دهنده سرعت واکنش کاتدی تولید هیدروژن است که در حالت پایدار $V_c = V_a$ می‌باشد.

از آنجا که جریان حالت پایدار بسیار کم است، اختلاف بین پتانسیل‌های حالت پایدار و تعادلی الکتروده $Pb/PbSO_4$ بسیار ناچیز است و می‌توان از آن صرف‌نظر نمود. اگر الکتروده برای مدت زمان طولانی مدار باز باشد، مقدار الکتریسیته‌ای که بین الکترودهای $Pb/PbSO_4$ و H_2/H^+ جریان دارد، بر خلاف جریان حالت پایدار کم، قابل توجه است. بلورهای سولفات سرب که در این مدت تشکیل شده‌اند سطح آزاد سرب الکتروده را کاهش می‌دهند و بنابراین ظرفیت آن کاهش می‌یابد، یعنی صفحه منفی دشارژ خودی می‌شود. به منظور جلوگیری از این فرایندها، الکترودها باید اضافه پتانسیل بالای تولید هیدروژن را حفظ کنند. سرعت واکنش H^+/H_2 میزان فرایندهای دشارژ خودی را تعیین می‌کند. اگر فلزاتی مانند نیکل روی سطح سرب رسوب کنند، فرایندهای دشارژ خودی با سرعت قابل توجهی پیش رفته و ظرفیت با سرعت قابل توجهی کاهش می‌یابد. بنابر این خلوص مواد مورد استفاده برای تولید باتری سرب اسیدی ضروری است [۹].



شکل ۴-۲: فرایندهای دشارژ خودی صفحات منفی در مدار باز

۲-۱-۳-۲- فرایندهای اولیه اکسایش آندی Pb و تشکیل لایه بلوری $PbSO_4$

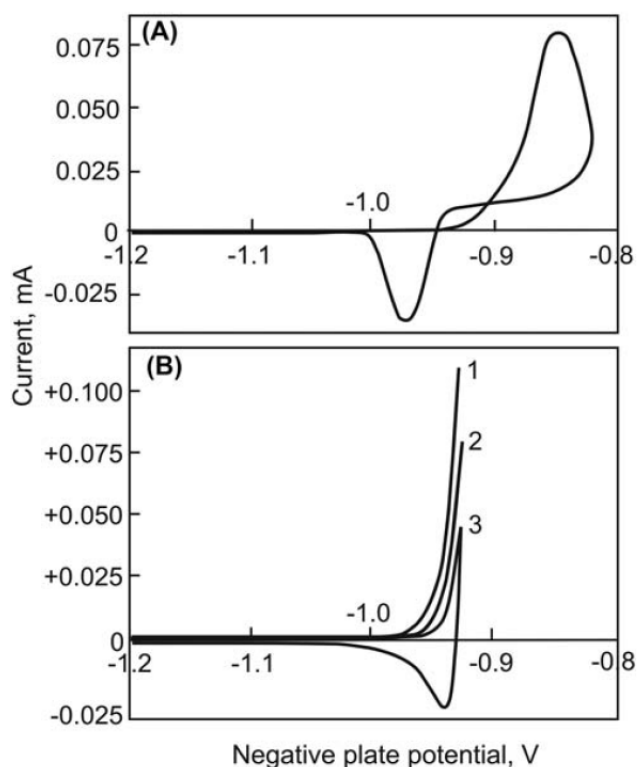
به منظور مطالعه فرایندهای مذکور، یک الکتروود سرب با تغییرات پتانسیل به صورت خطی رفت و برگشتی در یک محدوده باریک پتانسیلی در هر دو طرف پتانسیل تعادل الکتروود $Pb/PbSO_4$ پلاریزه شده است. شکل ۲-۵ ولتاموگرام چرخه‌ای^۱ ثبت شده را نشان می‌دهد [۱۸]. در اسکن پتانسیل مثبت (آندی)، جریان اکسایش Pb به دلیل واکنش الکتروشیمیایی تشکیل یون‌های Pb^{2+} افزایش می‌یابد. وقتی اسکن به سمت پتانسیل‌های مثبت‌تر می‌رود، یک لایه $PbSO_4$ بر روی سطح الکتروود تشکیل می‌شود و یک پیک در منحنی جریان ظاهر می‌گردد. این لایه سولفات سرب موجب ایجاد اثر غیرفعال‌سازی^۲ بر روی الکتروود می‌شود و در نتیجه جریان به سرعت کاهش می‌یابد. در طی اسکن کاتدیک بعدی، لایه جامد $PbSO_4$ به Pb کاهش می‌یابد و یک پیک جریان کاتدی بدست می‌آید (بخش (A) شکل ۲-۵).

فرایندهای اولیه قبل از تشکیل لایه بلوری $PbSO_4$ با استفاده از الکتروود چرخشی دیسکی سرب^۳ در پلاریزاسیون آندی مورد مطالعه قرار گرفته است (بخش (B) شکل ۲-۵) [۱۸]. هنگامی که الکتروود در طی پلاریزاسیون آندی می‌چرخد، جریان به سرعت افزایش می‌یابد. وقتی پلاریزاسیون آندی متوقف و جهت اسکن پتانسیل معکوس می‌شود، هیچ جریان کاتدی وجود ندارد زیرا در نتیجه چرخش الکتروود، یون‌های Pb^{2+} به توده محلول ریخته شده‌اند و هیچ یونی وجود ندارد که بتواند کاهش یابد. یون‌های Pb^{2+} قبل از واکنش با یون‌های SO_4^{2-} و تشکیل $PbSO_4$ برای مدت مشخصی در محلول باقی می‌مانند که این مساله بیانگر آن است که اکسایش الکتروشیمیایی Pb در محلول H_2SO_4 تحت کنترل پخش از طریق سازوکار انحلال-ته‌نشینی^۴ است. اگر سولفات سرب بلافاصله بعد از اکسید شدن سرب بر روی سطح فلز تشکیل شود، یک لایه نازک آمورف $PbSO_4$ تشکیل می‌شود که الکتروود را غیرفعال می‌کند و ظرفیت آن را کاهش می‌دهد. مرحله پخش به یون‌های Pb^{2+} اجازه می‌دهد تا به محلول روند و بر روی بلورهای $PbSO_4$ ته‌نشین شوند. بنابراین، آنها یک لایه سولفات سرب متخلخل را شکل می‌دهند و واکنش اکسایش سرب می‌تواند بواسطه پخش یون‌های Pb^{2+} از طریق منافذ لایه $PbSO_4$ ادامه یابد که در نهایت منجر به افزایش ظرفیت الکتروود می‌شود. با افزودن ذرات فعال سطح پلیمری به مواد فعال منفی (به عنوان مثال لیگنوسولفونات^۵ به عنوان یکی از اجزای منبسط کننده)، زمان پخش یون‌های Pb^{2+} طولانی می‌شود، زیرا آنها باید از لایه پلیمر جذب شده، عبور کنند. بنابراین تشکیل لایه $PbSO_4$ غیرفعال مانند مانع عمل می‌کند و ظرفیت صفحات منفی، به ویژه در دماهای پایین که سولفات سرب دارای حلالیت بسیار کمی است، افزایش می‌یابد.

در حالت کلی فرایندهای ابتدایی زیر رخ می‌دهند تا در نهایت یک لایه متخلخل $PbSO_4$ شکل بگیرد [۹]:

^۱ Cyclic Voltammograms^۲ Passivating Effect^۳ Rotating Lead Disc Electrode^۴ Dissolution-Precipitation^۵ Lignosulfonate

- واکنش الکتروشیمیایی اکسایش Pb به یون‌های Pb^{2+} .
- پخش یون‌های Pb^{2+} به محلول.
- غلظت یون‌های Pb^{2+} و SO_4^{2-} به سطح بیش از حد اشباع بحرانی رسیده و آنها واکنش می‌دهند تا هسته‌های $PbSO_4$ را در سطح سرب شکل می‌دهند.
- یون‌های Pb^{2+} و SO_4^{2-} به سطح بیش از حد اشباع رسیده و روی بلورهای $PbSO_4$ که از قبل شکل گرفته‌اند، رسوب می‌کنند و بنابراین به رشد آنها کمک می‌کنند.
- در نتیجه رشد بلورهای $PbSO_4$ مجاور هم، فضاهای بین بلوری کمتر شده و به منافذ تبدیل می‌شوند.
- واکنش الکتروشیمیایی اکسایش سرب در مکان‌هایی از سطح سرب که به الکترولیت دسترسی دارند، ادامه می‌یابد. یون‌های Pb^{2+} بدست آمده در امتداد منافذ لایه $PbSO_4$ به سمت محلول حرکت می‌کنند. در این میان H_2SO_4 و H_2O در جهت مخالف حرکت می‌کنند. در نتیجه، ترکیب محلول در منافذ لایه $PbSO_4$ تغییر می‌کند.

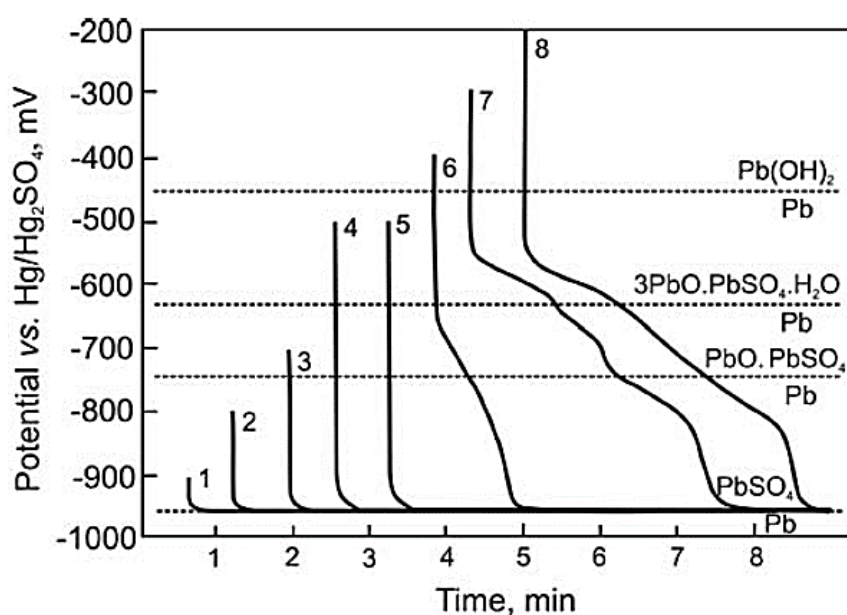


شکل ۲-۵: ولتاموگرام چرخه‌ای ثبت شده بر روی پلاریزاسیون الکتروود دیسکی چرخشی **Pb** (مساحت سطح = ۰/۲ سانتیمتر مربع) در محلول فاقد اکسیژن 1 M H_2SO_4 با نرخ اسکن 30 mV s^{-1} . (A) سرعت چرخش ۲۴ rpm، (B) سرعت چرخش ۴۰ rpm (منحنی ۱)، ۱۶ rpm (منحنی ۲) و ۰ rpm (منحنی ۳). پتانسیل‌ها نسبت به الکترود مرجع Hg/Hg_2SO_4 اندازه‌گیری شده‌اند.

۳-۳-۱-۲- فرایندهای قلیایی سازی^۱ محلول در منافذ لایه $PbSO_4$

به منظور مشخص نمودن فرایندهایی که در منافذ لایه $PbSO_4$ انجام می‌شوند، رفتار الکتروشیمیایی الکتروود $Pb/PbSO_4$ در محلول $1 N H_2SO_4$ در طول پلاریزاسیون گالوانواستاتیک با جریان‌های کم در پتانسیل‌های تا $0/2$ ولت نسبت به الکتروود مرجع Hg/Hg_2SO_4 بررسی شده است [۱۹-۲۰]. شکل ۲-۶ مجموعه‌ای از حالت‌های گذرا را نشان می‌دهد که در شرایط مدار باز بعد از پلاریزاسیون الکتروود ثبت شده‌اند. مدار بعد از رسیدن به پتانسیل مشخصی باز شده است.

از منحنی‌های شکل ۲-۶ مشهود است که برای پلاریزاسیون تا $0/5$ - ولت (منحنی‌های ۵-۱)، باز شدن مدار منجر به افت سریع پتانسیل الکتروود به مقدار تعادل $Pb/PbSO_4$ می‌شود. وقتی پتانسیل الکتروود بیشتر از $0/5$ - ولت باشد و مدار باز شود، قبل از رسیدن به صفحه^۲ $Pb/PbSO_4$ ، یک توقف پتانسیل^۳ مشاهده می‌شود. این تفاوت در رفتار الکتروود به تشکیل فاز جدید مرتبط است.



شکل ۲-۶: تغییرات پتانسیل الکتروود در حالت مدار باز بعد از اکسایش گالوانواستاتیک در $2/5 \mu A cm^{-2}$ تا پتانسیل‌های افزایش یافته به صورت مداوم (نسبت به Hg/Hg_2SO_4)

^۱ Alkalization

^۲ Plateau

^۳ Potential Arrest

در طول پلاریزاسیون الکترو، بلورهای $PbSO_4$ بر روی سطح فلز ترسیب^۱ می‌شوند. از آنجایی که سولفات سرب یک دی‌الکتریک است، روند الکتروشیمیایی فوق در مناطق تحت پوشش رسوب کریستال $PbSO_4$ متوقف می‌شود. بنابراین، تنها منطقه فعال الکتروشیمیایی، سطح فلز بین بلورهای $PbSO_4$ است. در طول پلاریزاسیون آندی الکترو، Pb^{2+} در این مکان‌های فعال تشکیل می‌شود و بین بلورها به سمت توده محلول جریان می‌یابد. جریانی از یون‌های SO_4^{2-} در جهت معکوس حرکت می‌کند. بنابراین، اجزای واکنش شیمیایی (یون‌های Pb^{2+} و SO_4^{2-}) توسط یک لایه دی‌الکتریک متخلخل از بلورهای $PbSO_4$ جدا می‌شوند و واکنش بین آنها در محلی که دو جریان مخالف یکدیگر هستند، ادامه می‌یابد. شکل ۷-۲ فرایندهای رخ داده در منافذ بین دو کریستال $PbSO_4$ را نشان می‌دهد [۱۹].

فرایندهای رخ داده در محلول یک منفذ، که توسط صفحه‌های بلوری $PbSO_4$ محدود شده‌اند، در صورت در نظر گرفتن پدیده‌های موجود در یک واحد حجم از محلول پر کننده منفذ، می‌توانند مشخص شوند. محلول موجود در منفذ محدود شده توسط بلورهای $PbSO_4$ ، حاوی H_2O و H_2SO_4 است. این مواد بر اساس واکنش‌های (۲-۲۹) و (۲-۳۰) به یون‌ها تفکیک می‌شوند.



یون‌های بدست آمده، الکترون خنثایی^۲ محلول را در منافذ حفظ می‌کنند. هنگامی که الکترو $Pb/PbSO_4$ در معرض پلاریزاسیون مثبت قرار می‌گیرد، واکنش الکتروشیمیایی (۲-۳۱) پیش می‌رود.

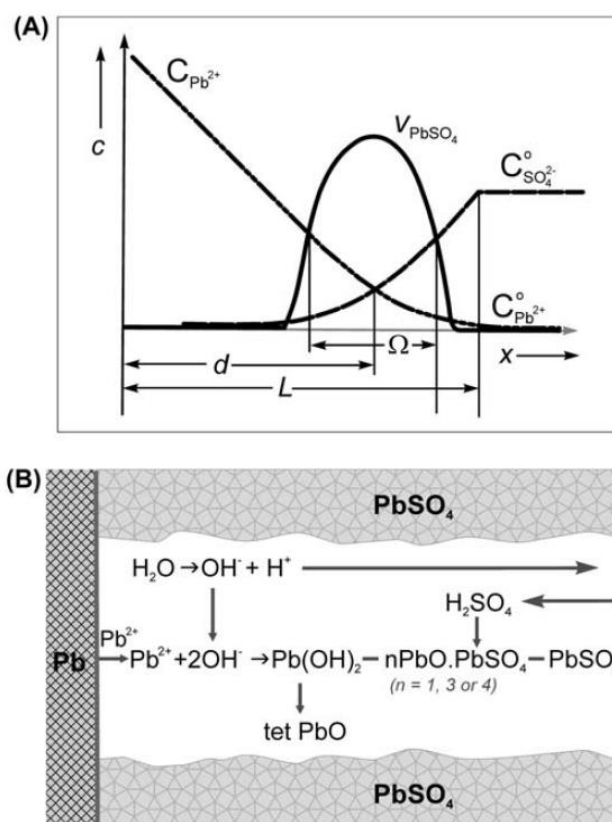


شار یون‌های Pb^{2+} محلول موجود در منافذ لایه $PbSO_4$ را با بارهای الکتریکی مثبت شارژ می‌کند. الکترون خنثایی محلول در حجم منافذ ممکن است از طریق یکی از فرایندهای زیر بازیابی شود. یون‌های منفی (HSO_4^- و SO_4^{2-}) از محلول انبوه ممکن است وارد فضاها بین کریستالی (منافذ) لایه $PbSO_4$ شده و با یون‌های Pb^{2+} در محلول منافذ واکنش دهند. با این حال، هر دو یون HSO_4^- و SO_4^{2-} از نظر اندازه بسیار بزرگ هستند و از دسترسی آنها به منافذ لایه $PbSO_4$ جلوگیری می‌شود. از این‌رو، بارهای الکتریکی موجود در محلول پرکننده منافذ توسط بارهای منفی یون‌های HSO_4^- و SO_4^{2-} خنثی نمی‌شوند.

^۱ Deposition

^۲ Electroneutrality

یک روش جایگزین برای الکترون خنثایی سازی^۱ محلول منافذ در بخش (B) شکل ۷-۲ ارائه شده است. یون‌های H^+ کوچک و بسیار متحرک هستند (تحرك آنها ۵ برابر بیشتر از یون‌های Pb^{2+} است). از این‌رو، یون‌های H^+ حاصل از تجزیه آب به محلول انبوه می‌روند و یون‌های OH^- باقیمانده بار مثبت یون‌های Pb^{2+} را در محلول منافذ خنثی می‌کنند. بنابراین واکنش الکتروشیمیایی که در سطح سرب انجام می‌شود، واکنش تجزیه آب در محلول منافذ را در پی دارد و به دنبال آن یون‌های H^+ از منافذ لایه $PbSO_4$ به محلول انبوه می‌روند و با تشکیل $Pb(OH)_2$ الکترون خنثایی سازی محلول منافذ انجام می‌شود. فاز دوم بواسطه تشکیل $tet - PbO$ در محلول پرکننده فضاهای بین کریستالی و سطح آزاد سرب کم آب می‌شود [۲۱-۲۲].



شکل ۷-۲: (A) شماتیک تغییرات غلظت یون‌های Pb^{2+} و SO_4^{2-} در منافذ لایه $PbSO_4$ با فاصله از شبکه (L)، ضخامت لایه پخش، U ناحیه تشکیل $PbSO_4$ ، d فاصله‌ای که سرعت تشکیل $PbSO_4$ در آن بیشتر است، (B) شماتیک فرایندهایی که در منافذ لایه بلور $PbSO_4$ پیش می‌روند و منجر به تشکیل $tet - PbO_2$ ، $nPbO.PbO_n$ و $PbSO_4$ می‌شوند.

در یک پلاریزاسیون قطعی الکتروود $Pb/PbSO_4$ (۵/۰ ولت نسبت Hg/Hg_2SO_4)، pH محلول در حجم منافذ مورد بررسی به مقادیری می‌رسد که در آن سولفات‌های بازی سرب و $Pb(OH)_2$ شکل می‌گیرند. اگر نرخ تشکیل اکسید سرب،

^۱ Electroneutralization

سولفات‌های بازی سرب و $PbSO_4$ نزدیک باشد، این ترکیبات با توجه به میزان انحلال‌پذیری آنها، $PbSO_4$ در سمت محلول و اکسید سرب نزدیک سطح سرب در منافذ لایه $PbSO_4$ مرتب می‌شوند. توالی ترکیب‌های موجود در لایه اکسید که طی دوره اکسایش بدست می‌آیند، فرایندهای پس از قطع پلاریزاسیون را تعیین می‌کنند [۹].

۲-۱-۳-۴- لایه $PbSO_4$ به عنوان یک غشای نیمه نفوذپذیر^۱

پس از اجرای یک سری پلاریزاسیون گالوانواستاتیک با جریان کم، الکترود $Pb/PbSO_4$ برای همیشه غیرفعال می‌شود و پتانسیل مدار باز آن در محدوده ۰/۴ تا ۰/۶ ولت باقی می‌ماند. این رفتار به دلیل تغییرات لایه $PbSO_4$ به یک غشای نیمه‌نفوذپذیر انتخابی توسط فرایندهای ارائه شده در شکل ۲-۷ است [۲۰].

وقتی سطح سرب توسط بلورهای $PbSO_4$ پوشانده شود، اندازه فضاهای بین بلوری با قطر یون‌های موجود در محلول قابل تطبیق می‌شود. در این حالت فقط یون‌هایی با شعاع یونی کوچک وارد منافذ می‌شوند و رابطه (۲-۳۲) در محلول منافذ ایجاد می‌گردد.



یون‌های H^+ و OH^- دارای شعاع کمی هستند، در حالی که یون‌های SO_4^{2-} از نظر اندازه نسبتاً بزرگ هستند. همچنین یون‌های Pb^{2+} سنگین و دارای تحرک بسیار کمی هستند. از این‌رو، پخش یون‌های SO_4^{2-} و Pb^{2+} در لایه $PbSO_4$ دشوار است. از آنجایی که دسترسی یون‌های SO_4^{2-} به منافذ مشکل است یا به طور کلی مسدود می‌شود، یون‌های دارای بار مثبت در منافذ باید توسط بارهای منفی یون‌های OH^- خنثی شوند، یعنی آب موجود در منافذ تجزیه شده و یون‌های H^+ به محلول انبوه رفته و یون‌های OH^- در منافذ باقی می‌مانند (شکل ۲-۷). از این‌رو، محلول موجود در منافذ لایه $PbSO_4$ در pH بالا به صورت الکتریکی خنثی می‌شود و لایه $PbSO_4$ به یک غشای انتخابی با پتانسیل تعادل دونان^۲ تبدیل می‌شود [۲۰-۲۱].

۲-۱-۴- الکترود H_2/H^+ در سطح Pb

تولید هیدروژن در سطح سرب و در محلول H_2SO_4 به صورت واکنش (۲-۳۳) است.



^۱ Semipermeable

^۲ Donnan Equilibrium Potential

اضافه پتانسیل تولید هیدروژن به ماهیت الکتروود و فرایند تولید هیدروژن بستگی دارد که با رابطه تافل^۱ بیان می‌شود. در مرجع [۲۲] تاثیر اجزای مختلف آلی مواد منبسط کننده بر روی اضافه ولتاژ هیدروژن بر روی الکتروود سرب متخلخل غوطه‌ور در محلول $4/8 M H_2SO_4$ بررسی شده است. ترکیبات در نظر گرفته شده شامل $BaSO_4$ ، $BaSO_4 + BNF$ ، $BaSO_4 + DSV$ و $BaSO_4 + Indulin$ ، $BaSO_4 + BNF + Al_2(SO_4)_3$ اجزای آلی موجود در مواد منبسط کننده، موجب افزایش اضافه ولتاژ تولید هیدروژن می‌شوند و ترکیبات مختلف اثرات خاصی دارند. همچنین می‌توان نتیجه گرفت که اگرچه یک ترکیب منبسط کننده آلی سطح الکتروود سرب را تغییر می‌دهد، اما این مساله لزوماً منجر به تغییر سازوکار فرایند تولید هیدروژن نخواهد شد.

آلیاژهای سرب-آنتیموان به عنوان ماده شبکه‌ای در باتری‌های سرب اسیدی استفاده می‌شود. به منظور بررسی اثر آنتیموان بر روی اضافه ولتاژ هیدروژن در مرجع [۲۳] از آلیاژهای $Pb-Sb$ ، $Pb-Ag$ و $Pb-Sb-Ag$ استفاده شده است. نتایج نشان دادند که در بین سه ماده مذکور آلیاژ $Pb-Sb-Ag$ نقش غالب را ایفا می‌کند.

تاثیر هر دو اجزای منبسط کننده آلی و مواد افزودنی آلیاژی بر خصوصیات پلاریزاسیون هیدروژن ارتباط مستقیمی با فرایندهای شارژ و دشارژ خودی در صفحات منفی دارد، یعنی هر چه اضافه ولتاژ هیدروژن بیشتر باشد، شارژ موثر صفحات بیشتر و دشارژ خودی صفحات کمتر می‌باشد.

۲-۱-۵- سیستم الکتروود $Pb/PbO/PbSO_4$

۲-۱-۵-۱- سازوکار رشد PbO

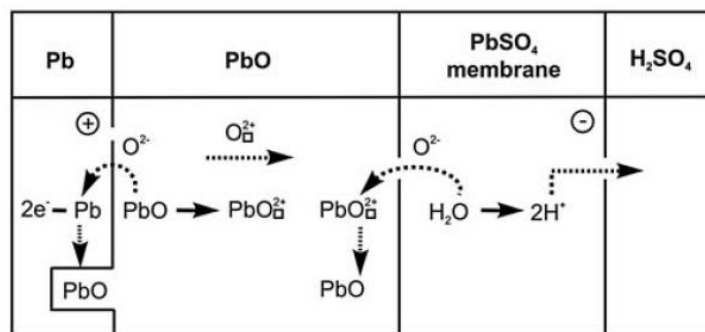
سیستم الکتروود $Pb/PbO/PbSO_4$ هنگامی تشکیل می‌شود که یک الکتروود سربی در محلول H_2SO_4 غوطه‌ور شده و در محدوده پتانسیل -0.4 تا $+0.95$ ولت نسبت به Hg/Hg_2SO_4 پلاریزه شود. پس از بررسی‌های انجام شده در مرجع [۱۶] مشخص شده که یک لایه $PbSO_4$ در ابتدا تشکیل می‌شود و هر چه پتانسیل مثبت‌تر باشد، دوره قبل از شروع شکل‌گیری PbO - tet و $PbO.PbSO_4$ کوتاه‌تر می‌شود. این یافته‌های تجربی این فرض را تایید کرده که یک لایه $tet - PbO$ در زیر لایه $PbSO_4$ قرار دارد و غشای $PbSO_4$ اکسید سرب را از تماس با محلول H_2SO_4 ایزوله می‌کند. پس از تشکیل PbO ، رشد آن به فرایند غالب در لایه آندی تبدیل می‌شود. تغییرات مقدار $PbO.PbSO_4$ اساسی نیست و می‌توان از تاثیر آن بر فرایندهای رسوب آندی چشم‌پوشی نمود.

مشکل اساسی در مطالعه رشد لایه اکسید، تعیین یون‌های حامل جریان از طریق لایه اکسید می‌باشد (به عنوان مثال Pb^{2+} یا O^{2-}). با استفاده از تجزیه و تحلیل پراش اشعه ایکس مشخص شده است که ضخامت لایه $tet - PbO$ به طور پیوسته افزایش می‌یابد. از این‌رو، می‌توان فرض نمود که رسانایی یونی توسط یون‌های O^{2-} تامین می‌شود [۱۶].

^۱ Tafel

حرکت یون‌های O^{2-} از طریق لایه متراکم PbO ، از طریق شباهت در اندازه شعاع یونی Pb^{2+} و O^{2-} امکان‌پذیر است. با این حال، یون Pb^{2+} ، ۱۳ برابر بیشتر از یون O^{2-} وزن یونی دارد. به دلیل وزن کمتر، یون‌های O^{2-} از تحرک بالاتری نسبت به یون‌های Pb^{2+} در شبکه بلوری PbO برخوردار هستند.

حرکت یون‌های O^{2-} از طریق شبکه کریستالی PbO ممکن است توسط مکانیزم جای خالی یا با حرکت بینابینی ادامه یابد. انرژی فعال‌سازی اکسایش حرارتی سرب تقریباً حدود ۱ الکترون ولت می‌باشد. این مقدار کم نشان می‌دهد که یون‌های O^{2-} از طریق اکسید با مکانیزم جای خالی حرکت می‌کنند. با اندازه‌گیری وابستگی دمایی جریان جاری از طریق سیستم $Pb/PbO/PbSO_4$ در طول پلاریزاسیون پتانسیواستاتیک مشخص شده که انرژی فعال‌سازی حدود ۰/۵ الکترون ولت است. این مقدار بسیار کم است فرضیه جابجایی یون‌های O^{2-} در لایه PbO از طریق سازوکار جای خالی را استحکام می‌بخشد. شماتیک این سازوکار در شکل ۸-۲ آورده شده است [۹].



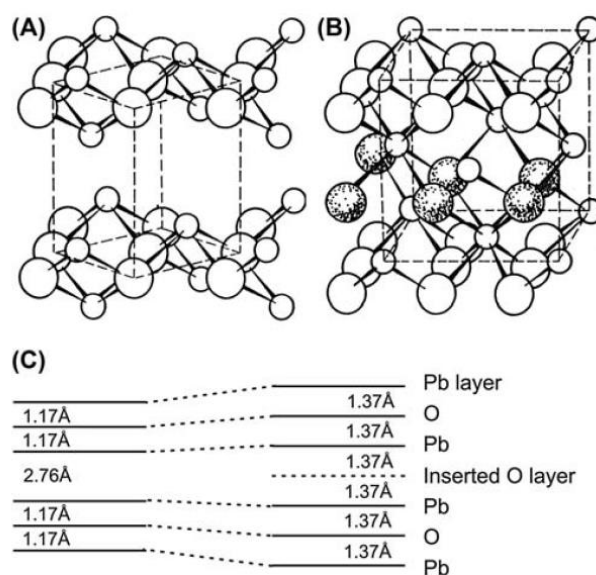
شکل ۸-۲: شماتیک واکنش برای فرایندهای ابتدایی که از طریق جاری شدن جریان در لایه آندی شکل گرفته در ناحیه پتانسیل اکسید سرب در طی اکسایش سرب در محلول H_2SO_4 رخ می‌دهد.

سرب به یون‌های Pb^{2+} اکسید شده و در نتیجه جای خالی اکسیژن شکل می‌گیرد. آنها از طریق لایه PbO ، تحت نیروی محرکه میدان الکتریکی به سمت غشا حرکت می‌کنند. در واسط غشای $PbO/PbSO_4$ ، جای خالی اکسیژن با آب واکنش می‌دهد و یون‌های PbO و H^+ تشکیل می‌شوند. یون‌های H^+ به محلول می‌روند تا بتوانند حالت الکترون خنثایی غشا را حفظ کنند.

از آنجا که حجم مولی PbO حدود ۲۳٪ بیشتر از Pb است، تنش‌های مکانیکی در واسط $PbSO_4$ ایجاد می‌شوند. تحت تاثیر این تنش‌ها، برخی از بلورهای $PbSO_4$ جابجا می‌شوند، منافذ بین آنها گسترده‌تر می‌شوند و H_2SO_4 به لایه $PbSO_4$ نفوذ می‌کند. وقتی اسید با سطح PbO تماس پیدا می‌کند، واکنش H_2SO_4 با اکسید آغاز می‌شود و $PbSO_4$ رسوب می‌کند. بلورهای $PbSO_4$ در حال رشد، سطح مقطع منافذ را کاهش می‌دهند و محلول قلیایی می‌شود [۱۶].

۲-۵-۱-۲- اکسیدهای سرب واسط^۱

تشکیل اکسید شبکه مکعبی^۲ PbO_n از $tet - PbO$ یک توالی شیمیایی جالب بشمار می‌رود. شکل ۹-۲ رابطه بین ساختارهای سلول‌های اولیه PbO_n و $tet - PbO$ را نشان می‌دهد. $tet - PbO$ دارای ساختار لایه‌ای است (بخش (A) شکل ۹-۲). سلول‌های اولیه حاوی لایه‌های یون‌های سرب و یون‌های اکسیژن و همچنین لایه‌های خالی هستند. در نمونه PbO_n (بخش (B) شکل ۹-۲)، لایه‌های خالی تا حدی با یون‌های O^{2-} پر می‌شوند. در این حالت، تناسب^۳ بین یون‌های سرب و اکسیژن کمی تغییر می‌کند. بازآرایی $tet - PbO$ به ساختار PbO_n در بخش (C) شکل ۹-۲ نشان داده شده است [۲۴]. اکسید شبه مکعبی ناپایدار است و تحت این شرایط ترکیب پایدار ترمودینامیکی باید Pb_3O_4 باشد.

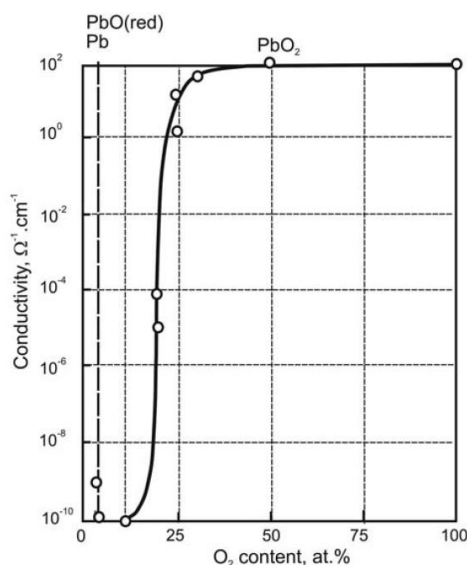


شکل ۹-۲: ارتباط بین ساختارها و سلول‌های واحد $tet - PbO$ و اکسیدهای شبه مکعبی، (A) ساختار $tet - PbO$ ، (B) ساختار شبه مکعبی اکسید شامل لایه اکسیژن و تغییر تناسب در اطراف سرب و اکسیژن، (C) توالی پشته و تغییرات ابعاد.

شکل ۱۰-۲ ارتباط بین رسانایی اکسید و محتوای اکسیژن مخلوط را به منظور بررسی رسانایی الکتریکی اکسید سرب نشان می‌دهد [۲۵]. نتایج نشان می‌دهند که PbO_2 رسانایی بالایی در حدود $10^2 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ دارد. وقتی مقدار اکسیژن در مخلوط گاز به زیر ۲۵ درصد کاهش می‌یابد، اکسیدهای سرب با والانس کمتر تشکیل شده و رسانایی کاهش می‌یابد. در مورد $tet - PbO$ رسانایی به مقدار $10^{-10} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ نیز می‌رسد.

از آنجایی که اکسیدهای سرب نیمه رسانا هستند، رسانایی آنها به عیب شبکه بلوری آنها بستگی دارد که این عیوب به نوبه خود به روش تهیه اکسید، یعنی تاریخچه اکسید وابسته‌اند.

^۱ Interediate^۲ Pseudocubic^۳ Coordination



شکل ۲-۱۰: رسانایی مجموعه‌ای از لایه‌های اکسید سرب نسبت به مقدار اکسیژن مخلوط گاز

۲-۱-۵-۳- اکسایش فوتوالکتروشیمیایی $Pb/PbO/PbSO_4$ به $Pb/PbO_n/PbSO_4$

$tet - PbO$ یک نیمه رسانای نوع n با انرژی شکاف باند^۱ (E_g) ۲/۰-۱/۹ الکترون ولت است [۲۶-۲۷]. در برخی مراجع این مقدار ۲/۷ ذکر شده است [۲۸-۲۹]. این اعداد مربوط به طیف انرژی نور مرئی می‌باشند. بنابراین $tet - PbO$ می‌تواند یک ماده فعال نوری^۲ (حساس به نور) باشد. کریستال‌های سولفات سرب از نظر نوری شفاف هستند، به طوری که ساختار سیستم الکترود $Pb/PbO/PbSO_4$ اجازه می‌دهد تا نور به لایه PbO برسد و الکترود را فعال نوری نماید. مطالعات بسیاری در این زمینه انجام شده است و نتایج بیانگر آن است که فرایند فعال‌سازی نوری سیستم $Pb/PbO/PbSO_4$ از طریق تبدیل به سیستم $Pb/PbO_n/PbSO_4$ انجام می‌شود. رفتار فوتوالکتروشیمیایی الکترود $Pb/PbO/PbSO_4$ بسیار مورد مطالعه قرار گرفته و انواع مختلفی از سازوکار فرایندهای فعال‌سازی نوری ارائه شده که شامل نیمه رسانا و خواص شیمیایی PbO است که در نهایت منجر به تشکیل یک اکسید سرب غیراستوکیومتری می‌شود [۳۰-۳۱].

۲-۱-۵-۴- اکسایش الکتروشیمیایی الکترود $Pb/PbO/PbSO_4$ به الکترود Pb/PbO_2

در پتانسیل‌های مثبت‌تر از ۱/۱ ولت نسبت به Hg/Hg_2SO_4 ، سیستم الکترود $Pb/PbO/PbSO_4$ به الکترود Pb/PbO_2 اکسایش می‌شود. سازوکاری برای فرایندهای اکسایش مستقیم PbO به $\alpha - PbO_2$ و $PbSO_4$ به $\beta - PbO_2$ پیشنهاد شده است [۳۲-۳۳]. این سازوکار تصویر فیزیکی واضحی از مراحل اولیه تشکیل لایه PbO_2 ارائه نمی‌دهد.

^۱ Band Gap Energy

^۲ Photoactive

اگر سیستم از لحاظ ترمودینامیکی آزمایش شود، بین نواحی استوکیومتری PbO و PbO_2 ، ناحیه‌ای وجود دارد که Pb_3O_4 و اکسیدهای سرب غیراستوکیومتری PbO_n و PbO_x تشکیل می‌شوند. این ناحیه ترمودینامیکی نیز باید هنگام مطالعه سازوکار اکسایش سیستم الکتروکاتود $Pb/PbO/PbSO_4$ به Pb/PbO_2 در نظر گرفته شود. جزئیات تحلیلی در مرجع [۳۴] موجود می‌باشد. همچنین در مرجع مذکور، یک سیستم الکتروکاتود $Pb/PbO/PbSO_4$ با اکسایش پتانسیواستاتیک یک الکتروکاتود Pb در محلول $0.5 M H_2SO_4$ در $+0.6$ ولت نسبت به الکتروکاتود مرجع Hg/Hg_2SO_4 تهیه شده و بعد از این، سیستم با نرخ اسکن $10 mV S^{-1}$ تحت پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی^۱ قرار گرفته است. شکل ۲-۱۱ منحنی‌های پتانسیودینامیکی ثبت شده در طول ۵ پتانسیل تا $1/450$ ولت را نشان می‌دهد [۳۴].

در طول سیکل اول، هنگامی که پتانسیل به $1/325$ ولت می‌رسد، فرایند الکتروشیمیایی جدیدی شروع می‌شود و جریان آندی به آرامی افزایش می‌یابد. برای سه چرخه اول، کمینه‌ای در اسکن کاتدیک مشاهده نمی‌شود. بر این اساس می‌توان گفت که محصول واکنش آندی نمی‌تواند کاهش یابد و در عمق لایه آندی باقی می‌ماند. بنابراین، ماهیت اکسید تغییر کرده و در گام بعدی روند آندی با پتانسیل منفی‌تری آغاز می‌شود. حداقل نمایش در اسکن کاتدیک بعد از ۵ دوره است که این حداقل با کاهش PbO_2 همراه است. فرض بر این است که واکنش آندی تشکیل PbO_n غیراستوکیومتری مطابق با ملاحظات ترمودینامیکی پیش می‌رود. بنابراین سیستم $Pb/PbO_n/PbSO_4$ تشکیل می‌شود.

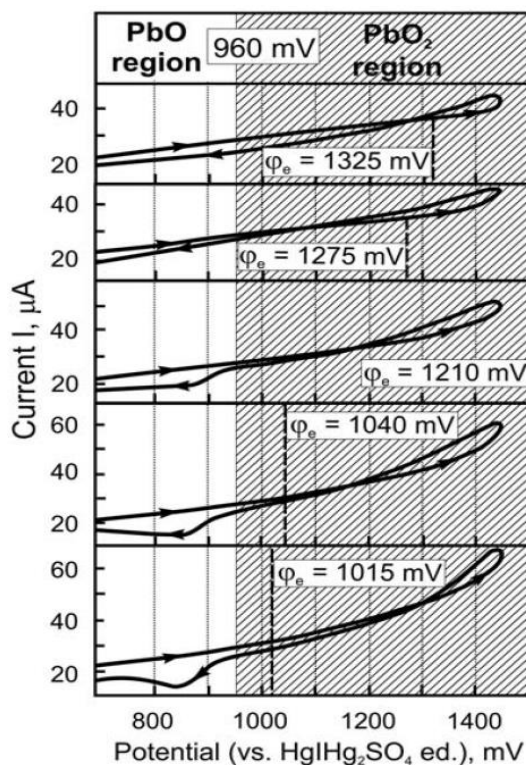
تشکیل PbO_n ممکن است از طریق سازوکار زیر انجام شود. در پتانسیل‌های مثبت‌تر از $1/30$ ولت نسبت به PbO ، Hg/Hg_2SO_4 در واسطه $Pb|PbO$ اکسید می‌شود و در نتیجه جای خالی اکسیژن (O^{2+}) تشکیل می‌شود. با فرض این که لایه PbO از مولکول‌های PbO ساخته شده است. واکنش (۲-۳۴) در واسطه $Pb|PbO$ انجام می‌شود.



الکترون‌ها وارد فلز می‌شوند، در حالی که جاهای خالی اکسیژن به وسیله میدان الکتریکی به سمت واسطه $PbO/PbSO_4$ حرکت می‌کنند، جایی که آنها با H_2O و یون‌های OH^- در منافذ واسطه واکنش داده و مولکول‌های PbO_2 بر اساس واکنش (۲-۳۵) تشکیل می‌شوند.



^۱ Potentiodynamic



شکل ۱۱-۲: ولتاموگرام چرخه‌ای برای الکتروود سرب در محلول H_2SO_4 ، حد پتانسیل آندی $V_{1/45}$ (نسبت به Hg/Hg_2SO_4) است، نرخ اسکن پتانسیل 10 mV s^{-1} است.

مولکول‌های PbO_2 ، PbO و PbO_n غیراستوکیومتری ($1 < n < 2$) را شکل می‌دهند. یون‌های هیدروژن از طریق منافذ غشای $PbSO_4$ به محلول می‌روند. اکسید غیراستوکیومتری PbO_n رسانایی الکتریکی بالاتری دارد. از این رو افت پتانسیل در لایه PbO_n کاهش می‌یابد و پتانسیل در غشای واسط $PbO_n/PbSO_4$ افزایش یافته و به پتانسیل واکنش تولید اکسیژن می‌رسد:



که O_{ad} و O_{ad}^- اتم‌ها و رادیکال‌های اکسیژن جذب شده در سطح PbO_n می‌باشند. الکترون‌ها از لایه PbO_n عبور می‌کنند و به فلز می‌رسند. یون‌های هیدروژن از طریق منافذ لایه $PbSO_4$ به محلول می‌روند.

غلظت اتم‌های O_{ad} در سطح PbO افزایش می‌یابد و در نتیجه یک گرادیان غلظت ایجاد می‌شود. تحت تاثیر این گرادیان، گونه‌های اکسیژن در لایه‌های خالی شبکه بلوری PbO_n منتشر می‌شوند (شکل ۹-۲) [۳۴ و ۳۱].

با در نظر گرفتن احتمال نفوذ O_{ad} به شبکه بلوری PbO_n و بر اساس شکل ۲-۹، عرض لایه‌های خالی در $tet - PbO$ ، ۲/۷۶ آنگستروم است، در حالی که قطر اتم اکسیژن ۱/۲۲ آنگستروم است. از این رو، اتم‌های اکسیژن آزادانه در لایه‌های خالی شبکه بلوری $tet - PbO$ حرکت می‌کنند و از آنجا که آنها پذیرنده‌های الکترون هستند، PbO_n را به PbO_2 اکسید می‌کنند که منجر به افزایش قابل توجهی در رسانایی لایه اکسید می‌شود. بنابراین، لایه PbO_n به PbO_2 اکسید می‌شود [۳۴].

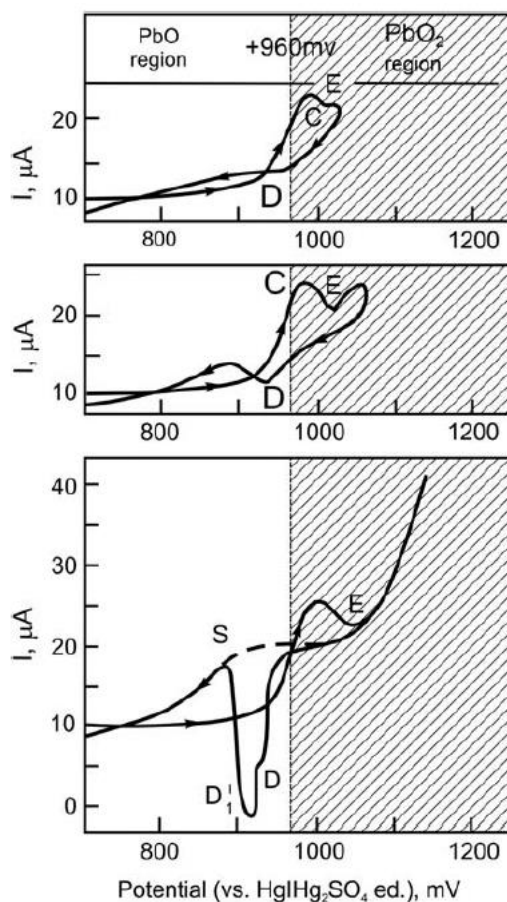
شکل ۲-۱۲ ولتاموگرام چرخه‌ای ثبت شده در طی اکسایش PbO_n به PbO_2 را نشان می‌دهد. در طی سیکل اول، حداکثر جریان آندی (C) بدست می‌آید که مربوط به تشکیل $\alpha - PbO_2$ در منافذ غشای $PbSO_4$ است. هنگامی که فاز $\alpha - PbO_2$ با محلول H_2SO_4 تماس پیدا می‌کند، یک فرایند الکتروشیمیایی جدید در سطح PbO_2 رخ می‌دهد، یعنی یون‌های Pb^{2+} تشکیل شده بواسطه انحلال $PbSO_4$ به PbO_2 اکسید می‌شوند (واکنش‌های (۲-۳۸) و (۲-۳۹)).



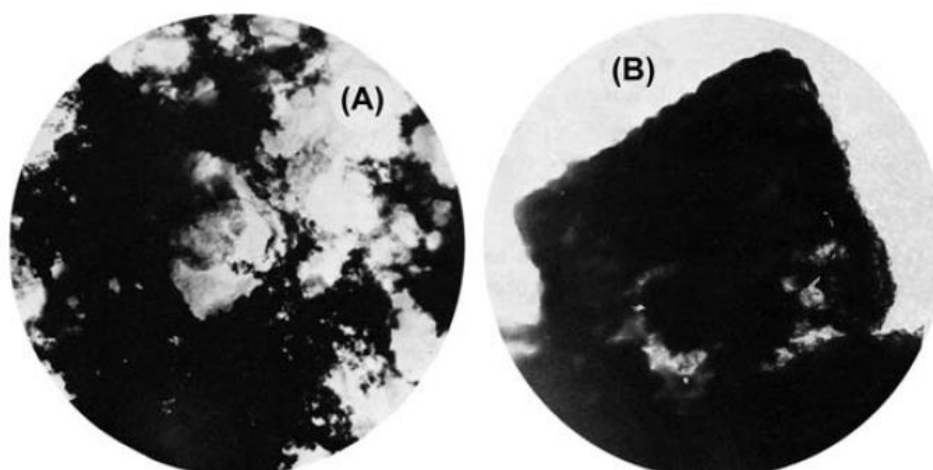
در نتیجه فرایند فوق، جریان آندی پس از مینیمم، افزایش می‌یابد (بخش (B) و (C) شکل ۲-۱۲) و چون این فرایند در محیط اسیدی پیش می‌رود، $\beta - PbO_2$ تشکیل می‌شود. وقتی پتانسیل معکوس شد، مینیمم دوم در قسمت کاتدی ولتاموگرام ظاهر می‌شود که مربوط به کاهش $\beta - PbO_2$ است. بعد از آن، شکل ولتاموگرام به فرایندهای تجزیه در غشای $PbSO_4$ بستگی دارد.

تخریب غشای $PbSO_4$ در شکل ۲-۱۳ نشان داده شده است. لایه $PbSO_4$ به یک توده بی‌شکل تبدیل می‌شود که تا حدی با رسوب PbO_2 پوشانده شده است. بخش (B) شکل ۲-۱۳ مشخصات یک کریستال $PbSO_4$ پوشانده شده با یک لایه PbO_2 را نشان می‌دهد. همان‌گونه که از شکل نیز پیداست اکسایش $PbSO_4$ از طریق سازوکار زیر ادامه می‌یابد:

انحلال کریستال $PbSO_4$ با تشکیل یون‌های $Pb^{2+} \leftarrow PbSO_4$ (اغلب روی سطح کریستال $PbSO_4$) به فاز- $PbO_2 \leftarrow$ اکسایش یون‌های Pb^{2+} بر روی سطح $PbO_2 \leftarrow$ رسوب (ترسیب) PbO_2



شکل ۲-۱۲: ولتاموگرام چرخه‌ای برای الکتروده سربی در محلول H_2SO_4 بر پلاریزاسیون نسبت به پتانسیل‌های تخریب غشای $PbSO_4$



شکل ۲-۱۳: میکروگراف الکترونی^۱ نشان دهنده تخریب غشای $PbSO_4$

^۱ Electron Micrograph

از طریق پلاریزاسیون چرخشی الکتروود حلقه‌ای-دیسکی^۱ (Pb) با سرعت ۲۵۰۰ دور بر دقیقه در ناحیه پتانسیل بین ۰/۸ تا ۱/۷ ولت با نرخ اسکن 10 mV S^{-1} ثابت شده که یون‌های Pb^{4+} ناپایدار محلول در حین تشکیل آندی PbO_2 در محلول H_2SO_4 تولید می‌شوند [۳۵].

فرایندهای فوق در طی فرایند فناوری تشکیل صفحات، هنگامی که لایه خوردگی متشکل از PbO_n و PbSO_4 در سطح شبکه مثبت به PbO_2 اکسید می‌شود، رخ می‌دهند. در ابتدای فرایند تشکیل، پلاریزاسیون الکتروود به طور ناگهانی افزایش می‌یابد. پس از یک زمان خاص، تولید گاز شروع می‌شود. منحنی پتانسیل/زمان از حداکثر مقدار عبور می‌کند و سپس به سرعت کاهش می‌یابد. این مشخصات منحنی پتانسیل مربوط به تبدیل لایه خوردگی به یک لایه دی‌اکسید سرب بسیار رسانای الکترون است. همان طور که از شکل ۲-۱۳ مشخص است، اگر لایه آندی حاوی بلورهای PbSO_4 باشد، ممکن است به طور سطحی اکسید شود. چنین ساختاری از لایه آندی ممکن است رسانایی لایه خوردگی رابط جرم فعال را مختل کند. بنابراین از تشکیل PbSO_4 در لایه خوردگی در هنگام خیساندن صفحه قبل از شکل‌گیری باید جلوگیری شود.

۲-۱-۶- سیستم الکتروود $\text{Pb/PbO}_2/\text{PbSO}_4$

۲-۱-۶-۱- مشخصات فیزیکی شیمیایی PbO_2

$\alpha - \text{PbO}_2$ و $\beta - \text{PbO}_2$ دو نمونه از کریستال‌های اصلاح شده دی‌اکسید سرب می‌باشند که در شکل ۲-۱۴ نشان داده شده‌اند. $\alpha - \text{PbO}_2$ در سیستم راست‌لوزی با ساختاری مشابه کلمبیت^۲ با محورهای شبکه به ابعاد زیر متبلور می‌شود.

$$a = 4.938 \text{ Å}$$

$$b = 5.939 \text{ Å}$$

$$c = 5.486 \text{ Å}$$

یون‌های سرب در مراکز هشت ضلعی ثابت می‌شوند و هر یک با شش یون اکسیژن با فاصله ۲/۱۶ آنگستروم احاطه می‌شوند.

بلورهای $\beta - \text{PbO}_2$ دارای یک سلول ابتدایی چهارگوشه از نوع روتیل^۳ با ابعاد زیر هستند.

$$a = 4.945 \text{ Å}$$

$$b = 3.378 \text{ Å}$$

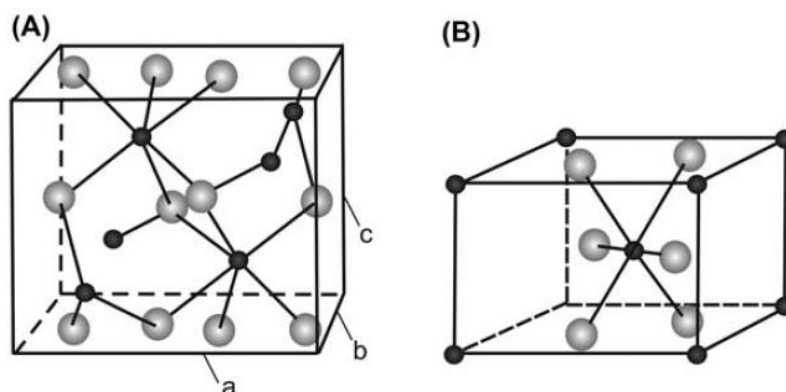
در این ساختار نیز یون‌های سربی قرار گرفته در مراکز، هشت ضلعی‌های واپیچیده^۴ را شامل می‌شوند.

^۱ Rotating Ring-Disc

^۲ Columbite

^۳ Rutile

^۴ Distorted



شکل ۲-۱۴: سلول‌های واحد بلورهای $\alpha - PbO_2$ (A) و $\beta - PbO_2$ (B) [۵۸]

با وجود این که دی‌اکسید سرب با فرمول PbO_2 نشان داده می‌شود، همه محققان این ترکیب را غیراستوکیومتری می‌دانند. محققان مختلف مقادیر متفاوتی را برای ضریب استوکیومتری $x = O:Pb$ ارائه می‌دهند، اما اجماع همگانی بر آن است که نسبت واقعی اکسیژن به سرب کمتر از ۲ است [۳۷-۳۹].

دی‌اکسید سرب یک نیمه رسانای نوع n ناخالص^۱ است. این نوع نیمه رساناها سطح بالایی از ناخالصی دارند که موجب می‌شود سطح فرمی^۲ در باند هدایت قرار گیرد. در مرجع [۴۰] بیان شده که حدود 0.4 الکترون ولت از سطح انرژی در باند هدایت توسط الکترون‌های آزاد اشغال شده و این مساله موجب می‌شود خصوصیات الکتریکی PbO_2 کاملاً مشابه فلزات گردد. همچنین در مرجع مذکور خصوصیات الکتریکی $\alpha - PbO_2$ و $\beta - PbO_2$ بررسی شده و مطابق با نتایج، چگالی $\alpha - PbO_2$ بالاتر از $\beta - PbO_2$ است. تحرک $\beta - PbO_2$ تقریباً ۱۵ برابر بیشتر از $\alpha - PbO_2$ است. در نتیجه، مقاومت ویژه $\alpha - PbO_2$ ده برابر بیشتر از $\beta - PbO_2$ است. همچنین مشخص شده است که مقاومت ویژه مخلوط‌های حاوی $\alpha - PbO_2$ و $\beta - PbO_2$ کمی بیشتر از $\beta - PbO_2$ خالص است.

غلظت یون‌های Pb^{4+} در شبکه بلوری PbO_2 برابر با $2.4 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ است. غلظت الکترون در PbO_2 ، بیست برابر کمتر از غلظت یون‌های Pb^{4+} در زیرشبکه سرب است [۹].

^۱ Degenerated

^۲ Fermi Level

۲-۱-۷- آماده‌سازی الکتروشیمیایی الکتروود Me/PbO_2

پلاتین، طلا و تانتالوم به عنوان بستر انتخاب می‌شوند و PbO_2 از محلول استات^۱، نیترات^۲، پرکلرات^۳ یا پلمبیت قلیایی^۴ سرب (II)، رسوب می‌کند.

۲-۱-۷-۱- آماده‌سازی لایه‌های $\alpha - PbO_2$

$\alpha - PbO_2$ تحت شرایط زیر به صورت الکتروشیمیایی در بسترهای^۵ خارجی شکل می‌گیرد.

۱- از محلول‌های استات سرب اشباع شده حاوی $6.5 M CH_3COONH_4 + 1.5 M NH_4OH$ در چگالی جریان $5 mA cm^{-2}$ [۴۱]؛

۲- از محلول حاوی $10 g L^{-1} Pb(NO_3)_2 + 25 g L^{-1} NaOH$ در چگالی جریان $0.1 mA cm^{-2}$ [۴۲]؛

۳- از محلول خنثی حاوی $Pb(NO_3)_2$ در چگالی جریان $0.36 mA cm^{-2}$ [۴۳]؛

۴- از محلول اشباع شده PbO در $2 M NaOH$ در چگالی جریان $0.8 - 1.6 mA cm^{-2}$ [۴۴]؛

۵- از محلول اشباع شده PbO در $0.2 M HClO_4$ ($pH = 5.5$) در چگالی جریان $0.1 mA cm^{-2}$ [۴۰].

۲-۱-۷-۲- آماده‌سازی $\beta - PbO_2$

ترسیب $\beta - PbO_2$ در بسترهای خارجی در محلول‌های حاوی یون‌های Pb^{2+} زیر انجام می‌شود:

۱- $0.03 M Pb(NO_3)_2 + 2.5 M HNO_3$ در چگالی جریان $3.0 - 5.0 mA cm^{-2}$ [۴۵]؛

۲- $0.5 M Pb(NO_3)_2 + 1 M HNO_3$ در چگالی جریان $3.0 mA cm^{-2}$ [۴۶]؛

۳- $195^\circ C$ گرم ارتورمبیک PbO در $3 M HClO_4$ $500 mL$ در چگالی جریان $2.5 mA cm^{-2}$ [۴۷]؛

۴- $0.2 M PbO$ در $0.165 M HClO_4$ ($pH = 1$) در چگالی جریان $0.1 mA cm^{-2}$ [۴۰].

دو نمونه اصلاح در دی‌اکسید سرب را می‌توان با شکل‌گیری صفحات باتری در الکترولیت‌های مناسب انجام داد. به عنوان مثال، شکل‌گیری صفحات باتری در محلول‌های قلیایی Na_2PbO_2 یا محلول $3.5 M H_2SO_4$ انجام شود. همچنین جرم فعال حاوی $\beta - PbO_2$ در $3 M HNO_3$ به مدت ۴۵ دقیقه جوشانده شود تا ترکیبات دو ظرفیتی غیراکسید شده بتوانند حل شوند.

^۱ Acetate

^۲ Nitrate

^۳ Perchlorate

^۴ Alkaline Plumbite

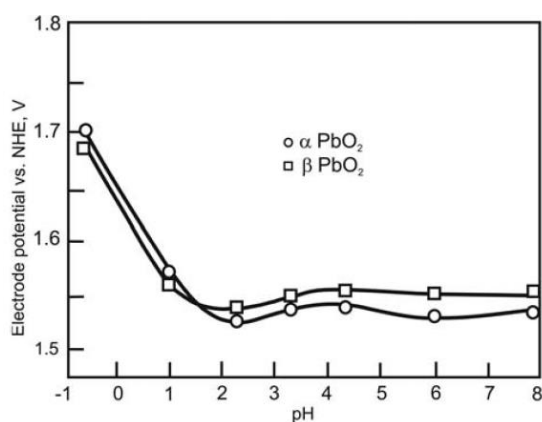
^۵ Substrates

۲-۱-۸- رفتار الکتروشیمیایی الکتروود $Pb/PbO_2/H_2SO_4$

در نقطه تعادل ترمودینامیکی الکتروود $Pb/PbO_2/H_2SO_4$ ، واکنش‌های (۲-۴۰) و (۲-۴۱) انجام می‌شود.

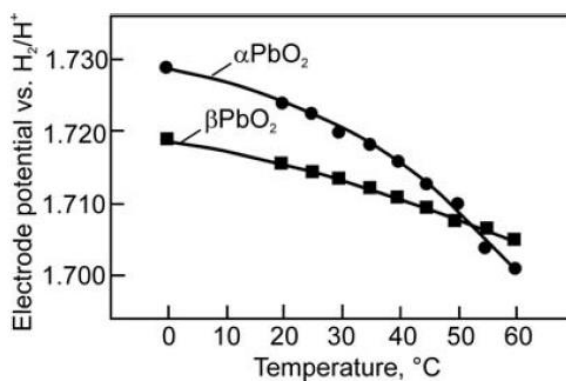


در شکل ۲-۱۵ پتانسیل‌های الکتروود $\alpha - PbO_2$ و $\beta - PbO_2$ به صورت تابعی از pH محلول رسم شده است [۴۸].



شکل ۲-۱۵: تغییرات پتانسیل الکتروودهای $\alpha - PbO_2$ و $\beta - PbO_2$ با pH محلول

در شکل ۲-۱۶ ارتباط بین پتانسیل‌های الکتروود $\alpha - PbO_2$ و $\beta - PbO_2$ در محلول $3.90 M H_2SO_4$ به صورت تابعی از دما رسم شده است [۴۹]. نتایج نشان می‌دهد که ضریب دمایی لازم برای دو اصلاح متفاوت است و تفاوت آنتالپی دو اصلاح به صورت زیر می‌باشد.



شکل ۲-۱۶: تغییرات پتانسیل الکتروودهای $\alpha - PbO_2$ و $\beta - PbO_2$ با دما

محققان در مرجع [۵۰] به بررسی جذب H_2SO_4 در سطح لایه‌های مختلف $\alpha - PbO_2$ و $\beta - PbO_2$ تهیه شده در محلول‌های مختلف و با ضخامت‌های مختلف پرداختند. در حالی که H_2SO_4 عملاً در سطح $\alpha - PbO_2$ جذب نمی‌شود، جذب در $\beta - PbO_2$ قابل توجه است. ارتباط بین مقدار H_2SO_4 جذب شده و ضخامت لایه PbO_2 نشان می‌دهد که جذب روی سطوح بین ذرات ادامه دارد. جذب برگشت‌ناپذیر H_2SO_4 در طی رشد بلورهای $\beta - PbO_2$ در طی اکسایش الکتروشیمیایی $PbSO_4$ در محلول H_2SO_4 انجام می‌شود. در غلظت‌های بالای H_2SO_4 (به عنوان مثال 8 N)، ذرات PbO_2 تشکیل شده صد برابر کوچکتر از آنهایی هستند که در طی اکسایش $PbSO_4$ در $0.01 N H_2SO_4$ تشکیل شده‌اند که بیانگر این است که جذب H_2SO_4 به طور قابل توجهی سرعت رشد بلورهای $\beta - PbO_2$ را کاهش می‌دهد.

۲-۱-۹- فرایندهای ابتدایی هنگام شارژ و دشارژ الکترودهای مثبت و منفی در سلول سرب اسیدی

۲-۱-۹-۱- فرایندهای ابتدایی هنگام دشارژ سلول

فرایندهای الکتروشیمیایی که در هنگام دشارژ سلول در دو الکتروود صورت می‌گیرد، به صورت شماتیک در شکل ۲-۱۷ آورده شده است. هنگامی که دو الکتروود سلول سرب اسیدی به یک بار خارجی متصل می‌شوند واکنش‌هایی در الکترودها رخ می‌دهد که در ادامه به آنها پرداخته می‌شود [۹].

۲-۱-۹-۱-۱- واکنش‌ها در الکتروود منفی

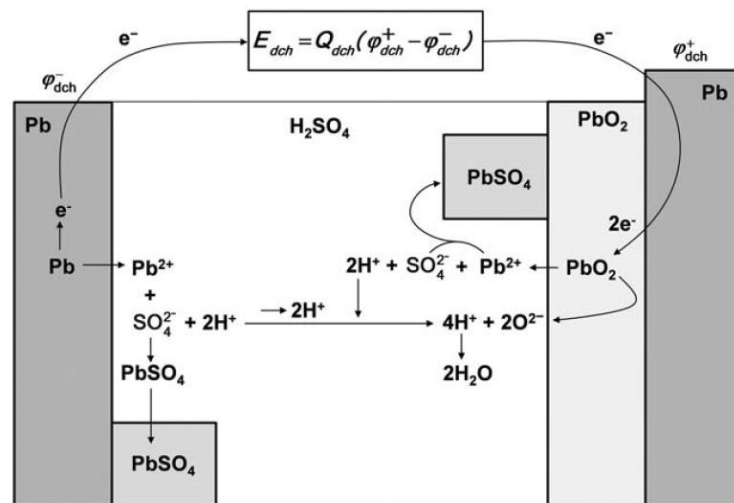
الکتروود سرب به شکل آندی پلاریزه می‌شود و واکنش الکتروشیمیایی اکسایش سرب در سطح آن انجام می‌شود (رابطه ۲-۴۲).



یون‌های Pb^{2+} تشکیل شده در لایه الکتروولیت نزدیک سطح الکتروود پخش می‌شوند و با یون‌های HSO_4^{-} از H_2SO_4 واکنش می‌دهند و مولکول‌های $PbSO_4$ را تشکیل می‌دهند (رابطه ۲-۴۳).



الکترون‌های آزاد شده در اثر واکنش (۲-۴۲) در مدار الکتریکی خارجی حرکت کرده و (انرژی الکتریکی را به مصرف کننده (بار) می‌رسانند) به سمت الکتروود مثبت می‌روند. یون‌های H^{+} آزاد شده توسط واکنش (۲-۴۳) نیز از طریق محلول به الکتروود مثبت می‌روند.



شکل ۲-۱۷: شماتیک واکنش‌های دشارژ در سلول سرب اسیدی

مولکول‌های سولفات سرب به دست آمده در نتیجه واکنش (۲-۴۳)، هسته‌هایی را در سطح سرب تشکیل می‌دهند و در ادامه به بلورهای $PbSO_4$ تبدیل می‌شوند. فرایندهای ابتدایی فوق را می‌توان با رابطه (۲-۴۴) خلاصه و بیان نمود.



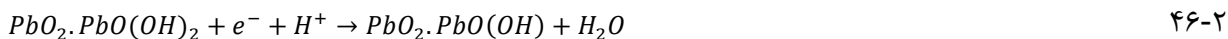
الکترون‌های آزاد شده توسط این واکنش در الکتروود منفی در مدار الکتریکی خارجی حرکت می‌کنند و به الکتروود مثبت سلول می‌رسند. یون‌های H^+ تولید شده توسط واکنش فوق نیز در الکتروولیت حرکت کرده (این حرکت بواسطه اختلاف ولتاژ بین دو الکتروود است) و آنها نیز به الکتروود مثبت می‌رسند.

۲-۱-۹-۱-۲- واکنش‌ها در الکتروود مثبت

ذرات دی‌اکسید سرب در سطح الکتروود مثبت که در تماس با الکتروولیت هستند، بر اساس واکنش (۲-۴۵)، تا حدی هیدراته می‌شوند.



ذرات دی‌اکسید سرب شامل بخش بلوری (PbO_2) و بخش هیدراته ($PbO \cdot (OH)_2$) است. این دو بخش در تعادل هستند و واکنش‌های الکتروشیمیایی در ناحیه هیدراته انجام می‌شود. فرایندهای کاهش PbO_2 تحت تاثیر الکترون‌هایی که از الکتروود منفی می‌آیند، در نواحی هیدراته شده ذرات دی‌اکسید سرب ادامه می‌یابند. این فرایندها همچنین شامل یون‌های H^+ می‌شوند که از همان الکتروود PbO می‌آیند.



PbO با H_2SO_4 محلول واکنش می‌دهد و $PbSO_4$ را بر اساس رابطه (۴۸-۲) شکل می‌دهد.



یون‌های H^+ شکل گرفته در الکتروود منفی (رابطه (۴۳-۲)) جابجا می‌شوند و در الکتروود مثبت پخش می‌شوند و در آنجا با یون‌های O^{2-} تولید شده بواسطه کاهش PbO_2 واکنش می‌دهند و آب تشکیل می‌شود. به این ترتیب، مدار الکتریکی بین دو الکتروود بسته می‌شود. انرژی الکتریکی تولید شده در سلول توسط یک مصرف کننده خارجی (بار) از طریق مدار الکتریکی خارجی استفاده می‌شود.

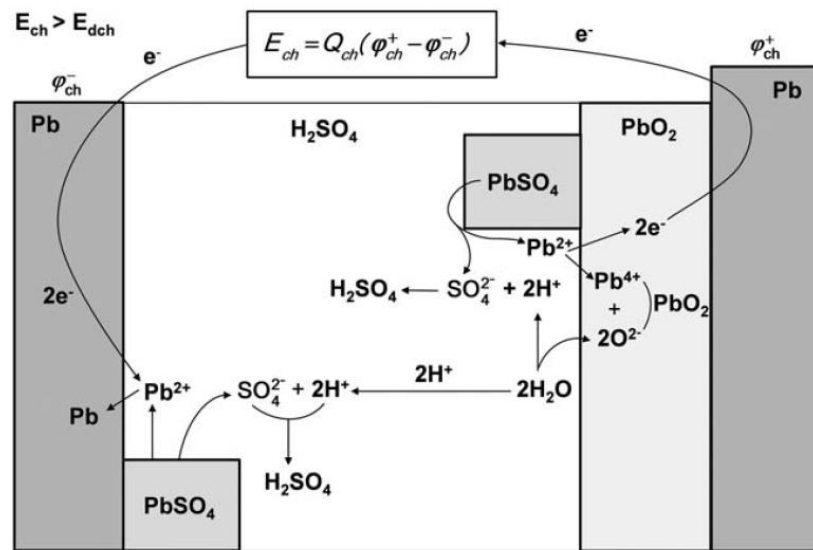
بلورهای سولفات سرب تشکیل شده در دو الکتروود، رشد می‌کنند و بنابراین مساحت سطح فعال الکتروودهای Pb و PbO_2 کاهش می‌یابد. از این‌رو، ولتاژ سلول کاهش می‌یابد و همچنین سرعت واکنش‌های الکتروشیمیایی دو الکتروود نیز کاهش می‌یابد که در نهایت منجر به پایان دشارژ سلول می‌شود.

جرم‌های فعال هر دو الکتروود سرب و دی‌اکسید سرب دارای ساختار متخلخل و دارای منافذ ماکرو و میکرو که در آنها جریان‌های H_2O و H_2SO_4 حرکت می‌کنند، می‌باشند. بلورهای $PbSO_4$ که در نتیجه واکنش‌های فوق تشکیل شده‌اند، قطر منافذ را کاهش می‌دهند و بنابراین مانع از انتقال اسید سولفوریک و آب به جرم‌های فعال می‌شوند و حتی ممکن است برخی از این مناطق انتقال را مسدود کنند، بنابراین این مناطق از فرایند دشارژ خارج می‌شوند [۹].

۲-۹-۱-۲- فرایندهای ابتدایی هنگام شارژ سلول

شکل ۲-۱۸ به صورت شماتیک فرایندهای الکتروشیمیایی اولیه که در حین شارژ در دو الکتروود اتفاق می‌افتد را نشان می‌دهد.

یک سلول سرب اسیدی با اتصال سلول دشارژ شده به منبع تغذیه خارجی با ولتاژ خروجی $۰/۳-۰/۵$ ولت بالاتر از ولتاژ سلول دشارژ شده، شارژ می‌شود. وقتی چنین ولتاژی به سلول اعمال می‌شود، فرایندهای الکتروشیمیایی معکوس حالت دشارژ در سلول رخ می‌دهد.



شکل ۲-۱۸: شماتیک واکنش‌های در حین شارژ در سلول سرب اسیدی

۲-۱-۹-۱-۲- واکنش‌ها در الکتروود مثبت

واکنش‌های (۴۹-۲) و (۵۰-۲) واکنش‌های شارژ در الکتروود مثبت می‌باشند.



سولفات سرب، غلظت مشخصی از یون‌های Pb^{2+} را در لایه الکترولیت نزدیک به الکتروود مثبت حفظ می‌کند. در هنگام شارژ سلول، این یون‌ها بر روی سطح PbO_2 جذب می‌شوند. انتقال الکترون از یون‌های Pb^{2+} به الکتروود در واسط به صورت واکنش (۵۱-۲) انجام می‌شود.



یون‌های Pb^{4+} شکل گرفته در محلول‌های آبی ناپایدار هستند و با آب واکنش می‌دهند که $Pb(OH)_4$ تشکیل می‌شود (واکنش (۵۲-۲)) [۵۱].



$Pb(OH)_4$ به طور جزئی یا کامل دهیدراته می‌شود و در نتیجه PbO_2 تشکیل می‌شود.



در نتیجه واکنش‌های فوق، یون‌های SO_4^{2-} در الکترولیت باقی می‌مانند. دو یون H^+ با یون‌های SO_4^{2-} که از اکسایش $PbSO_4$ نزدیک سطح الکترود باقی مانده واکنش می‌دهند و H_2SO_4 تشکیل می‌شود (رابطه (۲-۵۵)). بنابراین بار الکتریکی منفی یون‌های SO_4^{2-} خنثی می‌شود.



۲-۱-۹-۲-۲- واکنش‌ها در الکترود منفی

فرایندهای مشخصی در هنگام شارژ در الکترود منفی سلول انجام می‌شود. در این الکترود نیز، $PbSO_4$ غلظت خاصی از یون‌های Pb^{2+} را در محلول نزدیک سطح الکترود حفظ می‌کند. یون‌های Pb^{2+} بر روی سطح سرب جذب می‌شوند. انتقال الکترون‌های آمده از الکترود مثبت در سطح الکترودهای منفی انجام می‌شود که در نتیجه آن اتم‌های سرب تشکیل می‌شوند.



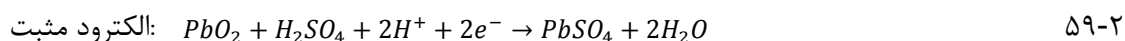
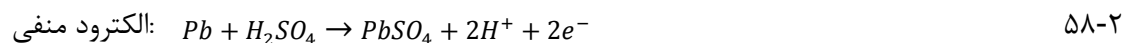
اتم‌های سرب با کریستال‌های سرب روی سطح الکترود ادغام می‌شوند. یون‌های سولفات تشکیل شده از $PbSO_4$ در محلول و نزدیک به الکترود منفی باقی می‌مانند. بارهای منفی آنها توسط یون‌های H^+ حاصل از الکترود مثبت خنثی شده و H_2SO_4 تشکیل می‌شود.



بنابراین مدار الکتریکی بین دو الکترود بسته می‌شود. به منظور حفظ غلظت یون‌های Pb^{2+} در محلول پرکننده منافذ جرم فعال منفی، مقادیر $PbSO_4$ جدید حل شده و واکنش‌های (۲-۵۶) و (۲-۵۷) تا زمان مصرف کل مقدار $PbSO_4$ ادامه می‌یابد. در نتیجه این فرایندها، غلظت H_2SO_4 در الکترولیت افزایش می‌یابد. اسید سولفوریک یک ماده فعال است و همراه با دو ماده فعال دیگر (Pb و PbO_2) ظرفیت سلول شارژ شده را بازیابی می‌کنند [۹].

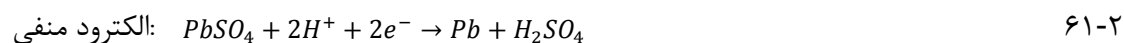
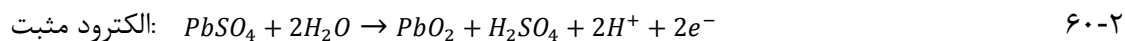
۲-۱-۹-۳- خلاصه واکنش‌ها در دو الکترود در حین شارژ و دشارژ

۲-۱-۹-۳-۱- واکنش‌های شارژ



در دشارژ سلول سرب اسیدی، الکترون‌ها و یون‌های هیدروژن آزاد شده توسط واکنش‌های الکتروشیمیایی در الکترود منفی پخش شده و به سمت الکترود مثبت جابجا می‌شوند. واکنش‌های شیمیایی بین فرآورده‌های واکنش‌های الکتروشیمیایی شکل گرفته در دو الکترود و الکترولیت H_2SO_4 ادامه یافته که منجر به تشکیل سولفات سرب می‌شود. فرایندهای فوق با تولید انرژی الکتریکی توسط مواد فعال که در این دو الکترود واکنش داده‌اند، ارتباط دارند. مقدار مواد فعال غیر واکنشی کاهش می‌یابد و اختلاف پتانسیل بین دو الکترود نیز کاهش می‌یابد.

۲-۱-۹-۳-۲- واکنش‌های شارژ



در هنگام شارژ سلول سرب اسیدی، الکترون‌ها و یون‌های هیدروژن در نتیجه واکنش‌های الکتروشیمیایی در الکترود مثبت در جهت معکوس حرکت می‌کنند و به الکترود منفی برمی‌گردند. سولفات سرب در الکترود منفی دوباره به سرب کاهش می‌یابد. این ماده در الکترود مثبت اکسید می‌شود و به دی‌اکسید سرب تبدیل می‌شود. در نتیجه این فرایندها، مقدار مواد فعال موجود در دو الکترود بازیابی شده و در نتیجه انرژی الکتریکی فراهم می‌شود و ولتاژ بین دو الکترود افزایش می‌یابد. اسید سولفوریک تشکیل شده در نتیجه واکنش‌های شارژ فوق در دو الکترود موجب افزایش غلظت اسید در الکترولیت می‌شود [۹].

۲-۱-۹-۴- انتقال جریان الکتریکی در سلول سرب اسیدی

در هنگام شارژ و دشارژ سلول، جریان الکتریکی بین دو الکترود بیشتر توسط یون‌های H^+ از طریق الکترولیت حمل می‌شود. این یون‌ها دارای کوچک‌ترین اندازه و بیشترین تحرک نسبت به یون‌های شرکت‌کننده در واکنش‌ها می‌باشند.

جدول ۳-۲ تحرک یونی کاتیون‌ها و آنیون‌های انتخاب شده در آب در دمای اتاق را نشان می‌دهد [۵۲]. یون‌های هیدروژن بالاترین تحرک را دارند. در محلول‌های آبی، یک یون H^+ با یک مولکول آب ترکیب می‌شود و یون H_3O^+ را تشکیل می‌دهد. تحت عملکرد یک میدان الکتریکی، یون H_3O^+ پروتون خود را به نزدیک‌ترین مولکول آب می‌دهد و دومی دارای بار مثبت می‌شود، یعنی یون H_3O^+ می‌شود. دومی نیز به نوبه خود یک پروتون (H^+) را به نزدیک‌ترین مولکول آب می‌دهد و آن را به یون H_3O^+ تبدیل می‌نماید.

از طریق این سازوکار "رله"^۱ یون‌های هیدروژن تحت تاثیر میدان الکتریکی در محلول حرکت می‌کنند. این حرکت رله یون‌های هیدروژن با سرعتی بیشتر از سرعت حرکت یک یون H^+ منفرد از طریق محلول پیش می‌رود. به همین دلیل یون‌های هیدروژن بیشترین تحرک را دارند.

جدول ۳-۲: تحرکات یونی در آب در دمای ۲۹۸ کلون و $\mu/10^{-2} m^2 S^{-1} V^{-1}$

کاتیون‌ها	آنیون‌ها		
H^+	OH^-	۳۶/۲۳	۲۰/۶۴
Li^+	SO_4^{2-}	۴/۰۱	۸/۲۹
Zn^{2+}	Cl^-	۵/۴۷	۷/۹۱

در باتری‌های لیتیوم یونی، انتقال بارهای الکتریکی بین دو الکترود در حین شارژ و دشارژ توسط یون‌های Li^+ انجام می‌شود که این یون‌ها تحرک کمتری از H^+ دارند.

در باتری‌های سرب اسیدی، اسید سولفوریک منبع یون‌های H^+ برای انتقال جریان الکتریکی است. یون‌های SO_4^{2-} که توسط یون‌های H_2SO_4 آزاد می‌شوند، یون‌های Pb^{2+} را در سطح دو الکترود نگه می‌دارند و در حین دشارژ دو نوع ماده فعال (Pb و PbO_2) را تشکیل می‌دهند. بنابراین مقدار مواد فعال بدون تغییر باقی می‌ماند. برگشت‌پذیری واکنش‌های شارژ و دشارژ در باتری‌های سرب اسیدی، دلیلی برای عمر طولانی این نوع باتری‌هاست [۹].

۲-۱-۱۰- خوردگی آندی سرب و آلیاژهای سرب در نواحی پتانسیل دی‌اکسید سرب

سرب از لحاظ ترمودینامیکی در ناحیه پتانسیل PbO_2 ناپایدار است. از این‌رو، سیستم $Pb/PbO_2/PbSO_4$ تحت یک نیروی محرکه ترمودینامیکی در فرایند خوردگی مداوم قرار می‌گیرد. این فرایند خوردگی از طریق لایه اکسید صورت می‌گیرد، بنابراین خواص و ساختار آن تاثیر زیادی در سینتیک فرایند خوردگی خواهد داشت. سازوکارهای مختلف این فرایند بسته به ترکیب و ساختار لایه اکسید در ادامه شرح داده خواهد شد.

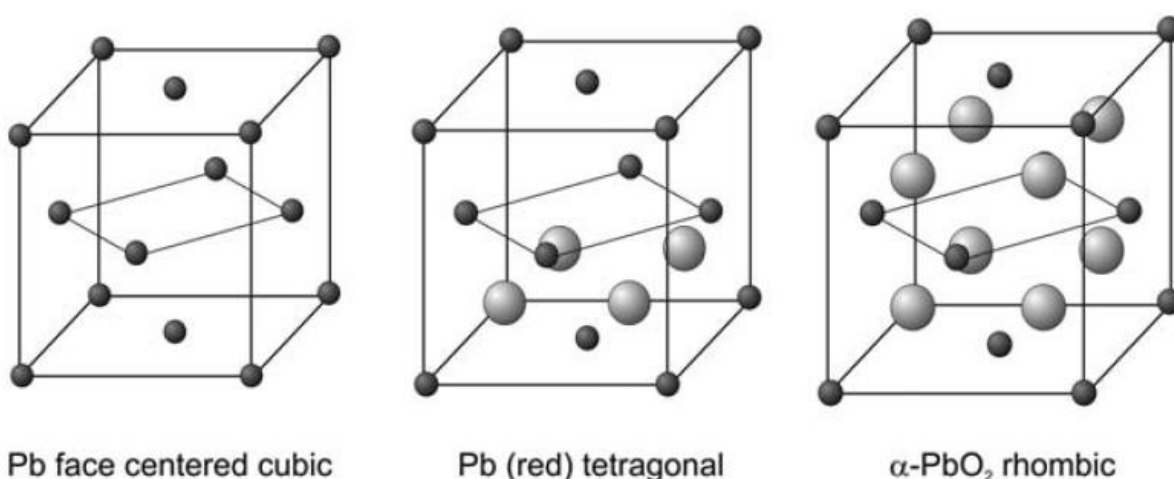
^۱ Relay Mechanism

در سازوکار اول فرض می‌شود که لایه PbO_2 متخلخل است و آب از طریق منافذ به سطح فلز می‌رسد، جایی که واکنش‌های (۶۲-۲) تا (۶۵-۲) انجام می‌شود.



در سازوکار دوم فرض می‌شود که لایه PbO_2 از دو قسمت تشکیل شده است. اولین لایه یک زیرین متراکم است که فلز را به طور کامل می‌پوشاند و آن را از محلول جدا می‌کند و دومی یک لایه زیرین متخلخل که به محلول نفوذپذیر است.

خوردگی نتیجه واکنش بین سرب و اکسیژن است که از طریق شبکه کریستالی لایه اکسید متراکم پخش می‌شود. همان طور که در شکل ۱۹-۲ نشان داده شده است، شبکه‌های بلوری Pb ، $tet - PbO$ و $\alpha - PbO_2$ مشابه هستند و به دلیل این شباهت، برای تغییر استریک^۱ در شبکه کریستال (هنگامی که از یک نوع به نوع دیگر تبدیل می‌شود) مقدار انرژی نسبتاً کمی لازم است [۹].

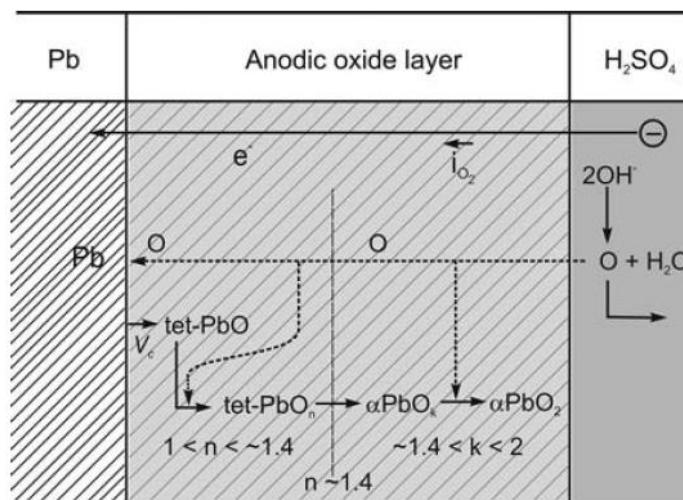


شکل ۱۹-۲: سلول واحد Pb ، $tet - PbO$ و $\alpha - PbO_2$ [۴۲]

^۱ Steric

در مرجع [۵۳] نشان داده شده که لایه خوردگی عمدتاً از فازهای $tet - PbO$ و $\alpha - PbO_2$ می‌باشد. این بدان معناست که در طی فرایند خوردگی، اکسیدهای سرب در دو مرحله تبدیل می‌شوند. در ابتدا، شبکه کریستال Pb به صورت شبکه $tet - PbO$ بازآرایی می‌شود و سپس شبکه کریستالی $tet - PbO$ به شبکه $\alpha - PbO_2$ تبدیل می‌شود. این تغییر شکل با تشکیل بلورهای ریز دانه^۱ همراه است. $\alpha - PbO_2$ یک ترکیب زیراسکیومتریک دارد.

در شکل ۲۰-۲ مدلی از فرایندهایی که بر روی پلاریزاسیون الکتروود سرب در ناحیه پتانسیل دی‌اکسید سرب انجام می‌شود و منجر به خوردگی سرب می‌شود، ارائه شده است. واکنش تولید اکسیژن در واسط محلول/ لایه آندی رخ می‌دهد که در نتیجه آن اتم‌های اکسیژن به عنوان محصولات میانی بدست می‌آیند.

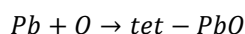


شکل ۲۰-۲: فرایندها در سیستم الکتروود $Pb/PbO_2/O_2/H_2O/H_2SO_4$ در حین پلاریزاسیون در ناحیه پتانسیل دی‌اکسید

سرب [۵۴]

برخی از اتم‌های اکسیژن به لایه آندی پخش می‌شوند و با رسیدن به فلز، آن را به $tet - PbO$ اکسید می‌کنند (واکنش ۶۹-۲).

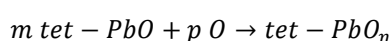
^۱ Fine-grained



۶۹-۲

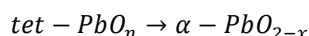
انرژی برای تبدیل فاز سرب به $tet - PbO$ نسبتاً کم است، به طوری که به صورت طبیعی این اصلاح کریستالی بدست می‌آید.

در شبکه کریستالی $tet - PbO$ لایه‌های خالی وجود دارد که می‌توان به راحتی O را در آن قرار داد و بدون تغییر در پارامترهای شبکه کریستالی $tet - PbO$ ، فاز $tet - PbO$ را به $tet - PbO_n$ ($1 < n < 2$) غیر استوکیومتری اکسید نمود.



۷۰-۲

عدد استوکیومتری n تا حدود ۱/۴ افزایش می‌یابد، در نتیجه، نقص در شبکه بلوری به قدری زیاد می‌شود که به $\alpha - PbO_2$ تبدیل می‌شود. از آنجا که ساختارهای بلوری $tet - PbO$ و $\alpha - PbO_2$ کاملاً مشابه هستند، انرژی تبدیل فاز بسیار کم است.



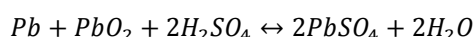
۷۱-۲

که $\alpha - PbO_{2-x}$ اکسید غیراستوکیومتری با شبکه بلوری $\alpha - PbO_2$ می‌باشد ($2 < (2-x) < 1.4$). تا حد پتانسیل خاصی، $\beta - PbO_2$ در واسط محلول اکسید تشکیل می‌شود. این اتفاق احتمالاً در زمانی که محلول در اکسایش $tet - PbO$ شرکت می‌کند، رخ می‌دهد.

۲-۱۱-۱۱- مشخصات فنی سلول سرب اسیدی

۲-۱۱-۱-۱- انرژی مخصوص سلول سرب اسیدی

فرایند کلی انجام شده در سلول‌های سرب اسیدی به صورت واکنش (۷۲-۲) می‌باشد [۹].



۷۲-۲

بخش‌های فعال در سلول سرب اسیدی، PbO_2 ، H_2O و H_2SO_4 می‌باشند. سهم وزنی این واکنش دهنده‌ها به صورت رابطه (۷۳-۲) است.

$$P_{LAC} = (207.2)_{Pb} + (239.2)_{PbO_2} + (196)_{2H_2SO_4} + (32)_{H_2O} = 674.4 \text{ g}$$

۷۳-۲

برخی از محققان، آب را به عنوان واکنش دهنده در نظر نمی‌گیرند، اگرچه در واکنش نقش دارد. در صورت صرف نظر از وزن آب، $P_{LAC} = 642.4 \text{ g}$ بر اساس قانون فارادی، ۲ گرم از این اجزای فعال مقدار الکتریسته Q به اندازه رابطه (۷۴-۲) را تامین می‌کنند.

$$Q = 2 (96,500/3600) \text{ coulombs} = 53.61 \text{ Ah} \quad ۷۴-۲$$

انرژی مخصوص سلول بر حسب وات ساعت (Wh) به صورت قابل تحویل در واحد وزن (کیلوگرم) یا واحد حجم (لیتر) سلول بیان می‌شود. انرژی مخصوص در هر واحد وزن ($Wh \text{ kg}^{-1}$) پارامتر پرکاربردتری است. اگر فرض شود که دشارژ در ولتاژ تعادل در 1 mol L^{-1} اسید ($\Delta E_e = 2.040 \text{ V}$) انجام شود و اجزا در حین دشارژ به طور کامل مصرف شوند، انرژی مخصوص تئوری، E_s ، با رابطه (۷۵-۲) محاسبه می‌شود.

$$E_s = (53.61 \times 2.040)/0.6744 = 162.2 \text{ Wh kg}^{-1} \quad ۷۵-۲$$

اگر آب به عنوان واکنش دهنده حذف شود، E_s برابر با 170.2 Wh kg^{-1} می‌شود.

۲-۱۱-۱-۲- نکات کلی در طراحی سلول‌های سرب اسیدی

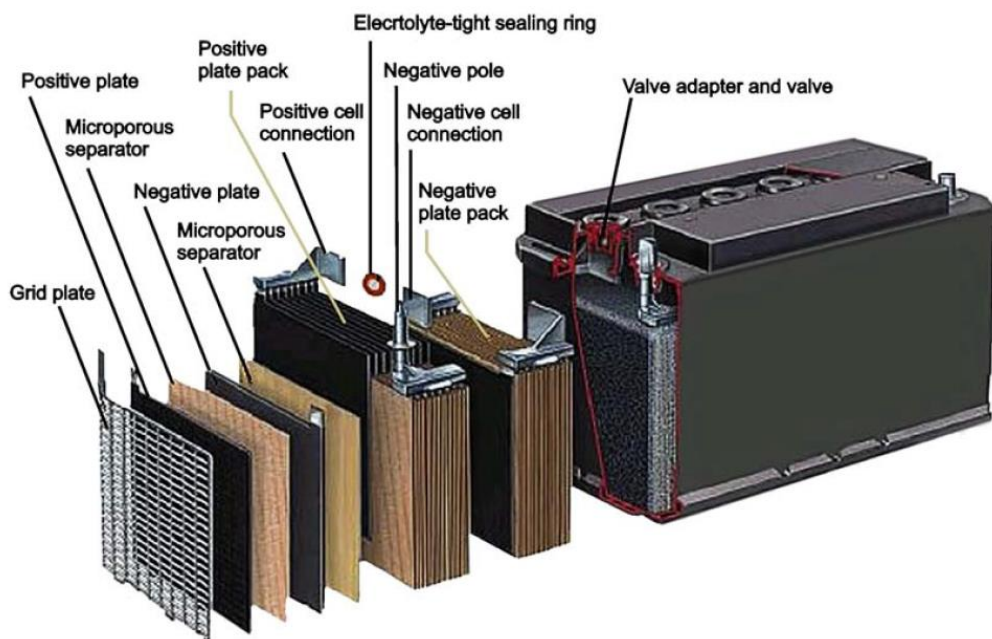
انرژی مخصوص تئوری هرگز در سلول‌های عملی تحویل داده نمی‌شود. برای تبدیل سلول سرب اسیدی به یک منبع توان عملی، چندین نیاز طراحی باید برآورده شود. شکل ۲-۱۱-۲ نحوه ساخت یک باتری SLI^۱ را نشان می‌دهد [۵۵]. صفحات (الکترودها) سلول سرب اسیدی شامل شبکه‌ها (کلکتورهای جریان) و جرم فعال است. جرم فعال در یک شبکه مبتنی بر سرب ثابت می‌شود و از نظر شیمیایی در برابر محلول H_2SO_4 مقاوم است. صفحات مثبت و منفی در یک سلول توسط جداساز با منافذ میکرو که یون به آن نفوذ می‌کند و در برابر حملات شیمیایی H_2SO_4 ، H_2 و O_2 مقاوم است، از هم جدا می‌شوند.

در سلول سرب اسیدی از محلول H_2SO_4 ۳۶ درصد به عنوان الکترولیت استفاده می‌شود. این سلول دارای رسانایی الکتریکی زیادی است و نقطه انجماد نسبتاً پایینی دارد. پس از اتمام فرایند دشارژ، مقدار مازاد H_2SO_4 باید همچنان باقی بماند تا از هدایت یونی در آخرین مراحل دشارژ و در ابتدای شارژ دوباره، اطمینان حاصل شود.

صفحات مثبت و منفی، جداسازها و الکترولیت "بلوک فعال" سلول را تشکیل می‌دهند که انرژی الکتریکی را تولید و فراهم می‌کنند. از آنجا که مقدار H_2SO_4 در بلوک فعال محدود است، یک مخزن الکترولیت در بالای بلوک فعال و اطراف مجموعه صفحه قرار می‌گیرد. در هنگام دشارژ، H_2SO_4 از مخزن بلوک فعال منتقل می‌شود و در نتیجه تشکیل $PbSO_4$

^۱ Starting, Lighting, Ignition

وزن بلوک فعال افزایش می‌یابد. در هنگام شارژ، H_2SO_4 در داخل بلوک فعال تولید می‌شود و دوباره به داخل مخزن پخش می‌شود، بنابراین وزن بلوک فعال کاهش می‌یابد.



شکل ۲-۲۱: نمایی از باتری سرب اسیدی نوع SLI با جزئیات ساخت

صفحات مثبت یا منفی در "شبه-بلوک‌ها" با رابط‌های انتهایی که از سلول خارج می‌شوند، به هم متصل می‌شوند. در پایان شارژ، تجزیه آب اتفاق می‌افتد و گازهای H_2 و O_2 تولید می‌شوند. سلول به دریچه‌ای مجهز است تا این گازها خارج شوند. از طریق این دریچه، الکترولیت یا آب نیز اضافه می‌شود. سلول‌ها در محفظه‌ای مجهز به روکش مجتمع و مونتاژ می‌شوند. سلول‌ها به صورت سری با اتصالات سری، بالاتر از روکش یا از طریق دیوارهای سلول متصل می‌شوند. بر اساس مطالعات انجام شده در مرجع [۵۶]، تقریباً دو سوم از وزن کل باتری، اجزای فعال شیمیایی و الکتروشیمیایی می‌باشند.

در سال‌های گذشته فعالیت‌های تحقیقاتی و مهندسی قابل توجهی با هدف کاهش سهم اجزای غیرفعال و افزایش استفاده از مواد فعال انجام شده است. این تلاش‌ها منجر به افزایش تقریباً دو برابری مشخصات انرژی باتری‌های سرب اسیدی شده است. همچنین فعالیت‌های تحقیقاتی گسترده‌ای به منظور یافتن جایگزین‌هایی برای بخشی از اجزای سرب در صفحات که در واکنش‌ها مشارکت ندارند و جایگزینی آنها با کربن انجام شده است.

علاوه بر بهبود استفاده از مواد فعال (سرب و دی‌اکسید سرب)، مسئله مهم دیگری که سال‌ها مورد توجه محققان باتری و مهندسان طراحی قرار گرفته، بی‌حرکتی الکترولیت باتری از طریق جذب آن در جداساز شیشه‌ای یا به وسیله تبدیل آن

^۱ Semi-Blocks

به حالت ژل است. در این ارتباط باتری VRLA^۱ اختراع شده که به حداقل تعمیر و نگهداری نیاز دارد و به همین دلیل کاربرد گسترده‌ای پیدا کرده است.

۲-۱۱-۳- فناوری تولید باتری‌های سرب اسیدی

۲-۱۱-۳-۱- باتری‌های صفحه تخت^۲

فرایند کلاسیک تولید باتری‌های صفحه تخت سرب اسیدی در شکل ۲-۲۲ ارائه شده است. این فرایند پایه برای تولید باتری‌های SLI، کششی^۳ و ثابت^۴ استفاده می‌شود. فرایند مذکور شامل مراحل اساسی تولید به شرح ذیل است [۹]:

۱- ریخته‌گری^۵ شبکه: آلیاژهای سرب برای ریخته‌گری شبکه‌های مثبت و منفی و همچنین برای اجزای سازه‌ای کوچک (به عنوان مثال، نوارها^۶ و اتصالات) استفاده می‌شوند. در این مرحله از ماشین‌آلات ریخته‌گری تمام اتوماتیک و کارآمد استفاده می‌شود.

۲- تولید اکسید سرب: شمش‌های خالص سرب همزمان در معرض آسیاب شدن و اکسایش سطح (روش آسیاب گلوله‌ای^۷) قرار می‌گیرند یا در هوای مرطوب ذوب و اکسید می‌شوند (روش قابلمه بارتون^۸). یک پودر سرب اکسید شده ۶۰ تا ۸۰ درصد (اکسید سرب) بدست می‌آید.

۳- آماده‌سازی خمیر^۹: اکسید سرب در یک مخلوط‌کن^{۱۰} باردار می‌شود و سپس آب و محلول سولفوریک اسید در حالی که همزن به صورت پیوسته کار می‌کند به خمیر اضافه می‌شوند. در این مرحله سولفات‌های اصلی سرب تشکیل می‌شوند. پس از یک دوره زمانی مشخص، از خمیر برای تولید صفحات مثبت استفاده می‌شود. صفحات منفی به روشی مشابه تولید می‌شوند، با این تفاوت که منبسط کننده نیز به مخلوط خمیر اضافه می‌شود. به منظور اطمینان از اتمام مناسب مراحل بعدی فرایند، خمیرها باید از چگالی و قوام مشخصی برخوردار باشند.

^۱ Valve-Regulated Lead-Acid

^۲ Flat-Plate Batteries

^۳ Traction

^۴ Stationary

^۵ Casting

^۶ Strap

^۷ Ball-Mill Method

^۸ Barton Pot Method

^۹ Paste

^{۱۰} Mixing Machine

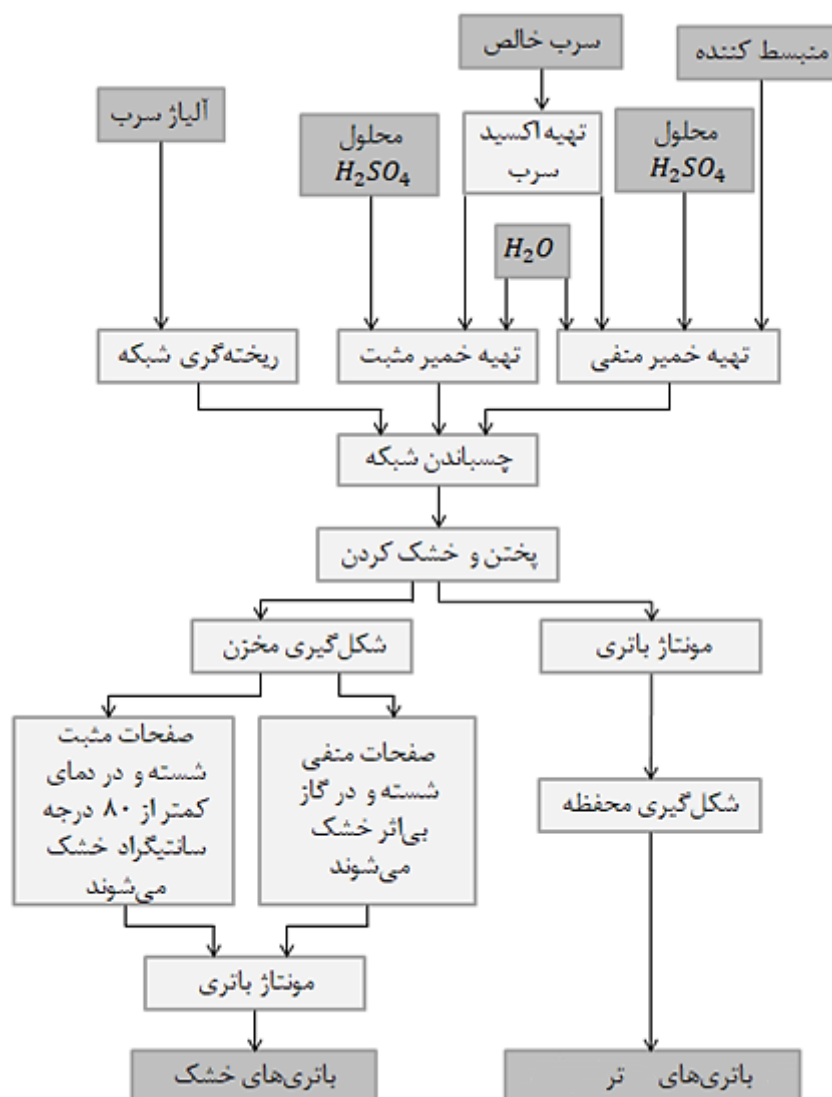
- ۴- چسباندن^۱ شبکه: شبکه‌ها در یک ماشین خاص طراحی شده چسبانده می‌شوند. صفحات چسبانده شده سپس در خشک‌کن کوره‌ای تونلی خشک شده و روی بارچین‌ها^۲ چیده می‌شوند.
- ۵- پخت^۳ صفحات: بارچین‌های دارای صفحات را در محفظه‌ای با رطوبت بالا قرار داده و اجازه می‌دهند تا در دمای ۳۵ درجه سانتیگراد به مدت ۴۸ تا ۷۲ ساعت پخته شوند. در طی فرایند پخت، سرب موجود در خمیر اکسید می‌شود، سولفات‌های اصلی سرب مجدداً تبلور می‌یابند و سپس صفحات تا رطوبت کمتر از ۰/۵ درصد خشک می‌شوند.
- ۶- شکل‌گیری صفحات: صفحات پخته شده در مخازن بزرگ حاوی محلول اسید سولفوریک بارگیری می‌شوند و جریان الکتریکی از داخل صفحات عبور می‌کند. سرب اسفنجی در صفحات منفی و اکسید سرب در صفحات مثبت تشکیل می‌شود. پس از شکل‌گیری، صفحات مثبت با آب شسته و در دمای کمتر از ۸۰ درجه سانتیگراد خشک می‌شوند. صفحات منفی به همین ترتیب اصلاح می‌شوند، اما خشک شدن آنها در اتمسفر خالی از اکسیژن انجام می‌شود.
- ۷- تولید محفظه، روکش‌ها و دریچه‌ها برای باتری: اجزای پلاستیکی باتری با استفاده از تکنیک برون‌ریزی^۴ در قالب‌های مناسب تولید می‌شوند.
- ۸- مونتاژ باتری: صفحات خشک شده در بلوک‌های فعال پشته می‌شوند، به طوری که صفحات مثبت و منفی به صورت متناوب با جداسازهایی در بین آنها از یکدیگر جدا می‌شوند. صفحات با پلارایته یکسان با جوشکاری از طریق شاخه‌های صفحه به شبه‌بلوک‌ها متصل می‌شوند. سپس بلوک‌های فعال وارد محفظه باتری می‌شوند، سلول‌ها متصل می‌شوند و باتری‌ها با درپوش پوشانده می‌شوند. دریچه‌ها به منظور از بین بردن دسترسی هوا از اطراف بسته می‌شوند و باتری‌ها بسته‌بندی و آماده تحویل می‌گردند.

^۱ Pasting

^۲ Pallet

^۳ Curing

^۴ Extrusion



شکل ۲-۲۲: فرایند تولید باتری‌های صفحه خمیری

این فرایند تولید برای باتری‌های خشک^۱ استفاده می‌شود. این باتری‌ها بعد از افزودن محلول سولفوریک اسید بدون نیاز به شارژ اولیه آماده استفاده هستند. ماندگاری^۲ این باتری‌ها بیش از ۱ سال است. باتری‌های تعیین شده برای استفاده در مدت زمانی معادل ۲ یا ۳ ماه پس از تولید، با آلیاژهای سرب کلسیم قلع تولید، با الکترولیت پر و آماده استفاده می‌شوند. در این حالت فرایند در شکل ۲-۲۲ اصلاح می‌شود. مراحل شکل‌گیری مخزن و خشک شدن صفحات از بین می‌رود و پخت صفحه با مونتاژ باتری دنبال می‌شود، فرایند شکل‌گیری در خود باتری تکمیل می‌شود [۹].

^۱ Dry charged batteries

^۲ Shelf life

۲-۱-۱۱-۳-۲- باتری‌های صفحه لوله‌ای

از فناوری صفحه لوله‌ای در ساخت باتری‌های کششی و ثابت استفاده می‌شود. شکل ۲-۲۳ مراحل اصلی مربوط به تولید کلاسیک صفحه لوله‌ای را نشان می‌دهد. فقط تهیه صفحات مثبت به طور خلاصه شرح داده خواهد شد، زیرا سایر مراحل فرایند مذکور مشابه مراحل باتری‌های صفحه تخت است [۹].

۱- آماده‌سازی لوله: لوله‌ها از روش‌های شیمیایی، بافندگی^۱ یا نمدمالی^۲ از شیشه یا فیبر مقاوم در برابر مواد شیمیایی (پلی‌استر^۳، پلی‌پروپیلن^۴، کوپلیمرهای آکریلونیتریل^۵ و غیره) تولید می‌شوند. لوله‌ها به شکل مورد نیاز در یک محلول پلیمری مناسب تثبیت شده و تحت عملیات حرارتی قرار می‌گیرند.

۲- ریخته‌گری شبکه و ستون^۶: این فرایند توسط ماشین‌های ریخته‌گری اتوماتیک انجام می‌شود. ستون‌ها تحت فشار زیاد ریخته‌گری می‌شوند.

۳- پر شدن لوله: صفحات لوله‌ای تحت فشار با خمیرهای مثبت 3BS یا 4BS که با آب رقیق شده‌اند، یا با سوسپانسیون که از اکسید سرب و سرب قرمز با افزودن اسید سولفوریک و آب به دست می‌آید، پر می‌شوند.

۴- پخت: صفحات لوله‌ای تحت شرایط مشخص برای چندین روز پخته می‌شوند.

^۱ Braiding

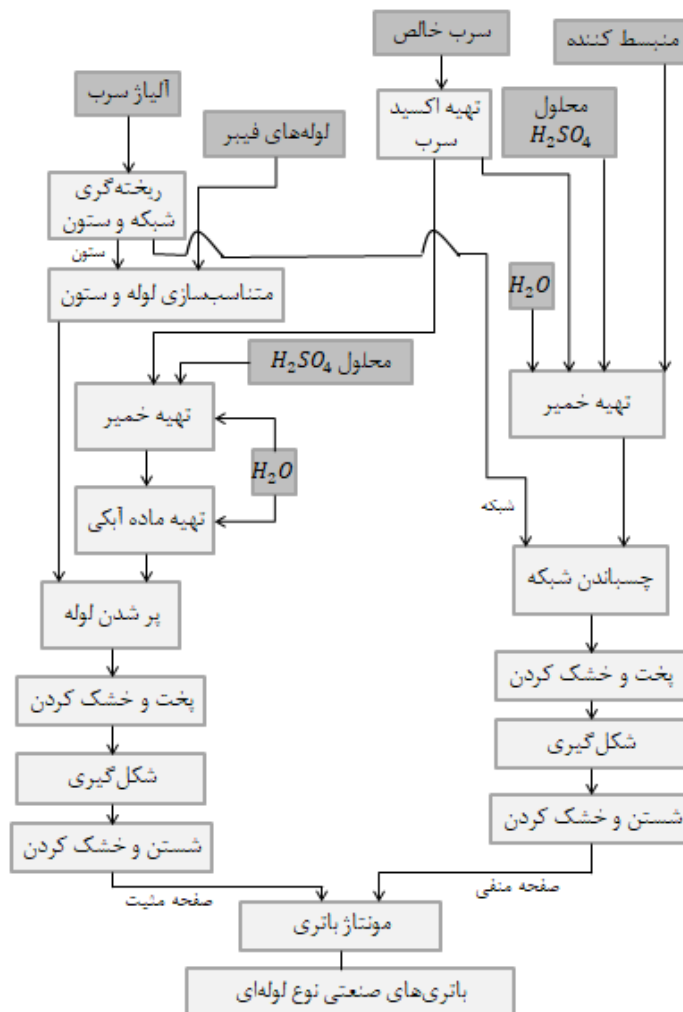
^۲ Felting

^۳ Polyester

^۴ Polypropylene

^۵ Acrylonitrile Copolymers

^۶ Spine

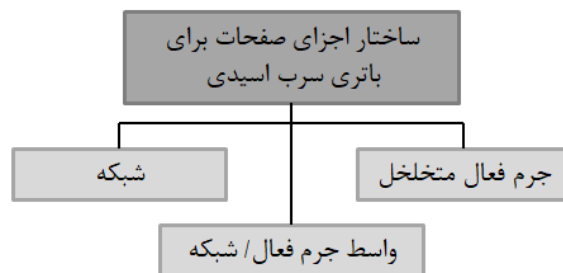


شکل ۲-۲۳: فرایند ساخت باتری‌های صفحه لوله‌ای

۲-۱۱-۴- ساختارهای الکترود در سلول‌های سرب اسیدی

واکنش‌های الکتروشیمیایی که موجب تبدیل انرژی الکتریکی به انرژی شیمیایی و بالعکس می‌شوند در واسط محلول یونی و رسانای الکتریکی انجام می‌شوند. در این واسط، الکترون‌ها از فلز به یون‌های جذب شده روی سطح فلز منتقل می‌شوند یا یون‌های تشکیل دهنده فلز اکسید می‌شوند و سپس به محلول منتقل می‌شوند. این واکنش‌های الکتروشیمیایی اساس منابع توان الکتروشیمیایی هستند. یک سلول الکتروشیمیایی شامل دو الکترود است. در هنگام شارژ سلول الکتروشیمیایی، فرایند اکسایش در یکی از الکترودها و فرایند کاهش در الکترود دیگر ادامه می‌یابد. هر دو الکترود در محلول حاوی یون‌های غوطه‌ور هستند که بار الکتریکی را بین دو الکترود حمل می‌کنند. در هنگام شارژ سلول الکتروشیمیایی، واکنش‌ها به صورت معکوس پیش می‌روند [۹].

به منظور بالا بردن کارایی سلول الکتروشیمیایی، الکترودهای آن باید ظرفیت بالایی داشته باشند. در باتری سرب اسیدی این امر در صورتی قابل دستیابی است که الکترودها سطح موثر قابل توجهی داشته باشند و این مهم از طریق تشکیل ساختارهای جرمی فعال متخلخل از مواد شرکت کننده در واکنش‌های الکتروشیمیایی ایجاد می‌شود.



شکل ۲-۲۴: ساختار اجزای صفحه باتری سرب اسیدی (الکتروده)

الکترودهای موجود در سلول الکتروشیمیایی دارای اجزای ساختاری به شرح ذیل می‌باشند (شکل ۲-۲۴):

۱- شبکه‌ها: در هنگام شارژ، شبکه‌ها جریان را از منبع خارجی انرژی الکتریکی در کل حجم الکتروده هدایت می‌کنند. در هنگام دشارژ، آنها جریان را در سطح ماکرو، از کل الکتروده جمع کرده و به مصرف کننده انرژی الکتریکی منتقل می‌کنند.

۲- جرم فعال متخلخل: این بخش شامل مواد فعال الکتروشیمیایی است که واکنش‌های الکتروشیمیایی بر روی سطح آن ادامه می‌یابد و ظرفیت الکتروده (مربوط به سلول) را تعیین می‌کند.

۳- واسط جرم فعال / شبکه: در الکتروده مثبت، در مدت زمان مشخصی، واکنش تولید اکسیژن انجام می‌شود. بخشی از اکسیژن سطح شبکه را اکسید کرده و یک لایه خوردگی ایجاد می‌نماید. ضخامت و ترکیب این لایه خوردگی بر مشخصات انرژی و توان سلول الکتروشیمیایی تاثیر می‌گذارد.

جرم فعال متخلخل الکترودها در یک سلول سرب اسیدی ساختار خاص خود را دارد و این ساختار باید ظرفیت مشخص و تعداد چرخه‌های شارژ/دشارژ را تضمین کند. اجزای ساختاری جرم‌های فعال تشکیل شده روی الکترودهای مثبت و منفی در شکل ۲-۲۵ ارائه شده است. ساختار جرم فعال شامل موارد ذیل است [۵۷]:

۱- جرم فعال الکتروشیمیایی جامد، که بخشی از آن در واکنش‌های الکتروشیمیایی شرکت می‌کند.

۲- سیستم منافذ که در آن یون‌های H_2SO_4 و مولکول‌های H_2O حرکت می‌کنند.



شکل ۲-۲۵: اجزای ساختاری جرم‌های فعال متخلخل تشکیل شده بر روی الکترودهای مثبت یا منفی

فاز جامد جرم فعال از دو جزء ساختاری با عملکردهای مختلف ساخته می‌شود (شکل ۲-۲۵) [۵۷]:

- ساختار اسکلتی^۱: این ساختار به شبکه متصل است و به صورت یک کلکتور جریان عمل می‌کند که جریان را به هر نقطه‌ای از حجم جرم فعال هدایت می‌کند. همچنین این ساختار از اجزای ساختاری فعال الکتروشیمیایی پشتیبانی می‌کند. ساختار اسکلتی باید به اندازه کافی پایدار باشد تا تغییرات مکانیکی ایجاد شده در جرم فعال را برای صدها سیکل شارژ و دشارژ تحمل نماید. در واقع ساختار اسکلتی مجموعه‌ای از شاخه‌ها می‌باشد. قطر این شاخه‌ها با حجم ساختار پراثری که جریان الکتریکی آن را تامین می‌کنند یا جریان الکتریکی را از آن جمع می‌کنند، متناسب است. اگر شاخه بسیار نازک باشد، مقاومت اهمی بالایی دارد و بخش مربوط به جرم فعال سهم کمی در ظرفیت و توان خروجی سلول/باتری خواهد داشت.

- ساختار پراثری^۲: این ساختار در واکنش‌های الکتروشیمیایی شرکت کرده و ظرفیت الکترودها را تعیین می‌نماید (مربوط به سلول‌ها/باتری‌ها). ساختار پراثری باید در طول هر چرخه برگشت‌پذیر باشد، بنابراین باید از ظرفیت لازم در طول سیکل‌های دشارژ بعدی اطمینان حاصل شود.

سیستم منافذ جرم فعال شامل دو نوع منفذ با عملکردهای مختلف است [۵۷]:

۱- منافذ انتقال (ماکرو) با قطری بیشتر از حدود ۰/۱ میلیمتر: در امتداد این منافذ، یون‌های الکتrolیت H_2SO_4 و مولکول‌های آب در هر دو جهت بین فضای داخلی جرم فعال و توده الکتrolیت حرکت می‌کنند. بنابراین، الکترون خنثایی محلول در منافذ جرم فعال در طی واکنش‌های الکتروشیمیایی پایدار مانده و مقاومت الکتریکی صفحات پایین نگه داشته می‌شود.

۲- منافذ واکنش (میکرو) با قطر کمتر از حدود ۰/۱ میلیمتر: این منافذ سطح موثر قابل توجهی ایجاد می‌کنند که واکنش‌های الکتروشیمیایی روی آن اتفاق می‌افتد.

^۱ Skeleton Structure

^۲ Energetic Structure

اجزای ساختاری جرم فعال تشکیل شده بر روی دو الکتروود، سطح موثر قابل توجهی را برای ادامه واکنش‌های الکتروشیمیایی فراهم می‌کنند که موجب ایجاد ظرفیت بالایی می‌گردد. درجه تجدیدپذیری اجزای ساختاری جرم فعال بعد از هر سیکل شارژ/دشارژ، عمر سیکل سلول الکتروشیمیایی را تعیین می‌کند. خطای ساختار اسکلتی در تجدید منجر به از بین رفتن سلول الکتروشیمیایی می‌شود. دو فرایندی که ممکن است به ساختار اسکلتی آسیب برسانند به شرح ذیل می‌باشند:

- انبساط حجم جرم فعال در سیکل که منجر به نازک شدن شاخه‌های اسکلت می‌شود. در نتیجه، مقاومت اهمی در نواحی جرم فعال مربوطه افزایش یافته و سهم این نواحی در روند تولید جریان کاهش می‌یابد یا اگر یک یا چند شاخه از اسکلت جدا شوند، آنها به طور کامل از این فرایند حذف می‌شوند. ظرفیت سلول به طرز چشمگیری کاهش می‌یابد و سلول به پایان عمر خود می‌رسد.

- انقباض حجم جرم فعال که منجر به کوچک شدن منافذ انتقال می‌شود. یون‌های سربی که در هنگام دشارژ تشکیل می‌شوند وارد منافذ جرم فعال شده و محلول پر کننده منافذ را مثبت شارژ می‌کنند. منافذ انتقال باریک اجازه نمی‌دهند که یون‌های سولفات با بار منفی وارد آنها شوند و بارهای مثبت یون‌های Pb^{2+} را خنثی کنند. در نتیجه این عمل، آب تجزیه می‌شود. یون‌های H^+ با تحرک بالا به محلول انبوه می‌روند و یون‌های OH^- باقی مانده در منافذ جرم فعال، $Pb(OH)_2$ را تشکیل می‌دهند. این فرایندها نسبتاً کند هستند و صفحه نمی‌تواند ظرفیت کامل خود را تحویل دهد که این امر منجر به کاهش عمر سیکل سلول/باتری می‌شود.

ساختارهای الکترودهای الکتروشیمیایی فوق‌الذکر، در طی مراحل مختلف فرایند تکنولوژیکی تولید صفحات مثبت و منفی باتری (الکترودها) ساخته می‌شوند. به منظور تولید جرم‌های فعال با اجزای ساختاری و سیستم منافذ مناسب، بسیار مهم است که پارامترهای فرایندهای تکنولوژیکی به صورت خاص تعیین شوند. هر یک از این ساختارها باید فعالیت الکتروشیمیایی کافی داشته باشند تا بتوانند عملکرد خود را در سیکل‌های طولانی سلول به درستی انجام دهند.

۲-۱۱-۵- ملاحظات اساسی مربوط به فناوری تولید الکترودهای مثبت با جرم فعال دی‌اکسید سرب

همان طور که در بخش‌های قبل ذکر گردید دی‌اکسید سرب به دو شکل ساختاری $\alpha - PbO_2$ (با ساختار بلوری اورتورومبیک) و $\beta - PbO_2$ (با ساختار چهارگوشه) وجود دارد. تحرک بارهای الکتریکی در $\beta - PbO_2$ تقریباً ۱۵ برابر بیشتر از $\alpha - PbO_2$ می‌باشد. از این رو، مقاومت الکتریکی ویژه $\alpha - PbO_2$ ده برابر بیشتر از $\beta - PbO_2$ است. در هنگام دشارژ الکتروود با جرم فعال دی‌اکسید سرب که شامل مخلوطی از دو اصلاح است، مقدار $\alpha - PbO_2$ کاهش یافته به میزان قابل توجهی کمتر از مقدار $\beta - PbO_2$ کاهش یافته است. بر اساس این تفاوت‌ها در سینتیک الکتروشیمیایی دو ساختار اصلاح شده از PbO_2 ، می‌توان نتیجه گرفت که ساختار پرانرژی جرم فعال دی‌اکسید سرب باید از بلورهای $\beta - PbO_2$ ساخته شود، در حالی که ساختار اسکلتی باید بیشتر شامل ذرات $\alpha - PbO_2$ باشد. فرایندهای تکنولوژیکی تولید جرم

فعال دی‌اکسید سرب باید به گونه‌ای طراحی شوند که دو اصلاح در صفحات در طی دوره‌های زمانی مختلف (مراحل) فرایند شکل‌گیری، انجام شوند. ابتدا باید یک فاز $\alpha - PbO_2$ تشکیل شود که ساختار اسکلتی جرم فعال را می‌سازد و سپس ذرات $\beta - PbO_2$ باید بر روی سطح اسکلتی، ساختار پرانرژی را ایجاد کنند.

شکل‌گیری دی‌اکسید سرب α و یا β به pH محلولی که فاز دی‌اکسید سرب از آن تشکیل می‌شود، بستگی دارد. در محلول‌های با PH بالاتر از ۵/۰، $\alpha - PbO_2$ تشکیل می‌شود و هنگامی که pH محلول کمتر از ۵/۰ باشد، ساختار اصلاح شده $\beta - PbO_2$ حاصل می‌شود.

در طی بیش از ۱۵۰ سال توسعه فناوری باتری‌های سرب اسیدی، پارامترهای بهینه فناوری با روش‌های کاملاً تجربی بدست آمده‌اند. مواد اولیه مورد استفاده برای تولید صفحات مثبت باتری $3PbO.PbSO_4.H_2O$ و PbO یا $4PbO.PbSO_4$ و PbO است. اگر از $PbSO_4$ به عنوان ماده اولیه برای تولید صفحات استفاده شود، سلول‌ها نمی‌توانند الزامات سیکل استاندارد را برآورده کنند.

دومین الزام تکنولوژیکی مهم آن است که فرایند تشکیل (شکل‌گیری) در محلول‌های سولفوریک اسید با غلظت کمتر از الکترولیت کار در باتری انجام شود تا از تشکیل مقادیر قابل توجهی $PbSO_4$ در خمیر پخته شده جلوگیری شود که در غیر این صورت نسبت $\beta - PbO_2 / \alpha - PbO_2$ به صورت نامطلوب تغییر می‌کند.

اگر در حین شکل‌گیری صفحات، PbO موجود در سولفات‌های سرب بازی ($3PbO.PbSO_4.H_2O$ یا $4PbO.PbSO_4$) به PbO_2 اکسید شود، محلول موجود در منافذ خمیر پخته شده خنثی کمی قلیایی می‌شود و $\alpha - PbO_2$ در جرم فعال شکل می‌گیرد. وقتی PbO موجود در سولفات‌های سرب بازی از بین می‌رود و اکسایش $PbSO_4$ به PbO_2 شروع می‌شود، محلول موجود در منافذ جرم فعال اسیدی می‌شود و $\beta - PbO_2$ تشکیل می‌شود، که ساختار پرانرژی جرم فعال مثبت را می‌سازد.

اکسایش الکتروشیمیایی $PbSO_4$ به $\beta - PbO_2$ در پتانسیل‌های مثبت‌تر از پتانسیل اکسایش PbO به $\alpha - PbO_2$ پیش می‌رود. از این‌رو، وقتی صفحات مثبت در طی فرایند شکل‌گیری، پلاریزه می‌شوند، ابتدا PbO موجود در سولفات‌های سرب بازی اکسید شده و سپس پتانسیل الکتروود افزایش می‌یابد تا به پتانسیلی که اکسایش $PbSO_4$ به $\beta - PbO_2$ در آن آغاز می‌شود، برسد. بنابراین، دو مرحله از فرایند تکنولوژیکی شکل‌گیری یعنی تولید فازهای $\alpha - PbO_2$ و $\beta - PbO_2$ از هم تفکیک می‌شوند.

صفحات دی‌اکسید سرب با مشخصات عملکردی مطلوب را می‌توان با تغییر پارامترهای زیر در فرایند تکنولوژیکی ساخت صفحات، تولید نمود:

- ترکیب خمیر پخته شده شامل سولفات‌های سرب بازی و PbO .
- غلظت محلول H_2SO_4 که در آن شکل‌گیری الکترودهای دی‌اکسید سرب انجام می‌شود.
- زمان خیساندن صفحات قبل از شکل‌گیری.

با انتخاب مقادیر مناسب برای پارامترهای فوق، می‌توان ساختاری از جرم فعال دی‌اکسید سرب را بدست آورد که ظرفیت اولیه بهینه و عمر سیکل طولانی باتری را تضمین کند. این پارامترهای تکنولوژیکی باید برای انواع مختلف باتری متفاوت باشند. بنابراین لازم است بسته به کاربرد باتری مورد نظر، فناوری ساخت صفحه مثبت اصلاح شود [۹].

۲-۱۱-۶- ملاحظات اساسی مربوط به فناوری تولید الکترودهای منفی با جرم فعال سرب

جرم فعال سرب که در صفحات منفی سلول‌های سرب اسیدی شکل گرفته است، ساختار مشابه با جرم فعال مثبت دارد. این صفحه نیز شامل ساختارهای اسکلتی و پرانرژی می‌باشد [۵۸-۵۹]. هر دو ساختار جرم فعال منفی از ذرات سرب ساخته می‌شوند. این دو ساختار در هنگام عملکرد صفحات منفی، عملکردهای مختلفی دارند. بنابراین، آنها باید از نظر ساختار بلوری و ریخت‌شناسی متفاوت باشند. علاوه بر این، ساختار اسکلتی باید قبل از ساختار پرانرژی تشکیل شود. اگر از مواد اولیه مختلف به عنوان پیش‌ساز برای دو نوع ساختار استفاده شود، می‌توان به این مهم دست یافت.

به عنوان یک نتیجه از سال‌ها توسعه فناوری تولید صفحات منفی باتری سرب اسیدی، استفاده از مخلوط PbO و $3PbO.PbSO_4.H_2O$ به عنوان مواد اولیه منفی متداول شده است. شکل‌گیری جرم منفی در محلول H_2SO_4 در دو مرحله بسته به پتانسیل‌های کاهش ترکیبات اولیه و مشتقات آنها نسبت به سرب در طی فرایند مذکور انجام می‌شود. اکسید سرب و سولفات سرب تری بازیک در پتانسیل‌های مثبت‌تر نسبت به پتانسیل کاهش سولفات سرب، کاهش می‌یابند. علاوه بر این، در محلول H_2SO_4 ، واکنش‌های شیمیایی سولفاسیون^۱ PbO و $3PbO.PbSO_4.H_2O$ نیز ادامه می‌یابد. به دلیل پتانسیل‌های کاهش مختلف، ابتدا اکسید سرب آزاد و PbO سولفات سرب تری بازیک کاهش می‌یابد و هنگامی که آنها از بین می‌روند، پتانسیل الکترود به مقادیر منفی‌تر شیفت پیدا می‌کند و کاهش $PbSO_4$ به Pb شروع می‌شود.

تشکیل جرم فعال منفی در دو مرحله در دو مقدار pH مختلف محلول پرکننده منافذ خمیر پخته شده، پیش می‌رود. در حین اولین مرحله شکل‌گیری، ساختار سرب اسکلتی از جرم فعال تشکیل می‌شود و سپس در مرحله دوم، در نتیجه کاهش سولفات سرب به سرب، ساختار سرب پرانرژی شکل می‌گیرد [۵۸]. با تغییر در ترکیب اولیه خمیر پخته شده و انتخاب غلظت مناسب محلول H_2SO_4 و پتانسیل الکترود مناسب، شرایطی برای شکل‌گیری دو نوع مولفه ساختاری جرم فعال منفی ایجاد می‌شود.

^۱ Sulfation

۲-۲- الکترولیت H_2SO_4 - ماده‌ای فعال در سلول سرب اسیدی

سولفوریک اسید یکی از سه ماده فعالی است که در تولید و تجمع انرژی الکتریکی در باتری سرب اسیدی نقش دارد. اسید سولفوریک که به صورت تجاری تولید می‌شود، به عنوان یکی از محصولات برتر صنایع شیمیایی، مایعی شفاف، بی‌رنگ، بدون بو، روغنی و چسبناک با چگالی $1/84 \text{ kg L}^{-1}$ است. H_2SO_4 غلیظ مخلوط آزنوتروپی^۱، ۹۸/۳ درصد H_2SO_4 و ۱/۷ درصد H_2O است که از طریق تقطیر در دمای ۳۸۳ درجه سانتیگراد بدست می‌آید. اسید سولفوریک در همه غلظت‌ها محلول در آب است و واکنش انحلال آن بسیار گرم‌زا است. بنابراین هنگام رقیق کردن H_2SO_4 ، اسید با هم زدن مداوم به آب اضافه می‌شود.

در جدول ۴-۲ غلظت‌های سولفوریک اسید استفاده شده در باتری‌های سرب اسیدی آورده شده است [۶۰]. اگر غلظت محلول بیشتر یا کمتر از محدوده مناسب عملکرد باتری باشد، این امر منجر به کاهش پارامترهای عملکردی باتری‌ها می‌شود.

جدول ۴-۲: غلظت‌های سولفوریک اسید مورد استفاده در باتری‌های سرب اسیدی

ضریب دمایی چگالی ($10^{-3} \text{ kg L}^{-1} C$)	مولاریته (mol L^{-1})			مولالیت (mol kg^{-1})	چگالی (kg L^{-1})			درصد جرمی (Wt%)
	$50^\circ C$	$25^\circ C$	$0^\circ C$		$50^\circ C$	$25^\circ C$	$0^\circ C$	
۰/۲۳۶	۰	۰	۰	۰	۰/۹۹۸۰	۰/۹۹۷۰	۰/۹۹۹۸	۰
۰/۲۸۲	۰/۲۰۴۰	۰/۲۰۶۰	۰/۲۰۶۹	۰/۲۰۸	۱/۰۰۰۶	۱/۰۱۰۴	۱/۰۱۴۷	۲
۰/۳۲۴	۰/۴۱۳۱	۰/۴۱۷۴	۰/۴۱۹۷	۰/۴۲۵	۱/۰۱۲۹	۱/۰۲۳۴	۱/۰۲۹۱	۴
۰/۳۶۲	۰/۶۲۷۴	۰/۶۳۴۲	۰/۶۳۸۵	۰/۶۵۱	۱/۰۲۵۶	۱/۰۳۶۷	۱/۰۴۳۷	۶
۰/۳۹۸	۰/۸۴۷۲	۰/۸۵۶۶	۰/۸۶۳۴	۰/۸۸۷	۱/۰۳۸۶	۱/۰۵۰۲	۱/۰۵۸۵	۸
۰/۴۳۶	۱/۰۷۲۳	۱/۰۸۴۹	۱/۰۹۴۵	۱/۱۳۳	۱/۰۵۱۷	۱/۰۶۴۰	۱/۰۷۳۵	۱۰
۰/۴۷۰	۱/۳۰۳۲	۱/۳۱۹۰	۱/۳۳۱۹	۱/۳۹۰	۱/۰۶۵۱	۱/۰۷۸۰	۱/۰۹۸۶	۱۲
۰/۵۰۲	۱/۵۳۹۹	۱/۵۵۹۰	۱/۵۷۵۸	۱/۶۶۰	۱/۰۷۸۸	۱/۰۹۲۲	۱/۱۰۳۹	۱۴
۰/۵۳۴	۱/۷۸۲۵	۱/۸۰۵۴	۱/۸۲۶۱	۱/۹۴۲	۱/۰۹۲۷	۱/۱۰۶۷	۱/۱۱۹۴	۱۶
۰/۵۶۲	۲/۰۳۱۷	۲/۰۵۸۳	۲/۰۸۳۲	۲/۲۳۸	۱/۱۰۷۰	۱/۱۲۱۵	۱/۱۳۵۱	۱۸
۰/۵۹۰	۲/۲۸۷۰	۲/۳۱۷۵	۲/۳۴۷۱	۲/۵۴۹	۱/۱۲۱۵	۱/۱۳۶۵	۱/۱۵۱۰	۲۰
۰/۶۱۵	۲/۵۴۸۵	۲/۵۸۳۴	۲/۶۱۷۷	۲/۸۷۵	۱/۱۳۶۲	۱/۱۵۱۷	۱/۱۶۷۰	۲۲
۰/۶۴۰	۲/۸۱۷۰	۲/۸۵۶۲	۲/۸۹۵۳	۳/۲۲۰	۱/۱۵۱۲	۱/۱۶۷۲	۱/۱۸۳۲	۲۴
۰/۶۶۲	۳/۰۹۲۹	۳/۱۳۵۸	۳/۱۸۰۱	۳/۵۸۲	۱/۱۶۶۵	۱/۱۸۲۹	۱/۱۹۹۶	۲۶

^۱ Azeotropic

۰/۶۸۰	۳/۳۷۴۵	۳/۴۲۲۷	۳/۴۷۱۵	۳/۹۶۵	۱/۱۸۲۰	۱/۱۹۸۹	۱/۲۱۶۰	۲۸
۰/۶۹۸	۳/۶۶۳۵	۳/۷۱۶۴	۳/۷۷۰۳	۴/۳۷۰	۱/۱۹۷۷	۱/۲۱۵۰	۱/۲۳۲۶	۳۰
۰/۷۱۲	۳/۹۶۰۰	۴/۰۱۷۷	۴/۰۷۶۱	۴/۷۹۸	۱/۲۱۳۷	۱/۲۳۱۴	۱/۲۴۹۳	۳۲
۰/۷۲۲	۴/۲۶۴۰	۴/۳۲۶۰	۴/۳۸۹۱	۵/۲۵۲	۱/۲۳۰۰	۱/۲۴۷۹	۱/۲۶۶۱	۳۴
۰/۷۳۰	۴/۵۷۵۷	۴/۶۴۲۲	۴/۷۰۹۷	۵/۷۳۵	۱/۲۴۶۶	۱/۲۶۴۷	۱/۲۸۳۱	۳۶
۰/۷۳۸	۴/۸۹۵۴	۴/۹۶۶۳	۵/۰۳۸۴	۶/۲۴۹	۱/۲۶۳۵	۱/۲۸۱۸	۱/۳۰۰۴	۳۸
۰/۷۴۶	۵/۲۲۲۸	۵/۲۹۸۲	۵/۳۷۴۹	۶/۷۹۷	۱/۲۸۰۶	۱/۲۹۹۱	۱/۳۱۷۹	۴۰
۰/۷۵۲	۵/۵۵۸۹	۵/۶۳۸۵	۵/۷۱۹۹	۷/۳۸۳	۱/۲۹۸۱	۱/۳۱۶۷	۱/۳۳۵۷	۴۲
۰/۷۵۶	۵/۹۰۳۹	۵/۹۸۷۳	۶/۰۷۳۵	۸/۰۱۱	۱/۳۱۶۰	۱/۳۳۴۶	۱/۳۵۳۸	۴۴
۰/۷۶۲	۶/۲۵۸۱	۶/۳۴۵۸	۶/۴۳۶۸	۸/۶۸۵	۱/۳۳۴۳	۱/۳۵۳۰	۱/۳۷۲۴	۴۶
۰/۷۷۴	۶/۶۲۰۷	۶/۷۱۴۲	۶/۸۱۰۱	۹/۴۱۲	۱/۳۵۲۸	۱/۳۷۱۹	۱/۳۹۱۵	۴۸
۰/۷۸۲	۶/۹۹۳۹	۷/۰۹۱۸	۷/۱۹۳۳	۱۰/۱۹۶	۱/۳۷۱۹	۱/۳۹۱۱	۱/۴۱۱۰	۵۰
۰/۸۱۰	۷/۹۷۰۹	۸/۰۸۲۰	۸/۱۹۸۰	۱۲/۴۶۲	۱/۴۲۱۴	۱/۴۴۱۲	۱/۴۶۱۹	۵۵
۰/۸۳۹	۹/۰۱۴۳	۹/۱۳۹۷	۹/۲۷۰۶	۱۵/۲۹۴	۱/۴۷۳۵	۱/۴۹۴۰	۱/۵۱۵۴	۶۰

۲-۲-۱- خلوص سولفوریک اسید استفاده شده در باتری‌های سرب اسیدی

باتری سرب اسیدی یک سیستم الکتروشیمیایی حساس است که در آن واکنش‌های الکتروشیمیایی تولید جریان با واکنش‌های الکتروشیمیایی تجزیه آب رقابت می‌کنند. برخی از ناخالصی‌ها با تسریع در روند تجزیه آب، تأثیرات زیادی بر رقابت فوق دارند و ممکن است اثرات مخربی بر عملکرد باتری داشته باشند. بنابراین، محلول‌های اسید سولفوریک مورد استفاده برای تولید باتری باید درجه خلوص مشخصی داشته باشند. در جدول ۲-۵ حداکثر ناخالصی‌های قابل قبول برای محصول تجاری سولفوریک اسید بر اساس دو استاندارد معتبر O-S801-b-4.14.65 و BS 3031.1972 آورده شده است [۶۱].

وجود مواد ذیل در الکترولیت بر عملکرد باتری تأثیر منفی می‌گذارند:

- یون‌های چند ظرفیتی (Fe^{2+}/Fe^{3+} , Cu^{+}/Cu^{2+} , Cr^{3+}/Cr^{5+}) که ظرفیت آنها بین دو الکترود تغییر می‌کند و بنابراین فرایندهای دشارژ خودی در باتری را تسریع می‌نمایند.
- تمام فلزات نجیب، زیرا توانایی کاهش اضافه پتانسیل تولید هیدروژن و اکسیژن را دارند و در نتیجه راندمان شارژ را کاهش می‌دهند و دشارژ خودی باتری را تسریع می‌نمایند.

- اکسیدانت‌هایی مانند ClO_3^- ، ClO_4^- و NO_3^- در غلظت کم H_2SO_4 در حالی که نمک‌های محلول را شکل می‌دهند، منجر به تشکیل ساختارهای PAM^۱ و NAM^۲ می‌شوند.

همچنین آب مورد استفاده برای تهیه الکترولیت باتری باید مقطر^۳ یا بدون املاح با رسانایی الکتریکی کمتر از $10^{-5} \Omega^{-1}cm^{-1}$ و pH بین ۵ و ۷ باشد [۶۰].

جدول ۲-۵: خلوص استاندارد برای محلول سولفوریک اسید در باتری سرب اسیدی [۶۱]

نام ماده یا ترکیب شیمیایی	BS 3031 Ref.1.215 SG/20°C	O-S801-b(Max. wt%)
پسماند ثابت ^۴	۰/۰۱۵ %	۰/۰۷۵
کلرید (CL)	۷ ppm	۰/۰۰۴
دی‌اکسید سولفور (SO_2)	۵ ppm	۰/۰۰۱۵
نیتروژن به صورت آمونیوم (NH_4)	۵۰ ppm	۰/۰۰۰۴
نیتروژن به صورت اکسید	۵ ppm	۰/۰۰۰۲
آهن (Fe)	۱۲ ppm	۰/۰۰۳
آرسنیک (As)	۲ ppm	۰/۰۰۰۰۴
آنتیموان (Sb)	مشخص نشده	۰/۰۰۰۰۴
مس (Cu)	۷ ppm	۰/۰۰۲۵
منگنز (Mn)	۰/۴ ppm	۰/۰۰۰۰۰۷
روی (Zn)	مشخص نشده	۰/۰۰۱۵
سلنیوم (Se)	مشخص نشده	۰/۰۰۰۰۷
نیکل (Ni)	مشخص نشده	۰/۰۰۰۰۴

۲-۲-۲- رسانایی الکتریکی محلول سولفوریک اسید

پس از تجزیه محلول سولفوریک اسید غلظت یون‌های H^+ بالاست و این یون‌ها دارای تحرک بیشتری نسبت به سایر یون‌های موجود در محلول می‌باشند که این مساله رسانایی الکتریکی بالای H_2SO_4 را در باتری تضمین می‌نماید.

مقاومت الکتریکی ویژه الکترولیت سولفوریک اسید یکی از پارامترهای اساسی برای تعیین مقاومت داخلی و توان یک سلول سرب اسیدی است. وقتی مقاومت داخلی سلول زیاد باشد، قسمت قابل توجهی از انرژی مفید در خود سلول مصرف

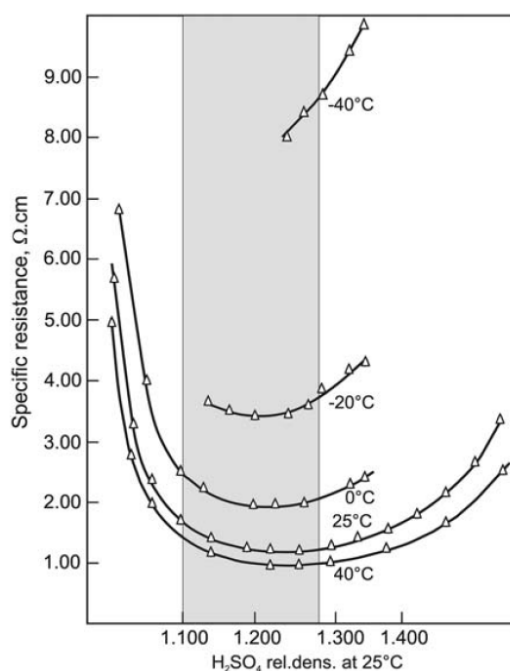
^۱ Positive Active Mass

^۲ Negative Active Mass

^۳ Distilled

^۴ Fixed Residue

می‌شود، یعنی انرژی به صورت گرما از بین می‌رود. مقاومت داخلی سلول، وقتی جریان الکتریکی از آن عبور می‌کند به غلظت و دمای الکترولیت بستگی دارد. کمیتی که مقاومت یک ماده خاص را مشخص می‌کند، مقاومت ویژه نام دارد. شکل ۲-۲۶ مقاومت ویژه محلول‌های H_2SO_4 را به صورت تابعی از غلظت H_2SO_4 در دماهای مختلف نشان می‌دهد [۶۱]. پنجره غلظت اسید مناسب برای عملکرد باتری سرب اسیدی در شکل مشخص شده که نشان می‌دهد در این پنجره مقاومت ویژه کمترین مقادیر را دارد. هم کاهش غلظت H_2SO_4 به زیر $1/10$ و هم افزایش چگالی نسبی بیش از $1/30$ موجب افزایش مقاومت ویژه می‌گردد. وقتی دمای سلول به زیر صفر درجه سانتیگراد می‌رسد، مقاومت ویژه به سرعت افزایش می‌یابد و باتری انرژی و توان خود را از دست می‌دهد. پنجره دمایی مناسب با مقاومت الکتریکی کم، بین صفر تا 50 درجه سانتیگراد است. با این حال، حتی در دمای پایین‌تر نیز باتری قادر است جریان الکتریکی کافی برای روشن شدن موتور خودرو را ارائه نماید.



شکل ۲-۲۶: تغییرات مقاومت الکتریکی ویژه محلول‌های اسید سولفوریک به صورت تابعی از غلظت و دما

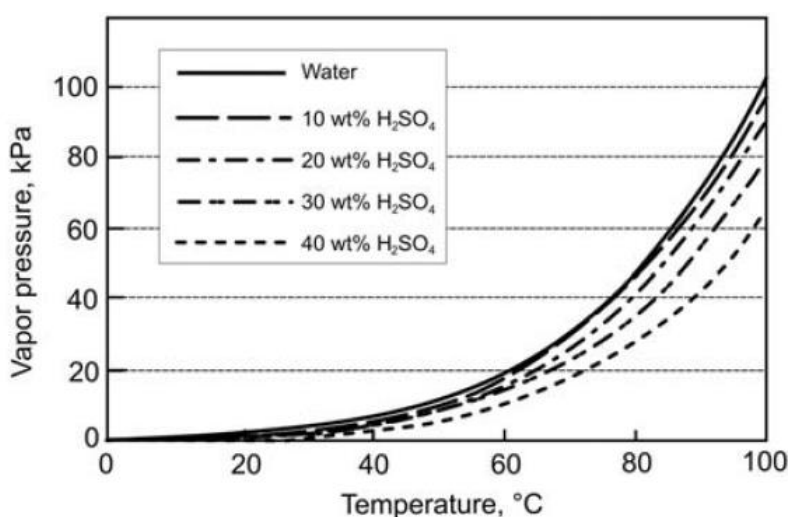
۲-۳-۲- اثر دما بر عملکرد باتری سرب اسیدی

باتری‌های سرب اسیدی در محدوده وسیعی از دما، بین نقطه انجماد محلول‌های آبی H_2SO_4 و نزدیک به دمای جوش کار می‌کنند. وقتی باتری در این محدوده دمایی کار کند، به کنترل دمای خاصی نیاز ندارد که این یک مزیت بزرگ باتری‌های سرب اسیدی نسبت به سایر منابع الکتروشیمیایی است. با این حال، این شرایط برای همه انواع باتری‌های سرب اسیدی صدق نمی‌کند.

دما تاثیر زیادی در از دست دادن آب سلول‌های باتری سرب اسیدی دارد که برای انواع مختلف باتری این اثر متفاوت است. باتری‌های تر^۱ می‌توانند در کل محدوده دمایی کار کنند و نیاز به کنترل دما ندارند. از طرف دیگر، باتری‌های VRLA نمی‌توانند با کاهش چشمگیر آب ناشی از افزایش دما کار کنند. هنگامی که در نواحی با درجه حرارت بالا کار می‌کنند، به کنترل دقیق دما در سلول‌ها نیاز دارند تا از تلفات حرارتی در آنها جلوگیری شود.

دما نه تنها بر میزان واکنش‌های الکتروشیمیایی بلکه بر فرایندهای خوردگی در صفحات مثبت، نرم شدن و در نهایت ریختن جرم‌های فعال بر روی دو نوع صفحه، فرایند سولفاسیون صفحات منفی و غیره نیز تاثیر می‌گذارد[۹].

شکل ۲-۲۷ تغییرات فشار بخار در محلول‌های H_2SO_4 با غلظت‌های مختلف در اثر افزایش دما را نشان می‌دهد[۶۲]. فشار بخار روی محلول‌های H_2SO_4 به غلظت و دما بستگی دارد. با افزایش غلظت محلول، فشار بخار روی محلول کاهش می‌یابد. بر عکس، با افزایش دما این فشار افزایش می‌یابد و در دمای بالای ۵۰ درجه سانتیگراد، این افزایش نمایی است. این همبستگی دلیل از بین رفتن سریع آب سلول در دمای بالاست.

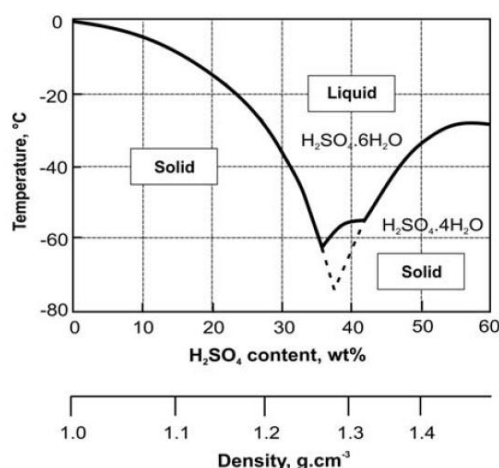


شکل ۲-۲۷: تغییرات فشار بخار روی محلول سولفوریک اسید با افزایش دما

شکل ۲-۲۸ تغییرات دمای انجماد^۲ محلول‌های H_2SO_4 را به صورت تابعی از غلظت اسید نشان می‌دهد[۶۲]. با افزایش غلظت محلول H_2SO_4 ، دمای انجماد از صفر درجه سانتیگراد (برای H_2O) به ۶۰- درجه سانتیگراد برای محلول ۳۶٪ سولفوریک اسید کاهش می‌یابد و سپس با افزایش بیشتر غلظت محلول به ۶۰٪، به ۲۸- درجه سانتیگراد افزایش می‌یابد. کاهش نقطه انجماد موجب تشکیل یخ در الکترولیت و منافذ جرم فعال شده که در نهایت منجر به اختلال در رسانایی الکتریکی الکترولیت می‌گردد. نتیجه این امر کاهش توان و ظرفیت باتری خواهد بود.

^۱ Flooded Batteries

^۲ Solidification



شکل ۲-۲۸: تغییرات دمای انجماد سیستم H_2SO_4/H_2O به صورت تابعی از غلظت H_2SO_4

۲-۲-۴- مواد افزودنی به الکترولیت در باتری‌های سرب اسیدی

باتری سرب اسیدی دارای انرژی ویژه نسبتاً کمی است. یکی از روش‌های ممکن به منظور افزایش این پارامتر، افزایش استفاده از مواد فعال است. برای این منظور، مواد افزودنی به مواد فعال اضافه می‌شوند تا ضرایب استفاده از آنها بهبود یابد. در هنگام دشارژ باتری، ساختارهای مواد فعال مثبت و منفی از هم پاشیده می‌شوند و سپس در هنگام شارژ دوباره بازیابی می‌شوند. این فرایندها باید برگشت‌پذیر باشند تا عمر طولانی چرخه باتری را تضمین کنند. با این حال، همیشه این گونه نیست. فرایندهای برگشت‌ناپذیر نیز به آرامی پیش می‌روند و ساختار NAM^1 و PAM^2 را مختل می‌کنند. با افزودن مواد مناسب به الکترولیت، می‌توان قابلیت برگشت‌پذیری فرایندهای تبلور در سیکل را بهبود بخشید.

باتری‌های سرب اسیدی مورد استفاده در وسایل نقلیه باید از قابلیت پذیرش شارژ بالایی برخوردار باشند. این مورد مربوط به واکنش‌های تبدیل $PbSO_4$ به Pb در صفحات منفی و PbO_2 در صفحات مثبت است. به منظور حفظ سرعت بالای این واکنش‌ها، قابلیت انحلال $PbSO_4$ باید به اندازه کافی بالا باشد. مواد افزودنی به محلول H_2SO_4 یا NAM و یا هر دو وارد می‌شوند که در نتیجه آن سرعت انحلال $PbSO_4$ افزایش می‌یابد. این مساله انتقال الکترون‌ها در صفحات منفی در هنگام شارژ را تسهیل کرده و موجب بهبود پذیرش بار در آنها می‌شود.

به منظور به حداقل رساندن یا حتی از بین بردن نیاز به تعمیر و نگهداری، باتری باید با حداقل اتلاف آب کار کند. این امر زمانی حاصل می‌شود که اضافه ولتاژ تولید هیدروژن و اکسیژن روی سطح سرب و PbO_2 بسیار زیاد باشد. این نکته برای VRLA و باتری‌های بدون تعمیر و نگهداری از اهمیت بالایی برخوردار است. از این رو، کاهش سرعت تولید هیدروژن در صفحات منفی و یافتن روش‌های مناسب برای اکسایش هیدروژن تولید شده در سلول ضروری است. اکسیژن می‌تواند

¹ Positive Active-Mass

² Negative Active-Mass

به راحتی روی صفحات منفی ترکیب شود. سرعت تولید هیدروژن در سطح سرب را می‌توان با افزایش اضافه ولتاژ واکنش تولید هیدروژن، کاهش داد. این امر می‌تواند با افزودن برخی مواد به الکترولیت یا NAM محقق شود.

یک سیکل اکسیژن در باتری‌های VRLA فعال است. O_2 تولید شده در صفحات مثبت در منفی کاهش می‌یابد. میزان کاهش اکسیژن به درجه سولفاسیون سطح سرب بستگی دارد. بنابراین، علاوه بر بلورهای $PbSO_4$ ، یون‌های SO_4^{2-} جذب شده در سطح سرب نیز می‌توانند غشای $PbSO_4$ (فیلم‌های مولکولی) را در سطح الکتروود سرب شکل دهند. این فیلم‌ها به عنوان سدی برای انتقال الکترون به مولکول‌های آب سطح سرب عمل می‌کنند و بنابراین سرعت کاهش آن را به تعویق می‌اندازند. مشخص شده برخی از یون‌های فلزی (Sn^{2+}, Bi^{3+}) اضافه شده به الکترولیت به سطح سرب جذب شده و انتقال الکترون‌ها را به اکسیژن لایه‌های مولکولی سولفات سرب افزایش می‌دهند که در نتیجه آن کارایی سیکل بسته اکسیژن بهبود می‌یابد [۹].

مواد افزودنی باید از نظر شیمیایی، حرارتی و الکتروشیمیایی در محلول‌های سولفوریک اسید برای مدت زمان طولانی پایدار بوده و همچنین ارزان باشند. مواد افزودنی الکترولیت را می‌توان به سه گروه ترکیبات غیرآلی، کربن‌ها و امولسیون‌های پلیمری^۱ تقسیم نمود. مواد غیرآلی شامل فسفریک اسید، بوریک اسید، سیتریک اسید و برخی سولفات‌های فلزی قابل حل می‌باشند. در مرجع [۶۳] از مواد کربنی همچون ^{۲}UFC و ^{۳}PVA نیز به عنوان مواد افزودنی به الکترولیت استفاده شده است. مواد پلیمری که به عنوان ماده افزودنی به الکترولیت استفاده می‌شوند نیز شامل $^{۴}FORAFAC$ 1033D، ^{۵}PVP و $^{۶}PASP$ می‌باشد [۹].

۲-۳- آلیاژها و شبکه‌های سرب در باطری‌های سرب اسیدی

آلیاژهای سرب برای ریخته‌گری شبکه‌ها، نوارها، پایه‌های ترمینال و اتصالات باتری‌های سرب اسیدی استفاده می‌شوند. شبکه‌های صفحه دو عملکرد اصلی دارند [۹]:

- شبکه‌های صفحه "ستون"^۷ هستند که به صورت مکانیکی از ماده فعال دو الکتروود پشتیبانی می‌کنند.
 - شبکه‌های صفحه نقش "سیستم خونی" را دارند که در طی آن جریان از هر قسمت از صفحه جریان می‌یابد.
- در دو نقش مذکور، شبکه‌های صفحه در واکنش‌های الکتروشیمیایی که در سلول‌ها انجام می‌شود، شرکت نمی‌کنند.

^۱ Polymer Emulsion

^۲ Ultrafine Carbon

^۳ Polyvinyl Alcohol

^۴ Polyfluoroalkyl Sulfonic Acid

^۵ Poly(N-vinylpyrrolidone) Polymers

^۶ Polyaspartate

^۷ Backbone

معمولا شبکه ۴۰ تا ۵۰٪ از وزن کل صفحه را تشکیل می‌دهد. تحقیقات زیادی برای جایگزینی آلیاژ سرب سنگین مورد استفاده برای تولید شبکه با ماده سبک‌تری انجام شده است، اما همه آن‌ها به دلایل ذیل با شکست مواجه شده‌اند:

- ۱- صفحات مثبت در پتانسیل‌های بسیار بالایی کار می‌کنند که در آن تنها چند ماده بدون اکسایش می‌مانند.
 - ۲- الکترولیت در سلول بسیار خورنده است که منجر به تشکیل سریع یک لایه غیر فعال با مقاومت اهمی بالا می‌شود.
 - ۳- پتانسیل تجزیه آب روی این مواد کم است، بنابراین ادامه واکنش‌ها در سلول سرب اسیدی غیرممکن می‌شود.
- با توجه به موارد مذکور، تولیدکنندگان باتری الزامات سخت‌گیرانه‌ای را برای خصوصیات فیزیکی و شیمیایی آلیاژهای سربی که برای تولید شبکه صفحات مورد استفاده قرار می‌گیرند، فراهم نموده‌اند که در ذیل به برخی از آنها اشاره می‌شود [۹]:

- مشخصات مکانیکی: شبکه باید برای تحمل فشارهای مکانیکی و حرارتی ایجاد شده در طی فرایند تولید و طول عمر باتری از سختی و مقاومت کافی برخوردار باشد تا شکل شبکه حفظ شود. ضخامت صفحه در هنگام دشارژ افزایش می‌یابد و سپس در هنگام شارژ کاهش می‌یابد که این منجر به تغییر شکل شبکه‌های صفحه می‌شود. علاوه بر این، صفحات مثبت در معرض خوردگی هستند که موجب ایجاد فشار مکانیکی بر روی فلز می‌شود که ممکن است به تغییر شکل شبکه منجر شده و تماس الکتریکی آن با ماده فعال مختل گردد.
- مشخصات ریخته‌گری: اگر قرار است شبکه‌ها با ریخته‌گری تولید شوند، آلیاژها باید قابلیت ریخته‌گری خوبی داشته باشند تا بتوان قالب‌ها را در دمای نسبتاً پایین و با سرعت ماشین‌های ریخته‌گری صنعتی به اندازه کافی پر نمود.
- قابلیت جوشکاری خوب: از آنجا که صفحات باتری با جوشکاری دسته صفحات به نوارها در نیم بلوک مثبت و منفی جمع می‌شوند، آلیاژهای شبکه باید از قابلیت جوشکاری خوبی برخوردار باشند.
- مقاومت در برابر خوردگی: شبکه‌های صفحه مثبت تحت پتانسیل‌های بالایی قرار می‌گیرند که در آنها از نظر ترمودینامیکی ناپایدار هستند. از این‌رو شبکه‌ها به طور مداوم اکسید می‌شوند، یعنی دچار خوردگی تدریجی می‌شوند. دی‌اکسید سرب در این پتانسیل‌ها پایدار است. لایه خوردگی تشکیل شده مقدار خوردگی شبکه را به میزان قابل توجهی کاهش می‌دهد اما نمی‌تواند روند آن را به طور کامل متوقف کند. بنابراین، شبکه‌های صفحه مثبت یک عنصر مهم در سلول‌های سرب اسیدی بوده و دوام و مشخصات عملکردی باتری را تعیین می‌کنند.
- مشخصات الکتریکی: آلیاژهای سرب مورد استفاده برای تولید شبکه صفحات باید رسانایی الکتریکی بالایی داشته باشند تا تلفات اهمی کاهش یابد.
- جنبه‌های زیست محیطی و سلامتی: آلیاژها و شبکه‌ها باید توسط فناوری‌های پاک و بدون اثرات مخرب بر سلامتی کارگران و محیط زیست تولید شوند.

- ملاحظات اقتصادی: مواد افزودنی آلیاژی و فناوری‌های مورد نیاز باید بسیار کارآمد و از نظر اقتصادی مقرون به صرفه باشند.

در جدول ۶-۲ آلیاژهای سربی که بیشترین کاربرد را برای تولید انواع مختلف باتری‌های سرب اسیدی دارند، معرفی شده‌اند [۶۴]. آلیاژهای شبکه سرب-کلسیم^۱ و سرب-آنتیموان^۲ از آلیاژهای غالب در صنعت باتری هستند.

جدول ۶-۲: آلیاژهای استفاده شده در شبکه‌های باتری سرب اسیدی

کاربرد	آلیاژها
صفحات تخت، صفحه‌های لوله‌ای برای باتری‌های کششی، انواع باتری‌های ساکن	آلیاژهای آنتیموان $4 - 11 \text{ wt\% } Sb, As, Sn, Cu (Ag)$
صفحات تخت، صفحات لوله‌ای برای باتری‌های کم تعمیر یا بدون تعمیر و نگهداری: SLI، کششی، ثابت	آلیاژهای کم آنتیموان $0.5 - 3.0 \text{ wt\% } Sb, Se, Cu, S, As, Sn (Ag)$
باتری‌های VRLA	آلیاژهای سرب-کلسیم $0.05 - 0.07 \text{ wt\% } Ca, 0 - 3\% \text{ wt\% } Sn (Al), Ag, Bi$ Pure Lead
صفحات Plante، سیستم Bell، باتری Absolyte	آلیاژهای سرب-کلسیم $1.5 \text{ wt\% } Sb, 1.5 \text{ wt\% } Cd$

۲-۳-۱- خلوص سرب مورد استفاده در باتری‌های سرب اسیدی

در صنعت باتری‌سازی از سرب برای تولید مواد زیر استفاده می‌شود:

- اکسید سرب: ماده اولیه مورد استفاده برای تهیه خمیرهای مثبت و منفی می‌باشد.
- آلیاژهای سرب: برای شبکه‌های صفحه مثبت و منفی استفاده می‌گردد.
- نوارهای باتری: تمام صفحات مثبت یا منفی را در گروه‌های صفحه متصل می‌نماید و همچنین برای اتصال ترمینال‌های سلول و اتصالات بین سلولی استفاده می‌شود.

از سرب با خلوص مختلف برای ساخت هر یک از اجزای فوق‌الذکر استفاده می‌شود. سرب مورد استفاده برای تولید اکسید سرب و شبکه‌های صفحه مثبت باید دارای بالاترین درجه خلوص باشد. در حین کار باتری، شبکه‌های مثبت دچار خوردگی می‌شوند (۲۵٪ تا ۳۵٪) و مواد افزودنی و ناخالصی‌های موجود در آلیاژ شبکه، لایه خوردگی را شکل داده و فرایند الکتروشیمیایی را تحت تاثیر قرار می‌دهند. شبکه‌های منفی در معرض خوردگی نیستند، اما اجزای آلیاژ و ناخالصی‌های سطح شبکه با الکترولیت در تماس هستند و ممکن است به مراکز فعالی برای واکنش الکتروشیمیایی تولید هیدروژن تبدیل شوند که نتیجه آن از بین رفتن آب باتری است. برای جلوگیری از این امر، آلیاژ شبکه نباید شامل ناخالصی‌هایی باشد که

^۱ Lead-Calcium

^۲ Lead-Antimony

تولید گاز را تسهیل می‌کنند. خوردگی نوارها و اتصالات، فرایند کندتری است. از این‌رو، مواد افزودنی و ناخالصی موجود در آلیاژهای سرب مورد استفاده برای ساخت نوارها و اتصالات اثر کم‌تری دارند.

معمولاً، استانداردهای ملی باتری برای تعیین نوع و مقدار ناخالصی‌های مجاز، فقط درجه خلوص سرب ۹۹/۹۹٪ را تعیین می‌کنند [۹]. جدول ۲-۷ حداکثر سطح ناخالصی مجاز برای سرب اولیه و ثانویه به منظور استفاده در باتری را نشان می‌دهد [۶۵]. سرب ثانویه پس از تصفیه^۱ (پالایش) از بازیافت باتری‌ها حاصل می‌شود. درجه خلوص سرب مورد استفاده در جدول ۲-۷ را می‌توان برای تولید اکسید سرب و آلیاژهای سرب شبکه‌های مثبت و منفی استفاده نمود.

جدول ۲-۷: استاندارد خلوص برای سرب اولیه و ثانویه مورد استفاده در باتری‌های سرب اسیدی (wt%)

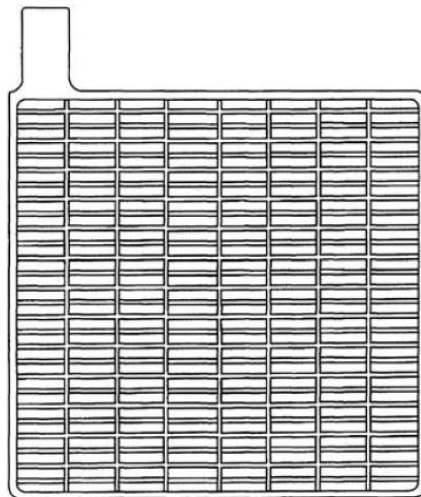
عنصر	اولیه	ثانویه تصفیه شده	عنصر	اولیه	ثانویه تصفیه شده
Al	<۰/۰۰۰۱	<۰/۰۰۰۱	Mn	<۰/۰۰۰۰۵	<۰/۰۰۰۰۵
Sb	۰/۰۰۰۵	۰/۰۰۰۳	Ni	۰/۰۰۰۱	۰/۰۰۰۱
As	<۰/۰۰۰۱	۰/۰۰۰۱	Se	<۰/۰۰۰۰۵	<۰/۰۰۰۰۵
Bi	۰/۰۰۰۶	۰/۰۰۱۸	Ag	۰/۰۰۰۰۵	۰/۰۰۰۱۷
Co	<۰/۰۰۰۰۵	<۰/۰۰۰۰۵	Sn	۰/۰۰۰۱	۰/۰۰۰۱
Cr	<۰/۰۰۰۰۵	<۰/۰۰۰۰۵	Te	<۰/۰۰۰۰۵	<۰/۰۰۰۰۵
Cu	۰/۰۰۰۰۴	۰/۰۰۰۰۳	S	<۰/۰۰۰۰۱	<۰/۰۰۰۰۱
Fe	<۰/۰۰۰۰۱	<۰/۰۰۰۰۱	Zn	۰/۰۰۰۰۶	۰/۰۰۰۰۱

۲-۳-۲- اصول طراحی شبکه

شبکه‌ها برای باتری‌های SLI، کششی و ثابت (ساکن) به صورت مستطیل می‌باشند. یک شبکه باتری معمولی شامل یک محفظه ضخیم مشتمل بر یک شبکه از سیم‌های افقی و عمودی (کلکتورهای جریان) و یک دسته یا گیره برای انتقال جریان به داخل صفحه یا خارج آن می‌باشد (شکل ۲-۲۹). شبکه‌ها از مواد فعال مثبت و منفی صفحات پشتیبانی می‌کنند، جریان را در کل حجم صفحه هدایت کرده و تنش‌های مکانیکی ناشی از نوسانات جرم‌های فعال در سیکل را جذب می‌کنند. شبکه‌های مثبت باید مقاومت بالایی در برابر خوردگی داشته باشند تا سطح مقطع سیم‌های شبکه حفظ شده و خروجی باتری محدود نشود. علاوه بر این در طراحی شبکه باید از تماس الکتریکی و مکانیکی بسیار خوب بین سطح شبکه و ماده فعال اطمینان حاصل نمود [۹].

^۱ Purification

یک نیاز اساسی در طراحی شبکه این است که سیم‌های آن به گونه‌ای قرار گیرند که موجب حداقل تلفات اهمی صفحه شوند و همچنین از توزیع یکنواخت جریان در سطح صفحه اطمینان حاصل گردد. در این صورت، واکنش‌های الکتروشیمیایی با سرعت یکنواخت پیش می‌روند [۹].



شکل ۲-۲۹: طراحی متداول شبکه باتری تر

جریان از طریق دسته یا گیره که در نوار قاب صفحه بالایی قرار دارد، جمع و کشیده می‌شود. طراحی شبکه بر تلفات اهمی صفحه در کشیدن جریان زیاد تاثیر می‌گذارد. صفحات چسبانده شده (SLI، کششی و ثابت) معمولاً دارای ساختار مستطیل شکل هستند. در باتری‌های کششی از شبکه‌های الماسی شکل^۱ نیز استفاده می‌شود.

بخش (A) و (B) شکل ۲-۳۰ دو نوع مختلف از طرح‌های شبکه باتری سرب اسیدی را نشان می‌دهند. یک طرح شبکه با یک دسته عمودی که در طول کل صفحه از پایین به بالای صفحه عبور می‌کند و جریان را از میله‌های افقی جمع می‌کند نیز در بخش (C) شکل ۲-۳۰ ارائه شده است. این ساختار شبکه برای باتری‌های توان بالا مناسب است، اما از شبکه‌های معمولی سنگین‌تر است.

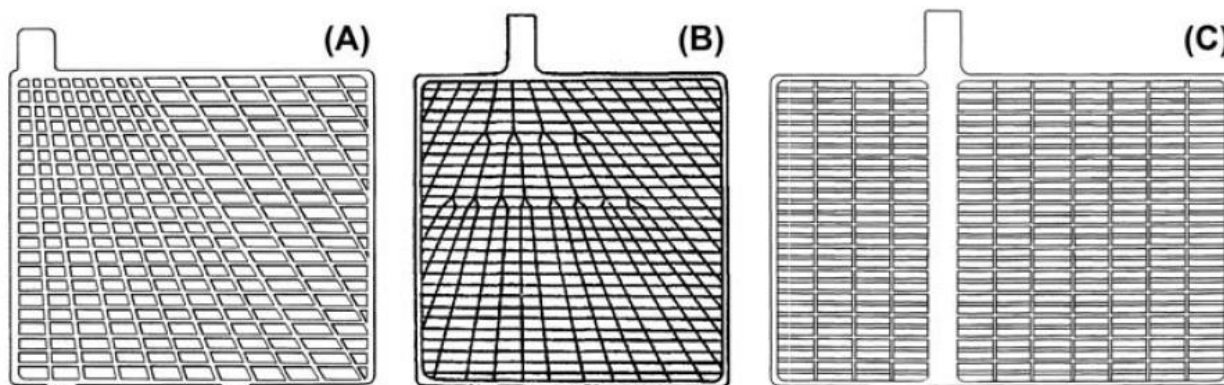
علاوه بر الزامات الکتریکی، مکانیکی و خوردگی مناسب شبکه‌ها، الگوی شبکه باید ریخته‌گری آسان و بدون نقص را امکان‌پذیر سازد. روند ریخته‌گری دو-شبکه‌ای^۲ بهره‌وری بالایی را فراهم می‌کند و به طور گسترده‌ای در صنعت باتری مورد استفاده قرار گرفته است.

صفحات مثبت برای جبران خوردگی و در نتیجه افزایش عمر باتری، ضخیم‌تر از نمونه‌های منفی خود هستند. نیم بلوک منفی (گروه صفحه سربی) حاوی یک صفحه بیشتر از صفحه مثبت است. فقط در موارد خاص تعداد صفحات در دو نیم بلوک برابر است. چگالی جریان و ظرفیت سلول با توجه به نیم بلوک مثبت ارزیابی می‌شود. ضخامت ورق‌های معمولی که

^۱ Diamond-Shaped

^۲ Double-Grid

در صنعت باتری برای صفحات باتری SLI استفاده می‌شوند، $1/4-1/10$ میلی‌متر برای منفی و $1/8-1/2$ میلی‌متر برای مثبت است. باتری‌های با استفاده زیاد از صفحاتی ضخیم به ضخامت $2/5-1/6$ میلی‌متر استفاده می‌کنند، در حالی که صفحات باتری‌های کششی دارای ضخامتی بین ۳ و ۶ میلی‌متر می‌باشند [۹].



شکل ۳-۲: (A,B) شبکه مستطیلی با سیم‌های مورب به سمت دسته، (C) با یک دسته عمودی گذرنده از بالا به پایین شبکه به منظور هدایت جریان از سیم‌های افقی

۳-۳-۲- ریخته‌گری شبکه‌ای/استونی

کیفیت شبکه‌های ریخته‌گری به دما در حین ریخته‌گری و ترکیب آلیاژ و تبلور بستگی دارد. شرایط فرایند باید با ترکیب آلیاژ خاص و طراحی شبکه تنظیم شود.

شبکه‌های باتری به وسیله گرانش^۱ یا تحت فشار ریخته‌گری می‌شوند. دستگاه ریخته‌گری اتوماتیک باید الزامات آهنگ ثابت فرایند ریخته‌گری، یعنی حرکت مداوم مذاب^۲ و شبکه‌ها و همچنین دمای ثابت مذاب در قالب و مناطق مختلف آن را داشته باشد. تجهیزات ریخته‌گری مدرن اتوماتیک با سرعت ۱۶-۱۰ ریخته‌گری در دقیقه کار می‌کنند. یک شات^۳ ریخته‌گری یک SLI دابل یا یک شبکه باتری کششی تولید می‌کند. قالب شامل دو نیمه برای شیاردار کردن شکل شبکه می‌باشد. مذاب در قالب بسته ریخته می‌شود و در همین حالت باقی می‌ماند تا جامد شود. سپس دو نیمه قالب باز می‌شوند و ریخته‌گری توسط سیستم خاصی انجام می‌شود. قالب دارای یک لبه ریزشی^۴، یک سیستم کنترل دما، یک سیستم حذف گاز برای تخلیه هوا از شیارهای قالب، یک سیستم مکانیکی برای باز و بسته شدن همزمان قالب و یک مکانیزم برای قطع ریخته‌گری می‌باشد.

^۱ Gravity

^۲ Melt

^۳ Shot

^۴ Pouring lip

گرمای آزاد شده در حین جامد شدن^۱ مواد ریخته‌گری، از قالب به سیستم خنک کننده مخصوص متشکل از کانال‌هایی با آب روان آزاد می‌شود که امکان خنک‌سازی سریع‌تر مذاب را فراهم می‌کند. همچنین یک سیستم گرمایش الکتریکی در قالب وجود دارد. بنابراین، کنترل دقیق درجه حرارت مذاب و قالب توسط سیستم‌های خنک کننده و گرمایش انجام می‌شود. درجه حرارت قالب به محدوده ثابت شدن (منجمد شدن) آلیاژ مورد استفاده بستگی دارد.

به منظور اطمینان از کیفیت بالای ریخته‌گری در سرعت تولید بالا، سطح قالب باید با عایق حرارتی پوشانده شود. عملکرد این پوشش، کاهش سرعت اتلاف حرارت و کاهش اصطکاک در حین حرکت مذاب در قالب ریخته‌گری است. پوشش به منظور تسهیل جداسازی ریخته‌گری از قالب، دارای ساختار متخلخل است.

به طور کلی برای پوشش قالب از پودر چوب پنبه^۲ ($50-100 \text{ g L}^{-1}$) و سیلیکات سدیم ($10-15 \text{ g L}^{-1}$) استفاده می‌شود، اگرچه گاهی اوقات اجزای دیگری همچون CMC^۳ نیز استفاده می‌شوند. سوسپانسیون^۴ چوب پنبه روی سطح قالب پاشیده می‌شود و تا دمای ۸۰-۹۰ درجه سانتیگراد گرم می‌شود. در حین ریخته‌گری، پودر چوب پنبه می‌سوزد و یک پوشش جدید استفاده می‌شود [۹].

روش گرانش برای ریخته‌گری شبکه‌های صفحات خمیری استفاده می‌شود، در حالی که فرایند ریخته‌گری تحت فشار در تولید ستون‌های صفحات لوله‌ای استفاده می‌شود. ریخته‌گری تحت فشار موجب شکل‌گیری ساختار قوی‌تر می‌شود و به همین دلیل برای تولید ستون‌های طولانی استفاده می‌شود. فرایند ریخته‌گری تحت فشار در مقایسه با فرایند ریخته‌گری گرانشی، قابلیت تولید^۵ کمتری دارد که این امر موجب گران شدن فرایند ریخته‌گری تحت فشار می‌گردد.

در فرایند ریخته‌گری تحت فشار از قالب‌های عایق گاز، با فضای بافر برای هوای فشرده استفاده می‌شود. فشار ریخته‌گری نامی برای آلیاژهای حاوی $8-11 \text{ wt\% Sb}$ ، $6-8 \text{ kg cm}^{-2}$ است و برای آلیاژهای با $5-8 \text{ wt\% Sb}$ ، $10-12 \text{ kg cm}^{-2}$ می‌باشد [۹].

یک شرکت آلمانی، ماشین‌آلات ریخته‌گری با فشار بالا برای ریخته‌گری ستونی آلیاژهای $Pb-1.8 \text{ wt\% Sb}$ تولید کرده است که نیاز به تعمیر و نگهداری را برای باتری‌های کششی و ثابت تولید شده با این روش را به مقدار قابل توجهی کاهش داده است [۹].

^۱ Solidification

^۲ Cork Powder

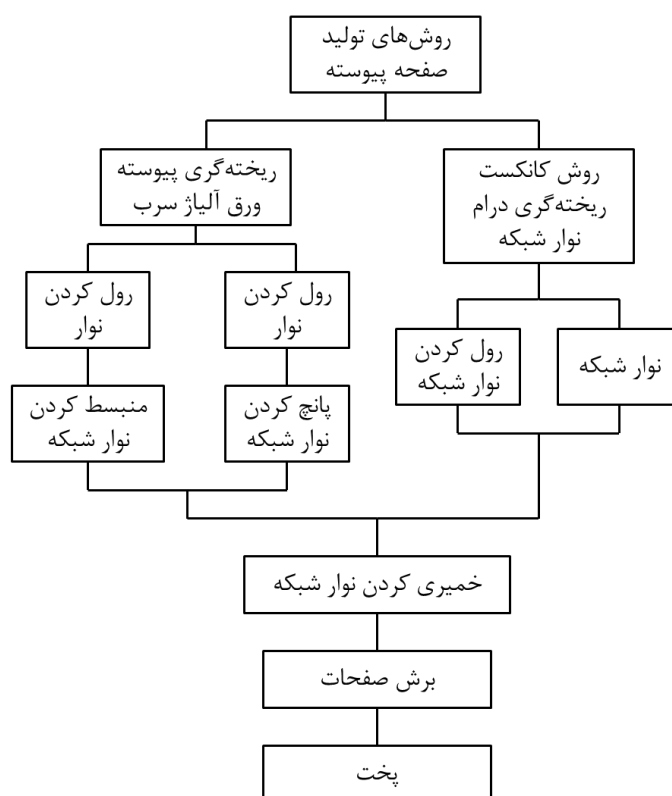
^۳ Carboxy Methyl Cellulose

^۴ Suspension

^۵ Productivity

۲-۳-۴- فرایند تولید صفحات پیوسته

در شکل ۳۱-۲ طرحی از فرایندهای تکنولوژیکی موجود برای تولید شبکه‌ها و صفحات پیوسته باتری ارائه شده است. این طرح شامل بخش‌هایی همچون تکنیک‌های اصلی فرایند تولید شبکه پیوسته منبسط شده، فرایند تولید شبکه پانچ^۱ پیوسته و فرایند ریخته‌گری-درام^۲ پیوسته برای تولید شبکه (فرایند کانکست^۳) می‌باشد. جزئیات بیشتر هر یک از روش‌های مذکور در مرجع [۹] موجود می‌باشد.



شکل ۳۱-۲: طرح کلی رایج‌ترین روش‌ها برای تولید شبکه و صفحه پیوسته

۲-۴- تولید و آماده‌سازی خمیر

هدف اصلی فرایند آماده‌سازی خمیر برای صفحات مثبت (PbO_2) و منفی (Pb) باتری، تولید ذرات با شکل و ترکیب مشخص است. این ذرات عناصر اساسی سازنده خمیر هستند که پس از پخش شدن روی شبکه‌ها (کلکتورهای جریان)، موجب پخت و شکل‌گیری صفحات می‌شوند و الکترودهای (صفحات) سلول سرب اسیدی را شکل می‌دهند. صفحات با

^۱ Punched

^۲ Drum-Casting

^۳ concast

منافذ، سطح فعال و سختی جرم فعال و اتصال آن به شبکه مشخص می‌شوند. اندازه ذرات خمیر است که تخلخل (منافذ) مواد فعال را تعیین می‌کند. نتایج عملیاتی تولید باتری ثابت کرده‌اند که ذرات خمیر بهینه باید به شکل سوزن مانند^۱ (منشوری) و دارای طول ۳۰-۳ میکرومتر و قطر ۵/۰-۴/۰ میکرومتر باشند. ذراتی با اندازه مذکور دارای جرم فعال مثبت با تخلخل مناسب هستند که سطح فعال ویژه بالا، سختی کافی جرم متخلخل و توزیع منافذ مناسب را تضمین و اجازه دسترسی آسان یون‌های H_2O و H_2SO_4 به هر قسمت از حجم صفحه را فراهم می‌نمایند. سولفات سرب تری‌بازیک ($3PbO.PbSO_4.H_2O - 3BS$) و سولفات سرب تترا‌بازیک ($4PbO.PbSO_4 - 4BS$) کریستال‌هایی با اندازه‌های مذکور دارند. به منظور بهبود سختی جرم متخلخل ساخته شده از این دو نوع ذره، مقدار مشخصی از PbO و گونه‌های هیدراته آن نیز مورد نیاز است. در طول آماده‌سازی خمیر، از آب به عنوان عامل تشکیل منافذ استفاده می‌شود. ذرات $3BS$ و $4BS$ در نتیجه واکنش بین اکسید سرب و محلول H_2SO_4 تشکیل می‌شوند. پس از رشد ذرات $3BS$ و $4BS$ ، خمیر باید دارای چگالی و رطوبت مشخص باشد [۹].

۲-۴-۱- الزامات کلی خمیرها

خمیر صفحات مثبت و منفی با توجه به مشخصات فنی آنها باید شرایط ذیل را داشته باشند [۹]:

- ترکیبات شیمیایی و فازی مناسب برای خمیرها شامل ذراتی با اندازه و ساختار مناسب هستند که پس از شکل‌گیری، اسکلت پایدار و ساختار انرژی بهینه برای جرم‌های فعال به همراه دارند. این امر با استفاده از مخلوطی از $3BS$ (یا $4BS$) و $tet - PbO$ برای تهیه خمیرها حاصل می‌شود. برخی از تولید کنندگان باتری، Pb_3O_4 را نیز برای صفحات مثبت به خمیرها اضافه می‌کنند.
- چگالی خمیر مشخص: منافذ جرم‌های فعال که به نوبه خود سطح فعال زیادی را فراهم کرده و بر ظرفیت باتری تاثیر می‌گذارند تحت تاثیر چگالی خمیر هستند. چگالی خمیرها برای صفحات مثبت چسبانده شده باید در محدوده ۳/۹ تا $4/40 \text{ g cm}^{-3}$ باشد. در صورت نیاز به ظرفیت بالا به جای چرخه بیشتر، می‌توان از خمیرهایی با چگالی کمتر ($3/70 - 3/80 \text{ g cm}^{-3}$) برای صفحات لوله‌ای استفاده نمود. اگر عمر باتری از اهمیت بیشتری برخوردار باشد، چگالی خمیر منفی باید بین $4/20$ تا $4/60 \text{ g cm}^{-3}$ باشد.
- رطوبت کافی خمیر ۱۱٪ تا ۱۲٪ است. این سطح از رطوبت برای کارایی فرایند پخت صفحات لازم است. میزان رطوبت خمیر با توجه به کاهش وزن پس از ۱ ساعت گرم شدن در ۱۱۰ درجه سانتیگراد تعیین می‌شود.

^۱ Needle-Like

- قابلیت انعطاف‌پذیری خوب: این مشخصه با نفوذ^۱ مخروط نفوذسنج^۲ به خمیر اندازه‌گیری می‌شود و مقدار آن بسته به زاویه نفوذ مخروط به خمیر باید بین ۲۰ تا ۳۵ مقیاس نفوذسنج باشد. انعطاف‌پذیری خمیر برای پخش آسان و یکنواخت خمیر روی شبکه‌ها و همچنین جلوگیری از ریختن خمیر از شبکه در طی مراحل بعدی تولید صفحه مهم است.
- همگنی خمیر: این پارامتر به فناوری تهیه خمیر و به طراحی و مشخصات فنی همزن خمیر بستگی دارد (یعنی قابلیت مخلوط کردن یکنواخت خمیر در کل حجم آن). پراکندگی^۳ مواد اولیه مورد استفاده برای تهیه خمیر نیز مهم است. این ویژگی با شستشوی یک صفحه خمیری با آب روی یک غربال^۴ با اندازه مش^۵ مشخص ارزیابی می‌شود. خمیر از شبکه به داخل غربال کشیده می‌شود و سپس روی آن آب ریخته می‌شود، هیچ خمیری نباید در غربال باقی بماند.

۲-۴-۲- فرایندهای تکنولوژیکی و تجهیزات لازم برای تهیه خمیر

۲-۴-۲-۱- تهیه خمیر 3BS برای صفحات مثبت

یک طرح نمونه از مراحل متوالی فرایند آماده‌سازی خمیر 3BS در شکل ۲-۳۲ ارائه شده است. به عنوان مثال برای تهیه خمیر 3BS، ۵۰۰ کیلوگرم $LO (78\% PbO)$ ، ۶۵ لیتر H_2O ، ۳۹ لیتر H_2SO_4 و ۰/۳۵ کیلوگرم فیبر لازم است. برای تبدیل خمیر 3BS به 4BS در حین پخت صفحات باید ۶-۷ کیلوگرم سولفات سرب تترابازیک نیز به مخلوط اولیه خمیر اضافه شود [۹].

آماده‌سازی خمیر با بارگذاری اکسید سرب و فیبرها در همزن و همگن‌سازی در حالت خشک شروع می‌شود. سپس آب اضافه شده و سوسپانسیون مخلوط می‌شود تا زمانی که جرم همگنی بدست آید. مرحله بعدی افزودن آرام محلول سولفوریک اسید در مدت زمانی معادل ۱۰ تا ۱۲ دقیقه است. دما به طور مداوم کنترل می‌شود و در زیر ۵۰ درجه سانتیگراد حفظ می‌شود. در صورت نیاز، سیستم خنک کننده همزن خمیر فعال می‌شود. پس از افزودن مقدار کامل محلول سولفوریک اسید، خمیر به مدت بیشتر از ۱۵ دقیقه مخلوط می‌شود تا بلورهای 3BS رشد کنند. در نهایت، نمونه‌هایی از خمیر به منظور اندازه‌گیری چگالی و پایداری آن گرفته می‌شود. اگر پارمترها مناسب باشند، می‌توان از خمیر استفاده نمود. در غیر این صورت باید مشکل مربوطه برطرف شود [۹].

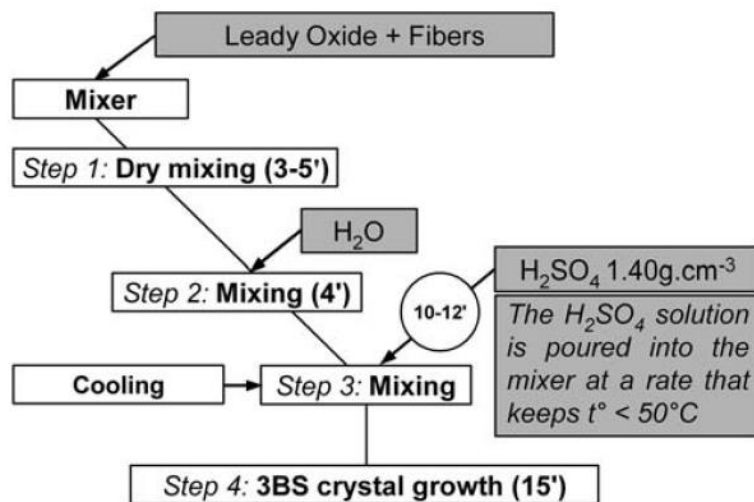
^۱ Penetration

^۲ Penetrometer Cone

^۳ Dispersivity

^۴ Sieve

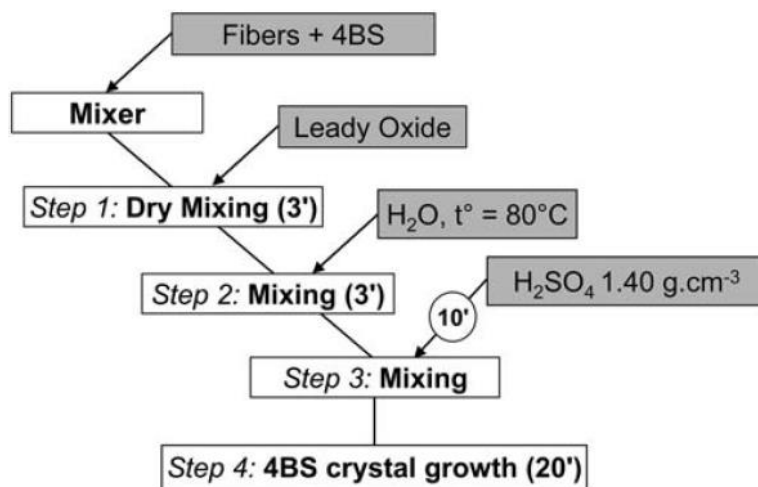
^۵ Mesh



شکل ۲-۳: تهیه خمیر 3BS برای صفحات مثبت

۲-۲-۴-۲- تهیه خمیر 4BS برای صفحات مثبت

شکل ۲-۳ توالی فرایندهای تکنولوژیکی دخیل در تهیه خمیر 4BS را به صورت شماتیک نشان می‌دهد[۹].



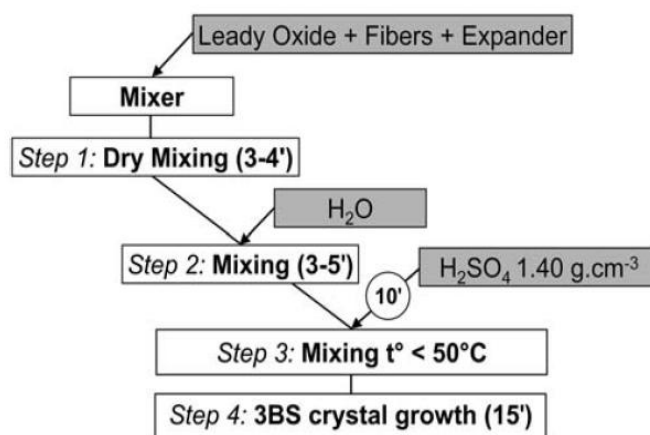
شکل ۲-۳: تهیه خمیر 4BS برای صفحات مثبت

ابتدا فیبر و 4BS وارد همزن خمیر می‌شوند و به مدت ۱ دقیقه مخلوط می‌شوند، سپس اکسید سرب اضافه می‌شود. مخلوط خشک به مدت ۳ دقیقه همگن شده و سپس آب گرم ۸۰ درجه سانتیگراد افزوده می‌شود. قبل از افزودن آرام محلول سولفوریک اسید به جرم گرم و هیدراته، خمیر به دست آمده سه دقیقه دیگر در همزن باقی می‌ماند. دمای خمیر به بیش از ۸۵ درجه سانتیگراد افزایش می‌یابد، در نتیجه بلورهای 4BS تشکیل می‌شوند و رشد می‌کنند. مخلوط کردن

بیشتر از ۲۰ دقیقه ادامه می‌یابد تا بلورهای 4BS به اندازه ۱۵-۲۰ میلیمتر رشد کنند. در نهایت چگالی و پایداری خمیر اندازه‌گیری می‌شود که در صورت مناسب بودن استفاده و در صورت نامناسب بودن اصلاح می‌شود.

۲-۴-۳- تهیه خمیر 3BS برای صفحات منفی

روش‌های تکنولوژیکی مربوط به تهیه خمیر برای صفحات منفی (شکل ۲-۳۴) مشابه تهیه خمیر مثبت از 3BS است که در بخش‌های قبل توضیح داده شد. با این حال، در مورد خمیرهای منفی، مواد منبسط کننده مانند $BaSO_4$ ، لیگنوسولفونات^۱ و مواد افزودنی کربن نیز به مخلوط خمیر اضافه می‌شوند [۹].

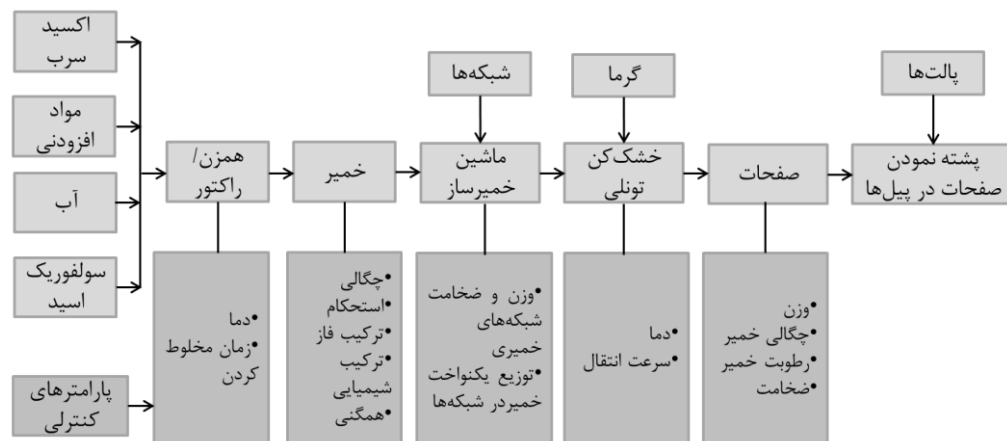


شکل ۲-۳۴: تهیه خمیر 3BS برای صفحات منفی

۲-۴-۴- طرح تکنولوژیکی آماده‌سازی خمیر و خمیری نمودن شبکه

در شکل ۲-۳۵ طرحی از روش‌های تکنولوژیکی، مواد اولیه خالص، شرایط ماشین‌کاری و مشخصات کنترل خمیر در حین تهیه خمیر ارائه شده است. مراحل تولید خمیر شبکه و خشک شدن صفحات نیز در این طرح گنجانده شده است. پارامترهای اساسی فناوری که باید پس از خمیری کردن و خشک شدن صفحات، کنترل و نظارت شوند نیز در شکل آورده شده است [۹].

^۱ Lignosulfonate



شکل ۲-۳۵: طرح تکنولوژیکی تهیه خمیر و چسباندن شبکه

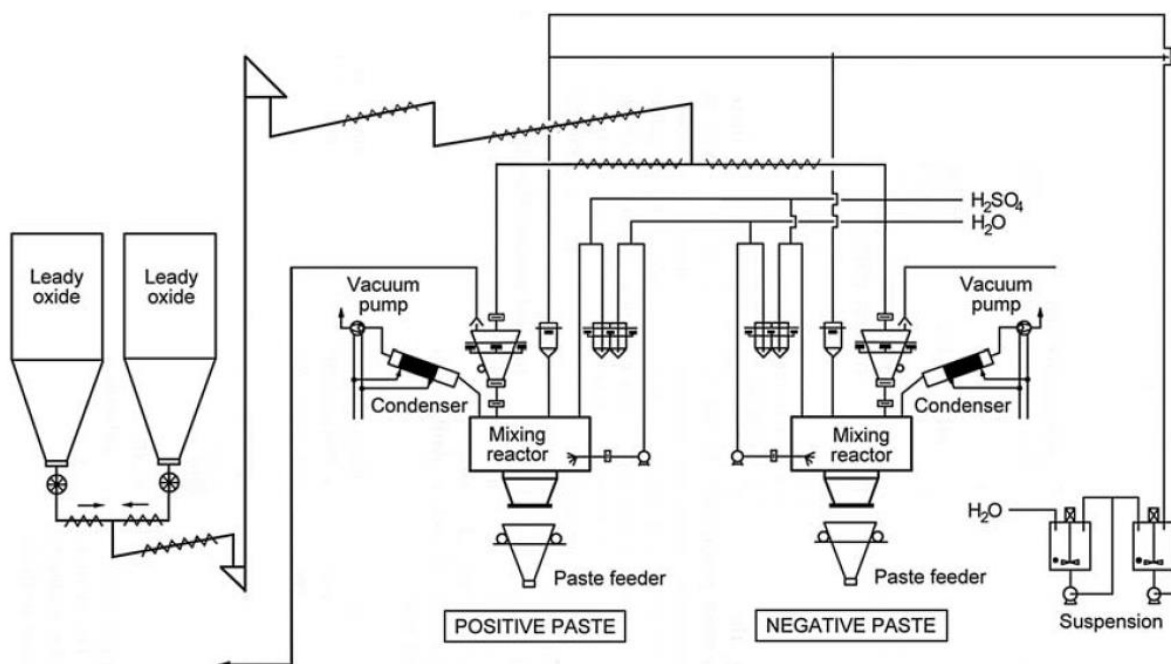
۲-۴-۵- تجهیزات تهیه خمیر

خمیرهای صفحات مثبت و منفی در همزن‌های جداگانه تهیه می‌شوند تا از آلودگی خمیر مثبت به $BaSO_4$ و منبسط کننده خمیر منفی جلوگیری شود. چنین ناخالصی‌هایی^۱ در عملکرد صفحات مثبت اختلال ایجاد می‌کنند. شکل ۲-۳۶ یک طرح بلوکی از تجهیزات آماده‌سازی خمیر شامل سیستم خلاء برای خنک‌سازی خمیر را نشان می‌دهد [۶۶]. موارد زیر اجزای اصلی سیستم هستند:

- واحد ذخیره اکسید سرب
- سیستم انتقال
- واحدهای توزین و تنظیم کاملاً اتوماتیک برای کلیه اجزای خمیر شامل مواد افزودنی، فیبر و غیره
- راکتور (همزن)
- فیدر خمیر (قیف) برای تحویل خمیر به دستگاه خمیرساز

عملکرد بخش آماده‌سازی خمیر تحت کنترل مداوم سخت‌افزاری و نرم‌افزاری است و توالی روش‌های مختلف آماده‌سازی خمیر، توزین و اندازه هر ماده و مدت زمان مخلوط شدن به طور خودکار کنترل می‌شوند. تغییرات دما و گرانی خمیر نیز تحت کنترل مداوم است.

^۱ Impurities



شکل ۲-۳۶: طرح بلوکی تجهیزات آماده‌سازی خمیر

۲-۵- مواد افزودنی به خمیرها برای صفحات مثبت و منفی باتری

در این بخش، ابتدا به تعریف اصطلاح "افزودنی" پرداخته می‌شود. هنگامی که فناوری تولید یک محصول مشخص توسعه می‌یابد، مواد خاصی به مقدار مختلف به مواد تشکیل دهنده اصلی اضافه می‌شوند که تاثیرهای مثبتی بر مشخصات محصول نهایی دارند [۹]:

۱- اجزا^۱: اینها موادی هستند که به عنوان ماده اساسی تولید محصول استفاده می‌شوند. آنها در مقادیر بالاتر از ۲٪ از مقدار کل واکنش‌دهنده‌های اولیه استفاده می‌شوند. این مواد بیشترین جرم و خصوصیات اساسی محصول نهایی را تعیین می‌کنند.

۲- مواد افزودنی^۲: اینها موادی هستند که برخی از خصوصیات محصول نهایی را بهبود می‌بخشند و یا فرایند فناوری تولید را تسهیل و تسریع می‌نمایند. محتوای مواد افزودنی در فرمولاسیون محصول از ۰/۰۲ تا ۲٪ از وزن کل مواد اولیه است.

۳- ناخالصی‌ها: محتوا آنها از نظر وزنی کمتر از ۰/۰۱٪ است. این مواد با شروع یا تسریع برخی از واکنش‌های ثانویه یا نامطلوب، هیچ تاثیری بر خصوصیات محصول نهایی یا بر روند تولید آن ندارند و یا به عبارت بهتر تاثیر نامطلوبی ندارند.

^۱ Components

^۲ Additives

مواد افزودنی به صفحات منفی شامل منبسط کننده، مواد افزودنی کربن، باریم سولفونات، پایدارکننده‌های ساختاری جرم فعال سرب، مواد افزودنی ایجاد کانال‌های آب گریز در NAM، افزایش دهنده سرعت کاهش اکسیژن در صفحات منفی VRLAB^۱ و بازدارنده‌های تولید هیدروژن در صفحات منفی می‌باشند.

منبسط کننده‌ها شامل ترکیبی از سه ماده لیگنوسولفونات، $BaSO_4$ و کربن می‌باشند. منبسط کننده‌ها بر فرایند رشد بلورهای Pb و $PbSO_4$ ، ساختارشناسی و اندازه بلورهای Pb و $PbSO_4$ ، فرایند شارژ و دشارژ و غیره تاثیرگذار هستند. ماده افزودنی کربن در صنعت باتری به دو صورت کربن و گرافیت استفاده می‌شود. کربن‌ها نیز به نوبه خود شامل کربن سیاه، کربن فعال و غیره و گرافیت‌ها نیز به شکل‌های مختلفی مانند گرافیت‌های پوسته شده طبیعی، گرافیت‌های منبسط شده، گرافیت‌های کروی و غیره می‌باشند. مواد افزودنی کربن با تاثیر بر ساختار جرم فعال منفی موجب بهبود عملکرد سلول‌های سرب اسیدی می‌شوند. پایدار کننده‌های ساختاری جرم فعال سرب شامل فیبرها، Dynel Flock و کربوکسی متیل سلولز^۲ هستند که به منظور بهبود پایداری مکانیکی به ساختار جرم فعال منفی اضافه می‌شوند. ماده افزودنی ایجاد کانال‌های آب گریز در NAM و تسريع سرعت کاهش اکسیژن در صفحات منفی، امولوسیون تفلون^۳ است. بازدارنده‌های تولید هیدروژن نیز ۳-۵ دی‌آمینوبنزویک اسید^۴، 2-benzimidazolethiol.n-dodecylamine، نیکوتینیک اسید، بنزویک اسید و غیره می‌باشد که اثر آنها بر مشخصات عملکردی کلی باتری هنوز مشخص نیست [۹].

جرم فعال دی‌اکسید سرب دارای ساختار نسبتاً پیچیده‌ای است و به مواد خارجی حساس می‌باشد زیرا ممکن است تحت تاثیر مقدار کمی مواد افزودنی به خمیر مثبت، تخریب یا غیرفعال شود. به همین دلیل تعداد مواد افزودنی به خمیر مثبت محدود است. مواد افزودنی به خمیر مثبت شامل مواد افزودنی تسريع شکل‌گیری صفحات مثبت، مواد افزودنی رسانای الکتریکی، مواد افزودنی به منظور بهبود ظرفیت، انرژی، خروجی توان و عمر چرخه باتری (در مواقعی که این خصوصیات توسط صفحات مثبت محدود شوند) و مواد افزودنی به خمیرهای مثبت به منظور تعویق سولفاسیون جرم فعال می‌باشند.

مواد افزودنی تسريع شکل‌گیری صفحات مثبت شامل مواد افزودنی با رسانایی الکترونی، مواد افزودنی اکسید کننده PbO به PbO_2 و سرب قرمز هستند که موجب افزایش سرعت شکل‌گیری صفحات مثبت می‌گردند. مواد افزودنی رسانای الکتریکی نیز موادی همچون Ti_4O_7 ، $BaPbO_3$ ، دی‌اکسید قلع پوشش داده شده با پوسته‌های شیشه و فیبر، کربن، فیبر کربن، گرافیت ایزوتروپیک، فیبر گرافیت و پلیمرهای رسانا و غیره هستند. موادی که به خمیر مثبت به منظور به تعویق انداختن فرایند سولفاسیون آن اضافه می‌شوند، H_3PO_4 ، نمک‌های فسفات سرب و سولفات سدیم می‌باشند [۹].

^۱ Valve-Regulated Lead-Acid Batteries

^۲ Carboxymethylcellulose

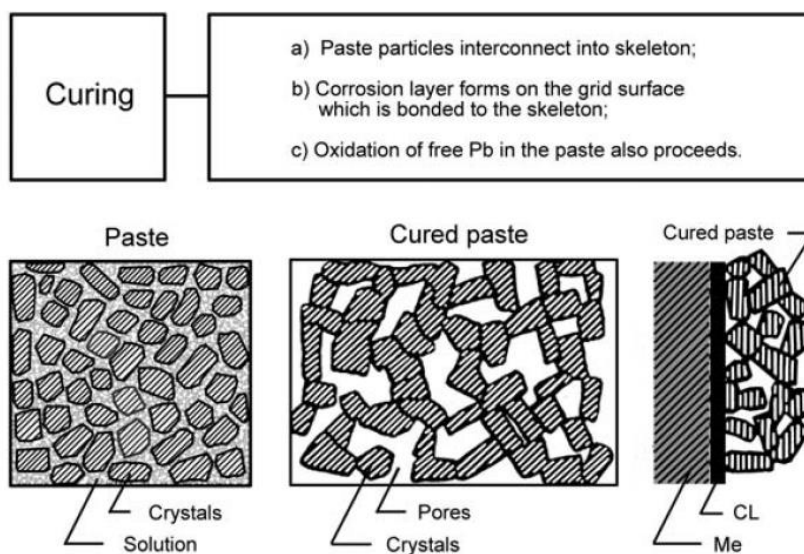
^۳ Teflon Emulsion

^۴ 3-5 Diaminobenzoic acid

۲-۶- پخت صفحات باتری

در طی فرایند پخت، ذرات خمیر به هم متصل می‌شوند و یک جرم متخلخل قوی (اسکلت) ایجاد می‌کنند که محکم به شبکه متصل است (شکل ۲-۳۷). فرایندهای اساسی زیر در حین پخت صفحه اتفاق می‌افتند [۹]:

- ۱- اسکلت (جرم متخلخل سخت) خمیر پخته شده ساخته می‌شود. کریستال‌های کوچک موجود در خمیر حل می‌شوند و اندازه آنها بزرگ می‌شود. آب موجود در فیلم‌های مایع نازک بین ذرات، بخار می‌شود که در نتیجه آن کریستال‌های 3BS یا 4BS و ذرات PbO به هم متصل می‌شوند و یک اسکلت محکم شکل می‌گیرد.
- ۲- هنگامی که پخت یا عمل‌آوری در دمای بالاتر از ۸۰ درجه سانتیگراد انجام می‌شود، خمیر 3BS به خمیر پخته شده 4BS تبدیل می‌شود.
- ۳- باقیمانده سرب آزاد موجود در خمیر اکسید می‌شود. این سرب، اکسید سربی است که در طی فرایند آماده‌سازی خمیر اکسید نشده است.
- ۴- آلیاژ شبکه اکسید می‌شود و یک لایه خوردگی بر روی سطح شبکه ایجاد می‌شود که محکم به خمیر پخته شده متصل می‌گردد.



شکل ۲-۳۷: فرایندهای پایه در حین پخت صفحات

فرایند پخت صفحه تحت تاثیر دو پارامتر داخلی و خارجی به شرح ذیل قرار می‌گیرد:

- داخلی یعنی مشخصات خمیر: ترکیب فاز، چگالی و میزان رطوبت خمیر.
- خارجی یعنی مشخصات محیط اطراف: دمای هوا، رطوبت نسبی و سرعت جریان هوا. فرایندهای پخت، وابسته به اتمسفر می‌باشند.

پارامترهای فوق‌الذکر میزان آب (رطوبت) خمیر را تعیین می‌کنند. بسته به مقدار آب موجود در خمیر (رطوبت)، فرایند پخت را می‌توان به دو مرحله ذیل تقسیم نمود:

(۱) پخت در رطوبت خمیر بیش از ۵٪

(۲) خشک شدن در رطوبت کمتر از ۵٪

شکل‌گیری صفحات مثبت از طریق فرایندهای متاسوماتیک^۱ حاصل می‌شود. ماتریس خمیر پخته شده تا حدودی حفظ می‌شود و ساختار جرم فعال دی‌اکسید سرب را می‌سازد. از این‌رو، فرایندهایی که در طی تهیه خمیرهای مثبت و در طی پخت صفحه اعمال می‌شوند، تاثیر زیادی بر عملکرد باتری دارند. در هنگام شکل‌گیری صفحات منفی، ساختار جدیدی از جرم فعال منفی ایجاد می‌شود، به همین دلیل پخت صفحات منفی تاثیر کمتری بر روی ویژگی‌های عملکردی باتری دارد [۹].

۲-۶-۱- تکنولوژی پخت صفحات در هوا^۲

در عمل برای تولید باتری، پالت‌ها با صفحات خمیری به صورت پشته همیشه بلافاصله بعد از خمیری شدن، در محفظه‌های پخت^۳ شارژ نمی‌شوند. برخی از کارخانه‌های کوچک سازنده باتری حتی محفظه پخت ندارند. صفحات خمیری در شرایط کنترل نشده در هوا رها شده و فرایند پخت که در خشک کن تونلی^۴ (پس از خمیری شدن) آغاز شده است، ادامه می‌یابد. این فرایند، پخت در هوا نامیده می‌شود. تبخیر آب از صفحات در خشک کن تونلی تسریع می‌شود و درصد رطوبت خمیر کاهش می‌یابد. از این‌رو، اکسایش سرب افزایش می‌یابد. مقدار گرمای آزاد شده توسط این فرایند گرمازا^۵ نیز افزایش می‌یابد. دمای صفحات افزایش می‌یابد، بنابراین تبخیر آب از صفحات بیشتر شده و تسریع می‌شود. میزان رطوبت خمیر به زیر ۵٪ می‌رسد و فرایندهای پخت قبل از تکمیل متوقف می‌شوند. بسته به موقعیت در پشته‌ها، صفحات به مراحل پخت مختلف می‌رسند. از این‌رو باتری‌هایی که در آنها صفحات پخته شده در هوا مورد استفاده قرار می‌گیرند، عملکرد ضعیف‌تری دارند.

به منظور کاهش سرعت تبخیر آب از صفحات در هنگام ماندن در هوا، پالت‌ها یا صفحات پشته شده با فویل‌های پلاستیکی (پلی‌اتیلن) پیچیده می‌شوند. بنابراین، یک فضای بسته کوچک تشکیل می‌شود که به سرعت با رطوبت اشباع می‌شود و افت بیشتر رطوبت از صفحات متوقف شده یا به طور قابل توجهی کند می‌شود. در تابستان، وقتی درجه حرارت

^۱ Metasomatic Processes

^۲ Air Curing

^۳ Curing Chambers

^۴ Tunnel Dryer

^۵ Exothermic

در محل تولید نسبتا زیاد است، صفحات پشته شده روی پالت‌ها قبل از بسته‌بندی آب‌پاشی می‌شوند. بنابراین، فرایندهای پخت به طور همگن در بین پشته‌های صفحه و در خود صفحات پیش می‌روند.

جدول ۸-۲ تاثیر شرایط پخت را بر پارامترهای فیزیکی شیمیایی و ظرفیت صفحات مثبت پخته شده توسط سه روش پخت در هوا نشان می‌دهد [۶۷].

با توجه به جدول ۸-۲، در اولین روش پخت، آب سریعاً از خمیر تبخیر می‌شود و فرایند پخت در مراحل اولیه متوقف می‌شود. در این روش درجه شکل‌گیری جرم فعال و ظرفیت صفحات مثبت پایین خواهد بود. در روش دوم، با افزایش دما تا ۵۵ درجه سانتیگراد و رطوبت نسبی تا ۸۰ درصد، تبخیر آب از صفحات کند شده و در صورت داشتن رطوبت بالاتر، فرایند پخت سریع‌تر پیش می‌رود. از این‌رو، خصوصیات صفحات پخته شده با روش دوم در مقایسه با روش اول، بهبود می‌یابد. در روش پخت سوم، فرایندهای پخت پیشرفته‌تر شده و صفحات مثبت دارای بیشترین جرم فعال و ظرفیت می‌شوند. پارامترهای اصلی فرایند پخت، رطوبت نسبی، دمای هوای اطراف و میزان رطوبت خمیر می‌باشند [۹].

جدول ۸-۲: تاثیر شرایط پخت در هوا بر پارامترهای فیزیکی شیمیایی و ظرفیت صفحات مثبت پخته شده

ظرفیت ($Ah\ kg^{-1}$)	صفحات شکل گرفته			خمیر پخته شده		روش پخت
	سطح مخصوص متوسط ($m^2\ g^{-1}$)	PbO_2 (%)	$PbSO_4$ (%)	تخلخل (%)	سرب ترکیب نشده ^۱ (%)	
۵۰	۴/۸	۸۵/۴	۱۳/۷	۴۳	۶/۷	۲ روز، پخت در هوا
۷۷	۵/۰	۸۹/۹	۸/۱	۵۱	۴/۷	۱ روز، پخت در ۵۵ درجه سانتیگراد، رطوبت نسبی ۸۰٪
۹۶	۶/۲	۹۷/۳	۱/۴	۶۳	۲/۰	۱ روز، صفحات خشک‌شونده پوشیده شده با ورق پلی‌اتیلن، ۱ روز، پخت در ۵۵ درجه سانتیگراد ۱ روز، خشک شدن در هوا

۲-۶-۲- پخت صفحات در محفظه پخت

پخت صفحات را می‌توان تحت شرایط مطلوب در محفظه پخت و با کنترل مستقل دما و رطوبت انجام داد. در این حالت، تهیه الگوریتم پخت بهینه برای هر نوع و اندازه صفحه ضروری است. پارامترهای مشخص برای هر دو مرحله پخت و خشک شدن، دما و رطوبت نسبی می‌باشند.

^۱ Free Pb

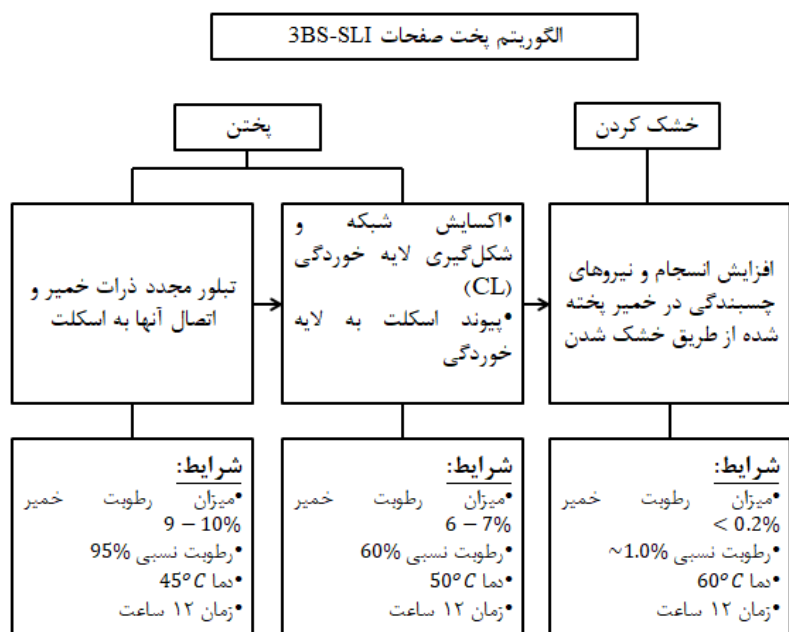
با توجه به مطالعات مقایسه‌ای مرجع [۶۸] که به منظور بررسی پخت در محفظه پخت برای خمیرهای 3BS و 4BS انجام شده است، نتایج ذیل حاصل شده است. لازم به ذکر است تمام خمیرها در شرایط یکسان خشک شده‌اند. همچنین مرحله اول به مدت ۴ ساعت با دمای خشک کردن ۶۰ درجه سانتیگراد و رطوبت نسبی ۶۰٪، به دنبال آن مرحله دوم خشک شدن در همان دما اما در رطوبت نسبی ۴۰٪ برای ۴ ساعت دیگر و در نهایت مرحله سوم به مدت ۱۲ ساعت با رطوبت نسبی ۱۰٪ می‌باشند.

- باتری‌های تولید شده با خمیرهای مثبت 3BS که در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد پخته می‌شوند (در نتیجه خمیر 3BS به 4BS تبدیل می‌شود) توان خروجی مناسبی دارند. با این حال، عمر چرخه این باتری‌های حدود ۳۰٪ کمتر از باتری‌های دارای خمیر 4BS است.
- باتری‌های دارای صفحه‌های 4BS در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد و ۹۰ درجه سانتیگراد پخته می‌شوند که عمر چرخه طولانی دارند، اما توان خروجی آنها نسبتاً کم می‌باشد.

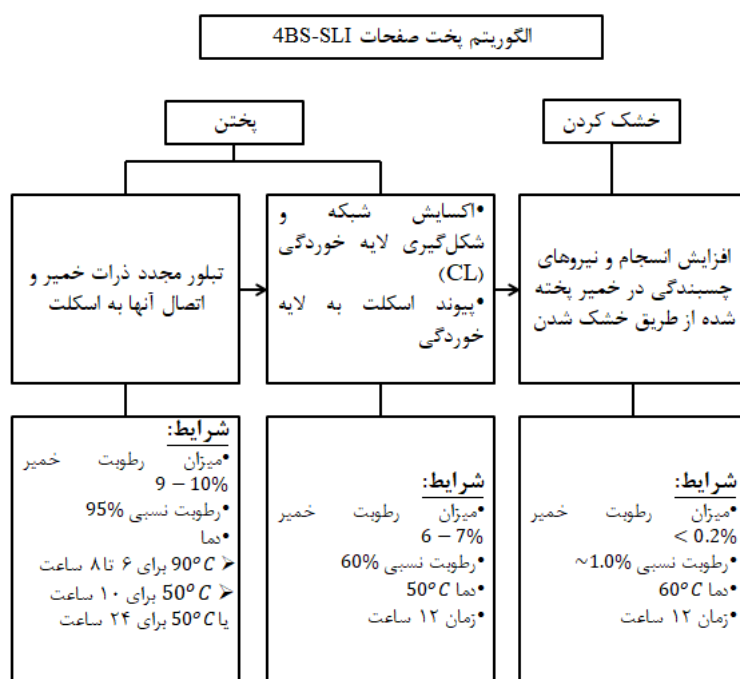
۲-۶-۱-۲- الگوریتم پخت برای صفحات 3BS و 4BS

شکل ۲-۳۸ یک الگوریتم پخت برای صفحات 3BS-SLI و شکل ۲-۳۹ یک طرح مشابه برای پخت صفحات 4BS را نشان می‌دهد. شرایطی که باید در محفظه پخت حین هر یک از سه گام پخت حفظ شود، در شکل‌ها آورده شده است. مشخصات صفحات پس از اتمام فرایند پخت باید به صورت زیر باشد [۹]:

- محتوای رطوبت کمتر از ۰/۲ درصد
 - Pb کمتر از ۱٪ در صفحات مثبت
 - Pb کمتر از ۵٪ در صفحات منفی
- همچنین صفحات پخته شده نباید ترک داشته باشند و باید آنقدر سخت باشند که بعد از افتادن از ارتفاع ۰/۸ متر نسبت به ریزش و ترک خوردن مقاوم باشند.



شکل ۲-۳۸: الگوریتم پخت برای صفحات 3BS-SLI



شکل ۲-۳۹: الگوریتم پخت برای صفحات 4BS-SLI

۷-۲- خیساندن^۱ صفحات پخته شده قبل از شکل‌گیری

۷-۲-۱- فرایندهای تکنولوژیکی دخیل در شکل‌گیری صفحات باتری سرب اسیدی

خمیرهای پخته شده برای هر دو صفحه مثبت و منفی شامل مخلوط‌های یکسانی از ترکیبات سرب دو ظرفیتی (4BS، 3BS، PbO و Pb) می‌باشند که وقتی صفحات خمیری در سلول‌ها مونتاژ می‌شوند، نمی‌توانند نیروهای محرکه الکتریکی ایجاد کنند. هدف از فرایند تکنولوژیکی شکل‌گیری، تبدیل خمیرهای پخته شده به مواد فعال متخلخل الکتروشیمیایی است. این مواد PbO_2 در صفحات مثبت و Pb در صفحات منفی هستند که از نظر الکتریکی و مکانیکی به شبکه‌ها متصل می‌شوند. فرایند شکل‌گیری را می‌توان از طریق دو طرح تکنولوژیکی پایه انجام داد.

شکل ۲-۴۰ مراحل تکنولوژیکی مربوط به دو نوع فرایند شکل‌گیری را نشان می‌دهد^[۹]: شکل‌گیری مخزن^۲ و شکل‌گیری محفظه^۳ (شیشه).

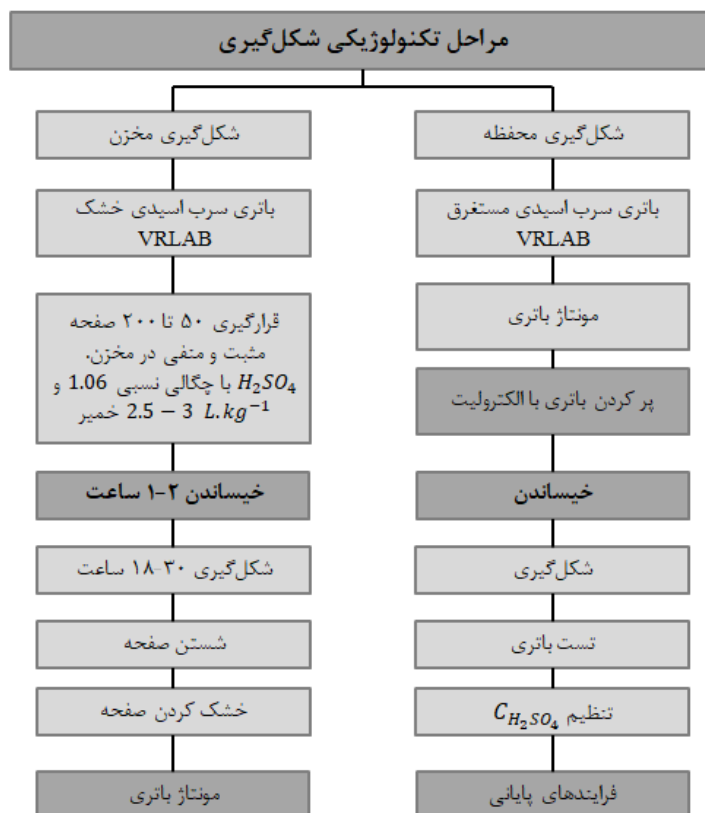
۱- شکل‌گیری مخزن برای تولید باتری‌های خشک^۴ و VRLA استفاده می‌شود. در این فرایند تکنولوژیکی، ۵۰ تا ۲۰۰ صفحه پخته شده مثبت و منفی در یک مخزن حاوی محلول H_2SO_4 با چگالی نسبی ۱/۰۶ یا ۱/۱۰ به صورت منظم قرار داده می‌شوند. صفحات با پلاریته مشابه به یکدیگر متصل می‌شوند. مقدار الکترولیت بر اساس ۲/۵ تا ۳ لیتر الکترولیت برای هر ۱ کیلوگرم خمیر خشک محاسبه می‌شود. صفحات به مدت ۱ تا ۲ ساعت در این محلول خیسانده می‌شوند و سپس جریان برای شروع شکل‌گیری مناسب، سوئیچ می‌شود. دمای شکل‌گیری در محدوده ۲۵ تا ۵۰ درجه سانتیگراد کنترل می‌شود. برای این فناوری، جریان شکل‌گیری در طول مراحل مختلف فرایند شکل‌گیری متفاوت و بین ۰/۷ تا $2/5 \text{ mA cm}^{-2}$ می‌باشد. مدت زمان این فرایند شکل‌گیری برای صفحات باتری کششی ۴۸ تا ۷۲ ساعت و برای صفحات باتری SLI، ۱۸۰ تا ۳۰ ساعت است. مقدار الکتریسیته عبوری از طریق صفحات بین ۱/۷ تا ۲/۳ برابر ظرفیت تئوری صفحات است. پس از اتمام مراحل شکل‌گیری، صفحات را از مخزن خارج می‌کنند، با آب شست‌و می‌دهند تا H_2SO_4 پاک شود و در ادامه در شرایط مناسب خشک می‌شوند. صفحات منفی در اتمسفر بدون اکسیژن یا در خلاء خشک می‌شوند. سپس، صفحات مثبت و منفی با جداسازی در بین آنها به صورت باتری‌های خشک مونتاژ می‌شوند. این فناوری برای تولید باتری‌هایی با بیش از ۶ ماه ذخیره‌سازی قبل از بهره‌برداری استفاده می‌شود.

^۱ Soaking

^۲ Tank

^۳ Container

^۴ Dry-charged



شکل ۲-۴۰: طرح کلی فرایندهای مرتبط با شکل‌گیری باتری‌های سرب اسیدی

۲- شکل‌گیری محفظه (شیشه) عمدتاً برای تولید باتری‌های SLI مورد استفاده قرار می‌گیرد که تا ۶ ماه پس از تاریخ تولید به بهره‌برداری برسند. این روش ممکن است برای باتری‌های مستغرق در آب یا VRLA استفاده شود. در فرایند شکل‌گیری محفظه، صفحات مثبت و منفی پخته شده با جداسازهای بین آنها به صورت گروه‌های صفحه‌ای مونتاژ می‌شوند، سپس در محفظه باتری قرار می‌گیرند. برای باتری‌های VRLA با جداسازهای AGM، گروه‌های صفحه باید فشرده شده و به یک فشار مشخص برسند و سپس قبل از قرار دادن در محفظه باتری، با نوارهای پلیمری محکم شوند. اگر سلول‌ها کوچک باشند و محفظه برای حفظ فشرده‌سازی مورد نیاز طراحی شده باشد، گروه‌های صفحه بدون چفت و بست^۱ در محفظه قرار می‌گیرند. مرحله بعدی پر کردن ظروف با الکترولیت است. این یک روش کاملاً حساس برای باتری‌های VRLA با جداسازهای AGM یا الکترولیت ژلی است. پس از مدت زمان خیساندن ۱-۲ ساعت، باتری به منبع توان متصل می‌شود و شکل‌گیری شروع می‌شود. پس از اتمام این مراحل، باتری‌ها آماده فروش و استفاده می‌شوند.

^۱ Fastening

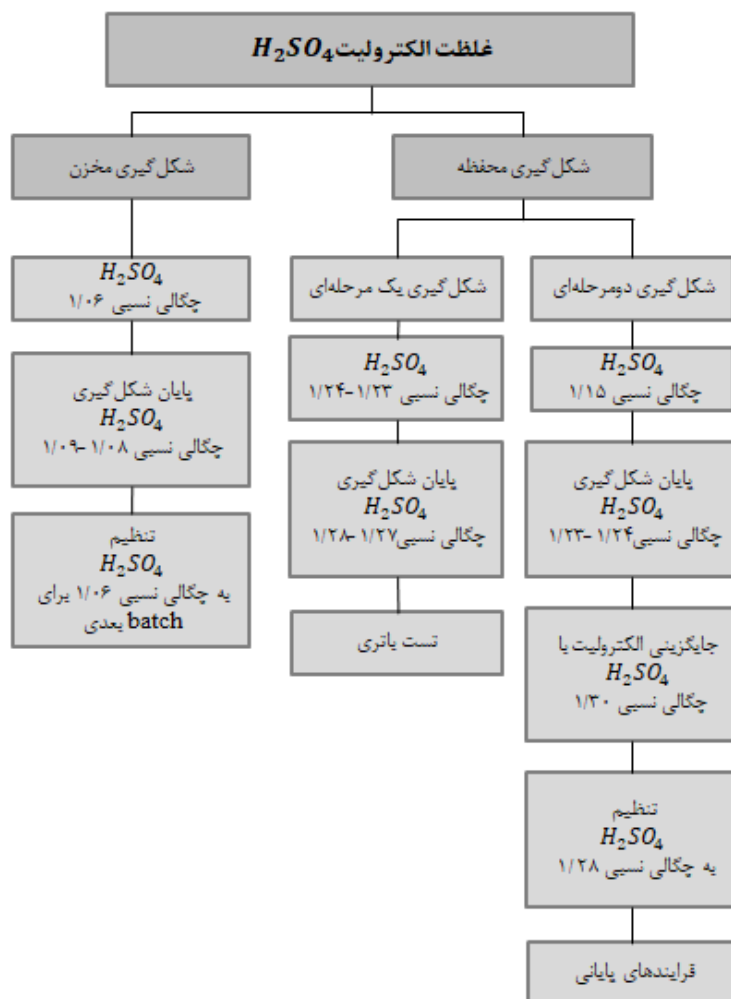
۲-۷-۲- غلظت محلول سولفوریک اسید در حین خیساندن و شکل‌گیری

از آنجا که مقدار و غلظت محلول H_2SO_4 نقش مهمی در فرایند خیساندن و شکل‌گیری دارد، در شکل ۲-۴۱ مروری بر این موضوعات برای انواع مختلف شکل‌گیری فراهم شده است [۹].

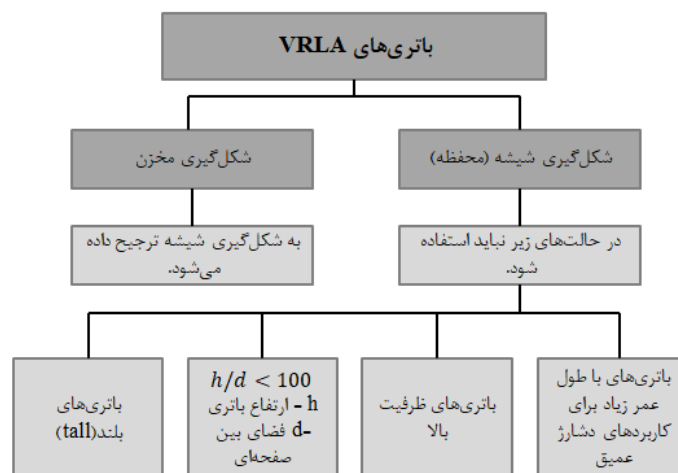
همان‌طور که از شکل ۲-۴۱ مشخص است، شکل‌گیری مخزن معمولاً در محلول‌های H_2SO_4 با غلظت‌های بین ۱/۰۵ تا ۱/۰۸ چگالی نسبی انجام می‌شود (معمولاً ۱/۰۶).

در فرایند شکل‌گیری محفظه، بسته به الکترولیت مورد استفاده، دو گزینه شکل‌گیری یک مرحله‌ای و شکل‌گیری دو مرحله‌ای وجود دارد. در فرایند شکل‌گیری یک مرحله‌ای، باتری‌ها با الکترولیت H_2SO_4 با چگالی نسبی ۱/۲۳-۱/۲۴ پر می‌شوند که در پایان فرایند شکل‌گیری، چگالی نسبی به ۱/۲۸-۱/۲۷ افزایش می‌یابد. این غلظت اسید عملکرد طبیعی باتری را به همراه خواهد داشت. سپس باتری‌ها آزمایش شده و پس از طی کامل مراحل، آماده استفاده می‌شوند.

در فرایند شکل‌گیری دو مرحله‌ای، باتری‌ها با H_2SO_4 با چگالی نسبی ۱/۱۵ پر و تنظیم می‌شوند. در پایان فرایند شکل‌گیری، غلظت اسید به چگالی نسبی ۱/۲۳ یا بسته به میزان H_2SO_4 مورد استفاده برای تهیه خمیر، به غلظت دیگری افزایش می‌یابد، زیرا در طی فرایند شکل‌گیری، H_2SO_4 از خمیر آزاد می‌شود و به الکترولیت منتقل می‌شود. سپس این الکترولیت از باتری‌ها بیرون ریخته می‌شود و با محلول اسیدی با چگالی نسبی ۱/۳۰ جایگزین می‌شود. این محلول با الکترولیت باقی‌مانده در صفحات و جداسازها رقیق شده و در نهایت غلظت آن به مقادیر ۱/۲۷-۱/۲۸ چگالی نسبی می‌رسد. برای باتری‌های VRLA، شکل‌گیری مخزن به شکل‌گیری شیشه ترجیح داده می‌شود (شکل ۲-۴۲). فرایند شکل‌گیری شیشه (محفظه) نباید برای باتری‌های VRLA بلند، برای کاربردهای باتری با چرخه زیاد و ظرفیت بالا و همچنین برای طرح‌های باتری‌هایی که نسبت ارتفاع سلول و فاصله بین صفحه بزرگتر از ۱۰۰ است، استفاده شوند [۶۹].



شکل ۲-۴۱: غلظت سولفوریک اسید در طول فرایند خیس‌اندن و شکل‌گیری



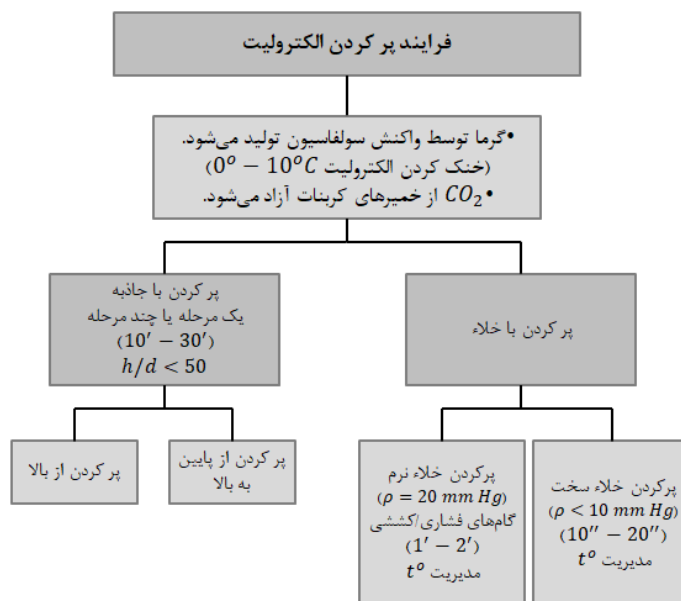
شکل ۲-۴۲: گزینه‌های شکل‌گیری برای باتری‌های VRLA

۲-۷-۳- فرایند پر کردن الکترولیت برای شکل‌گیری محفظه باتری‌های تر و VRLA

از آنجا که گروه‌های صفحه در VRLAB تحت فشار هستند، پر شدن با الکترولیت از دو لحاظ یک فرایند کاملاً حساس است. اول، افزودن محلول اسید واکنش‌های شیمیایی گرمازا را آغاز می‌کند که منجر به تولید گرما می‌شود و دما در سلول به سرعت افزایش می‌یابد. در طی مرحله خیس‌اندن، دما ممکن است از ۶۰ درجه سانتیگراد بیشتر شود که مطلوب نمی‌باشد. دوم آنکه در فرایند شکل‌گیری شیشه (محفظه) و در طی فرایند پخت، صفحات تحت کربونیزه شدن جزئی قرار می‌گیرند و هیدروکربنات سرب بدست آمده با H_2SO_4 واکنش می‌دهد و در نتیجه گاز CO_2 آزاد می‌شود. هنگام پر کردن سلول‌ها با الکترولیت باید این گازگرفتگی را در نظر گرفت.

فرایند پر کردن کارآمد به مواردی همچون منافذ AGM و صفحات، طرح و ابعاد گروه صفحه و ترکیب فاز خمیر پخته شده بستگی دارد.

روش‌های متداول پرکردن در شکل ۲-۴۳ فراهم شده است [۹].



شکل ۲-۴۳: روش‌های پر کردن الکترولیت

پر کردن با جاذبه^۱ (از بالا به پایین)، یک روش چند مرحله‌ای و بسیار کند است که حدود ۳۰-۱۰ دقیقه طول می‌کشد. از این روش می‌توان برای پر کردن VRLAB با نسبت بین ارتفاع سلول و فضای بین صفحه‌ای کمتر از ۵۰ استفاده نمود. روش دوم برای پر کردن سلول‌ها با الکترولیت، روش خلاء^۲ است. در این روش دو اصلاح وجود دارد که اولی پر کردن

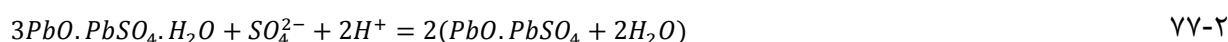
^۱ Gravity Filling

^۲ Vacuum Method

"خلاء نرم"^۱ است وقتی که یک ستون ۲۰ mmHg در ترکیب با مرحله فشار دادن/کشیدن اعمال می‌شود. این روش اجازه می‌دهد تا مراحل پر کردن در مدت ۱-۲ دقیقه به پایان برسد. اصلاح دوم روش پر کردن "خلاء سخت" است، جایی که خلاء اعمال شده کمتر از ستون ۱۰ mmHg است. در این روش پر کردن ۱۰ تا ۲۰ ثانیه طول می‌کشد. هر دو روش پر کردن موجب ایجاد گرمای شدید می‌شوند، زیرا همه صفحات چسبانده شده بلافاصله در تماس با محلول سولفوریک اسید قرار می‌گیرند و واکنش گرمای سولفاسیون با سرعت بالا در سراسر خمیرهای پخته شده صفحات ادامه می‌یابد. از این‌رو، هر دو این روش‌ها نیاز به مدیریت حرارتی دارند [۹].

۲-۷-۴- فرایندها و تغییرات حین خیساندن صفحات 3BS پخته شده

از جمله تغییرات حین خیساندن، تغییرات در ترکیب شیمیایی خمیر، فاز خمیر و غلظت H_2SO_4 می‌باشند. پس از مستغرق شدن صفحات پخته شده با محلول سولفوریک اسید در ظرف باتری (برای شکل‌گیری شیشه) یا غوطه‌ور شدن صفحات در مخزن پر از محلول H_2SO_4 (برای شکل‌گیری مخزن)، واکنش‌ها بین H_2SO_4 و خمیر پخته شده ادامه می‌یابد که در نتیجه آن فازهای جامد جدیدی در هر دو سطح ایجاد می‌شود. در مرجع [۷۰]، مطالعه‌ای به منظور بررسی فرایندهای شیمیایی انجام شده در حین خیساندن خمیرهای پخته شده 3BS انجام شده است. فرایندهای شیمیایی که در هنگام خیساندن صفحات انجام می‌شوند منجر به سولفاسیون سولفات‌های سرب بازی و PbO می‌گردند (واکنش‌های (۲-۷۶) تا (۲-۷۹)).



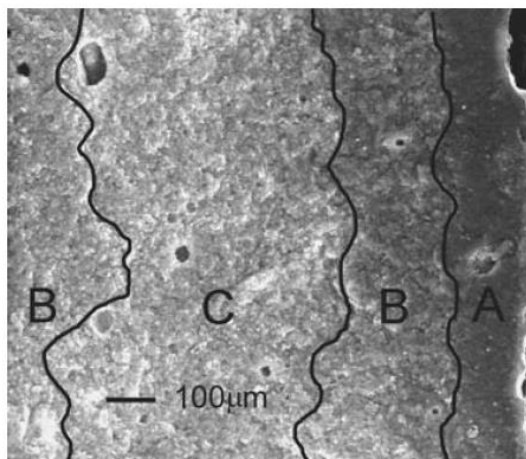
واکنش‌های فوق از دو سطح صفحات شروع می‌شوند و دو ناحیه (منطقه) را ایجاد می‌کنند. خمیرهای پخته شده (سولفات‌های بازی سرب و PbO) به رنگ زرد هستند، در حالی که نواحی سولفات خاکستری هستند و با این اختلاف رنگ، نواحی سولفات به راحتی قابل تشخیص می‌باشند.

^۱ Soft Vacuum

مجموعه‌ای از فرایندها با عنوان فرایندهای ناحیه‌ای^۱ در حین خیساندن صفحات 3BS پخته شده رخ می‌دهند. این فرایندها در طول مدت زمان خیساندن صفحه اتفاق افتاده و نتیجه آن تشکیل زیرلایه‌های مختلف در ضخامت صفحه می‌باشد. شکل ۲-۴۴ میکروگراف^۲ سطح مقطع صفحات تهیه شده با خمیر 3BS پس از خیساندن به مدت ۴ ساعت در H_2SO_4 با چگالی نسبی ۱/۰۶ را نشان می‌دهد. سه لایه یا منطقه که در رنگ متفاوت هستند را می‌توان به صورت ذیل تفکیک نمود [۷۱]:

- A- لایه خارجی: خاکستری تیره رنگ و نزدیک به سطح صفحه در تماس با الکترولیت. این لایه شامل کریستال‌های $PbSO_4$ و ذرات خمیر باقیمانده است که در واکنش شرکت نکرده‌اند.
- B- لایه میانی: خاکستری رنگ با لکه‌های نور پراکنده. در این لایه ترکیباتی همچون $Pb(OH)_2$ ، $Pb(OH)_2 \cdot PbSO_4$ و $3Pb(OH)_2 \cdot PbSO_4 \cdot H_2O$ وجود دارند.
- C- لایه مرکزی (منطقه): رنگ خاکستری روشن با تعداد زیادی لکه سفید نسبتاً بزرگ در مرکز صفحه. در این لایه بیشتر ذرات 3BS بدون تغییر باقی می‌مانند. با این حال، برخی ذرات با هم پیوند می‌دهند و توده‌هایی را ایجاد می‌کنند.

ساختار لایه‌ای سطح مقطع صفحات خیسانده شده مذکور منتج از فرایندهای شیمیایی مختلف و فرآورده‌های واکنش متفاوت در بخش‌های مختلف از ضخامت صفحه هستند. این فرآورده‌های واکنش را می‌توان با استفاده از SEM^۳ با بزرگنمایی زیاد از لایه‌های صفحه مشخص نمود.



شکل ۲-۴۴: لایه‌های صفحه‌ای با چگالی و ترکیب شیمیایی متفاوت پس از خیساندن (A) لایه غنی از $PbSO_4$ ، (B) لایه میانی و (C) لایه مرکزی خمیر

^۱ Zonal Processes

^۲ Micrograph

^۳ Scanning Electron Microscopic

تغییر دومی که در حین خیساندن صفحات 3BS پخته شده ایجاد می‌شود، تغییر در ساختار واسط خمیرپخته شده/لایه خوردگی/ شبکه می‌باشد [۷۱]. این بخش مرتبط با فرایندهای رخ داده در هنگام ورود جریان‌های H_2SO_4 به حجم خمیر پخته شده و رسیدن به واسط لایه خوردگی (CL)/خمیر است. اسید سولفوریک با سطح CL و خمیر پخته شده مجاور واکنش می‌دهد. از آنجا که ذرات خمیر کاملاً سطح CL را پوشش نمی‌دهند، H_2SO_4 با CL پوشش داده نشده، واکنش می‌دهد و $PbSO_4$ را شکل می‌دهد. در نتیجه بخشی از CL (نزدیک به فلز) پس از خیساندن تحت تاثیر قرار نمی‌گیرد، یعنی با محلول H_2SO_4 واکنش نمی‌دهد. به احتمال زیاد یک فیلم غشایی $PbSO_4$ بر روی سطح CL تشکیل شده که آن را از محلول H_2SO_4 جدا می‌کند. همچنین در حین خیساندن، جریان‌های H_2SO_4 که به CL در شبکه در مرکز صفحه شکل گرفته می‌رسند، بسیار رقیق می‌باشند. این H_2SO_4 رقیق شده در واکنش‌های هیدراسیون CL و خمیر پخته شده مجاور و همچنین در سولفاسیون این بخش‌های هیدراته با شکل‌گیری $PbSO_4$ در سطح آنها شرکت می‌کند. CL و خمیر مجاور تا حدی هیدراته و سولفات می‌شوند.

۲-۷-۵- خیساندن خمیرهای پخته شده 4BS

۲-۷-۵-۱- میزان سولفات شدن خمیرهای 3BS و 4BS در محلول H_2SO_4

خمیر 4BS به دلیل سطح کوچکتر و کریستال‌هایی با اندازه بزرگتر، بسیار کندتر از نمونه 3BS با سولفوریک اسید واکنش می‌دهد. بنابراین، روش صنعتی برای خیساندن خمیرهای 3BS و 4BS باید متفاوت باشد. خمیرهای 4BS نیاز به زمان و دمای کافی برای خیساندن و رسیدن به رشد کافی محتوای $PbSO_4$ دارند. در مقابل، خمیرهای 3BS باید در دمای پایین و مدت زمان کمتری خیسانده شوند [۷۲ و ۹].

از نتایج مرجع [۷۲] مشخص شده است که خمیرهای 3BS و 4BS از نظر مشخصات یکسان هستند و فرایندهای مشابهی در خیساندن خمیرهای 4BS اتفاق می‌افتد (همانطور که برای خمیر 3BS شرح داده شد) که منجر به شکل‌گیری لایه‌های مختلف در سراسر ضخامت صفحه می‌شود. با این حال، حجم بلورهای 4BS بسیار بیشتر از بلورهای 3BS است. بنابراین سولفاسیون ذرات 4BS نیاز به توجه بیشتری دارد.

۲-۷-۵-۲- فرایندهای سولفاسیون بلورهای 4BS در طول مدت زمان خیساندن

بلورهای سولفات سرب تترابازیک اندازه بزرگی دارند (طول ۱۰ تا ۱۰۰ میلی‌متر و قطر ۱ تا ۱۰ میلی‌متر). پس از خیساندن 4BS در محلول H_2SO_4 با چگالی نسبی ۱/۲۳، دو لایه روی سطح کریستال‌های 4BS قابل تشخیص است [۷۳-۷۲]:

- یک لایه سطحی از بلورهای $PbSO_4$ با اندازه ۱/۵ تا ۲/۰ میلیمتر. این لایه با عنوان "لایه $PbSO_4(s)$ " شناخته می‌شود (سطح=s). لایه $PbSO_4$ از طریق سازوکار انحلال/تبلور مجدد^۱ شکل می‌گیرد. هنگامی که کریستال 4BS در تماس با محلول سولفوریک اسید قرار می‌گیرد، یک فیلم از ذرات $PbSO_4$ در سطح آن شکل می‌گیرد. مولکول‌های $PbSO_4$ این فیلم حل می‌شوند و بر روی هسته‌های $PbSO_4$ که از قبل بر روی سطح شکل گرفته‌اند، رسوب می‌کنند. این فرایندها در واسط محلول/کریستال پیش می‌روند و محلول H_2SO_4 توسط غشای $PbSO_4$ از سطح بلورهای 4BS جدا می‌شود.
- یک لایه داخلی دانه‌ریز^۲ و کریستال‌هایی با اندازه حداکثر ۰/۲ میلیمتر. این لایه با عنوان لایه i شناخته می‌شود (داخلی=i). تشکیل لایه داخلی بعد از شکل‌گیری لایه‌های غشایی $PbSO_4$ آغاز می‌شود. در ابتدا، در حالی که منافذ بین بلورهای $PbSO_4$ به اندازه کافی بزرگ هستند، جریان‌های H_2SO_4 به سطح بلورهای 4BS رسیده و آنها را سولفاته می‌کنند (هرچند با سرعت کم). با افزایش زمان خیساندن، فضای بین بلورهای $PbSO_4$ کاهش می‌یابد و از پخش H_2SO_4 از طریق منافذ لایه $PbSO_4$ جلوگیری می‌شود. منافذ حاوی آب و یون‌های 4BS محلول هستند. در نتیجه، pH محلول موجود در منافذ با رسیدن به ناحیه pH شکل‌گیری سولفات‌های سرب بازی (1BS و 3BS) افزایش می‌یابد. بنابراین، می‌توان فرض نمود که لایه داخلی مخلوطی از $PbSO_4$ و مقدار کمی سولفات‌های بازی سرب است. درجه سولفاته شدن خمیر پخته شده 4BS به اندازه بلورهای 4BS بستگی دارد.

۲-۷-۵-۳- تغییرات در ساختارهای میکرو و ماکرو خمیرهای 4BS در حین خیساندن

تصاویر SEM از صفحات 4BS پس از خیساندن با شرایط مشخص، لایه‌های جداگانه در ضخامت صفحه را به طور مشخص مانند صفحات 3BS نشان نمی‌دهد. برای تعیین تغییرات ساختار خمیر از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده می‌شود. شکل ۲-۴۵ تصاویر SEM از لایه خمیر نزدیک به سطح صفحه را نشان می‌دهد. بلورهای 4BS حفظ شده‌اند، اما توسط یک فیلم نازک از ذرات کوچک پوشانده شده‌اند. بلورهای بزرگ $PbSO_4$ با شکل منظم بر روی سطح بلورهای 4BS تشکیل می‌شوند. احتمالاً آنها در نتیجه تبلور مجدد ذرات کوچک $PbSO_4$ شکل می‌گیرند [۶۸].

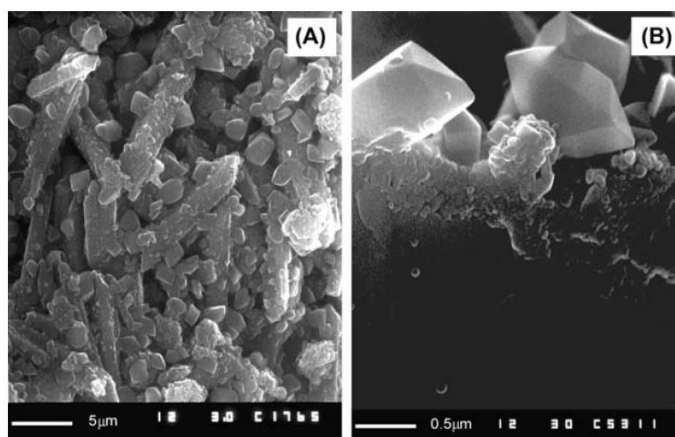
۲-۷-۵-۴- ساختار واسط خمیر / لایه خوردگی پس از خیساندن صفحات 4BS

فرایندهای مشابه با سولفاسیون CL در صفحات 4BS مانند صفحات 3BS پیش می‌رود. در نتیجه واکنش $Pb(OH)_2$ در CL با H_2SO_4 ، لایه‌ای از بلورهای $PbSO_4$ شکل می‌گیرد. این کریستال‌ها آنقدر نزدیک به هم قرار می‌گیرند که ممکن

^۱ Dissolution/recrystallization

^۲ Granules

است منافذ بین آنها به اندازه غشا برسد. این لایه $PbSO_4$ مانع از دسترسی H_2SO_4 به $Pb(OH)_2$ در CL می‌شود و از این‌رو از واکنش سولفاسیون جلوگیری می‌شود [۶۸].



شکل ۲-۴۵: (A) ساختار ماکرو و میکرو نمونه خمیرهای 4BS خیسانده شده، (B) لایه‌های $PbSO_4$ و داخلی بر روی سطح بلور 4BS را می‌توان تشخیص داد.

۲-۷-۶- تاثیر فرایند خیساندن بر عملکرد باتری

تاثیر زمان خیساندن صفحات مثبت قبل از شکل‌گیری بر روی ظرفیت اولیه باتری در مرجع [۷۲] بررسی شده است. نتایج نشان می‌دهند که اولین ظرفیت دشارژ با افزایش زمان خیساندن افزایش می‌یابد که کاملاً منطقی است، زیرا محتوای $PbSO_4$ و از این‌رو مقدار $\beta - PbO_2$ تشکیل شده در صفحات مثبت افزایش می‌یابد. غلظت محلول H_2SO_4 در خیساندن و شکل‌گیری نسبت به مدت زمان خیساندن (زمانی که بیش از یک ساعت باشد)، تاثیر بیشتری دارد. همچنین نتایج بررسی منحنی‌های عمر سیکل باتری‌های خیسانده شده نشان می‌دهد که عمر باتری خیسانده شده در محلول H_2SO_4 با چگالی نسبی ۱/۰۶ نسبت به باتری‌های خیسانده شده در H_2SO_4 با چگالی نسبی ۱/۲۵، بیشتر است. زمان خیساندن اثر کمتری بر روی عمر باتری دارد، زیرا فرایندهای اساسی در اولین ساعت خیساندن انجام می‌شود.

نتایج تست‌های سیکل نشان داد که خیساندن در خمیرهای 4BS، نه تنها بر روی پارامترهای عملکرد اولیه باتری، بلکه بر عمر سیکل آن نیز تاثیر دارد. از این‌رو، خیساندن باید به عنوان یک روش تکنولوژیکی مستقل در فرایند تولید باتری‌های سرب اسیدی در نظر گرفته شود.

۸-۲- شکل‌گیری صفحات مثبت باتری سرب اسیدی

۸-۲-۱- شکل‌گیری جرم فعال مثبت (PAM) از خمیر پخته شده 3BS

۸-۲-۱-۱- اثر غلظت H_2SO_4 بر واکنش شکل‌گیری PAM از خمیرهای 3BS

واکنش‌هایی که در طی شکل‌گیری صفحات مثبت رخ می‌دهند با تغییراتی که در فاز و ترکیب شیمیایی صفحات و همچنین تغییر در پتانسیل مدار باز و بار صفحات قابل شناسایی هستند. ترکیب فاز با استفاده از تجزیه و تحلیل XRD^۱ و ترکیب شیمیایی از طریق آنالیز شیمیایی رطوبت تعیین می‌شوند. پتانسیل صفحه نسبت به یک الکتروود مرجع Hg/Hg_2SO_4 اندازه‌گیری می‌شود. بسته به فاز و ترکیب شیمیایی خمیر و جرم فعال، روند شکل‌گیری ممکن است به دو مرحله تقسیم شود:

۱- مرحله اول: اکسید سرب و سولفات‌های بازی سرب به $PbO_2 - \alpha$ و مقدار کمی $PbO_2 - \beta$ اکسید می‌شوند. در طی این مرحله، محلول پرکننده منافذ خمیر دارای pH خنثی تا کمی قلیایی است. خمیر با H_2SO_4 واکنش داده و $PbSO_4$ را شکل می‌دهد. پتانسیل مدار باز و تحت بار کم است.

۲- مرحله دوم: $PbSO_4$ شکل گرفته در طی مرحله اول و خیساندن، به $PbO_2 - \beta$ اکسید می‌شود. pH محلول منافذ بسیار اسیدی است. پتانسیل‌های تحت بار و مدار باز افزایش می‌یابد.

از نتایج آزمایش‌های انجام شده در مراجع [۷۴-۷۵] می‌توان نتیجه گرفت که افزایش غلظت H_2SO_4 منجر به نتایج ذیل می‌گردد:

- مدت زمان کوتاه‌تر مرحله اول.
- تشکیل $PbSO_4$ بیشتر در خمیر در طول مرحله اول.
- افزایش محتوای $PbO_2 - \beta$ در جرم فعال مثبت (PAM)

۸-۲-۱-۲- ارزیابی سیستم منافذ در خمیر در حین شکل‌گیری

تغییرات حجم مواد در حین شکل‌گیری PbO_2 از چندین ترکیب سربی موجود در خمیر پخته شده در جدول ۹-۲ آورده شده است (ΔV تغییر حجم هنگام تبدیل $PbO_2 - \beta$ در هر گرم اتم سرب در ترکیب است) [۷۶]. داده‌های موجود در جدول ۹-۲ نشان می‌دهد که اکسایش PbO به PbO_2 منجر به افزایش ۴ تا ۷ درصدی در حجم فاز جامد می‌شود. در مقابل، اکسایش سولفات‌های بازی سرب به PbO_2 موجب کوچک شدن حجم فاز جامد از ۱۵ تا ۳۴ درصد به ازای هر اتم سرب می‌شود. بنابراین، صفحات حاوی سولفات بازی سرب ممکن است بعد از شکل‌گیری شکاف داشته باشند. برای کاهش ترک خوردگی صفحات، خمیر باید حاوی PbO و سولفات‌های بازی سرب با نسبت مناسب باشد. تغییر حجم کلی مواد به

^۱ X-ray Diffraction

ترکیب فاز خمیر بستگی دارد. همچنین با استفاده از تست‌های انجام شده در مرجع [۷۷] می‌توان نتیجه گرفت که سیستم منافذ PAM با ترکیب فاز خمیر و توسط فرایندهای سولفاسیون آن در طول مرحله خیساندن و اولین مرحله شکل‌گیری تعیین می‌شود.

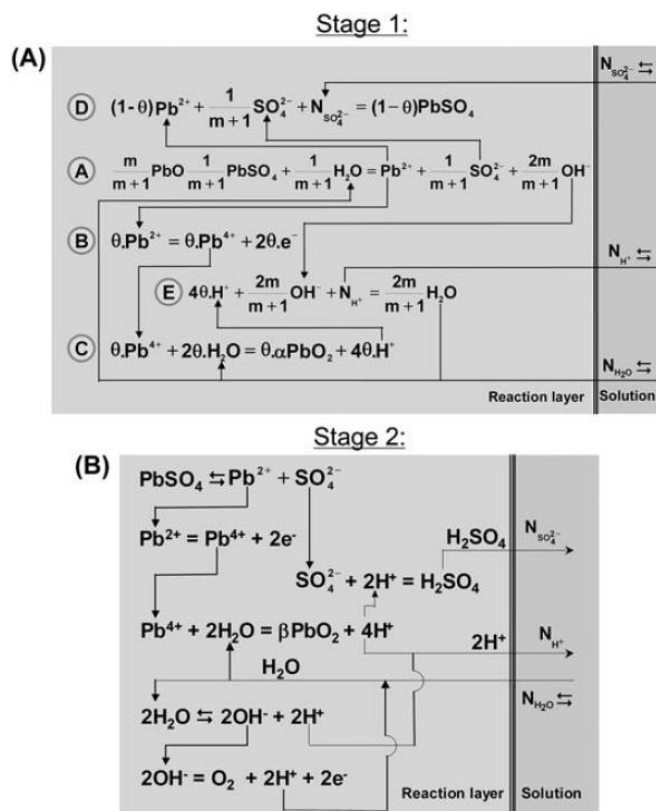
جدول ۲-۹: تغییرات حجم مواد در حین شکل‌گیری PbO_2

ترکیب	مول‌های PbO_2 در هر مول ترکیب	$\Delta V(cm^3)$	$\Delta V\%$ در هر اتم Pb
$PbSO_4$	۱	-۲۳/۱۲	-۴۸/۱۲
$\beta - PbO$	۱	۱/۶۹	۷/۱۸
$\alpha - PbO$	۱	۰/۹۶	۴/۰۲
Pb_3O_4	۳	-۰/۷۲	-۲/۸۱
$PbO.PbSO_4$	۲	-۱۲/۶۶	-۳۳/۷۷
$3PbO.PbSO_4.H_2O$	۴	-۱۳/۰۰	-۳۴/۰۰
$4PbO.PbSO_4$	۵	-۴/۵۱	-۱۵/۳۸

۲-۸-۱-۳- واکنش‌های شیمیایی و الکتروشیمیایی در حین شکل‌گیری صفحات مثبت باتری سرب اسیدی

بر اساس داده‌های تحلیلی تغییرات فاز و ترکیب شیمیایی صفحات در طول شکل‌گیری، یک طرح کلی برای واکنش‌های شیمیایی و الکتروشیمیایی که در دو مرحله شکل‌گیری انجام می‌شوند، در شکل ۲-۴۶ آورده شده است [۷۷]. واکنش‌های شکل‌گیری PbO_2 از سولفات‌های بازی سرب در مرحله اول شکل‌گیری با فرمول کلی ضرایب استوکیومتری در شکل ۲-۴۶ فراهم شده است. پارامتر θ مقدار یون‌های Pb^{2+} را که در فرایند الکتروشیمیایی (B) شرکت می‌کنند و منجر به تشکیل PbO_2 بر اساس واکنش (C) می‌شوند را نشان می‌دهد. $(1 - \theta)$ نشان دهنده باقیمانده یون‌های سربی است که برای شکل‌گیری $PbSO_4$ واکنش می‌دهند (واکنش D).

ضریب m برای محاسبه مولکول‌های PbO در سولفات سرب بازی می‌باشد. وقتی خمیر فقط از PbO تشکیل شود، $m = \infty$ می‌شود. مقادیر متناظر m برای PbO و $PbSO_4$ به ترتیب ۱ و صفر است یعنی هنگامی که خمیر فقط از $PbSO_4$ تشکیل شده باشد، مقدار $m = 0$ است. در خمیرهای $3PbO.PbSO_4.H_2O$ ، مقدار m برابر با ۳ می‌باشد. واکنش‌های شیمیایی و الکتروشیمیایی در یک لایه واقع در ناحیه بین PbO_2 و خمیر شکل نگرفته انجام می‌شوند.



شکل ۲-۴۶: نمای کلی واکنش‌ها در حین (A) مرحله اول و (B) مرحله دوم از شکل‌گیری PAM

۲-۸-۱-۴- تأثیر نسبت H_2SO_4/LO بر واکنش‌های شکل‌گیری خمیر 3BS

شکل‌گیری از میله‌های شبکه^۲ شروع می‌شود و رشد مناطق (نواحی) به مقدار H_2SO_4 در خمیر بستگی دارد. اگر خمیر فقط با آب تهیه شود (یعنی $0\% H_2SO_4$)، مناطق ابتدا در امتداد سطح صفحه و سپس به سمت داخل پیش می‌روند. با خمیرهای حاوی H_2SO_4 بیش از ۸ درصد، رشد مناطق در جهت معکوس پیش می‌رود. در هنگام شکل‌گیری خمیرهایی که با $2\% - 6\% H_2SO_4$ تهیه شده‌اند، بسته به نسبت اسید به اکسید در خمیر و چگالی جریان شکل‌گیری، رشد ممکن است از الگوهای مختلفی پیروی کند. از این‌رو، ترکیب فاز جرم فعال ($\beta - PbO_2$ یا $\alpha - PbO_2$) برای مناطق مختلف در سطح مقطع‌های مختلف صفحه متفاوت خواهد بود و به جهت رشد منطقه $PbO_2 + PbSO_4$ در طول مدت زمان شکل‌گیری بستگی خواهد داشت. در نسبت‌های پایین H_2SO_4/LO ، جریان‌های یونی $N_{SO_4^{2-}}$ و N_{H^+} وارد لایه واکنش می‌شوند. اگر منطقه $PbO_2 + PbSO_4$ در امتداد سطح صفحه رشد کند، حرکت آنها تسهیل خواهد شد، زیرا در این حالت، فاصله بین لایه واکنش و قسمت توده محلول دارای کمترین مقدار است. در $H_2SO_4/LO > 8\%$ ، جریان‌های یونی $N_{SO_4^{2-}}$ و N_{H^+}

^۱ Leady Oxide

^۲ Grid Bars

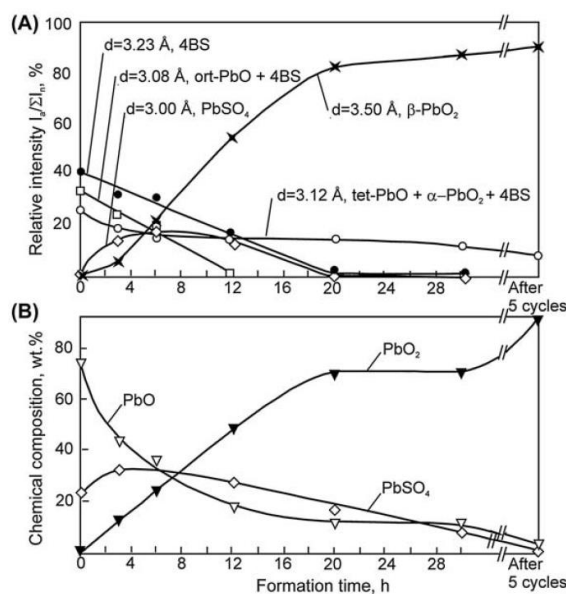
در جهت مخالف حرکت می‌کنند، یعنی از لایه واکنش واقع در بین خمیر و منطقه $PbO_2 + PbSO_4$ خارج می‌شوند. این جریان‌های یونی اگر به درون خمیر نفوذ کنند، با سرعت بیشتری لایه واکنش را ترک می‌کنند [۷۷-۷۸].

۲-۸-۲- شکل‌گیری صفحات آماده شده با خمیرهای 4BS پخته شده

اندازه بلورهای 4BS از ۱۰ تا ۱۰۰ میکرومتر در طول و از ۲ تا ۱۵ میکرومتر در قطر متغیر است. خمیر پخته شده در ابتدا از PbO ، $tet - PbO$ ، $4PbO.PbSO_4$ و PbO راست‌لوزی^۱ تشکیل می‌شود. تغییرات ترکیبات شیمیایی و فاز صفحه در حین شکل‌گیری خمیرهای 4BS در شکل ۴۷-۲ نشان داده شده است که با تجزیه و تحلیل XRD می‌توان به نتایج ذیل دست یافت [۷۹]:

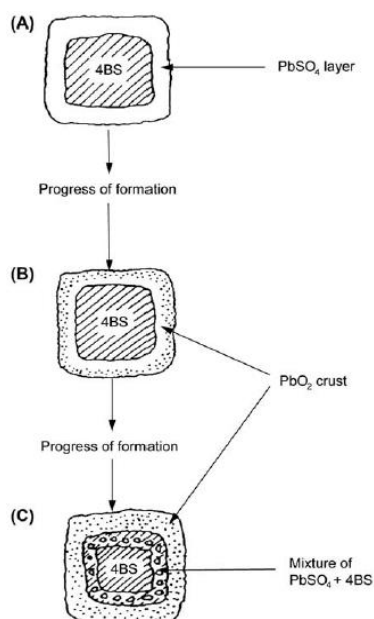
- محصول واکنش الکتروشیمیایی $\beta - PbO_2$ است. نتایج تجزیه و تحلیل شیمیایی و داده‌های XRD برای $\beta - PbO_2$ نشان می‌دهد که اکسایش خمیر به PbO_2 با سرعت نسبتاً بالایی پیش می‌رود تا زمانی که محتوای PbO_2 به درصد وزنی ۷۰ برسد و سپس سرعت آن کاهش می‌یابد.
- در ابتدای فرایند شکل‌گیری، اثبات حضور $\alpha - PbO_2$ با تجزیه و تحلیل XRD تقریباً غیرممکن است. این بدان معنی است که خطوط پراش مشخصه برای $\alpha - PbO_2$ با آنهایی که برای سایر ترکیبات سرب هستند، هم‌زمانی دارد. با این حال، پس از ۳۰ ساعت شکل‌گیری، خط $3/21 A^\circ$ کاملاً مشخص می‌شود که نشان دهنده وجود $\alpha - PbO_2$ می‌باشد.
- در حین شکل‌گیری صفحه، H_2SO_4 با PbO و $4PbO.PbSO_4$ واکنش می‌دهد و $PbSO_4$ را تولید می‌کند. مقدار $PbSO_4$ پس از حدود ۶ ساعت شکل‌گیری به حداکثر می‌رسد و پس از آن به آرامی کاهش می‌یابد. پس از ۲۰ ساعت پیک‌های عریضی در فواصل بین $3/0 A^\circ$ تا $3/33 A^\circ$ ظاهر می‌شوند که اختلاف کمی با سیگنال نویز دارند. این بیانگر آن است که $PbSO_4$ به احتمال زیاد به شکل بلورهای بسیار ظریف وجود دارد.
- مقدار $4PbO.PbSO_4$ به تدریج در طول شکل‌گیری کاهش می‌یابد و پس از ۲۰ ساعت، خط $3/23 A^\circ$ بسیار گسترده و متفاوت می‌باشد و تفاوت کمی با سیگنال نویز دارد.

^۱ Orthorhomb-PbO



شکل ۲-۴۷: تغییرات در (A) ترکیب فاز و (B) ترکیب شیمیایی خمیر 4BS در حین شکل‌گیری جرم فعال. حداکثر درجه شکل‌گیری ۷۰٪ بعد از ۳۰ ساعت است.

اگر قطر بلورهای 4BS ثابت نگه داشته شود (حدود ۱۰ میکرومتر)، طول آنها تأثیری بر کارایی فرایند شکل‌گیری ندارد. بازه شکل‌گیری به شدت به قطر بلورهای 4BS بستگی دارد. همچنین شکل‌گیری بلورهای 4BS تحت تأثیر شرایط خیساندن که ضخامت لایه $PbSO_4$ تشکیل شده روی سطح بلورهای 4BS را تعیین می‌کند، قرار می‌گیرد. در شکل ۲-۴۸ مراحل شکل‌گیری یک بلور 4BS نیمه سولفات شده به صورت شماتیک نشان داده شده است [۸۰].

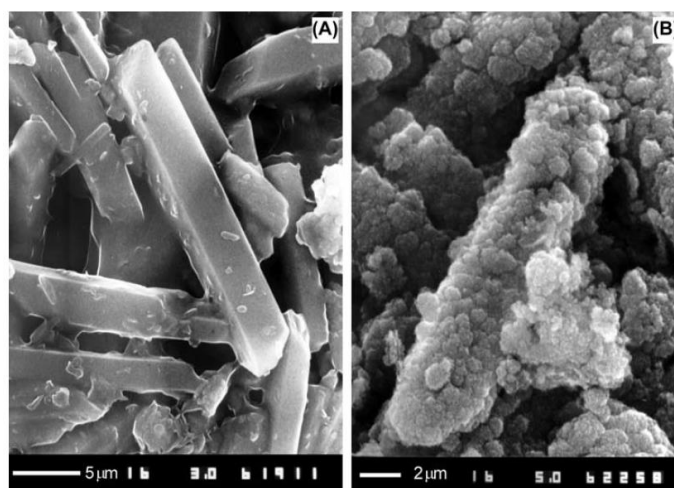


شکل ۲-۴۸: شماتیک تبدیل بلورهای 4BS به PbO_2 پس از مدت کوتاهی از زمان خیساندن

۲-۸-۳- سازوکار فرایندهای تبلور^۱ در طول شکل‌گیری صفحات مثبت با خمیر 4BS

تغییر شیمیایی یک ماده جامد به ماده دیگر، از طریق واکنش‌های شیمیایی و الکتروشیمیایی شامل انتقال جرم، بدون تغییر در ماتریس خارجی مواد جامد، "دگرسانی"^۲ نامیده می‌شود. بوربانک^۳ دگرسانی را در تبدیل خمیر 4BS پخته شده به جرم فعال PbO_2 مشاهده نموده است [۷۶]. شکل ۲-۴۹ تصاویر SEM از بلورهای 4BS خمیر و همچنین سنگدانه^۴ PbO_2 در PAM را نشان می‌دهد.

ماتریس بلورهای 4BS به سنگدانه‌هایی از ذرات PbO_2 تبدیل شده و شکل ماده اولیه را حفظ می‌کند. سنگدانه‌های PbO_2 به هم متصل می‌شوند و اسکلتی با ساختاری شبیه خمیر پخته شده اولیه را شکل می‌دهند. مقاومت این اسکلت به طول و ضخامت شاخه‌های آن و همچنین به مقاومت اتصالات آنها بستگی دارد. در مورد PAM شکل گرفته از خمیرهای 4BS، اندازه شاخه‌های اسکلت بر اساس اندازه بلورهای 4BS خمیر و اتصالات بین آنها در طی فرایند پخت تعیین می‌شود. از این‌رو، اسکلت PAM تشکیل شده پایدار است و باتری‌های دارای صفحه 4BS عمر چرخه طولانی دارند [۹].



شکل ۲-۴۹: تصاویر SEM از ساختار (A) خمیر پخته شده 4BS و (B) PAM بدست آمده از خمیر 4BS

در مورد خمیرهای 3BS، اسکلت از شاخه‌هایی از آگلومرا^۵ و سنگدانه‌های 3BS و PbO ساخته شده است. اندازه سنگدانه به تعداد و اندازه ذرات 3BS سازنده آن بستگی دارد و همچنین به سطح تماس بین ذرات و مقاومت این تماس‌ها بستگی دارد. اگر 3BS و سنگدانه‌های PbO کمتر از ۱۰-۸ میکرومتر طول و ۴-۳ میکرومتر عرض داشته باشند، با H_2SO_4 در

^۱ Crystallization

^۲ Metasomatism

^۳ Burbank

^۴ Aggregates

^۵ Agglomerates

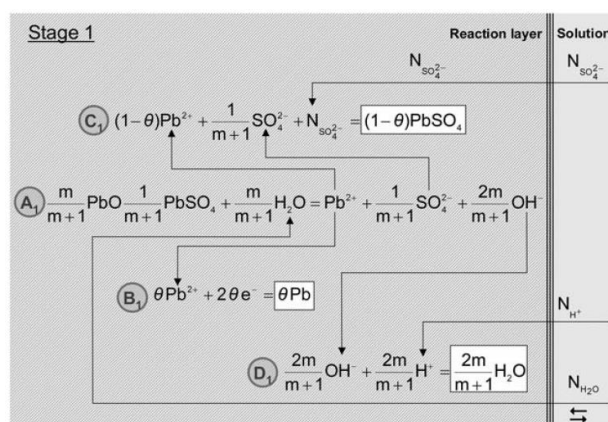
مرحله خیساندن واکنش می‌دهند و بلورهای $PbSO_4$ غالب می‌شوند. هیچ فرایند دگرسانی رخ نخواهد داد و از این‌رو ماتریس اسکلت 3BS تولید نخواهد شد. اگر سنگدانه‌ها و آگلومرها بزرگتر از ۲۰-۱۵ میکرومتر طول و ۱۰-۸ میکرومتر قطر داشته باشند، فرایند سطحی سولفاسیون شکل آنها را تغییر نداده و شکل‌گیری بواسطه فرایند دگرسانی پیش می‌رود. بنابراین انتقال ساختار خمیر پخته شده به ساختار PAM به لایه $PbSO_4$ ایجاد شده در سطح سنگ‌دانه‌های خمیر و ضخامت و تداوم آن بستگی دارد [۹].

۹-۲- فرایند حین شکل‌گیری صفحات منفی

۹-۲-۱- واکنش‌های حین شکل‌گیری صفحات منفی

داده‌های XRD مرتبط با تغییرات در ترکیب فاز صفحات منفی هنگامی که در محلول H_2SO_4 با چگالی نسبی ۱/۰۵ قرار می‌گیرند، نشان می‌دهند که فرایند شکل‌گیری را می‌توان به دو مرحله تقسیم نمود. در طی مرحله اول (تقریباً ۶ ساعت)، مقدار PbO و 3BS کاهش می‌یابد، در حالی که مقدار Pb و $PbSO_4$ افزایش می‌یابد. این نشان می‌دهد که بخشی از PbO و 3BS به Pb کاهش یافته و بخشی با H_2SO_4 واکنش داده و $PbSO_4$ را شکل می‌دهد. در مرحله دوم، مقدار $PbSO_4$ کاهش و محتوای سرب افزایش می‌یابد.

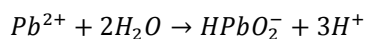
بر اساس داده‌های XRD، یک طرح کلی برای واکنش‌های شیمیایی و الکتروشیمیایی مرحله اول در شکل ۲-۵۰ آورده شده است [۵۸]. این طرح فقط نشان دهنده استوکیومتری واکنش‌ها در مرحله اول شکل‌گیری است، نه فرایندهای ابتدایی که رخ می‌دهند. ضریب m نشان دهنده "مولکول‌های PbO " در سولفات‌های بازی سرب است. وقتی خمیر تنها از PbO تشکیل می‌شود، m برابر با بی‌نهایت است و مقادیر ضرایب برای PbO و $PbSO_4$ به ترتیب ۱ و ۰ است. وقتی خمیر شامل $3PbO \cdot PbSO_4 \cdot H_2O$ باشد، m برابر با ۳ می‌شود.



شکل ۲-۵۰: واکنش‌های شیمیایی و الکتروشیمیایی در حین مرحله اول شکل‌گیری NAM از خمیرهای BS

اولین واکنش، A_1 ، شامل هیدراسیون و انحلال سولفات سرب بازی به یون‌های Pb^{2+} ، SO_4^{2-} و OH^- است. بخشی از یون‌های Pb^{2+} (که با θ نشان داده می‌شود) به Pb کاهش می‌یابند (واکنش B_1). قسمت باقیمانده $(1 - \theta)$ با یون‌های SO_4^{2-} ، $PbSO_4$ را شکل می‌دهند (واکنش C_1). یون‌های OH^- با یون‌های H^+ که از محلول انبوه می‌آیند خنثی می‌شوند و مولکول‌های H_2O را شکل می‌دهند (واکنش D_1). بنابراین در حین مرحله اول شکل‌گیری صفحات منفی، Pb، $PbSO_4$ و H_2O تشکیل می‌شوند.

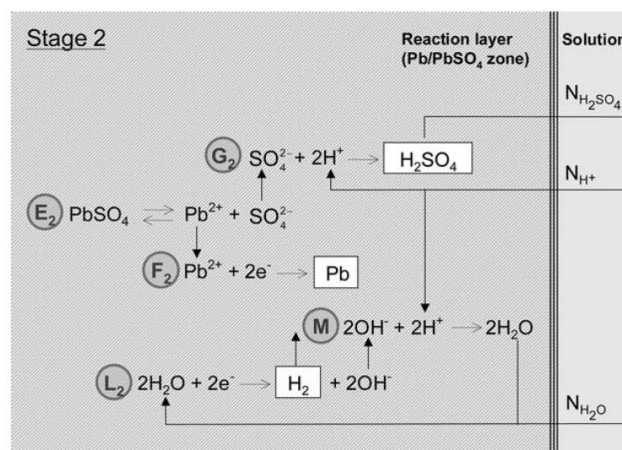
شکل ۲-۵۱ طرحی از واکنش‌ها را که در مرحله دوم شکل‌گیری اتفاق می‌افتند، نشان می‌دهد [۵۸]. در کنار Pb (واکنش F_2)، H_2SO_4 نیز تشکیل می‌شود (واکنش G_2)، که از صفحه به محلول انبوه پخش می‌شود. با مقایسه دو طرح واکنش، مشخص می‌شود که رشد بلورهای سرب در pH مختلف طی دو مرحله شکل‌گیری ادامه می‌یابد. بنابراین، در طول مرحله اول، محلول موجود در لایه واکنش دارای pH خنثی یا ضعیف قلیایی است. در این pH واکنش (۲-۸۰) در محلول پرکننده منافذ خمیر ادامه می‌یابد.



۸۰-۲

وقتی pH محلول از ۹/۵ بیشتر شود، یون‌های $HPbO_2^-$ در محلول منافذ تشکیل می‌شوند، سپس این یون‌ها به Pb کاهش می‌یابند.

ساختار سربی ایجاد شده در مرحله اول شکل‌گیری صفحات را "ساختار اولیه" می‌نامند. در طول مرحله دوم، H_2SO_4 شکل می‌گیرد. در محلول‌های H_2SO_4 ، سرب به شکل یون‌های Pb^{2+} وجود دارد. بلورهای سرب در محیط اسیدی رشد می‌کنند. این ساختار سرب را "ثانویه" می‌نامند. می‌توان انتظار داشت که ریخت‌شناسی بلورهای سرب در ساختارهای اولیه و ثانویه متفاوت است.



شکل ۲-۵۱: واکنش‌ها در حین مرحله دوم شکل‌گیری NAM

۲-۹-۲- فرایندهای ناحیه‌ای^۱

هدف از این بخش تعیین چگونگی فرایندهای شکل‌گیری در سطح مقطع صفحات می‌باشد. شکل‌گیری از سطح شبکه آغاز می‌شود. یک منطقه خاکستری تشکیل می‌شود که در امتداد دو سطح صفحه رشد می‌کند. با توجه به داده‌های اشعه X و نتایج آنالیز شیمیایی، این منطقه^۲ (ناحیه) از Pb و $PbSO_4$ تشکیل می‌شود. پس از پوشاندن کل سطح صفحه، مناطق $(Pb + PbSO_4)$ به سمت داخل صفحه رشد می‌کنند تا زمانی که کل سطح مقطع تشکیل شود.

طبق طرح شکل ۲-۵۰، مبادله یون‌های H^+ ، SO_4^{2-} و H_2O بین قسمت انبوه الکترولیت و لایه واکنش واقع در بین منطقه $(Pb + PbSO_4)$ و خمیر غیرشکل گرفته رخ می‌دهد. واکنش الکتروشیمیایی $Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb$ موجب کاهش غلظت بارهای مثبت در لایه واکنش می‌گردد. بارهای یون‌های OH^- و SO_4^{2-} در این لایه جبران نشده باقی می‌ماند. به منظور حفظ خنثایی الکتریکی محلول در لایه واکنش، یون‌های H^+ باید از قسمت انبوه الکترولیت به لایه واکنش جابجا شوند و یون‌های SO_4^{2-} باید در جهت معکوس حرکت کنند. سرعت این جریان‌ها، میزان واکنش‌های الکتروشیمیایی در لایه واکنش را کنترل می‌کند. از آنجایی که یون‌های H^+ بسیار متحرک‌تر از یون‌های SO_4^{2-} هستند، خنثی بودن الکتریکی لایه واکنش حفظ می‌شود. یون‌های H^+ هنگام عبور از کوتاه‌ترین مسیرها بین لایه‌های سطح صفحه و قسمت انبوه الکترولیت، کمترین مشکلات جابجایی را دارند. بنابراین، مناطق $(Pb + PbSO_4)$ ابتدا در سطح صفحه لایه‌ها رشد می‌کند و بعد از پوشش کامل صفحه‌ها با مناطق $(Pb + PbSO_4)$ ، به سمت داخل خمیر پیش می‌روند [۹].

در مرجع [۸۱]. به منظور تعیین زمان شکل‌گیری مرحله دوم از تغییرات محتوای $PbSO_4$ ، از میکروپروب الکترونی هیتاچی XMA-5^۳ استفاده شده است. نتایج نشان دادند که دو لایه واکنشی شکل می‌گیرد:

۱- یک لایه در داخل صفحه‌ای که Pb در نتیجه کاهش الکتروشیمیایی PbO و 3BS در آن تولید می‌شود.

۲- یک لایه در نزدیکی سطح صفحه‌ای که $PbSO_4$ به Pb کاهش می‌یابد.

با گذشت زمان شکل‌گیری، اولین لایه واکنشی با از بین رفتن مقادیر PbO و 3BS از بین می‌رود و لایه واکنشی دوم به سمت داخل صفحه رشد می‌کند. از طریق بررسی مدل مشخص شده است که این پدیده‌ها نتیجه منع انتقال

(پخش و جابجایی) یون‌های H^+ و SO_4^{2-} به داخل صفحه می‌باشند [۸۲].

^۱ Zonal

^۲ Zone

^۳ Hitachi XMA-5 Electron Microprobe

۲-۱۰- فناوری شکل‌گیری

۲-۱۰-۱- اثر ساختار جرم فعال بر ظرفیت صفحه

تلاش‌های زیادی برای تولید صفحات مثبت و منفی با فشرده‌سازی پودرهای Pb یا PbO_2 بر روی شبکه‌ها صورت گرفته است. نتیجه این تلاش‌ها همیشه این بوده است که چنین صفحاتی دارای ظرفیت کوچک و فعالیت الکتروشیمیایی کم هستند. دلیل مساله، تماس ضعیف مواد شیمیایی فعال آماده شده با شبکه، اکسایش پودرهای سرب و غیره می‌باشد. مواد فعال بدست آمده شیمیایی با مواد فعال الکتروشیمیایی تفاوت اساسی دارند. جرم فعال شیمیایی بدست آمده دارای ساختار همگن بوده و شامل ذرات به هم پیوسته با ریخت‌شناسی و ساختار یکسان است. از طرف دیگر، جرم فعال الکتروشیمیایی بدست آمده از ساختار اسکلتی و پرانرژی تشکیل شده و شامل ذراتی با ساختار و ریخت‌شناسی مختلف یا حتی ترکیب فاز مختلف ($\alpha - PbO_2$ و $\beta - PbO_2$)، سطح و واکنش‌پذیری مختلف می‌باشد. این ساختارها به صورت جداگانه از مواد اولیه مختلف تشکیل می‌شوند [۹]. در ادامه به مراحل اولیه شکل‌گیری باتری‌های سرب اسیدی و فرآیندهای مربوطه پرداخته می‌شود.

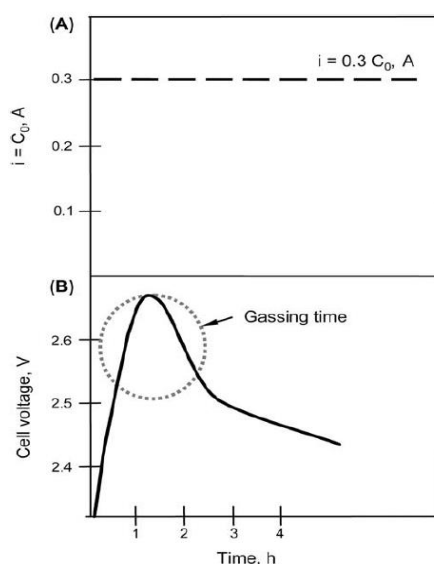
۲-۱۰-۲- مراحل اولیه شکل‌گیری باتری‌های سرب اسیدی

۲-۱۰-۲-۱- فرایندهای مرحله اولیه شکل‌گیری لایه خوردگی

شکل‌گیری باتری‌های سرب اسیدی معمولاً با اتصال باتری‌ها به صورت ردیفی^۱ انجام می‌شود. قبل از شروع فرایند شکل‌گیری و وصل کردن جریان شکل‌گیری، لازم است "پیوستگی (اتصال) ردیف‌ها" بررسی شود. مقاومت الکتریکی (اهمی) هر رشته با کمک اهم‌متر اندازه‌گیری می‌شود که باید در حد مشخصی باشد. مقاومت بالاتر از مقادیر مشخص شده نشان دهنده قطع اتصالات است که باید قطعی شناسایی و رفع شود. در غیر این صورت، ردیف از مدار شکل‌گیری جدا شده و باتری‌ها شکل نمی‌گیرند، اما بیشتر تحت سولفاسیون شدید قرار می‌گیرند. علاوه بر این، هنگامی که یک ردیف از سیستم مدار الکتریکی حذف شود، جریان شکل‌گیری در ردیف‌های موازی افزایش می‌یابد؛ که نامطلوب است. واسط شبکه/خمیر شامل یک لایه خوردگی است که در طی مرحله پخت شکل می‌گیرد و سپس در حین فرایند خیساندن، تا حدی سولفاته و هیدراته می‌شود. علاوه بر این، در نتیجه خیساندن، لایه‌های سطحی صفحه غنی از $PbSO_4$ هستند، در حالی که فضای داخلی صفحه حاوی PbO هیدراته و لایه‌های سولفات سرب بازی است. تنها رسانای الکترون در صفحه، شبکه است. از این‌رو، با وصل شدن جریان شکل‌گیری، ابتدا لایه خوردگی و سپس لایه خمیر مجاور آن شکل می‌گیرد.

^۱ Strings

چندین الگوریتم جریان شکل‌گیری در باتری‌های عملی استفاده می‌شود. ساده‌ترین آنها اعمال جریان شکل‌گیری ثابت است، به عنوان مثال ۰/۳A. شکل ۲-۵۲ تغییرات ولتاژ سلول در طی چند ساعت اول شکل‌گیری نشان می‌دهد [۹]. در ابتدای شکل‌گیری، مقاومت اهمی سلول زیاد است زیرا لایه خوردگی از PbO و $Pb(OH)_2$ تشکیل شده است. مقاومت واسط به سولفاسیون لایه‌های خوردگی شکل گرفته در شبکه‌های مثبت و منفی بستگی دارد. سلول‌هایی که مدت طولانی‌تر خیس‌انده می‌شوند، مقاومت بالایی در هر دو نوع صفحه خواهند داشت. هنگامی که جریان شکل‌گیری از چنین صفحاتی عبور می‌کند، مقادیر قابل توجهی از حرارت در لایه واسط تولید می‌شود. برای عبور جریان الکتریکی از سلول، سلول باید بسیار قطبی باشد. بسته به جریان شکل‌گیری، ولتاژ سلول ممکن است به مقادیر ۲/۷-۲/۹ ولت برسد. این سطح ولتاژ از ولتاژ تجزیه آب فراتر رفته و از این‌رو تولید گاز از هر دو نوع صفحه شروع می‌شود. پس از اتمام اکسایش لایه خوردگی و لایه خمیر مجاور، افزایش ولتاژ سلول متوقف می‌شود، از حداکثر عبور می‌کند و پس از آن با افزایش حجم مناطق $(PbO_2 + PbSO_4)$ در صفحات مثبت و مناطق $(Pb + PbSO_4)$ در صفحات منفی، کاهش می‌یابد.

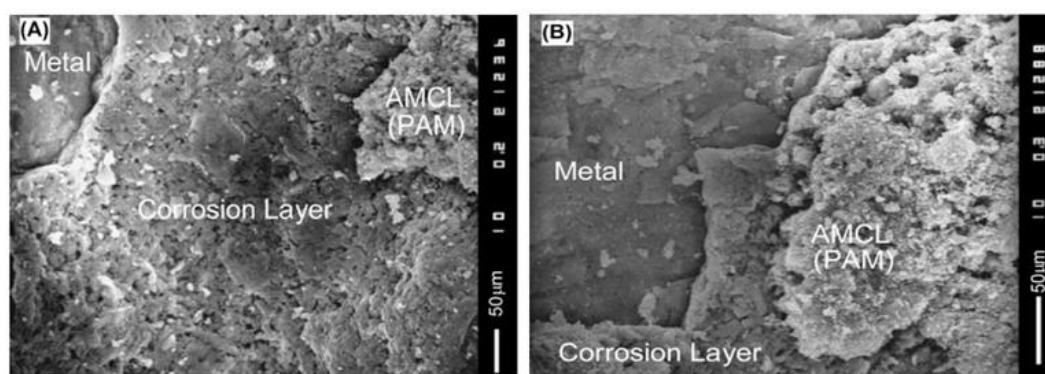


شکل ۲-۵۲: تغییرات ولتاژ سلول در مرحله اولیه شکل‌گیری سلول سرب اسیدی با جریان شکل‌گیری برابر ۰/۳A

مشخصات ولتاژ سلول فوق و تولید گاز شدید مشاهده شده در واسط، مشکلات جدی ایجاد می‌کند. حباب‌های گاز تولید شده در سطح شبکه فشار قابل توجهی بر شاخه‌های اسکلت موجود در خمیر وارد می‌کنند که موجب اتصال آن به لایه خوردگی شده و ممکن است این شاخه‌ها ترک بخورند. در نتیجه، ممکن است حفره‌هایی بین خمیر و شبکه ایجاد شوند. مقدار زیادی از گرمای تولید شده در واسط نیز به تشکیل چنین غارهایی کمک می‌کند. این غارها و کانال‌های گاز حتی پس از شکل‌گیری PAM و NAM حفظ می‌شوند و بنابر این سطح تماس PAM/لایه خوردگی و NAM/ شبکه را به ترتیب کاهش می‌دهند. در نتیجه، چگالی جریان از طریق واسط و به دلیل پلاریزاسیون صفحات مثبت و منفی، در هنگام شارژ و دشارژ افزایش می‌یابد. بنابراین مهم است که در اولین مرحله از فرایند شکل‌گیری، از تولید گاز جلوگیری شود. این

هدف با کاهش زمان خیساندن، استفاده از الکترولیت شکل‌گیری با غلظت متوسط H_2SO_4 ، محدود کردن ولتاژ سلول به حداکثر ۲/۵۵ ولت در مرحله اول شکل‌گیری و کاهش جریان شکل‌گیری اولیه حاصل می‌شود.

لایه ماده فعال دی‌اکسید سرب که با لایه خوردگی در تماس است، وظیفه دارد جریان را از کل حجم PAM جمع کند و در هنگام شارژ آن را به لایه خوردگی هدایت کند و برعکس، جریان را از لایه خوردگی جمع کند و هنگام دشارژ آن را در کل حجم PAM توزیع کند. به همین دلیل این لایه AMCL^۱ نامیده می‌شود. شکل ۲-۵۳ تصاویر SEM از ساختار سطح فلز واسطه/لایه خوردگی / AMCL را نشان می‌دهد [۸۳]. لایه‌های خوردگی و AMCL ساختار متفاوتی دارند و اتصال بین آنها بسیار ظریف است. علاوه بر این منافذی بین آنها شکل می‌گیرد. از طریق این منافذ ماکرو، محلول H_2SO_4 به AMCL رسیده و در حین دشارژ $PbSO_4$ را شکل می‌دهد. بلورهای سولفات شکل گرفته سطح مقطع شاخه‌های PbO_2 ساختار اسکلت AMCL را کاهش می‌دهند و به این ترتیب مقاومت اهمی واسطه افزایش یافته و پلاریزاسیون صفحه کاهش می‌یابد. این فرایندها اغلب ظرفیت صفحات مثبت را محدود می‌کنند.



شکل ۲-۵۳: واسطه AMCL / PAM / لایه خوردگی / شبکه: (A) و (B) تصاویر بخش‌های مختلف واسطه

۲-۲-۱۰-۲- الگوریتم‌های جریان و ولتاژ برای مرحله اولیه شکل‌گیری

برای جلوگیری از تولید گاز در ابتدای شکل‌گیری، جریان باید به تدریج و در چهار یا پنج مرحله ۲۰-۱۵ دقیقه‌ای افزایش یابد، به طوری که امکان تشکیل و رشد نواحی به اندازه کافی بزرگ از $(PbO_2 + PbSO_4)$ و $(Pb + PbSO_4)$ در اطراف میله‌های شبکه را فراهم نماید. بنابراین، سطحی که بر روی آن واکنش‌های الکتروشیمیایی اکسایش خمیر بر روی صفحات مثبت و کاهش خمیر در صفحات منفی پیش می‌رود، به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد و پتانسیل تجزیه آب به تولید گاز نمی‌رسد. مراحل احتمالی جریان شامل $I_1 = 0.02 C A$ ، $I_2 = 0.04 C A$ ، $I_3 = 0.08 C A$ و $I_4 = 0.15 C A$ و $I_5 = 0.3 C A$ می‌باشد. حرف C نشان دهنده ثابت بودن جریان است [۸۴].

^۱ Active Mass Connecting Layer

۲-۱۰-۳- شکل‌گیری مواد فعال مثبت و منفی از خمیر پخته شده

۲-۱۰-۳-۱- تمایز بین شکل‌گیری و شارژ باتری‌های سرب اسیدی

شاید این‌گونه فرض شود که شکل‌گیری در واقع اولین شارژ باتری است و بر اساس این فرض، برنامه‌های شارژ به طور خودکار به الگوریتم‌های شکل‌گیری منتقل می‌شوند. در حالت کلی این مطلب درست نیست و فرآیندهایی که در طی شکل‌گیری رخ می‌دهند با فرایندهای شارژ تفاوت اساسی دارند [۹].

اول آنکه در طی مرحله اول شارژ باتری، توصیه می‌شود که جریان‌های قوی اعمال شود در حالی که جریان شکل‌گیری این‌گونه نیست. جریان اولیه شکل‌گیری باید کم باشد، زیرا سطح شبکه کوچک است. شایان ذکر است فقط با پیشرفت روند شکل‌گیری و افزایش حجم Pb و PbO_2 شکل گرفته باید جریان شکل‌گیری افزایش یابد.

دوم آنکه در طی مرحله اول شکل‌گیری صفحات منفی، ساختار اسکلتی Pb از NAM ساخته می‌شود، در حالی که در صفحات مثبت، یک اسکلت $\alpha - PbO_2$ دور میله‌های شبکه شکل می‌گیرد و سپس به سمت داخل صفحه پیش می‌رود تا کل مقدار PbO و سولفات سرب بازی (BS) در خمیر پخته شده مصرف شود. پس از آن، $\beta - PbO_2$ در نتیجه اکسایش $PbSO_4$ شکل گرفته در داخل صفحه، تولید می‌شود که به شکل‌گیری اسکلت کمک می‌کند. در هنگام شارژ باتری، ساختارهای اسکلتی PAM و NAM از قبل ساخته شده و شکل‌گیری ساختارهای پرانرژی PAM و NAM از روی اسکلت‌ها شروع می‌شود. این فرایندهای آخر در محیط کاملاً اسیدی پیش می‌روند.

سوم آنکه در طی مرحله دوم شکل‌گیری صفحات منفی، $PbSO_4$ به بلورهای سرب کاهش می‌یابد که از نظر ریخت‌شناسی از فاز سرب بدست آمده در مرحله اول متفاوت است. در صفحات مثبت، $PbSO_4$ به $\beta - PbO_2$ اکسید می‌شود. این واکنش‌ها در هر دو نوع صفحه در حین شکل‌گیری در محیط اسیدی انجام می‌شوند و فقط این فرایندها مشابه آنهایی هستند که در طول شارژ باتری انجام می‌شوند.

با توجه به ملاحظات فوق، می‌توان نتیجه گرفت که الگوریتم جریان و ولتاژ مورد استفاده برای شارژ باتری نباید برای فرایند شکل‌گیری استفاده شوند.

۲-۱۰-۳-۲- الگوریتم‌های شکل‌گیری

اصول اساسی در طراحی الگوریتم‌های شکل‌گیری شامل موارد ذیل است [۹]:

- دمای الکترولیت در باتری یا در مخزن شکل‌گیری باید در محدوده ۳۰ تا ۵۰ درجه سانتیگراد نگه داشته شود.
- افزایش ولتاژ سلول باید تا حد مشخصی محدود شود تا از تولید گاز بیش از حد در باتری جلوگیری شود.
- در انتخاب پروفیل جریان شکل‌گیری باید بسته به درجه حرارت الکترولیت و سرعت تولید گاز، فرایندهای خاصی را که در مراحل مختلف شکل‌گیری باتری رخ می‌دهند، در نظر گرفت.

- صفحات منفی سریع‌تر از مثبت تشکیل می‌شوند. بنابراین پیشرفت روند شکل‌گیری باید توسط وضعیت صفحات مثبت کنترل و نظارت شود.

الگوریتم‌های شکل‌گیری باتری به دو صورت الگوریتم‌های شکل‌گیری جریان ثابت و الگوریتم‌های جریان شکل‌گیری چند مرحله‌ای می‌باشند. حالت جریان ثابت ساده‌ترین برنامه شکل‌گیری است که یک جریان ثابت در طول فرایند شکل‌گیری و صرف‌نظر از دمای الکتروولیت و ولتاژ باتری، اعمال می‌شود. در الگوریتم دوم از مراحل افزایش و کاهش جریان برای شکل‌گیری باتری استفاده می‌شود. این الگوریتم از نظر مصرف انرژی و عملکرد باتری بهینه ارزیابی می‌شود، اما روند شکل‌گیری خیلی طولانی است. همچنین در این حالت، جریان شکل‌گیری اعمال شده بسته به ولتاژ و دمای باتری تغییر می‌کند.

۲-۱۰-۳-۳- شکل‌گیری لایه AMCL

در تشبیه ساختار صفحات باتری و ساختار یک درخت، می‌توان گفت صفحات نقش تنه درخت را بازی می‌کنند. تنه به چند شاخه ضخیم تقسیم می‌شود و آنها نیز به شاخه‌های نازک‌تر تبدیل می‌شوند که برگ‌ها و جوانه‌ها از آنها رشد می‌کنند. در مورد صفحات باتری، AMCL ها نقش شاخه‌های ضخیمی را دارند که تاج درخت از آن رشد می‌کند. به همین دلیل اسکلت AMCL باید از شاخه‌های ضخیمی ساخته شوند تا مقاومت اهمی پایینی داشته باشد. در غیر این صورت، با اتصال جریان شکل‌گیری زیاد، AMCL صفحات به شدت پلاریزه می‌شوند. به منظور شکل‌گیری تعداد زیادی از شاخه‌های ضخیم اسکلت در AMCL، سرعت واکنش‌های الکتروشیمیایی که موجب تولید سرب یا PbO_2 می‌شود، باید زیاد باشد [۹].

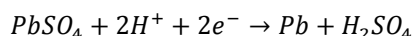
۲-۱۰-۳-۴- دوره‌های استراحت و دشارژ در الگوریتم‌های شکل‌گیری

پس از چند ساعت پلاریزاسیون، PbO و سولفات‌های سرب بازی موجود در خمیر پخته شده مصرف می‌شوند و مرحله دوم شکل‌گیری آغاز می‌گردد. هنگامی که فرایند شکل‌گیری به صورت گالوانواستاتیک انجام می‌شود، پتانسیل‌های دو نوع صفحه شروع به افزایش می‌کنند و سایر واکنش‌های الکتروشیمیایی باید برای ثابت نگه داشتن جریان پیش بروند. این واکنش‌ها شامل $PbSO_4$ و H_2O هستند [۹].

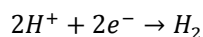
در صفحات مثبت:



در صفحات منفی:



۸۳-۲



۸۴-۲

آغاز مرحله دوم شکل‌گیری با افزایش ولتاژ باتری و تولید گاز شدید مشخص می‌شود. واکنش تجزیه آب، به موازات واکنش‌های شکل‌گیری سرب و PbO_2 از $PbSO_4$ ، برای مدت زمان طولانی ادامه می‌یابد. در این زمان، H_2SO_4 در منافذ صفحه تولید می‌شود، سپس به الکترولیت انبوه انتشار یافته و غلظت آن را افزایش می‌دهد. آب برای جبران آب مصرف شده توسط واکنش‌های الکتروشیمیایی وارد منافذ صفحات مثبت می‌شود. حباب‌های هیدروژن و اکسیژن منافذ صفحات منفی و مثبت را ترک می‌کند. این فرایند تا زمانی که مقدار الکتریسیته برابر با ظرفیت تئوری باتری باشد، ادامه می‌یابد. در واقع طی ۲۴ ساعت اول، باتری فقط در حدود ۷۰٪ حالت شارژ شکل می‌گیرد، زیرا در این مدت بخشی از جریان الکتریکی برای تجزیه آب مصرف می‌شود.

با افزایش غلظت H_2SO_4 در منافذ صفحه، قابلیت حل $PbSO_4$ کاهش می‌یابد که مانع از واکنش‌های الکتروشیمیایی می‌شود. گازهای تولید شده (O_2 و H_2) دینامیک کلی حرکت H_2O ، H_2SO_4 و یون‌های H^+ را از طریق منافذ صفحه تغییر می‌دهند. ابتدا گازهای H_2 و O_2 قسمت قابل توجهی از حجم منافذ در هسته صفحه را پر می‌کنند. در نتیجه سطح مقطع منافذ که جریان H_2SO_4 و H_2O از آن عبور می‌کند و همچنین سطحی که واکنش‌های الکتروشیمیایی بر روی آن انجام می‌شود نیز کاهش می‌یابد. در نتیجه میزان واکنش‌های شکل‌گیری سرب و PbO_2 به طور قابل ملاحظه‌ای کند می‌شود.

علاوه بر آنچه که گفته شد، تجزیه آب در بالاترین میزان در لایه‌های صفحه سطحی، جایی که دسترسی H_2O و یون‌های H^+ بیشتر است، پیش می‌رود. این موجب می‌گردد که فشار گاز در فضای داخلی صفحه حفظ شود. برای تسریع در واکنش‌های شکل‌گیری سرب و PbO_2 ، گازهای پرکننده منافذ در حجم صفحه باید تخلیه شوند که این کار را می‌توان به دو روش تخلیه گازها از صفحات با باز کردن مدار الکتریکی و تخلیه گازها از صفحات از طریق پالس‌های دشارژ انجام داد.

۲-۱۰-۴- معیارهای نشان دهنده پایان شکل‌گیری

معیارهای اساسی ذیل برای تعیین پایان روند شکل‌گیری مورد استفاده قرار می‌گیرد [۹]:

- ۱- غلظت الکترولیت برای یک بازه زمانی ۲ ساعته تغییر نمی‌کند.
- ۲- سرعت تولید گاز در طی ۲ ساعت تغییر نمی‌کند.
- ۳- اگر صفحه منفی با ناخن خراشیده شود، یک شیار فلزی ظاهر می‌شود.

۴- جرم فعال مثبت از رنگ سیاه تا قهوه‌ای تیره، سخت و بدون پوست است.

۵- مطمئن‌ترین معیار، تجزیه و تحلیل شیمیایی است، زمانی که PAM حاوی ۹۲٪-۸۸٪ دی‌اکسید سرب (PbO_2) و NAM شامل ۹۴٪-۹۲٪ سرب باشد، صفحات کاملاً شکل گرفته‌اند. در واقع، جرم فعال مثبت حاوی دی‌اکسید سرب غیراستوکیومتری با فرمول $PbO_{1.88} - PbO_{1.96}$ است. این مساله نشان می‌دهد که بخشی از PAM حاوی اکسید سرب با ظرفیت کمتر است.

برای مشخصات جامع‌تر PAM، تعیین نسبت $\alpha/\beta PbO_2$ و اندازه‌گیری منافذ و همچنین توزیع حجم منافذ بر حسب شعاع برای هر دو ماده فعال ضروری است. البته، تمام این اندازه‌گیری‌ها هنگام طراحی الگوریتم شکل‌گیری برای هر نوع باتری، انجام می‌شود.

۲-۱۰-۵- روشی برای کوتاه کردن فرایند شکل‌گیری

کوتاه کردن فرایند شکل‌گیری با استفاده از روش گردش مجدد الکترولیت انجام می‌شود. از این روش برای شکل‌گیری محفظه سلول‌های با آمپر ساعت بالا و باتری‌ها با کاربردهای صنعتی، سنگین، کامیون و خودرو استفاده می‌شود. سرعت بخشیدن به روند شکل‌گیری با دو پارامتر اصلی اثرات گرما و تولید گاز محدود می‌شود. اثرات حرارتی در طول فرایند شکل‌گیری را می‌توان با رابطه (۲-۸۵) بیان نمود.

$$Q_{cell} = Q_{el.r.} + Q_{ch.r.} + Q_{Joule} \quad ۲-۸۵$$

که $Q_{el.r.}$ نشان دهنده اثرات گرمایی واکنش‌های الکتروشیمیایی است که در هر دو نوع صفحه ادامه می‌یابد، $Q_{ch.r.}$ نشان دهنده اثرات گرمایی واکنش‌های شیمیایی سلول است و Q_{Joule} گرمای ژول است. $Q_{ch.r.}$ به محتوای PbO و سولفات سرب بازی در خمیر و غلظت H_2SO_4 بستگی دارد. با افزایش چگالی جریان، گرمای ژول تولید شده افزایش می‌یابد. گرمای آزاد شده موجب افزایش درجه حرارت در سلول می‌شود و در صورت افزایش بیشتر جریان شکل‌گیری، ممکن است از حد بالای تکنولوژیکی ۵۰ درجه سانتیگراد فراتر رود. یکی از راه‌های ممکن برای حفظ درجه حرارت در زیر حد بالا، حذف الکترولیت گرم شده از سلول‌ها و جایگزینی آن با محلول H_2SO_4 خنک شده با همان غلظت است. بنابراین، چگالی جریان شکل‌گیری ممکن است به میزان قابل توجهی افزایش یابد، که به سرعت گردش مجدد الکترولیت و ولتاژ سلول بستگی دارد.

به منظور اطمینان از گردش مجدد الکترولیت بدون از بین رفتن الکترولیت، سیستم گردش الکترولیت H_2SO_4 سلول باید یک سیستم بسته باشد. گاز جذب شده توسط الکترولیت گردشی از محلول خارج شده و از یک دستگاه تمیزکننده هوای خروجی عبور می‌کند تا بخارهای اسید را قبل از این که در اتمسفر خارج شوند، از بین ببرد. به این ترتیب، سیستم گردش مجدد الکترولیت نقش سه‌گانه‌ای ایفا می‌کند: اول، روند شکل‌گیری را تسریع می‌کند، دوم، اثرات خطرناک فرایند

بر محیط زیست و انسان را از بین می‌برد و سوم، از بالا رفتن دمای الکترولیت در سلول‌ها جلوگیری می‌کند. جزئیات بیشتر نحوه استفاده از این روش در مرجع [۹] موجود می‌باشد.

۲-۱۰-۶- شناسایی باتری‌های معیوب پس از شکل‌گیری

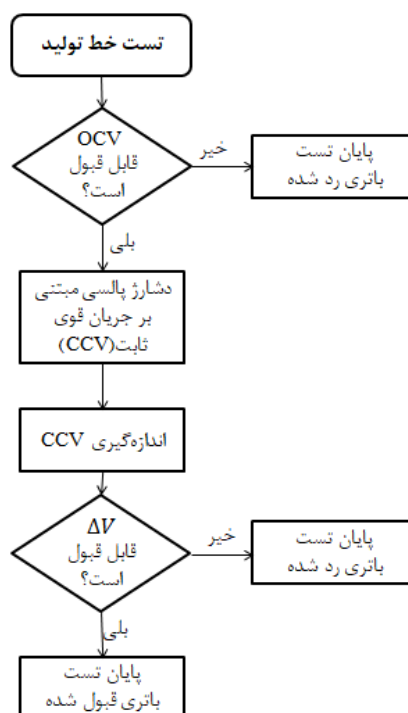
بلافاصله پس از شکل‌گیری، باتری‌ها شسته و خشک می‌شوند و قبل از حمل و نقل تحت آزمایش نهایی ارزیابی در خط تولید قرار می‌گیرند. روش آزمون تشخیص خرابی باید بسیار قابل اعتماد باشد، یعنی بتواند باتری‌های معیوب را به طور دقیق تشخیص دهد تا به بازار عرضه نشوند. روش آزمون باید به اندازه کافی سریع باشد تا بتواند بدون محدود کردن میزان تولید، به عنوان مرحله پایانی در خط تولید لحاظ شود. علاوه بر این، روش آزمون باید ارزان باشد و منجر به هزینه‌های اضافی برای تولید نشود.

شکل ۲-۵۴ فلوجارت تست یک خط تولید را نشان می‌دهد که هدف آن شناسایی باتری‌های معیوب و دور انداختن آنها قبل از ارسال به بازار است [۸۵].

روش آزمایش باتری معیوب شامل دو نوع اندازه‌گیری است:

- اندازه‌گیری ولتاژ مدار باز^۱ (OCV): مقدار OCV برای شناسایی غلظت H_2SO_4 پس از فرایند شکل‌گیری استفاده می‌شود. مقدار OCV اندازه‌گیری شده باید در محدوده مقدار نامی ۱۲/۷۲۰ تا ۱۲/۹۶۰ ولت باشد. مقادیر OCV ممکن است برای انواع مختلف باتری متفاوت باشد و از این‌رو محدوده تلورانس OCV باید با دقت بیشتری بسته به نوع خاص باتری، شرایط شکل‌گیری، مواد و فرایندهای تولیدی استفاده شده مشخص شود.
- اندازه‌گیری گرادیان ولتاژ (ΔV) در دشارژ پالسی مبتنی بر جریان قوی ثابت: این اندازه‌گیری امکان تشخیص نقص مونتاژ باتری، از جمله نقص یکپارچگی صفحه و یا سلول، پلاریزاسیون معکوس و غیره را فراهم می‌کند. روش آزمون پس از دشارژ با سرعت بالا برای بازیابی حالت شارژ باتری نیازی به شارژ مجدد ندارد.

^۱ Open Circuit Voltage



شکل ۲-۵۴: فلوچارت خط تولید با هدف شناسایی باتری‌های معیوب

۲-۱۱- فرایندهای بعد از شکل‌گیری صفحات و حین ذخیره‌سازی در باتری

شکل‌گیری باتری سرب اسیدی، اولین شارژ آن را نشان می‌دهد. باتری‌های سرب اسیدی در دو حالت تولید و به نمایندگی‌های فروش عرضه می‌شوند:

(۱) باتری‌های تر^۱ (پُر از الکترولیت و شارژ آماده برای استفاده)

(۲) در حالت خشک و بدون الکترولیت

فناوری ساخت و هزینه‌های تولید برای دو نوع باتری متفاوت است که تضمین کننده دوره‌های مختلف ذخیره‌سازی باتری بدون افت قابل توجه یا از بین رفتن کامل مشخصات دشارژ اولیه آنهاست.

در طی یک دوره زمانی بین شکل‌گیری صفحات و مراحل نهایی تولید، صفحات تحت عملیات تکنولوژیکی مختلف قرار می‌گیرند. بسته به فناوری خاص تولید، این عملیات ممکن است شامل برداشتن صفحات از مخزن شکل‌گیری، شستشو، اصلاح در محلول‌های مناسب، خشک کردن، ذخیره صفحات در انبارها، مونتاژ صفحات در باتری‌ها و غیره باشد. تمام این عملیات ممکن است موجب ایجاد اتلاف ظرفیت و انرژی در نتیجه پدیده‌های دشارژ خودی و اثرناپذیرسازی^۲ در صفحات شکل گرفته شود. تاثیر ویژه این فرایندهای اتلاف انرژی باتری در هنگام ذخیره‌سازی به وضعیت باتری بستگی دارد.

^۱ Wet-charged battery

^۲ Passivation

باتری‌های خشک در طی مراحل تولید پس از شکل‌گیری با بیشترین اتلاف انرژی مواجه می‌شوند، در حالی که باتری‌های تر کمتر تحت تاثیر قرار می‌گیرند. در هنگام ذخیره‌سازی در باتری، وضعیت معکوس مشاهده می‌شود [۹].

۱- باتری‌های تر: این باتری‌ها با ساده‌ترین فناوری تولید می‌شوند، اما کمترین ماندگاری را دارند (بین ۳ تا ۸ ماه). شکل‌گیری صفحات در باتری‌های مونتاژ شده پر از محلول سولفوریک اسید (شکل‌گیری محفظه) انجام می‌شود. دو فرایند اصلی برای این نوع شکل‌گیری به شرح ذیل استفاده می‌شود:

- فرایند شکل‌گیری two-shot: صفحات در سلول‌های باتری پر از محلول H_2SO_4 با چگالی نسبی ۱/۱۰-۱/۱۵ که به عنوان الکترولیت شکل‌گیری عمل می‌کند شکل می‌گیرند. پس از شکل‌گیری، باتری به مدت ۲۰ ثانیه در جریان تست بالا تنظیم می‌شود، سپس دوباره شارژ می‌شود و الکترولیت با محلول غلیظ‌تر با چگالی نسبی ۱/۳۰-۱/۳۲ جایگزین می‌شود. این محلول بسیار غلیظ توسط الکترولیت شکل‌گیری باقیمانده در صفحات و جداسازها رقیق می‌شود و بنابراین غلظت نهایی الکترولیت مورد نیاز با چگالی نسبی ۱/۲۸ حاصل می‌شود.

- فرایند شکل‌گیری One-Shot: صفحات در باتری‌های مونتاژ شده پر از محلول سولفوریک اسید با چگالی نسبی ۱/۲۴-۱/۲۳ شکل می‌گیرند. وقتی سولفات‌های سرب بازی و $PbSO_4$ موجود در خمیر به جرم‌های فعال تبدیل می‌شوند، H_2SO_4 تولید می‌شود و اسید شکل‌گیری برای عملکرد طبیعی باتری به غلظت لازم می‌رسد. باتری‌هایی که بدین صورت شکل می‌گیرند با عبور جریان زیاد به مدت ۲۰ ثانیه و نظارت بر پایداری ولتاژ دشارژ در آن، بررسی نهایی می‌شوند. سپس باتری‌ها برای ۱-۰/۵ ساعت شارژ می‌شوند. غلظت اسید پس از شکل‌گیری اندازه‌گیری شده و در صورت لزوم تنظیم می‌شود. این روش کم هزینه‌ترین روش ساخت است، اما عمر باتری تا حدودی کوتاه‌تر است.

- این باتری‌ها باید در دمای $20 - 25^{\circ}C < t^0$ ذخیره شوند. بسته به آلیاژ شبکه مورد استفاده، آنها دارای ماندگاری در حدود ۲-۳ ماه در صورت استفاده از شبکه‌های Pb-Sb، یا ۶-۸ ماه در صورت استفاده از شبکه‌های Pb-Ca-Sn می‌باشند.

۲- باتری‌های خشک: صفحات در مخازن شکل گرفته و پس از خشک شدن در شرایط مناسب، در سلول‌ها (باتری‌ها) جمع می‌شوند. باتری‌های خشک نسبت به دمای ذخیره‌سازی کمترین حساسیت را داشته و دارای بیشترین ماندگاری (پایایی) می‌باشند (تا دو سال). آنها پس از پر شدن با الکترولیت با چگالی نسبی ۱/۲۶-۱/۲۸ و خیساندن (۲-۱ ساعت برای باتری‌های کششی یا ۲۰ دقیقه برای باتری‌های استارتر) آماده استفاده هستند. اگر باتری برای مدت طولانی‌تری نسبت به مدت زمان ماندگاری مشخص شده ذخیره شود، باید قبل از استفاده شارژ شود.

همچنین فرایندهای مورد استفاده برای ساخت دو نوع صفحه برای باتری‌های خشک، خاص هستند و به منظور اطمینان از ماندگاری طولانی به کنترل دقیق پارامترهای فناوری نیاز دارند. فرایندهایی که در زمان ذخیره‌سازی در باتری‌های خشک ادامه می‌یابند، به شدت به مقدار رطوبت در صفحات و جداسازها بستگی دارند. در محتوای رطوبت تا ۰/۲٪، این

فرایندها با سرعت کم پیش می‌روند اما در سطح رطوبت ۰/۶ تا ۱ درصد، تلفات انرژی صفحات افزایش می‌یابد. برای پایین نگه‌داشتن سطح رطوبت و در نتیجه افزایش ماندگاری باتری‌های خشک، برخی از تولیدکنندگان مقدار مشخصی از ماده خشک کننده ژل سیلیکا را به هر سلول اضافه می‌کنند.

باتری سرب اسیدی یک سیستم ناپایدار ترمودینامیکی است. عمده‌ترین مشکلات مربوط به ذخیره‌سازی باتری (۱) شناسایی ماهیت فرایندهایی است که در طول ذخیره‌سازی اتفاق می‌افتد و (۲) کاهش سرعت این فرایندها و در نتیجه افزایش ماندگاری ایمن است [۹].

۲-۱۲- باتری‌های VRLA

پس از معرفی آلیاژهای سرب-کلیسم-قلع در ساخت شبکه‌های باتری‌های سرب اسیدی و استفاده از مهارکننده‌های واکنش هیدروژن بر روی صفحات منفی، فناوری باتری مرطوب کاربرد گسترده‌ای در صنعت باتری یافت. ولتاژ شارژ محدود بود و این باتری‌ها نیاز به تعمیر و نگهداری نداشتند. با این حال، عمر مفید آنها کاملاً به رعایت دقیق شرایط شارژ، به ویژه حداکثر حد ولتاژ شارژ بستگی دارد. مهندسان و تولیدکنندگان باتری به دنبال روش‌هایی برای ترکیب مجدد گازهای هیدروژن و اکسیژن در هنگام شارژ و اضافه شارژ باتری هستند. بنابر این، مشکل از دست دادن آب نیز حل خواهد شد. از دست دادن آب سلول منجر به افزایش غلظت الکترولیت سولفوریک اسید و از این‌رو غیرفعال شدن صفحات مثبت منجر می‌شود.

اصول کلی عملکرد باتری‌های VRLA را می‌توان به صورت زیر خلاصه نمود [۹]:

- تجزیه آب در صفحات مثبت منجر به تولید O_2 و شکل‌گیری یون‌های H^+ می‌شود.
- O_2 و یون‌های H^+ از طریق کانال‌های گاز و الکترولیت در جداسازها به صفحات منفی پخش می‌شوند.
- با رسیدن به صفحات منفی، اکسیژن کاهش می‌یابد و با یون‌های هیدروژن واکنش می‌دهد و آب شکل می‌گیرد.
- آب تولید شده از طریق جداساز به صفحات مثبت پخش می‌شود، بنابراین آب تجزیه شده توسط الکترولیز را بازیابی می‌کند.

فرایندهای فوق به اصطلاح چرخه اکسیژن بسته^۱ (COC) را شکل می‌دهند که به طور قابل توجهی موجب کاهش اتلاف آب در هنگام شارژ و اضافه‌شارژ باتری می‌شود و آن را بدون نیاز به تعمیر و نگهداری می‌کند.

بسته به نوع جداساز استفاده شده در الکترولیت، دو فناوری اساسی در باتری‌های VRLA وجود دارد:

^۱ Closed Oxygen Cycle

۱- باتری‌هایی با AGM^۱، که در آنها الکترولیت توسط جداساز AGM جذب می‌شود. این جداساز شامل ۸۵٪ میکروفیبرهای شیشه‌ای بوروسیلیکات^۲ با طول ۱-۲ میلیمتر و ۱۵٪ فیبرهای پلیمری (پلی‌اتیلن، پلی‌پروپیلن و غیره) است که به عنوان اتصال‌دهنده‌های تقویت کننده استفاده می‌شود. فیبرهای شیشه، آب دوست هستند و الکترولیت را به خود جذب می‌کنند، در حالی که الیاف پلیمری مقاومت مکانیکی جداساز و همچنین آب‌گریزی جزئی را ایجاد می‌کنند که شکل‌گیری کانال‌های گاز را تسهیل می‌کند.

۲- باتری‌هایی با الکترولیت ژله‌ای^۳ (یا باتری‌های ژل^۴) که در آنها الکترولیت به شکل ژل تیکسوتروپیک^۵ متشکل از ذرات SiO_2 و Al_2O_3 با قطر چندین نانومتر ساکن می‌شود. جداسازهای پلیمری اضافی، مانند موارد استفاده شده در باتری‌های مستغرق در آب، صفحات مثبت را از صفحات منفی جدا می‌کند. در آغاز کار باتری‌های ژل، آنها مانند باتری‌های تر (با الکترولیت مایع) رفتار می‌کنند و آب خود را از دست می‌دهند. در نتیجه این اتلاف آب، ژل جمع شده و ترک‌هایی در آن ایجاد می‌شود. این ترک‌ها مسیرهای بازی را برای اکسیژن تولید شده در صفحات مثبت به منظور رسیدن به منفی‌ها را فراهم می‌کنند و بنابراین COC شروع به کار می‌کند، در نتیجه آن اتلاف آب متوقف می‌شود. سازوکار عملکرد COC در باتری‌های VRLA، صرف‌نظر از نوع سیستم جداساز استفاده شده (AGM یا ژل) یکسان است.

سلول‌های موجود در باتری‌های VRLA دارای یک شیر جبران کننده فشار^۶ هستند (به جای دریچه گاز در باتری‌های تر) که فشار را در فضای گاز بالای بلوک فعال متشکل از صفحات و جداسازها پایدار می‌کند. واکنش کاهش اکسیژن در صفحات منفی به طور قابل توجهی فشار گاز اکسیژن را در این قسمت از بلوک فعال کاهش می‌دهد. یک گرادیان پخش در بلوک فعال شکل می‌گیرد که جریان اکسیژن را به سمت منفی هدایت می‌کند. بنابر این شیر جبران کننده فشار یک جزء اجباری^۷ در ساخت VRLAB است.

شکل ۲-۵۵ شماتیک انتقال اکسیژن، یون‌های H^+ و آب بین دو صفحه با پلاریته مخالف را نشان می‌دهد [۸۶]. جریان‌های اکسیژن در امتداد دو مسیر حرکت می‌کنند: (۱) در امتداد کانال‌های گاز باز از طریق جداسازهای AGM و (۲) محلول در الکترولیت، در امتداد کانال‌های الکترولیتی حرکت می‌کند و منافذ با قطر مشخص را پر می‌کند. ضریب پخش

^۱ Absorptive Glass Mat

^۲ Borosilicate glass microfibers

^۳ Gelled Batteries

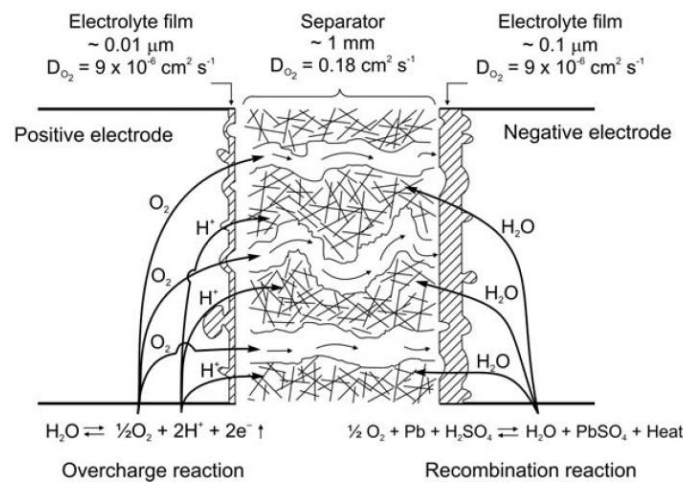
^۴ Gell Batteries

^۵ گرانروی ظاهری با افزایش مدت زمان اعمال تنش کاهش می‌یابد.

^۶ Pressure Relief Valve

^۷ Mandatory

اکسیژن در کانال‌های گاز شش مرتبه بزرگتر از ضریب پخش در الکتrolیت است. از این‌رو، جریان اکسیژن محلول در الکتrolیت نادیده گرفته می‌شود.



شکل ۲-۵۵: شماتیک COC داخلی در سلول VRLA [۸۶]

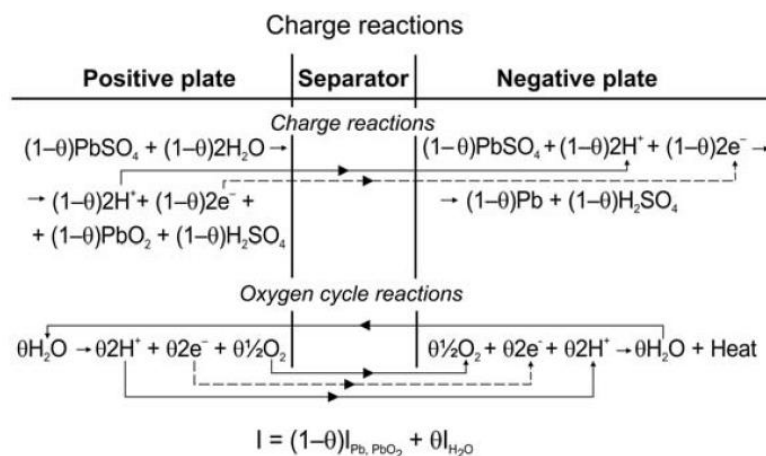
۲-۱۲-۱ واکنش‌های سلول‌های VRLA در حین شارژ و COC

شکل ۲-۵۶ واکنش‌های الکتروشیمیایی شرکت کننده در فرایند شارژ و در COC یک سلول VRLA بین ۷۰٪ و ۹۵٪ SOC را به صورت شماتیک نشان می‌دهد [۹]. واکنش‌ها استوکیومتری هستند تا بتوانند الکترون‌خثایی سلول را حفظ کنند. جریان کل سلول (I) بین دو نوع واکنش به شرح ذیل توزیع می‌شود:

$$(1) \quad (1 - \theta)I \text{ که جریان مورد استفاده برای شارژ سلول است.}$$

$$(2) \quad \theta I \text{ که جریان واکنش‌های شرکت کننده در COC است.}$$

این‌ها فرایندهای اساسی است که در هنگام شارژ سلول با عملکرد COC اتفاق می‌افتند.



شکل ۲-۵۶: شماتیک واکنش‌های الکتروشیمیایی که در هنگام شارژ سلول VRLA ادامه می‌یابد و آنهایی که در COC هستند.

علاوه بر واکنش‌های فوق‌الذکر، فرایندهای دیگری به شرح ذیل نیز با سرعت کمی اتفاق می‌افتند:

- خوردگی شبکه مثبت: اکسیژن تولید شده روی صفحات مثبت از طریق واسط شبکه/ ماده فعال نفوذ کرده و آلیاژ سرب شبکه مثبت را اکسید می‌کند. سرعت این فرایند به ترکیب آلیاژ شبکه، دمای سلول، پتانسیل صفحه مثبت و کاربرد باتری بستگی دارد.
- خوردگی دسته‌های صفحه منفی و نوار^۱ واسط: در باتری‌های تر، اجزای بلوک فعال منفی مرطوب یا تا حدی در الکترولیت غوطه‌ور هستند. فیلم نازک الکترولیت رسانای الکتریکی است، بنابراین پتانسیل این اجزاء نزدیک به صفحات منفی است و از این‌رو دسته‌های صفحه و نوار به صورت کاتدی محافظت می‌شوند. در باتری‌های VRLA، الکترولیت در جداساز AGM جذب می‌شود و تسمه و دسته‌های صفحات منفی در معرض اتمسفر حاوی اکسیژن قرار می‌گیرند که شرایط خوردگی را بسیار تسهیل می‌نماید. نوارهای باتری‌های سرب اسیدی معمولاً از آلیاژهای $Pb - 0.8/2.5 \text{ wt\% Sn}$ ساخته می‌شوند. فرایند خوردگی تسمه و دسته‌های صفحه بخشی از اکسیژنی که در غیر این صورت در COC شرکت می‌کند را مصرف می‌کند که منجر به از دست رفتن آب (هرچند کم) می‌شود.
- اکسایش ماده منبسط کننده آلی (لیگنوسولفونات): در دمای بالاتر از ۴۰ درجه سانتیگراد، سرعت تجزیه لیگنوسولفوناتی که در معرض اکسیژن قرار می‌گیرد به طور قابل ملاحظه‌ای تسریع می‌شود که منجر به شکل‌گیری CO_2 و H_2O می‌گردد. با گذشت زمان پلاریزاسیون، غلظت CO_2 در مخلوط گاز افزایش می‌یابد. بخشی از این گازها به اتمسفر منتقل می‌شوند که منجر به از دست رفتن اکسیژن و آب می‌شود.
- تولید هیدروژن: اگرچه از نظر تئوری انتظار نمی‌رود که در SOC بین ۷۰٪ تا ۹۵٪ تولید هیدروژن اتفاق بیفتد، اما در عمل همیشه این گونه نیست. ناخالصی‌های خاصی در آلیاژهای شبکه یا در الکترولیت وجود دارند که روی سطح صفحات منفی رسوب می‌کنند و مراکز فعالی با پتانسیل بالای تولید هیدروژن را شکل می‌دهند. از این‌رو، تولید هیدروژن هر چند با سرعت کم در این مراکز آغاز می‌شود. در نتیجه تعادل واکنش‌ها در شکل ۲-۵۶ به هم می‌خورد که منجر به اتلاف آب می‌شود. این اثر تولید هیدروژن بر روی صفحات منفی را می‌توان با اکسایش آن (حتی با سرعت کم) بر روی صفحات مثبت کاهش داد. در نتیجه یک چرخه هیدروژن شکل می‌گیرد.
- کاهش طبقه‌بندی الکترولیت: در باتری‌های تر، گرانش موجب ایجاد لایه‌های عمودی با غلظت‌های مختلف الکترولیت می‌شود. این لایه‌های عمودی منجر به ایجاد اختلاف پتانسیل بین قسمت‌های بالا و پایین سلول‌های عمودی می‌شود و در نتیجه فرایندهای دشارژ خودی کند می‌گردند. در باتری‌های VRLA، الکترولیت بی‌حرکت است که موجب می‌شود سلول‌ها به صورت افقی نیز قرار بگیرند. بنابراین، درجه طبقه‌بندی الکترولیت به طور قابل توجهی کاهش می‌یابد و از این‌رو عمر مفید سلول‌ها افزایش می‌یابد.

^۱ Straps

با بررسی اجمالی فرایندهای رخ داده در سلول‌های VRLA در هنگام شارژ، می‌توان فرایندهای ناحیه‌ای که نیاز به بررسی بیشتر دارند را به ۴ بخش فرایندهای موجود در صفحات مثبت، فرایندهای روی صفحات منفی، فرایندهای انتقال از طریق جداسازها و فرایندهای حرارتی در VRLAB تفکیک نمود [۹].

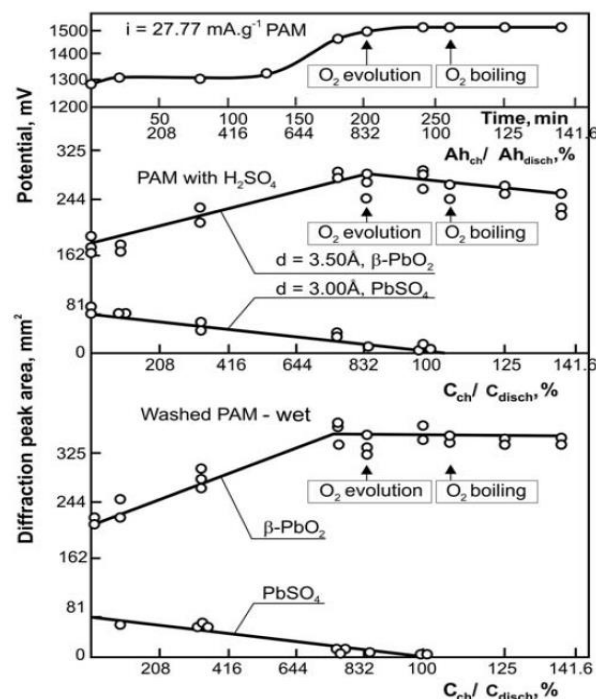
۲-۱۲-۲- رفتار صفحات مثبت VRLAB در حین شارژ و عملکرد سیکل اکسیژن

با استفاده از تجزیه و تحلیل پراش اشعه ایکس و ترکیب آن با اندازه‌گیرهای پتانسیل صفحات مثبت نسبت به الکتروکد مرجع Hg/Hg_2SO_4 ، می‌توان فرایندهای صفحات مثبت را بررسی نمود. تغییرات تبلور PAM در هنگام شارژ و دشارژ سلول‌های دارای یک صفحه مثبت و دو صفحه منفی مورد بررسی قرار گرفته است [۵۱]. نمونه‌ها از ماده فعال مثبتی که از محلول H_2SO_4 خارج شده و سپس با آب شسته شده، گرفته شده است. شکل ۲-۵۷ تغییرات پتانسیل صفحه مثبت و شدت خطوط پراش مشخصه را برای PbO_2 ($3.50 A^\circ$) - β و برای $PbSO_4$ ($3.00 A^\circ$) در طول شارژ سلول نشان می‌دهد. بعد افقی زمان واقعی به دقیقه و SOC را نشان می‌دهد. از داده‌های شکل می‌توان به نتایج ذیل دست یافت:

- شدت خط پراش $PbSO_4$ با گذشت زمان به صورت خطی کاهش می‌یابد، برای دو نوع اندازه‌گیری تا دقیقه ۲۴۰ شارژ، شیب یکسان است. این دوره مربوط به اکسایش کامل $PbSO_4$ شکل گرفته در طی دشارژ قبلی است.
- شدت خط پراش PbO_2 بر اساس قانون فارادی تا رسیدن به ۷۵٪-۶۵٪ SOC تغییر می‌کند. در این ناحیه یک تولید اکسیژن قابل ملاحظه اتفاق می‌افتد و با ۱۰۸٪ SOC، اکسیژن به شدت در سراسر صفحه آزاد می‌شود. در مرجع [۸۷] ثابت شده است که در SOC بالاتر از ۸۰٪-۷۰٪، پذیرش بار به روش کاملاً پیچیده کاهش می‌یابد. انتظار می‌رود که تولید اکسیژن، شیب انحنای شدت خط پراش PbO_2 را نسبت به زمان شارژ کاهش دهد، اما با ادامه شکل‌گیری PbO_2 ، این منحنی باید به صورت دائم در حال افزایش باشد. در شکل ۲-۵۷ نشان داده شده است که شدت خط PbO_2 - β رشد را متوقف می‌کند. این ممکن است به این معنا باشد که پس از رسیدن SOC به ۷۵٪-۶۵٪، شارژ بیشتر تنها موجب تولید PbO_2 بی‌شکل می‌گردد. به احتمال زیاد، اکسیژن هم توسط ذرات PbO_2 که تازه تشکیل شده‌اند و هم توسط ذرات شکل گرفته موجود جذب می‌شود و قسمت‌هایی از شبکه کریستالی PbO_2 - β را از بین می‌برد.

در نمونه‌های از محلول H_2SO_4 ، مناطق کریستالی ذرات PbO_2 تازه شکل گرفته در ۷۵٪-۶۵٪ از SOC نمی‌توانند بی‌نظمی^۱ ناشی از ترکیب اکسیژن با ذرات شکل گرفته قبل از رسیدن سلول به ۷۵٪-۶۵٪ از SOC را جبران کنند. در جرم فعال شسته شده، دو فرایند جبران می‌شوند و از این‌رو منحنی، موازی چرخه است.

^۱ Amorphization



شکل ۲-۵۷: تغییرات پتانسیل صفحه مثبت و شدت خطوط پراش برای $\beta - PbO_2$ ($3.50 \text{ \AA}$) و برای $PbSO_4$ ($3.00 \text{ \AA}$) در هنگام شارژ [۵۱]

۲-۱۲-۳- جداساز AGM و فرایند انتقال بین صفحات مثبت و منفی

در باتری‌های تر، وظیفه اصلی جداساز با منافذ میکرو این است که صفحات با پلاریته مخالف را جدا کند و از تماس الکترونیکی بین آنها جلوگیری نماید، در حالی که همزمان هدایت یونی بالا و امکان جریان یونی آزاد بین صفحات را فراهم می‌کند. جداساز AGM مورد استفاده در باتری‌های VRLA دارای تعدادی عملکرد اضافه به صورت ذیل می‌باشد:

- الکترولیت (سومین ماده فعال در باتری) را جذب می‌کند و بنابراین آن را بی‌حرکت (ثابت) می‌سازد.
- کانال‌های انتقال گاز با منافذ نسبتاً بزرگ را برای پخش اکسیژن فراهم می‌کند و بنابراین عملکرد COC را تسهیل می‌نماید.
- کانال‌های جابجایی یونی را فراهم می‌کند که در طی آن جریان‌های یونی می‌توانند از بین دو نوع صفحه عبور کنند تا واکنش‌های ردوکس^۱ پیشرفت نمایند، یعنی رسانایی یونی بالا را تضمین می‌نماید.
- در بلوک فعال تحت فشار، جداساز AGM با محدود کردن انبساط حجم PAM، اثر نامطلوب نوسان (ارتعاش) ماده فعال مثبت بر روی چرخه را به حداقل می‌رساند.

^۱ Redox Reactions

انتقال اکسیژن از صفحات مثبت (جایی که تولید می‌شود) به صفحات منفی (جایی که کاهش می‌یابد)، طی چند مرحله تحقق می‌یابد. ابتدا میکروحباب‌های^۱ اکسیژن در منافذ PAM پر از الکترولیت شکل می‌گیرند. سپس میکروحباب‌ها به صورت حباب‌های گاز گسسته در می‌آیند که به تدریج الکترولیت را از منافذ صفحه به سمت جداسازها جابجا می‌کنند. منافذ جداساز با الکترولیت پر می‌شوند. حباب‌های گاز به سطح صفحه می‌رسند. مقادیر کمی از اکسیژن در الکترولیت حل می‌شود، قسمت عمده‌ای از اکسیژن گازی به صورت حباب‌های گاز در واسط جداساز/صفحه باقی می‌ماند. جداساز AGM ساختاری غیرهمگن دارد و از این‌رو، گاز اکسیژن در آن مکان‌ها در سطح AGM با چگالی فیبر کمتر یا جایی که فضای خالی بین جداساز و صفحه وجود دارد، جمع می‌شود.

در ساخت مواد جداساز AGM برای باتری‌های VRLA، ضخامت تحت فشار استاندارد کنترل شده ۱۰ کیلوپاسکال اندازه‌گیری می‌شود. به منظور بهبود تماس جداساز با صفحات، گروه‌های صفحه (بلوک‌های فعال) فشرده می‌شوند تا ضخامت جداساز حدود ۲۵٪ کاهش یابد. در باتری‌های ثابت بلند، این فشرده‌سازی با بستن بلوک‌های فعال با نوارهای پلیمری قبل از قرار دادن آنها در محفظه باتری، انجام می‌شود.

ویژگی‌های عملکردی یک سلول VRLA تا حد زیادی به خصوصیات مویینه^۲ جداساز AGM بستگی دارد، یعنی توانایی آن در نگه داشتن تمام منافذ در طول ارتفاع جداساز پر شده با الکترولیت و جلوگیری از زه‌کشی^۳ اسید که منجر به طبقه‌بندی الکترولیت می‌شود. این خصوصیات جداساز AGM مربوط به ساختار آن و به طور خاص توزیع اندازه منافذ آن است. بنابراین با تغییر در نسبت مخلوط استفاده شده در AGM و شرایط تولید مختلف می‌توان به AGM با ساختار و اندازه منافذ از پیش تعیین شده، دست یافت [۹].

۲-۱۲-۴- فرایند شارژ در صفحات منفی باتری‌های VRLA و COC

در هنگام شارژ باتری VRLA، تنها واکنشی که در صفحات منفی تا ۷۰٪ از SOC باتری انجام می‌شود، واکنش شارژ است.



۸۶-۲

در این منطقه SOC، تنها یک سیستم الکتروود $Pb/PbSO_4/H_2SO_4$ در حال کار است.

^۱ Micro-Bubbles

^۲ Capillary Properties

^۳ Drainage

هنگامی که SOC در VRLA از ۷۰٪ فراتر رود، واکنش تجزیه آب با تولید اکسیژن از صفحات مثبت شروع می‌شود (به موازات واکنش شارژ اصلی $PbSO_4/PbO_2$). اکسیژن تولید شده از طریق کانال‌های گاز در جداساز AGM عبور می‌کند و به صفحات منفی می‌رسد که از طریق دو واکنش (۸۷-۲) و (۸۸-۲) کاهش می‌یابد.



بنابراین، یک سیستم الکتروشیمیایی دوم، O_2/H_2O ، در صفحه منفی شکل می‌گیرد. این سیستم هم بر پتانسیل صفحات و هم بر فرایندهای شارژی که در آنجا اتفاق می‌افتند، تاثیر خواهد گذاشت. هنگامی که SOC صفحات منفی به ۹۵٪-۹۲٪ برسد، واکنش تولید هیدروژن از سطح سرب شروع می‌شود، یعنی سیستم الکتروود سوم شکل می‌گیرد.



وقتی صفحات به طور کامل شارژ می‌شوند، عملکرد اولین سیستم الکتروود متوقف می‌شود و فرایندهای کاهش اکسیژن و تولید هیدروژن با سرعت‌های مختلف شروع می‌شوند. بنابراین، در هنگام شارژ سلول VRLA، بسته به SOC سلول، از یک تا سه سیستم الکتروود کار می‌کنند.

اکسایش هیدروژن در صفحات مثبت یک روند آهسته است. هیدروژن تولید شده در سلول باقی می‌ماند و موجب افزایش فشار گاز بالای بلوک فعال می‌شود و در نتیجه واکنش اکسیژن را به تاخیر می‌اندازد. وقتی فشار گاز از یک مقدار بحرانی خاص فراتر رفت، درپچه سلول باز می‌شود و اجازه می‌دهد مخلوط گاز و هیدروژن به محیط بیرون روند. سلول آب خود را از دست می‌دهد. مقدار مخلوط گاز تخلیه شده به ولتاژ اعمال شده به سلول یا جریان شارژ بستگی دارد [۹].

۲-۱۳- محاسبه مواد فعال برای سلول‌های سرب اسیدی

۲-۱۳-۱- محاسبات تئوری مواد فعال در باتری‌های سرب اسیدی

۲-۱۳-۱-۱- واحدهای پایه برای الکتریسیته و معادل‌های الکتریسیته و جرم

واحد اندازه‌گیری بار کولن است (C). یک کولن مقدار بار الکتریکی است که توسط جریان ۱ آمپر جریان می‌یابد و به مدت ۱ ثانیه از سطح مقطع یک رسانای الکتریکی عبور می‌کند ($1 C = 1 As$). این واحد برای کاربرد در منابع توان الکتروشیمیایی بسیار کوچک است. بنابراین، واحد آمپر ساعت (Ah) به جای آن استفاده می‌شود که $1 Ah = 3600 C$.

مایکل فارادی ثابت کرده است که وقتی 96487 C الکتریسیته از یک سلول الکتروشیمیایی عبور می‌کند، ۱ گرم جرم معادل از طریق واکنش الکتروشیمیایی در الکترودها شکل می‌گیرد یا حل می‌شود. این مقدار الکتریسیته به عنوان واحد اندازه‌گیری الکتریسیته در نظر گرفته می‌شود و فارادی (F) نامیده می‌شود. معادل یک گرم یک عنصر برابر با وزن اتمی آن است که بر تعداد ظرفیت‌هایی که در طی واکنش الکتروشیمیایی تغییر می‌کنند، تقسیم می‌شود. برای ترکیبات از وزن مولکولی (M) به جای وزن اتمی استفاده می‌شود. برای سادگی $96500 \text{ C} \approx F$ فرض می‌شود [۹].

مقدار الکتریسیته (بار الکتریکی) ۱ فاراد به آمپر ساعت به صورت رابطه (۲-۹۰) می‌باشد.

$$\alpha = 96500/3600 = 26.80 \text{ Ah g } eq^{-1} \quad ۹۰-۲$$

این واحد اندازه‌گیری الکتریسیته (بار الکتریکی) یک واحد پایه است که در محاسبه مقادیر مواد فعال مورد نیاز برای منبع توان الکتروشیمیایی به منظور تامین ظرفیت معین، مورد استفاده قرار می‌گیرد.

۲-۱۳-۱-۲- وزن معادل الکتروشیمیایی مواد فعال در یک سلول سرب اسیدی به Ah بار الکتریکی (الکتریسیته)

➤ الکتروده $Pb/PbSO_4$

وزن اتمی Pb برابر با 207.21 گرم است. دو الکترون از هر اتم Pb در واکنش‌های الکتروشیمیایی شارژ یا دشارژ سلول سرب اسیدی (LA cell)^۱ شرکت می‌کنند. وزن معادل Pb (g_{Pb}^{eq}) با رابطه (۲-۹۱) محاسبه می‌شود.

$$g_{Pb}^{eq} = 207.21/2 = 103.61 \text{ g} \quad ۹۱-۲$$

به منظور تعیین وزن معادل الکتروشیمیایی Pb به آمپر ساعت با فرض این که δ^0 وزن معادل الکتروشیمیایی ماده فعال به صورت آمپر ساعت باشد، رابطه (۲-۹۲) مورد استفاده قرار می‌گیرد [۹]:

$$\delta_{Pb}^0 = 103.61/26.8 = 3.866 \text{ g Pb Ah}^{-1} \quad ۹۲-۲$$

هنگامی که ۱ آمپر ساعت الکتریسیته از طریق سلول سرب اسیدی جریان می‌یابد، $3/866$ گرم Pb در صفحات منفی هنگام دشارژ اکسید می‌شود و یا در هنگام شارژ سلول سرب اسیدی، آزاد می‌شود.

➤ الکتروده $PbO_2/PbSO_4$

وزن مولکولی PbO_2 برابر با 239.21 گرم است. دو الکترون از هر مولکول PbO_2 در واکنش‌های الکتروشیمیایی شارژ یا دشارژ در الکتروده $PbO_2/PbSO_4$ شرکت می‌کنند. وزن معادل PbO_2 با استفاده از رابطه (۲-۹۳) محاسبه می‌شود [۹].

^۱ Lead-Acid Cell

$$g_{PbO_2}^{eq} = 239.21/2 = 119.605 \text{ g} \quad ۹۳-۲$$

وزن معادل الکتروشیمیایی PbO_2 به آمپر ساعت نیز با استفاده از رابطه (۹۴-۲) بدست می‌آید.

$$\delta_{PbO_2}^0 = 119.605/26.8 = 4.463 \text{ g PbO}_2 \text{ Ah}^{-1} \quad ۹۴-۲$$

وقتی یک آمپر ساعت الکتریسیته از سلول LA عبور کند، مقدار ۴/۴۶۳ گرم PbO_2 در صفحات مثبت در حین دشارژ به $PbSO_4$ کاهش می‌یابد و یا در حین شارژ آزاد می‌شود.

➤ محلول H_2SO_4

سولفوریک اسید وزن مولکولی ۹۸/۰۸ گرم دارد و دو ظرفیتی است. بنابراین، وزن معادل آن به گرم با رابطه (۹۵-۲) محاسبه می‌شود.

$$g_{H_2SO_4}^{eq} = 98.08/2 = 49.04 \text{ g} \quad ۹۵-۲$$

در سلول سرب اسیدی، واکنش‌های الکتروشیمیایی که در دو الکترواد ادامه می‌یابند را می‌توان با رابطه کلی (۹۶-۲) بیان نمود.



هنگامی که ۲۶/۸ آمپرساعت از طریق سلول جریان یابد، دو گرم معادل H_2SO_4 در واکنش فوق شرکت می‌کنند. بنابراین وزن معادل الکتروشیمیایی H_2SO_4 به آمپرساعت با استفاده از رابطه (۹۷-۲) محاسبه می‌گردد.

$$\delta_{H_2SO_4}^0 = (2 \times 49.04)/26.8 = 3.66 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \text{ Ah}^{-1} \quad ۹۷-۲$$

هنگامی که ۱ آمپرساعت الکتریسیته از طریق سلول جریان می‌یابد، ۳/۶۶ گرم H_2SO_4 در دو الکترواد واکنش می‌دهد. نسبت وزنی مواد فعال در یک سلول سرب اسیدی که در طول کار سلول در واکنش‌های الکتروشیمیایی شرکت می‌کنند به صورت رابطه (۹۸-۲) است.

$$Pb: PbO_2: 2H_2SO_4 = 207.19: 239.19: 2 \times 98.08 \quad ۹۸-۲$$

نسبت وزن PbO_2 و H_2SO_4 به وزن Pb به صورت ذیل است.

$$PbO_2: Pb = 1.154$$

$$H_2SO_4: Pb = 0.947$$

بنابراین نسبت وزنی مواد فعال ($\text{NAM: PAM: H}_2\text{SO}_4$) که هنگام عبور الکتریسیته از سلول سرب اسیدی در واکنش‌های شارژ و دشارژ شرکت می‌کنند، به صورت رابطه (۹۹-۲) است.

$$\text{NAM: PAM: H}_2\text{SO}_4 = 1.00: 1.154: 0.947 \quad 99-2$$

۲-۱۳-۱-۳- محاسبه وزن مواد فعال مثبت یا منفی در سلول سرب اسیدی

وزن کل (G) ماده فعال مثبت یا منفی در یک سلول برابر است با مجموع وزن ساختارهای مربوط به انرژی (G_e) و اسکلت (G_s) مربوطه که با رابطه (۱۰۰-۲) محاسبه می‌گردد [۹].

$$G = G_e + G_s \quad 100-2$$

تمام محاسبات مواد فعال با استفاده از مقدار G انجام می‌شود.

مقدار واقعی مواد فعال موردنیاز برای تولید سلول با ظرفیت معین با استفاده از ضریب استفاده از جرم فعال (η) محاسبه می‌شود. این ضریب سهم (وزنی) ساختار انرژی (G_e) در مقدار کل (G) جرم مثبت یا منفی در هر سلول را می‌دهد (رابطه (۱۰۱-۲)).

$$\eta = G_e / G \quad \eta < 1 \quad 101-2$$

مقدار ماده فعال مثبت یا منفی در هر سلول با یک ظرفیت مشخص (C) را می‌توان با استفاده از وزن معادل الکتروشیمیایی (δ) الکتروود مثبت یا منفی و ظرفیت سلول (C) محاسبه نمود (رابطه (۱۰۲-۲)).

$$G_e = \delta \cdot C \quad 102-2$$

اگر G_e در رابطه (۱۰۱-۲) قرار داده شود، آنگاه می‌توان η را از رابطه (۱۰۳-۲) محاسبه نمود.

$$\eta = \delta \cdot C / G \quad 103-2$$

وزن مواد فعال در یک سلول سرب اسیدی با ظرفیت C مشخص را می‌توان از طریق رابطه (۱۰۴-۲) تعیین نمود.

$$G = \delta \cdot C / \eta \quad 104-2$$

اگر مقدار η برای جرم فعال مثبت یا منفی مشخص باشد، می‌توان وزن آن برای سلول را با استفاده از روابط (۱۰۵-۲) و (۱۰۶-۲) محاسبه نمود.

$$\text{PAM برای } G^+ = \delta_{PbO_2}^0 \cdot C / \eta^+ = 4.463 \cdot C / \eta^+ (g) \quad ۱۰۵-۲$$

$$\text{NAM برای } G^- = \delta_{Pb}^0 \cdot C / \eta^- = 3.866 \cdot C / \eta^- (g) \quad ۱۰۶-۲$$

در نتیجه به منظور محاسبه وزن مواد فعال برای دو الکتروود در یک سلول با ظرفیت مشخص، لازم است ضرایب استفاده از جرم فعال η^+ و η^- مشخص باشد.

۲-۱۳-۴- سایر پارامترهای مورد استفاده برای محاسبه ماده فعال در سلول سرب اسیدی

علاوه بر ضرایب استفاده از جرم فعال، دو پارامتر مهم دیگر نیز در عملکرد باتری استفاده می‌شوند که به شرح ذیل می‌باشند [۹]:

۱- وزن معادل الکتروشیمیایی در هر آمپرساعت یک ماده فعال معین یا δ . این ضریب برای مقدار واقعی PAM یا NAM است که ۱ آمپرساعت ظرفیت دشارژ را تحویل می‌دهند (رابطه (۲-۱۰۷)).

$$\delta = G/C \quad (gAh^{-1}) \quad ۱۰۷-۲$$

مقدار δ به طور تجربی برای هر فناوری خاص تولید جرم فعال مثبت یا منفی تعیین می‌شود و به نوع باتری بستگی دارد.

۲- ظرفیت ویژه (معادل خازنی) PAM یا NAM در هر کیلوگرم جرم فعال یا σ که با استفاده از رابطه (۲-۱۰۸) محاسبه می‌گردد. این پارامتر ظرفیت آمپر ساعته را می‌دهد که توسط ۱ کیلوگرم PAM یا NAM می‌تواند تحویل داده شود.

$$\sigma = C/G \quad (Ahkg^{-1}) \quad ۱۰۸-۲$$

در طی فرایند طراحی، یکی از پارامترهای فوق برای محاسبه مقدار مواد فعال لازم برای یک نوع خاص باتری استفاده می‌شود.

۲-۱۳-۵- مقدار H_2SO_4 در هر سلول

مقدار H_2SO_4 در هر سلول باید محاسبه شود تا پس از دشارژ سلول، بخشی از H_2SO_4 برای هدایت جریان در طول شارژ بعدی بدون واکنش باقی بماند. همان‌طور که در بخش‌های قبل ذکر گردید، H_2SO_4 از یک سو بر فعالیت الکتروشیمیایی PbO_2 و از سوی دیگر بر حلالیت $PbSO_4$ تاثیر می‌گذارد. PbO_2 از نظر الکتروشیمیایی در H_2SO_4 با

غلظت‌های بین ۰/۵ تا ۵/۰ M فعال است. بنابراین این محدوده قابل قبول برای غلظت محلول H_2SO_4 در باتری ممکن است در هنگام شارژ و دشارژ متفاوت باشد.

در یک سیکل الکتروکود $PbO_2/PbSO_4$ در محلول‌های H_2SO_4 با غلظت‌های مختلف، بخشی از ذرات $PbSO_4$ و PbO_2 از بین می‌روند. نتایج مطالعات انجام شده در مرجع [۸۸] نشان داده که ریزش شدید PAM بین غلظت‌های ۱/۵ و M ۰/۰۶ محلول H_2SO_4 رخ می‌دهد. از این‌رو، برای تضمین طول عمر چرخه باتری، غلظت H_2SO_4 در باتری در هنگام دشارژ نباید به زیر M ۱/۵ برسد که این مقدار مربوط به چگالی نسبی ۱/۱۰ می‌باشد. بنابراین نقطه کار غلظت H_2SO_4 در سلول بین ۱/۵ و M ۵/۰ می‌باشد (یعنی چگالی نسبی ۱/۱۰ تا ۱/۲۸).

۲-۱۳-۱-۶- ارتباط بین مقدار H_2SO_4 و ظرفیت سلول

سولفوریک اسید یک ماده فعال در سلول سرب اسیدی است و مطابق قانون فارادی در واکنش‌های شارژ و دشارژ نقش دارد. هنگامی که ۱ آمپر ساعت الکتریسیته از طریق سلول جریان می‌یابد، ۳/۶۶ گرم H_2SO_4 در واکنش دو نوع صفحه شرکت می‌کند.

در هنگام دشارژ، به دلیل موانع سینتیکی، بخشی از اسید سولفوریک در واکنش‌ها نقشی ندارد و تنها بخشی از H_2SO_4 موجود در محلول الکترولیت واکنش می‌دهند. به بیان دیگر، الکترولیت باید رسانایی الکتریکی مشخصی برای تحقق شارژ بعدی داشته باشد، یعنی باید حاوی مقدار مشخصی از H_2SO_4 بدون واکنش باشد تا این رسانایی الکتریکی را تضمین کند. از این‌رو، تنها بخشی از مقدار کل H_2SO_4 در سلول در واکنش‌های الکتروشیمیایی شرکت می‌کند.

با استفاده از داده‌های بدست آمده از مرجع [۶۰] برای ارتباط بین معادل الکتروشیمیایی سولفوریک اسید و چگالی محلول، می‌توان گفت که محدوده غلظت الکترولیت برای عملکرد باتری سرب اسیدی از RD^۱ ۱/۱۰ تا RD^۱ ۱/۳۰ است. وابستگی خطی بین معادل الکتروشیمیایی (Q) محلول سولفوریک اسید و چگالی محلول (RD) را می‌توان با رابطه خطی (۲-۱۰۹) نشان داد [۹].

$$Q = -495 + 490.5 \times RD \text{ (Ah L}^{-1}\text{)} \quad ۱۰۹-۲$$

حجم و وزن محلول H_2SO_4 (RD ۱/۲۸) برای یک سلول ۵۰ آمپر ساعت را می‌توان با استفاده از ارتباط بین معادل الکتروشیمیایی محلول و چگالی محلول همان‌طور که در رابطه (۲-۱۰۹) نشان داده شده، محاسبه نمود. بنابراین، معادل الکتروشیمیایی محلول سولفوریک اسید با RD ۱/۲۸ به صورت رابطه (۲-۱۱۰) می‌باشد.

$$Q_{1.28} = -495 + 490.5 \times 1.28 = 132.8 \text{ Ah L}^{-1} \quad ۱۱۰-۲$$

^۱ Relative Density

با فرض این که غلظت محلول سولفوریک اسید در پایان دشارژ به RD ۱/۱۰ کاهش یابد، بنابراین معادل الکتروشیمیایی به صورت رابطه (۱۱۱-۲) خواهد شد.

$$Q_{1.28} = -495 + 490.5 \times 1.10 = 44.5 \text{ AhL}^{-1} \quad ۱۱۱-۲$$

سلول در هنگام دشارژ، یک لیتر محلول سولفوریک تحویل می‌دهد. بنابراین $Q_L = 132.8 - 44.5 = 88.3 \text{ Ah}$ مقدار ظرفیت دشارژ محاسبه شده برای ۱۰۰۰ میلی‌لیتر محلول سولفوریک اسید با چگالی نسبی ۱/۲۸ می‌باشد. حجم الکترولیت (V_{50}) مورد نیاز برای تامین ۵۰ Ah برابر است با:

$$V_{50} = (50 \times 1000)/88.3 = 566.2 \text{ mL} \quad ۱۱۲-۲$$

ضریب حجم $\delta_{V_{H_2SO_4}}$ برای H_2SO_4 (با چگالی نسبی ۱/۲۸) در Ah به صورت رابطه (۱۱۳-۲) می‌باشد.

$$\delta_{V_{H_2SO_4}} = 566.2/50 = 11.3 \text{ mL } H_2SO_4 \text{ Ah}^{-1} \quad ۱۱۳-۲$$

۲-۱۳-۱-۷- وزن معادل الکتروشیمیایی و معادل خازنی برای انواع مختلف باتری

در جدول ۱۰-۲ محدوده مقادیر برای ظرفیت ویژه به ازای هر کیلوگرم جرم فعال (σ) PAM و NAM و ضرایب وزن (δ) در Ah برای انواع باتری‌های سرب اسیدی تجاری فراهم شده است. این جدول همچنین انرژی‌های ویژه مربوطه را ارائه می‌دهد [۶۴]. همه مقادیر به طور آزمایشی تعیین شده‌اند و با مشخصات عملکردی تعیین شده برای نوع / کاربرد باتری خاص مطابقت دارند.

جدول ۱۰-۲: انرژی مخصوص، ضرایب وزن در Ah (δ^0) و ظرفیت ویژه در هر کیلوگرم جرم فعال (σ) برای انواع مختلف باتری

ضرایب σ و δ^0				انرژی ویژه		نوع باتری
Pb		PbO_2				
$\sigma_{Pb} \text{ Ahkg}^{-1}$	$\delta_{Pb}^0 \text{ g Ah}^{-1}$	$\sigma_{PbO_2} \text{ Ahkg}^{-1}$	$\delta_{PbO_2}^0 \text{ g Ah}^{-1}$	$Wh \text{ L}^{-1}$	$Wh \text{ kg}^{-1}$	
۱۱۵-۱۵۴	۸/۷-۶/۵	۱۰۰-۱۳۰	۱۰-۷/۷	۷۵-۱۰۰	۳۰-۴۰	SLI(20 h rate)
۸۰-۱۰۰	۱۲/۵-۱۰/۰	۶۰-۹۰	۱۶/۷-۱۱/۱	۶۰-۱۰۰	۲۵-۳۲	سلول کششی (5 h (rate
۸۰-۱۰۰	۱۲/۵-۱۰/۰	۶۰-۱۰۰	۱۶/۷-۱۰/۰	۳۵-۶۰	۲۰-۲۸	تر
۸۰-۱۴۰	۱۲/۵-۷/۲	۶۶-۹۰	۱۵/۲-۱۱/۴	۴۵-۸۵	۲۵-۳۰	VRLAB (60 Ah)

۲-۱۳-۲- اندازه‌گیری پتانسیل‌های الکتروود

۲-۱۳-۲-۱- ولتاژ مدار باز سلول سرب اسیدی (باتری)

EMF سلول یا باتری در حالت مدار باز اندازه‌گیری می‌شود. ولتاژ مدار باز (OCV) به غلظت اسید و دمای سلول یا باتری بستگی دارد. با این حال، این پارامترها در طول کار سلول در کل حجم سلول یکنواخت نیستند. در هنگام شارژ و دشارژ سلول، گرادیان غلظت و دمای الکتروولیت ایجاد می‌شود. علاوه بر این، در هنگام اضافه شارژ، هیدروژن در صفحات منفی سرب گنجانده می‌شود، در حالی که صفحات مثبت دی‌اکسید سرب اکسیژن را جذب می‌کنند. این فرایندها پتانسیل صفحات مثبت و منفی و همچنین EMF سلول‌ها را تغییر می‌دهند. بنابراین، اندازه‌گیری EMF باید پس از آن که ولتاژ سلول با گذشت زمان دیگر تغییر نکرد، انجام شود. در غیر این صورت، OCV نه تنها به غلظت و دمای اسید بلکه به زمان نیز بستگی دارد. بنابر این، به عنوان مثال اگر مقدار ولتاژ سلول اندازه‌گیری شده به مدت یک ساعت بدون تغییر باقی بماند، می‌توان فرض کرد که این EMF واقعی سلول است. مشخص شده است که این مقدار ثابت پس از حدود ۲ ساعت و در بعضی موارد حتی کندتر نیز حاصل می‌شود [۹].

۲-۱۳-۲-۲- الکتروودهای مرجع

پتانسیل‌های دو الکتروود سلول سرب اسیدی نسبت به یک الکتروود مرجع اندازه‌گیری می‌شوند. بنابراین، سلول سرب اسیدی به سلول سه الکتروودی تبدیل می‌شود. در طول اندازه‌گیری پتانسیل دو الکتروود سلول سرب اسیدی، الکتروود مرجع نباید پلاریزه شود، یعنی پتانسیل آن باید ثابت بماند. الکتروودهای مرجع رایج شامل هیدروژن، کادمیوم، سولفات-mercury-mercurous و سولفات silver-silver می‌باشند. میله‌های کادمیوم^۱ به صورت گسترده در آزمایشگاه‌های کنترل کیفیت صنعتی برای اندازه‌گیری پتانسیل الکتروود باتری تولید شده، استفاده می‌شوند.

الکتروود مرجع Hg/Hg_2SO_4 نیز معمولاً در آزمایشگاه‌های تحقیقاتی و در مواردی که اندازه‌گیری دقیق پتانسیل الکتروود سلول سرب اسیدی لازم است، استفاده می‌شوند. الکتروود Hg/Hg_2SO_4 به عنوان الکتروود مرجع تجاری برای اهداف آزمایشگاهی ارائه می‌شوند.

پتانسیل‌های الکتروود مرجع Hg/Hg_2SO_4 نسبت به الکتروود استاندارد H_2/H^+ در جدول ۲-۱۱ برای محلول‌های سولفوریک اسید مختلف فراهم شده است [۸۹].

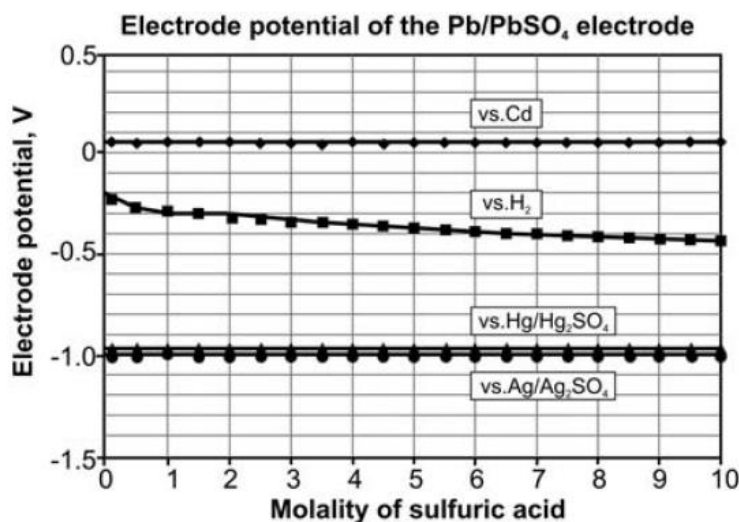
^۱ Cadmium Sticks

جدول ۲-۱۱: داده‌ها برای الکترود Hg/Hg_2SO_4 در محلول سولفوریک اسید با غلظت‌های مختلف در دمای ۳۰ درجه سانتیگراد

غلظت H_2SO_4			پتانسیل Hg/Hg_2SO_4 (V)	
$mol L^{-1}$	$mol kg^{-1}$	pH	نسبت به H_2/H^+ در محلول مشابه	نسبت به SHE ^۱ در pH=0
۰/۰۱	۰/۰۱	۱/۸	۰/۷۸۵	۰/۶۷۹
۰/۱۰	۰/۱۰	۱/۰۳	۰/۷۳۷	۰/۶۷۶
۰/۵۰	۰/۵۱	۰/۴۸	۰/۶۹۶	۰/۶۶۸
۱/۰۰	۱/۰۴	۰/۲۰	۰/۶۷۴	۰/۶۶۲
۴/۲۰	۵/۰۵	-۰/۴۸	۰/۵۹۲	۰/۶۲۰
۱۰/۰	۱۷/۹	-۱/۲	۰/۴۶۷	۰/۵۳۸

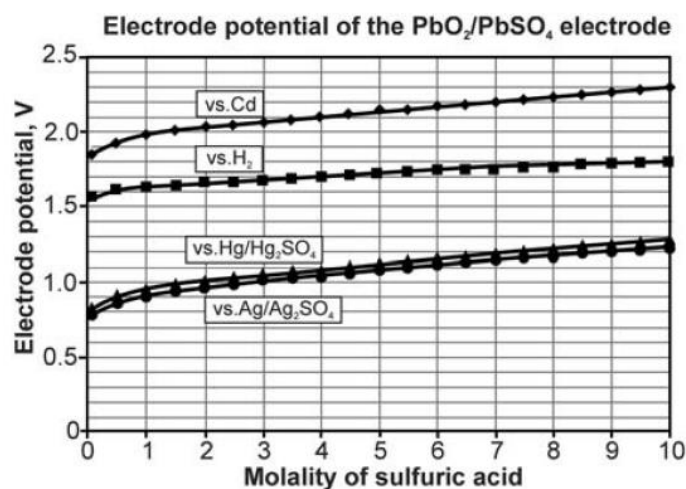
۲-۱۳-۳- پتانسیل‌های الکترود محاسبه شده الکترودهای $Pb/PbSO_4$ و $PbO_2/PbSO_4$ نسبت به چهار الکترود مرجع

شکل ۲-۵۸ و شکل ۲-۵۹ پتانسیل‌های الکترود محاسبه شده برای الکترودهای $Pb/PbSO_4$ و $PbO_2/PbSO_4$ را نسبت به چهار نوع الکترود مرجع نشان می‌دهند [۹۰]. داده‌های موجود در شکل‌ها نشان می‌دهند که پتانسیل الکترود مرجع Ag/Ag_2SO_4 نسبت به الکترود مرجع Hg/Hg_2SO_4 ، ۰/۰۳۸ ولت مثبت‌تر است. این اختلاف مستقل از غلظت H_2SO_4 می‌باشد. پتانسیل‌های الکترود محاسبه شده ترمودینامیکی با مقادیر تجربی اندازه‌گیری شده مطابقت نزدیک دارند.



شکل ۲-۵۸: پتانسیل‌های الکترود محاسبه شده الکترود $Pb/PbSO_4$ نسبت به الکترودهای مرجع مختلف به صورت تابعی از غلظت اسید سولفوریک

^۱ Standard Hydrogen Electrode



شکل ۲-۵۹: پتانسیل‌های محاسبه شده الکتروود $PbO_2/PbSO_4$ نسبت به الکترودهای مرجع مختلف به صورت تابعی از غلظت اسید سولفوریک

۱۴-۲- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

در این فصل الزامات طراحی، ساخت و بکارگیری باتری‌های سرب اسیدی بررسی و ارائه شد. مباحثی که در این فصل به آنها پرداخته شد شامل اصول باتری‌های سرب اسیدی، مواد استفاده شده در ساخت آنها، فرایندهای حین آماده‌سازی خمیر و پخت صفحات، شکل‌گیری صفحات، تکنولوژی باتری‌های VRLA و محاسبات مواد فعال در سلول سرب اسیدی بود.

فصل ۳

اصول طراحی، ساخت و بکارگیری
باتری‌های جریان

مقدمه

در این فصل از ضابطه به معرفی و بررسی باتری‌های جریانی پرداخته می‌شود. از آنجا که باتری جریانی وانادیومی پرکاربردترین نوع این باتری‌هاست و مراحل تجاری‌سازی را با موفقیت گذرانده، در این فصل جزئیات این نوع از باتری‌های جریانی بررسی می‌شود. مباحث این فصل شامل اصول، مشخصات، نحوه کارکرد و ساختار باتری‌های جریانی وانادیومی، مواد کلیدی الکتروود این باتری‌ها، مواد کلیدی الکترولیت آنها، مواد کلیدی غشای رسانای یونی مورد استفاده در باتری‌های جریانی وانادیومی و در نهایت پشته و سیستم‌های ذخیره‌سازی آنها می‌باشد.

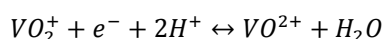
۳-۱- اصول، مشخصات، نحوه کارکرد و ساختار باتری‌های جریانی وانادیوم

۳-۱-۱- مقدمه‌ای بر باتری‌های جریانی وانادیومی

باتری جریانی وانادیومی^۱ (VFB) نوعی باتری جریانی قابل شارژ است که از یون‌های وانادیوم در حالت‌های مختلف اکسایش برای ذخیره انرژی پتانسیل شیمیایی استفاده می‌نماید و شامل مجموعه‌ای از سلول‌ها است که در آن دو الکترولیت توسط غشای تبادل پروتونی^۲ یا غشای انتقال یون از هم جدا می‌شوند.

وانادیوم یک عنصر شیمیایی با نماد V و عدد اتمی ۲۳ است. این عنصر یک فلز واسطه انعطاف‌پذیر، سخت، خاکستری نقره فام^۳ و شکل‌پذیر است. وانادیوم در محلول دارای چهار حالت مختلف اکسایش $VO_2^+[V(V)]$ ، $VO^{2+}[V(IV)]$ ، $V^{3+}[V(III)]$ و $V^{2+}[V(II)]$ می‌باشد. VFB از هر چهار حالت اکسایش استفاده می‌نماید به این صورت که الکتروود مثبت از زوج VO_2^+/VO^{2+} و الکتروود منفی از زوج V^{2+}/V^{3+} بهره می‌برند. هر چهار یون وانادیوم در الکترولیت پشتیبان که معمولاً سولفوریک اسید است، حل می‌شوند. غلظت یون‌های وانادیوم و سولفوریک اسید به ترتیب 1-2M و 1-3M است [۹۱].

همان‌طور که در شکل ۳-۱ نشان داده شده، فرایند شارژ و دشارژ به اکسایش و کاهش یون‌های مختلف وانادیوم بستگی دارد. در نیم سلول مثبت در هنگام دشارژ، یون‌های وانادیوم (V) به یون‌های وانادیوم (IV) تبدیل می‌شوند و از این فرایند یک الکترون تولید می‌شود.



$$E^0 = 1.004 V$$

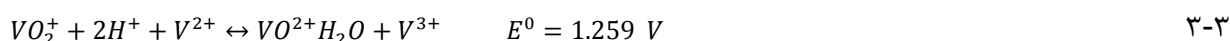
۳-۱

^۱ Vanadium Flow Battery (VFB)^۲ Proton Exchange Membrane^۳ silvery gray

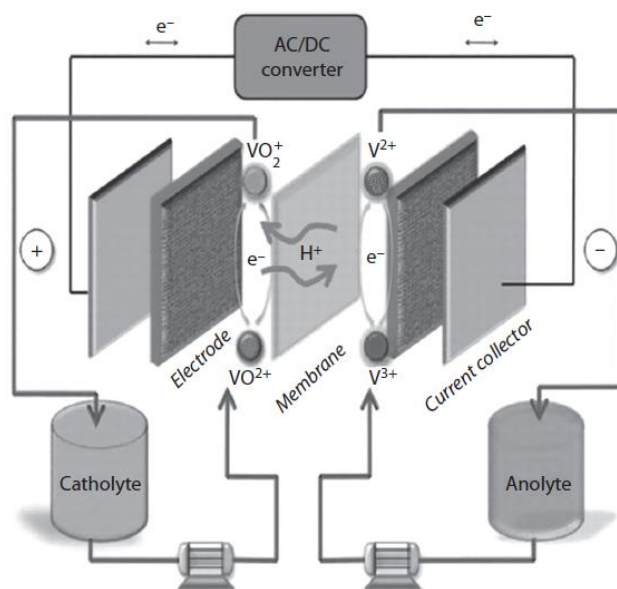
در نیم سلول منفی در هنگام دشارژ، یون‌های وانادیوم (II) در محلول با از دست دادن الکترونی که برای رسانایی در دسترس است به یون‌های وانادیوم (III) تبدیل می‌شوند (واکنش (۲-۳)).



رابطه کلی نیز به صورت واکنش (۳-۳) است:



پتانسیل سلول استاندارد در غلظت 1 M و در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد، $E = 1.259 \text{ V}$ است. در طی فرایند شارژ و دشارژ، کاتیون‌های هیدروژن تولید یا مصرف می‌شوند به این معنی که انتظار می‌رود pH الکترولیت مثبت یا منفی در طول زمان تغییر کند. به منظور حفظ تعادل در نیم-سلول‌های مختلف، ساز و کار مشخصی برای انتقال یون‌های هیدروژن از نیم سلول منفی به نیم سلول مثبت و برعکس وجود دارد که با قرار دادن غشای رسانای یونی یا غشای انتقال یون بین دو نیم سلول ایجاد می‌شود.



شکل ۳-۱: اصول باتری جریانی وانادیومی [۹۱]

۳-۱-۲- مشخصات باتری‌های جریانی وانادیومی

از آنجایی که VFBها دارای الکترولیت مشابه برای هر دو سمت مثبت و منفی می‌باشند، بنابراین دارای مزایای ویژه‌ای همچون سادگی طراحی و عملکرد ساده هستند. الکترولیت‌های VFBها به جای ذخیره درون الکترودها، در مخازن خارجی ذخیره می‌شوند. پشته سلول شامل الکترودهایی است که به عنوان مکان‌های واکنش و جمع‌کننده جریان عمل می‌کنند.

واکنش‌های انتقال الکترون الکتروشیمیایی در سلول‌های منفرد، با عبور جریان الکتروولت از آنها رخ می‌دهد. این پیکربندی ویژه در مقایسه با سایر سیستم‌های باتری، برخی از مزایای ویژه را برای باتری‌های جریانی ایجاد می‌نماید. ساختار الکتروود غیرمشارکتی^۱ VFB امکان طراحی مستقل نرخ توان و ظرفیت ذخیره‌سازی را فراهم می‌نماید. مساحت پشته‌ها نرخ توان را تعیین می‌کند، در حالی که حجم و غلظت الکتروولت ظرفیت ذخیره‌سازی باتری را مشخص می‌نمایند. توان باتری‌های جریانی توسط پشته‌ها (مساحت الکتروود و تعداد سلول) تعیین می‌شود، در حالی که انرژی به حجم و غلظت گونه‌های فعال بستگی دارد.

باتری‌های معمولی^۲ معمولاً با موضوع مصالحه بین نرخ‌های توان و انرژی مواجه‌اند. در حالی که در VFB‌ها به دلیل مستقل بودن انرژی و توان، می‌توان با افزودن مخازن و الکتروولت به انرژی بیشتر و با افزودن پشته‌های سلول به توان بیشتر دست یافت.

VFB‌ها طول عمر نسبتاً طولانی دارند. الکتروودهای جامد استفاده شده در باتری‌های معمولی نه تنها با سیکل دچار تنش مکانیکی و حرارتی می‌شوند، بلکه ممکن است در طول فرایند شارژ و دشارژ دچار تغییر فاز شده و عمر آنها کوتاه گردد. مواد فعال در VFB‌ها یون‌های وانادیوم با والانس‌های مختلف در الکتروولت هستند. در طی فرایند شارژ و دشارژ، یون‌های وانادیوم تنها تغییر والانس می‌دهند و بنابراین تخریب نمی‌شوند. الکتروودهای جامد مورد استفاده در باتری‌های جریانی ساکن^۳ هستند. آنها فقط یک مکان فعال برای انتقال یون‌های الکترون در طی فرایند واکنش الکتروشیمیایی را فراهم می‌کنند اما ممکن است تغییر فاز هم داشته باشند. بنابراین الکتروودهای باتری جریانی پایدار و دارای عمری طولانی می‌باشند.

مدیریت حرارتی فعال برای باتری‌های جریانی ساده‌تر است. باتری‌های معمولی در داخل سلول تولید گرما می‌کنند. به منظور کاهش گرما، معمولاً از مدیریت حرارتی غیرفعال استفاده می‌شود که اغلب منجر به ایجاد درجه حرارت بسیار بالاتر در داخل سلول می‌شود، مخصوصاً برای بسته‌ها یا ماژول‌هایی که از سلول‌های زیادی به صورت سری و موازی تشکیل شده‌اند. این دمای بالا برای سلول‌ها ضرر دارد و منجر به کاهش عمر اجزا می‌شود. در باتری‌های جریانی، الکتروولت بین مخزن و پشته گردش می‌کند و به صورت یک ماده خنک کننده عمل می‌نماید و در واقع به یک سیستم خنک کننده فعال برای تجهیز تبدیل می‌شود. گرما به طور موثر به خارج از پشته منتقل می‌شود و این بیانگر این موضوع است که هیچ انباشتگی گرمایی در داخل پشته وجود ندارد. این امر موجب طول عمر بیشتر اجزای الکتروشیمیایی می‌گردد.

آرایش سلول دوقطبی برای باتری‌های جریانی عملی است. در یک آرایش دو قطبی، الکتروود مثبت یک سلول، الکتروود منفی سلول بعدی را تشکیل می‌دهد و امکان ساخت پشته‌های ولتاژ بالا با حداقل مقاومت بین سلولی فراهم می‌شود.

^۱ Nonparticipating

^۲ Conventional

^۳ Inert

اجرای چنین آرایشی برای فناوری باتری‌های معمولی دشوار است، زیرا الکترولیت مشترک می‌تواند منجر به جریان‌های شنت شود و همچنین ظرفیت کم سلول منفرد می‌تواند منجر به خرابی در سلول در هنگام دشارژ گردد. ظرفیت سلول‌های باتری جریانی با اندازه سلول محدود نمی‌شود و جریان‌هایی شنت را می‌توان با استفاده از روش‌های دیگر برطرف نمود. باتری‌های جریانی نسبت به باتری‌های معمولی در شرایط شارژ بیش از حد، دشارژ بیش از حد و سیکل SOC^۱ جزئی حساسیت کمتر و مقاومت بیشتری دارند که عملکرد آنها را آسان می‌نماید. می‌توان آنها را به صورت دشارژ شده برای مدت طولانی بدون هیچ اثر مخربی نگهداری نمود. همچنین VFBها در صورت شارژ کامل می‌توانند مدت زمان طولانی بدون کاهش ظرفیت الکترولیت مخازن، در حالت آماده به کار باقی بمانند. حتی وقتی که الکترولیت مثبت و منفی با هم مخلوط می‌شوند، باتری آسیب دائمی نمی‌بیند. برخلاف سایر سیستم‌های باتری جامد، از آنجایی که الکترولیت‌ها SOC یکسانی دارند که از طریق هر سلول منفرد در پشته در گردش است، سلول‌های VFB دارای مشکلات یکنواختی کمتری هستند [۹۱].

الکترولیت‌های موجود در باتری‌های جریانی را می‌توان در سطح سیستم مدیریت نمود. در باتری‌های معمولی، الکترولیت‌ها باید در سطح سلول مدیریت شوند و نیازمند بازرسی منظم از هر سلول به منظور اطمینان از هماهنگی سطح و غلظت الکترولیت با پارامترهای عملکردی، می‌باشند. این کار می‌تواند هزینه‌بر و وقت‌گیر باشد. در باتری‌های جریانی، از آنجا که همه سلول‌ها الکترولیت یکسانی دارند، می‌توان الکترولیت را برای کل باتری مدیریت و کنترل نمود که در مقایسه با سایر باتری‌های جامد منجر به مشکلات یکنواختی کمتری می‌گردد.

ظرفیت یک VFB قابل بازیابی است. ظرفیت باتری الکتروشیمیایی با گذشت زمان کاهش می‌یابد. سیستم‌های باتری الکتروشیمیایی مختلف، نرخ کاهش ظرفیت متفاوتی دارند که به دما، نرخ شارژ و دشارژ^۲ (DOD) بستگی دارد. در شرایط عادی، طبق استاندارد ملی کشور چین، وقتی ظرفیت سیستم باتری به ۸۰٪ ظرفیت نامی کاهش می‌یابد، عمر باتری پایان یافته در نظر گرفته می‌شود. برای باتری‌های حالت جامد، مانند باتری‌های سرب اسیدی و لیتیوم یونی، کاهش ظرفیت برگشت‌ناپذیر است. ظرفیت پس از کاهش یافتن (تحلیل رفتن) قابل بازیابی نیست. اما برای باتری‌های جریانی ردوکس و انادایوم، افت ظرفیت عمدتاً به دلیل عدم تعادل والانس یون مثبت و منفی است. با استفاده از روش‌های واکنش الکتروشیمیایی یا شیمیایی، می‌توان والانس یون مثبت و منفی را به صورت موثری متعادل نمود و ظرفیت را بازیابی کرد.

VFBها به دلیل دارا بودن الکترولیت آبی که در دما و فشار اتاق کار می‌کند، در مقایسه با سایر سیستم‌های باتری جامد ایمن هستند و خطر احتراق وجود ندارد. ایمنی مهم‌ترین نگرانی برای فناوری ذخیره انرژی مقیاس بزرگ است.

^۱ State of Charge

^۲ Depth of Discharge

عیب اصلی باتری‌های جریانی، نسبت انرژی به حجم نسبتاً ضعیف آنهاست که با قابلیت حل یون‌های وانادیوم در الکترولیت محدود می‌شود. برای الکترولیت با سولفوریک اسید، چگالی انرژی فقط حدود 15-25 Wh/L است. اگرچه الکترولیت مخلوط اسید^۱ ساخته شده توسط PNNL^۲ چگالی انرژی را دو برابر نموده، اما هنوز هم این چگالی بسیار کمتر از چگالی انرژی باتری‌های لیتیوم یونی است. از دیگر معایب VFB نیاز به گردش الکترولیت مایع است که تا حدی موجب سنگینی می‌شود. پیچیدگی سیستم در مقایسه با سایر سیستم‌های ذخیره‌ساز باتری جامد و الکترولیت آبی موجب سنگین شدن سیستم‌های VFB می‌شود. تمام معایب ذکر شده، VFB را برای استفاده در سیستم‌های توان همراه و قابل حمل نامناسب می‌سازند. آنها بیشتر برای نصب ثابت در مقیاس بزرگ مناسب هستند [۹۱].

۳-۱-۳- ترمودینامیک و سینتیک واکنش‌ها در باتری‌های جریانی وانادیومی

۳-۱-۳-۱- نیرومحرکه الکتریکی^۳

پشته VFB از تعدادی سلول منفرد به صورت سری تشکیل شده است. هر سلول تنها از دو نیم سلول یعنی یک نیم سلول مثبت و یک نیم سلول منفی تشکیل شده و هر نیم سلول در واقع یک الکتروود است. واکنش کلی یک سلول کامل از دو واکنش الکتروود، یک واکنش مثبت و یک واکنش منفی تشکیل می‌گردد. اگر کل سلول برگشت‌پذیر باشد، دو الکتروود باید برگشت‌پذیر باشند. الکتروودهای برگشت‌پذیر باید دارای دو شرط ذیل باشند [۹۱]:

- واکنش‌های الکتروود باید برگشت‌پذیر باشند، یعنی واکنش شارژ روند معکوس واکنش دشارژ است. انتقال الکترون باید در طی فرایندهای اکسایش و کاهش یکسان باشد. همچنین سرعت واکنش و سرعت واکنش معکوس نیز باید یکسان باشد.

- واکنش‌های الکتروود باید در شرایط تعادل رخ دهند. جریان الکتروودها برابر صفر یا بی‌نهایت کوچک است، یعنی سرعت واکنش الکتروود باید بی‌نهایت کند باشد. فرایند تبدیل انرژی باید برگشت‌پذیر باشد.

بنابراین یک سلول برگشت‌پذیر باید از دو الکتروود برگشت‌پذیر در یک الکترولیت تشکیل شده باشد و جریان آن خیلی کوچک باشد. در ضمن، برای یک سلول برگشت‌پذیر، فرایندهای دیگر نیز باید برگشت‌پذیر باشند. پس از عبور جریان از سلول، علاوه بر واکنش الکتروود، تمام تغییرات در بخش‌های دیگر نیز می‌توانند به حالت اولیه خود برگردند.

هنگامی که جریان یک سلول برگشت‌پذیر خیلی نزدیک به صفر باشد، اختلاف پتانسیل بین سمت مثبت و منفی را نیرومحرکه الکتریکی می‌نامند و با E نشان می‌دهند. بر اساس یک اصل اساسی ترمودینامیک، در یک سیستم بسته تحت

^۱ Mixed-acid

^۲ Pacific Northwest National Laboratory

^۳ Electromotive Force

دما و فشار ثابت، حداکثر کار غیرحجمی^۱ آن برابر با تغییر انرژی آزاد گیبس^۲ مولار در یک فرایند برگشت پذیر است. در حالی که سیستم برگشت پذیر یک سلول است، بزرگترین کار غیرحجمی آن تامین الکتریسیته و نیروهای محرکه الکتریکی است [۹۱].

$$\Delta_r G_m = -nFE \quad ۴-۳$$

تحت شرایط استاندارد:

$$\Delta_r G_m^\theta = -nFE^\theta \quad ۵-۳$$

که در روابط فوق $\Delta_r G_m$ تغییرات انرژی آزاد گیبس مولار، $\Delta_r G_m^\theta$ تغییرات انرژی آزاد گیبس مولار تحت شرایط استاندارد، n تعداد الکترون منتقل شده، F ثابت فارادی و برابر 96.458 C/mol ، E نیرومحرکه الکتریکی و E^θ نیرومحرکه الکتریکی تحت شرایط استاندارد است.

برای واکنش $A + B \leftrightarrow C + D$ ، بر اساس ایزوترم واکنش شیمیایی رابطه (۴-۳) برقرار است.

$$\Delta G = \Delta G^\theta + RT \ln \frac{a_C a_D}{a_A a_B} \quad ۶-۳$$

که a_i فعالیت^۳ جزء i ، R ثابت مولار گاز و برابر 8.3145 J/(mol.K) و T دمای ترمودینامیک است. با ترکیب روابط (۴-۳) و (۵-۳) رابطه (۷-۳) بدست می آید.

$$E = E^\theta - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_C a_D}{a_A a_B} \quad ۷-۳$$

۳-۱-۲- پتانسیل تعادل^۴ و رابطه نرنست^۵

برای یک نیم سلول برگشت پذیر یا یک الکتروود برگشت پذیر، یک واکنش الکتروود را می توان به طور کلی با $O + R \leftrightarrow ne^-$ نشان داد. پتانسیل الکتروود برگشت پذیر به عنوان پتانسیل تعادل نیز شناخته می شود. هر پتانسیل تعادل همیشه نسبت به یک واکنش الکتروود خاص است. به عبارت دیگر، پتانسیل های تعادل را نمی توان از واکنش الکتروود جدا نمود.

^۱ Nonvolume

^۲ Gibbs

^۳ Activity

^۴ Equilibrium Potential

^۵ Nernst Equation

نماد φ_e اغلب برای نمایش پتانسیل الکتروود تعادلی استفاده می‌شود. برای واکنش الکتروود بر اساس ایزوترم واکنش شیمیایی معادله (۸-۳) برقرار است [۹۱].

$$\varphi_e = \varphi^\theta - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_R}{a_O} = \varphi^\theta + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_O}{a_R} = \varphi^\theta + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_O C_O}{\gamma_R C_R} \quad ۸-۳$$

که در آن φ_e پتانسیل تعادل، φ^θ پتانسیل تعادل تحت شرایط استاندارد که پتانسیل استاندارد نامیده می‌شود، a_O فعالیت جزء اکسایشی^۱، a_R فعالیت جزء کاهش^۲، γ_O ضریب فعالیت جزء اکسایشی، γ_R ضریب فعالیت جزء کاهش^۲، C_O غلظت جزء اکسایشی و C_R غلظت جزء کاهش^۲ است.

به معادله (۸-۳)، معادله نرنست نیز گفته می‌شود. تا زمانی که پارامترهایی همچون پتانسیل استاندارد واکنش، ضریب فعالیت جزء، غلظت و دما مشخص باشند، می‌توان پتانسیل تعادل را با این معادله محاسبه نمود.

برای باتری‌های جریان و وانادیوم دو نیم سلول شامل یک نیم سلول مثبت، VO_2^+/VO_2^+ و یک نیم سلول منفی، V^{2+}/VO_2^+ وجود دارد. واکنش کلی یک VFB از دو واکنش الکتروود VO_2^+/VO_2^+ و V^{2+}/V^{3+} تشکیل شده است. هر واکنش نیم سلول را می‌توان به صورت زیر نشان داد.



بنابراین برای سمت مثبت، رابطه (۱۱-۳)،

$$\begin{aligned} \varphi_{VO_2^+/VO^{2+}} &= \varphi_{VO_2^+/VO^{2+}}^\theta + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{VO_2^+} a_{H^+}^2}{a_{VO^{2+}}} \\ &= \varphi_{VO_2^+/VO^{2+}}^\theta + \frac{RT}{F} \ln \frac{C_{VO_2^+} C_{H^+}^2}{C_{VO^{2+}}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma_{VO_2^+} \gamma_{H^+}^2}{\gamma_{VO^{2+}}} \end{aligned} \quad ۱۱-۳$$

برای سمت منفی، رابطه (۱۲-۳)،

$$\varphi_{V^{3+}/V^{2+}} = \varphi_{V^{3+}/V^{2+}}^\theta + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{V^{3+}}}{a_{V^{2+}}} = \varphi_{V^{3+}/V^{2+}}^\theta + \frac{RT}{F} \ln \frac{C_{V^{3+}}}{C_{V^{2+}}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma_{V^{3+}}}{\gamma_{V^{2+}}} \quad ۱۲-۳$$

و برای کل سلول رابطه (۱۳-۳) برقرار است.

^۱ Oxidative

^۲ Reductive

$$OCV = \varphi_{VO_2^+/VO^{2+}} - \varphi_{V^{3+}/V^{2+}} = \varphi_{VO_2^+/VO^{2+}}^\theta - \varphi_{V^{3+}/V^{2+}}^\theta + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{VO_2^+} a_{V^{2+}} a_{H^+}^2}{a_{VO^{2+}} a_{V^{3+}}} \quad ۱۳-۳$$

۳-۳-۱-۳- ضریب دمایی ولتاژهای مدار باز

تغییرات ولتاژ مدار باز (OCV) با تغییر دما را می‌توان با معادله نرنست محاسبه نمود، اما یکی از پارامترها به جای غلظت، فعالیت است. ضرایب فعالیت برای والانس‌های مختلف وانادیوم یافت نشده و بنابراین برخی از محققان به جای آن از غلظت استفاده می‌کنند. این مساله موجب ایجاد خطا در محاسبه OCV می‌شود. با استفاده از روش دیگر ترمودینامیک، می‌توان ضریب دمایی دقیق‌تری از OCV را بدست آورد.

هنگامی که یک واکنش شیمیایی برگشت‌پذیر در شرایط فشار ثابت اتفاق می‌افتد، در صورت تغییر دما می‌توان تغییر انرژی آزاد گیبس مولار را با معادله هلمهولتز^۲ بدست آورد (رابطه ۳-۱۴).

$$\Delta_r G_m = \Delta_r H_m - T \Delta_r S_m = \Delta_r H_m + T \left[\frac{\partial \Delta_r G_m}{\partial T} \right]_p \quad ۱۴-۳$$

که

$$\Delta_r H_m = \Delta_r G_m - T \left[\frac{\partial \Delta_r G_m}{\partial T} \right]_p = -nFE + nFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \quad ۱۵-۳$$

در روابط فوق، $\Delta_r H_m$ تغییر آنتالپی^۳ مولار واکنش، $\Delta_r S_m$ تغییر آنتروپی^۴ مولار و $(\partial E / \partial T)_p$ مشتقات جزئی پتانسیل الکتریکی نسبت به دما تحت فشار ثابت است. همچنین ضریب دمایی OCV نامیده می‌شود.

از رابطه (۳-۱۶) هنگامی که یک باتری برگشت‌پذیر دشارژ می‌شود، گرما در طی فرایند واکنش برگشت‌پذیر است که توسط Q_r نشان داده می‌شود. در شرایط برگشت‌پذیر رابطه (۳-۱۷) برقرار است.

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{nF} \Delta_r S_m \quad ۱۶-۳$$

$$Q_r = T \Delta_r S_m = -T \left[\frac{\partial \Delta_r G_m}{\partial T} \right]_p = nFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \quad ۱۷-۳$$

بنابراین سه سناریو برای تبادل حرارت با محیط برای باتری‌های برگشت‌پذیر در هنگام دشارژ وجود دارد:

۱- اگر $(\partial E / \partial T)_p = 0$ ، آنگاه $Q_r = 0$ می‌شود. باتری در زمان کار هیچ تبادل گرمایی با محیط ندارد.

^۱ Open Circuit Voltage

^۲ Helmholtz

^۳ Enthalpy

^۴ Entropy

$$-\Delta_r H_m = nFE$$

۱۸-۳

تمام گرمای واکنش شیمیایی به توان الکتریکی تبدیل می‌شود.

۲- اگر $(\partial E / \partial T)_p < 0$ ، آنگاه $Q_r < 0$ می‌شود. باتری در زمان کار، گرما را به محیط منتقل می‌کند.

$$-\Delta_r H_m > nFE$$

۱۹-۳

بخشی از گرمای واکنش به توان الکتریکی تبدیل می‌شود و مابقی به صورت گرما به محیط منتقل می‌شود. در

سیستم‌های عایق حرارتی، دمای باتری به آرامی افزایش می‌یابد.

۳- اگر $(\partial E / \partial T)_p > 0$ ، آنگاه $Q_r > 0$ می‌شود. باتری در زمان کار از محیط گرما جذب می‌کند.

$$-\Delta_r H_m < nFE$$

۲۰-۳

تمام گرمای واکنش شیمیایی با افزایش گرما از محیط به توان الکتریکی تبدیل می‌شود. در سیستم‌های عایق

حرارتی، دمای باتری به آرامی کاهش می‌یابد.

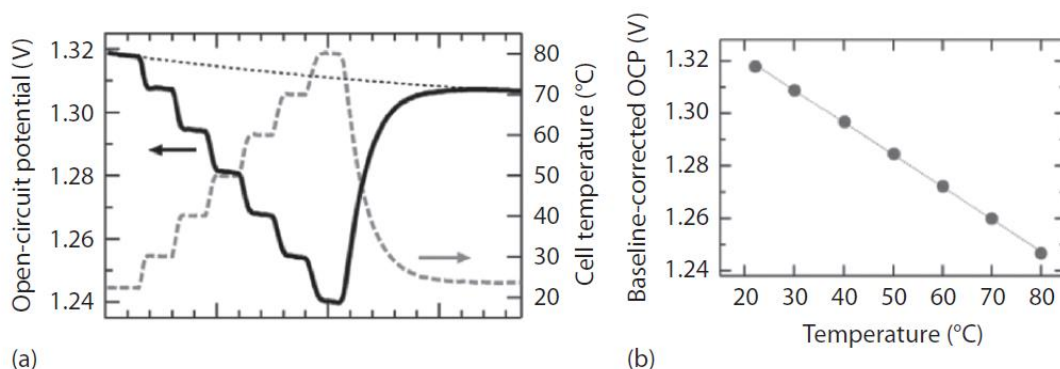
نتیجه یک آزمایش تحقیقاتی در SNL^۱، نشان داد با افزایش دمای الکترولیت از ۲۰ درجه سانتیگراد به ۸۰ درجه

سانتیگراد، ولتاژ مدار باز از ۱/۳۲ به ۱/۲۴ ولت کاهش خواهد یافت. به استثنای اثر دشارژ خودی، ضریب دمایی

OCV حدود $-1.1 \text{ mV}/^\circ\text{C}$ بود.

در مرجع [۹۲] ضریب دما در ولتاژهای مدار باز مختلف آزمایش شده و مشخص شده است که هر چه ولتاژ مدار باز

پایین‌تر باشد، ضریب دما (مقدار قدرمطلق آن) بزرگتر است (شکل ۳-۲).



شکل ۳-۲: (a) تغییرات OCV و زمان. (b) تغییرات OCV و دما.

^۱ Sandia National Laboratories

۳-۱-۳-۴- فرایند غیر برگشت پذیر و مرحله کنترل نرخ

الکتروود از لحاظ شیمیایی فقط زمانی برگشت پذیر است که واکنش‌های آن برگشت پذیر و در تعادل ترمودینامیکی باشند. وقتی جریان از الکتروود عبور می‌کند، واکنش اتفاق می‌افتد. الکتروود تعادل خود را از دست می‌دهد و پتانسیل آن از شرایط تعادل خارج می‌شود. به این حالت پلاریزاسیون (قطبش)^۱ الکتروود گفته می‌شود.

در شرایط عبور جریان از تجهیزات الکتروشیمیایی، پتانسیل کاتد منفی‌تر از پتانسیل تعادل است و به سمت پتانسیل منفی حرکت می‌کند که به آن پلاریزاسیون کاتدی^۲ گفته می‌شود. پتانسیل آند همیشه بالاتر از پتانسیل تعادل است و پتانسیل الکتروود به سمت مقادیر مثبت حرکت می‌کند که به آن پلاریزاسیون آندی^۳ گفته می‌شود. سلول گالوانیک و سلول الکترولیتی دو نوع مختلف از تجهیزات الکتروشیمیایی هستند. ارتباط بین آند و کاتد به ترتیب با طرف مثبت و منفی نتیجه متفاوتی را ایجاد می‌نماید. در یک سلول گالوانیک، هنگامی که پلاریزاسیون رخ می‌دهد، اختلاف پتانسیل کوچکتر می‌شود که قابلیت کار سلول را کاهش می‌دهد. در یک سلول الکترولیتی، وقتی پلاریزاسیون رخ می‌دهد، اختلاف پتانسیل بیشتر می‌شود و در نتیجه توان بیشتری مصرف می‌شود.

واکنش‌های الکتروشیمیایی در واسط بین دو رسانای الکترونی و رسانای یونی رخ می‌دهد. معمولاً، جریان از طریق ایجاد یک سری تغییرات در واسط الکتروود-الکترولیت جاری می‌شود که فرایند الکتروودی^۴ نامیده می‌شود. به طور کلی مشخص شده که فرایند الکتروود حداقل از دو مرحله اساسی تشکیل می‌گردد [۹۱]:

۱- مرحله انتقال الکترون: واکنش دهنده^۵ در واسط الکتروود و الکترولیت الکترون‌ها را جذب می‌کند یا از دست می‌دهد.

۲- مرحله انتقال جرم: انتقال واکنش دهنده از محلول به سطح الکترولیت و همچنین محصول از سطح الکتروود به محلول.

برای یک واکنش خاص، اگر سرعت یک مرحله بسیار کمتر از مراحل دیگر باشد، سرعت هر مرحله در فرایند الکتروود باید برابر با سرعت کندترین مرحله در شرایط پایدار^۶ باشد. مرحله با کمترین سرعت، مرحله کنترل سرعت فرایند الکتروود نامیده می‌شود. بر اساس سینتیک شیمیایی، رابطه‌ای بین سرعت مرحله و انرژی استاندارد آزاد گیبس به صورت ذیل وجود دارد.

^۱ Polarization

^۲ Cathodic Polarization

^۳ Anodic Polarization

^۴ Electrode Process

^۵ Reactant

^۶ Steady State

$$v \propto \exp\left(-\frac{\Delta G^\theta}{RT}\right) \quad ۲۱-۳$$

انرژی استاندارد آزاد گیبس به محل واکنش واسط و مشخصات واسط، انتقال جرم بین واکنش دهنده‌ها و محصولات، ساختار دولایه واسط و آرایش ساختار جدید بستگی دارد، به طوری که مرحله انتقال الکترون و مرحله انتقال جرم این فرصت را دارند که مرحله کنترل سرعت باشند.

۳-۱-۳-۵- پلاریزاسیون واکنش در حالت‌های پایدار

برای مرحله انتقال الکترون، وقتی جریانی از الکتروود عبور می‌کند، پلاریزاسیون الکتروود در دو وضعیت ایده‌آل رخ نمی‌دهد. وضعیت اول این است که وقتی سرعت واکنش الکتروود خیلی زیاد است و الکتروود می‌تواند الکترون‌ها را به سرعت مصرف یا آزاد نماید، هیچ باری (شارژی) روی سطح الکتروود باقی نمی‌ماند. واکنشی که در حال انجام است، معادل واکنش در حالت تعادل است. دیگر این که وقتی جریان خارجی بسیار کم باشد، به این معناست که الکتروود زمان زیادی برای مصرف یا آزاد کردن الکترون دارد. بنابراین، هیچ باری بر روی سطح الکتروود باقی نمی‌ماند و واکنش می‌تواند در حالت تعادل صورت گیرد. در عمل، این دو وضعیت نمی‌توانند وجود داشته باشند. مرحله انتقال الکترون تا حدودی با مقاومت روبه‌رو است. این نوع مقاومت‌ها موجب می‌شوند که پتانسیل واقعی از پتانسیل تعادل خارج شود و پدیده‌ای به نام پلاریزاسیون واکنش رخ دهد.

در یک واکنش الکتروشیمیایی، سرعت واکنش را می‌توان با چگالی جریان به صورت رابطه (۳-۲۲) نشان داد.

$$i = nFv \quad ۲۲-۳$$

که در رابطه (۳-۲۲)، i چگالی جریان با واحد mA/cm^2 ، n تعداد انتقال الکترون واکنش، F ثابت فارادی و v سرعت واکنش مولار با واحد $mol/s.cm^2$ است.

فرض بر این است که مرحله انتقال جرم در واکنش $O + e^- \leftrightarrow R$ ، مرحله کنترل سرعت نباشد. برای مثال، بر اساس تئوری سینتیک، ارتباط بین سرعت واکنش و انرژی استاندارد آزاد گیبس به صورت زیر است.

$$v_c = k_c^0 a_o \exp\left(-\frac{\Delta G_c}{RT}\right) \quad ۲۳-۳$$

$$v_a = k_a^0 a_R \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{RT}\right) \quad ۲۴-۳$$

به دلیل وجود دو لایه در واسط الکتروود و الکتروولیت، رابطه بین ΔG_c و ΔG_a با پتانسیل الکتروود ϕ به صورت روابط (۳-۲۵) و (۳-۲۶) است.

$$\Delta G_c = \Delta G_c^0 - \beta F \varphi \quad ۲۵-۳$$

$$\Delta G_a = \Delta G_a^0 - \alpha F \varphi \quad ۲۶-۳$$

در روابط فوق، β و α ضرایب تقارن نامیده می‌شوند و $\alpha + \beta = 1$ است. این مساله نشانگر آن است که تغییر پتانسیل فقط می‌تواند تا حدی بر انرژی آزاد گیبس تاثیر گذارد. اگر از چگالی جریان به عنوان جایگزین سرعت واکنش استفاده شود و ثابت‌ها با هم ادغام شوند، می‌توان روابط را به صورت روابط (۲۷-۳) و (۲۸-۳) تغییر داد.

$$i_c = F k'_c a_o \exp\left(-\frac{\beta F \varphi}{RT}\right) = F k_c c_o \exp\left(-\frac{\beta F \varphi}{RT}\right) \quad ۲۷-۳$$

$$i_a = F k'_a a_R \exp\left(-\frac{\alpha F \varphi}{RT}\right) = F k_a c_R \exp\left(-\frac{\alpha F \varphi}{RT}\right) \quad ۲۸-۳$$

هنگامی که واکنش الکتروود به تعادل می‌رسد و هیچ واکنش خاصی روی آن وجود ندارد، می‌توان نتیجه گرفت که سرعت واکنش‌های اکسایش و کاهش برابر است. این بدان معناست که چگالی جریان مبادله شده از رابطه (۲۹-۳) محاسبه می‌شود.

$$i_0 = F k_a c_R \exp\left(\frac{\alpha F \varphi_e}{RT}\right) = F k_c c_o \exp\left(-\frac{\beta F \varphi_e}{RT}\right) \quad ۲۹-۳$$

در رابطه (۲۹-۳)، i_0 چگالی جریان مبادله شده نامیده می‌شود و از ثابت سرعت واکنش، ماده الکتروود و غلظت واکنش دهنده تاثیر می‌پذیرد. در پتانسیل تعادل، اگرچه به نظر می‌رسد که تغییری در الکتروود ایجاد نشده، واکنش‌های اکسایش و کاهش همچنان ادامه دارند. سرعت واکنش با چگالی جریان نشان داده می‌شود که در واقع همان چگالی جریان مبادله شده است.

در مقایسه چگالی جریان با پتانسیل تعادل، چگالی جریان مبادله شده تابع خصوصیات دینامیکی است، در حالی که پتانسیل تعادل از توابع ترمودینامیکی حاصل می‌شود. برای دو سیستم با پتانسیل تعادل یکسان و چگالی جریان مبادله شده متفاوت، اختلاف زیادی بین خصوصیات دینامیکی وجود دارد.

با تعریف $\Delta \varphi = \varphi - \varphi_e$ به عنوان اضافه پتانسیل، که φ پتانسیل الکتروود و φ_e پتانسیل تعادل است، روابط (۲۷-۳) و (۲۸-۳) به صورت زیر تغییر می‌کنند.

$$i_c = i_0 \exp\left(-\frac{\beta F \Delta \varphi}{RT}\right) \quad ۳۰-۳$$

$$i_a = i_0 \exp\left(-\frac{\alpha F \Delta \varphi}{RT}\right) \quad ۳۱-۳$$

وقتی که واکنش الکتروشیمیایی رخ می‌دهد، سرعت خالص واکنش الکتروود با چگالی جریان را می‌توان به صورت رابطه (۳۲-۳) بیان نمود.

$$i = i_c - i_a = i_0 \left[\exp\left(-\frac{\beta F \Delta \varphi}{RT}\right) - \exp\left(\frac{\alpha F \Delta \varphi}{RT}\right) \right] \quad ۳۲-۳$$

رابطه (۳۲-۳) معادله بوتلر-والمر^۱ نامیده می‌شود و رابطه بین چگالی جریان خالص و اضافه پتانسیل در مرحله انتقال الکترون را توصیف می‌نماید [۹۳-۹۴].

از آنجایی که چگالی جریان مبادله شده با غلظت ماده در ارتباط است، جایگزین ثابت سرعت واکنش می‌شود. همچنین در حالت تعادل، فرض می‌شود که $C_R = C_O$.

$$k = k_a \exp\left(\frac{\alpha F \varphi_e}{RT}\right) = k_c \exp\left(-\frac{\beta F \varphi_e}{RT}\right) \quad ۳۳-۳$$

که k در رابطه فوق، ثابت سرعت واکنش الکتروود^۲ نامیده می‌شود. به طور مشخص رابطه (۳۴-۳) برقرار است.

$$i_0 = F k C_O^\alpha C_R^\beta \quad ۳۴-۳$$

در سیستم‌های VFB معمولاً از رابطه بوتلر-والمر و تغییرات آن برای تحلیل ساز و کار استفاده می‌شود. برای سمت مثبت، رابطه کلی بوتلر-والمر به صورت رابطه (۳۵-۳) می‌باشد.

$$i_1 = F k_1 C_{VO_2^+}^{\alpha_1} C_{VO_2^+}^{\beta_1} \left[\exp\left(-\frac{\alpha_1 F \Delta \varphi_1}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\beta_1 F \Delta \varphi_1}{RT}\right) \right] \quad ۳۵-۳$$

برای سمت منفی نیز رابطه (۳۶-۳) برقرار است.

$$i_2 = F k_2 C_{V^{2+}}^{\alpha_2} C_{V^{3+}}^{\beta_2} \left[\exp\left(-\frac{\alpha_2 F \Delta \varphi_2}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\beta_2 F \Delta \varphi_2}{RT}\right) \right] \quad ۳۶-۳$$

^۱ Butler-Volmer

^۲ Electrode Reaction Rate Constant

۳-۱-۳-۶- پلاریزاسیون غلظت در پخش حالت پایدار^۱

در فرایندهای انتقال جرم، سه حالت انتقال وجود دارد: جابجایی اتمی الکتریکی^۲، همرفت^۳ و پخش. وقتی جریانی از الکتروود عبور می‌کند، این سه نوع حالت انتقال جرم همیشه با هم هستند. جابجایی اتمی الکتریکی، همرفت و پخش به ترتیب با توجه به فاصله تا سطح الکتروود، نقش اصلی را در فرایند انتقال جرم بازی می‌کنند.

در محلول‌های انبوه، فاصله تا سطح الکتروود نسبتاً زیاد است و به دلیل میدان الکتریکی یا اختلاف غلظت، سرعت جریان بسیار زیاد ایجاد می‌شود، بنابراین همرفت بیشترین تاثیر را در فرایند انتقال جرم دارد. در لایه نزدیک به سطح الکتروود، هر چه لایه به سطح الکتروود نزدیک‌تر باشد، سرعت همرفت کمتر است. بنابراین در این ناحیه، سرعت جریان بسیار کم است و جابجایی اتمی الکتریکی و پخش نسبت به همرفت تاثیر بیشتری در روند انتقال جرم خواهند داشت. وقتی مقدار زیادی نمک یا اسید در الکتروولیت وجود داشته باشد، نرخ جابجایی واکنش دهنده‌ها بسیار کاهش می‌یابد و می‌تواند ناچیز باشد. بنابراین، پخش حالت اصلی انتقال جرم است. در سیستم‌های الکتروشیمیایی واقعی، محلول الکتروولیت اغلب شامل مقدار زیادی از این نوع اسید یا نمک است و بنابراین تمرکز بر روی پخش است.

پخش ناشی از اختلاف غلظت است. با پیشرفت واکنش، غلظت سطح الکتروود با محلول متفاوت است و واکنش دهنده از مکان با غلظت بالاتر به محل با غلظت کمتر منتقل می‌شود. هنگامی که غلظت نزدیک سطح الکتروود دیگر تغییر نکند، سیستم به حالت پایدار می‌رسد و این حالت، پخش حالت پایدار است. فرایند پخش حالت پایدار باید مطابق قانون اول فیک^۴ باشد (رابطه (۳-۳۷)).

$$q_i = -D_i \frac{dc_i}{dx} \quad ۳-۳۷$$

بر اساس سینتیک‌های الکتروشیمیایی، رابطه (۳-۳۸) برقرار است.

$$i = nF(-q) = nFD_i \frac{dc_i}{dx} = nFD_i \frac{c_i^0 - c_i^s}{\delta} \quad ۳-۳۸$$

که D_i ضریب پخش، c_i^0 غلظت در فاز محلول انبوه، c_i^s غلظت روی سطح الکتروود، i چگالی جریان پخش و δ ضخامت لایه پخش است.

^۱ Steady-State Diffusion

^۲ Electromigration

^۳ Convection

^۴ Fick's First Law

وقتی غلظت روی سطح الکتروود به صفر می‌رسد، واکنش دهنده بیشترین گرادیان غلظت و همچنین حداکثر چگالی جریان پخش را دارد. این چگالی جریان را چگالی جریان محدود می‌نامند و با i_d نشان می‌دهند که با استفاده از رابطه (۳۹-۳) محاسبه می‌گردد.

$$i_d = nFD_i \frac{c_i^0}{\delta} \quad ۳۹-۳$$

در حالت پایدار، چگالی جریان پخش را می‌توان با i بیان نمود (رابطه (۴۰-۳)).

$$i = i_d \left(1 - \frac{c_i^s}{c_i^0}\right) \quad \text{یا} \quad c_i^s = c_i^0 \left(1 - \frac{i}{i_d}\right) \quad ۴۰-۳$$

وجود شیب غلظت منجر به انحراف پتانسیل از پتانسیل تعادل می‌شود. این پدیده پلاریزاسیون غلظت نامیده می‌شود. هنگامی که مرحله پخش غالب می‌شود، به عنوان مثال در واکنش $O + ne^- \leftrightarrow R$ ، با فرض این که ضریب فعالیت با تغییرات غلظت تغییر نکند، پتانسیل تعادل را می‌توان با معادله نرنست (رابطه (۴۱-۳)) توصیف نمود.

$$\varphi'_e = \varphi^\theta + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_O c_O^s}{\gamma_R c_R^s} \quad \text{و} \quad \varphi_e = \varphi^\theta + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_O c_O^0}{\gamma_R c_R^0} \quad ۴۱-۳$$

که φ'_e پتانسیل تعادل با جریان عبوری و φ_e پتانسیل تعادل بدون جریان عبوری است. بنابراین پلاریزاسیون غلظت را می‌توان به صورت رابطه (۴۲-۳) توصیف نمود [۹۵].

$$\Delta\varphi_{con} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_R^0 c_O^s}{c_O^0 c_R^s} \quad ۴۲-۳$$

۳-۱-۳-۷- پلاریزاسیون و تلفات ولتاژ در VFBها

تلفات ولتاژ باتری‌های جریانی ردوکس توسط چهار عامل ایجاد می‌شود [۹۱]:

۱- افت ولتاژ فعال‌سازی که توسط V_{act} نشان داده می‌شود. این افت ولتاژ عمدتاً به دلیل پلاریزاسیون واکنش در مرحله انتقال الکترون است. افت ولتاژ فعال‌سازی را می‌توان اضافه پتانسیل تولید شده از پلاریزاسیون واکنش در نظر گرفت. با انتخاب ماده الکتروود مناسب یا ایجاد تغییراتی برای افزایش چگالی جریان مبادله شده، می‌توان افت ولتاژ فعال‌سازی را کاهش داد.

۲- افت ولتاژ اهمی که با V_{ohm} نشان داده می‌شود با عبور جریان از مقاومت اهمی، مانند انواع مختلف مواد الکتروود و محلول‌ها، اتصالات و پتانسیل‌های اتصال مایع و همچنین عبور یون‌های مقاومت از الکتروولیت ایجاد می‌شود. افت ولتاژ اهمی و جریان عبوری با قانون اهم مطابقت دارند. افت ولتاژ اهمی را هم می‌توان به دلیل اضافه پتانسیل

ناشی از مقاومت داخلی در نظر گرفت. با کاهش مقاومت ماده الکتروود، بهبود اتصالات اجزای مختلف و افزایش رسانایی الکتروولیت می‌توان تلفات ولتاژ اهمی باتری‌های جریانی ردوکس را کاهش داد.

۳- تلفات ولتاژ انتقال جرم که با V_{trans} نشان داده می‌شود، توصیف دیگری از اضافه پتانسیل حاصل از پلاریزاسیون غلظت است. علت آن اختلاف غلظت بین سطح الکتروود و محلول انبوه است. افت ولتاژ انتقال جرم را می‌توان با افزایش سرعت جریان الکتروولیت و در نتیجه افزایش میزان الکتروولیت تجدیدپذیر در پشته، کاهش داد.

۴- افت ولتاژ ناشی از جریان متقاطع^۱ و شنت که با V_{cross} نشان داده می‌شود، یک پدیده افت ولتاژ است که از جابجایی یونی در غشای پشته و جریان موازی در چندمنظوره^۲ ایجاد می‌شود. چنین پدیده‌هایی معمولاً درون پشته VFB وجود دارد. با استفاده از غشایی که بتواند جابجایی یون وانادیوم را مسدود کند یا میزان جابجایی را کاهش دهد، می‌توان جریان متقاطع را کاهش داد. جریان موازی را فقط می‌توان با به روزرسانی اجزای اصلی ساختار پشته و طراحی لوله‌کشی^۳ کاهش داد، بنابراین موجب بهبود افت ولتاژ ناشی از جریان اتصال کوتاه می‌شود. بنابراین برای VFBها حداکثر افت ولتاژ را می‌توان با رابطه (۳-۴۳) نشان داد.

$$\Delta V = V_{act} + V_{ohm} + V_{trans} + V_{cross} \quad ۴۳-۳$$

این چهار نوع افت ولتاژ به صورت همزمان در یک واکنش الکتروشیمیایی وجود دارد. با ادامه واکنش، مرحله غالب تغییر خواهد کرد. برای VFBها، برخی از نتایج تحقیقات نشان می‌دهند که برای شارژ در SOC بالا و دشارژ در SOC کم، افت ولتاژ ناشی از انتقال جرم، نقش غالب را بازی می‌کند. این بدان معناست که اضافه پتانسیل عمدتاً توسط پلاریزاسیون غلظت در سمت منفی ایجاد می‌شود. در SOC متوسط، تاثیر مقاومت اهمی اهمیت بیشتری دارد. به عبارت دیگر اضافه پتانسیل عمدتاً شامل افت ولتاژ اهمی است [۹۶].

افت ولتاژ ناشی از جریان متقاطع و موازی مهم‌ترین عامل در تلفات ولتاژ باطری نخواهد بود و تلفات ولتاژ به صورت غالب فقط به طراحی غشا و سیستم بستگی دارد. با این حال مورد مذکور می‌تواند تاثیر منفی بر عملکرد داشته باشد [۹۷].

۳-۱-۴- اجزای اصلی و ساختار VFBها

همان‌طور که در شکل ۳-۳ نشان داده شده، VFBها معمولاً با جمع کردن چندین سلول به صورت سری و تشکیل یک پشته باتری ساخته می‌شوند [۹۸]. الکتروودها در دو طرف صفحه دو قطبی^۴ (BP) نقش جدا کننده هر سلول از سلول‌های

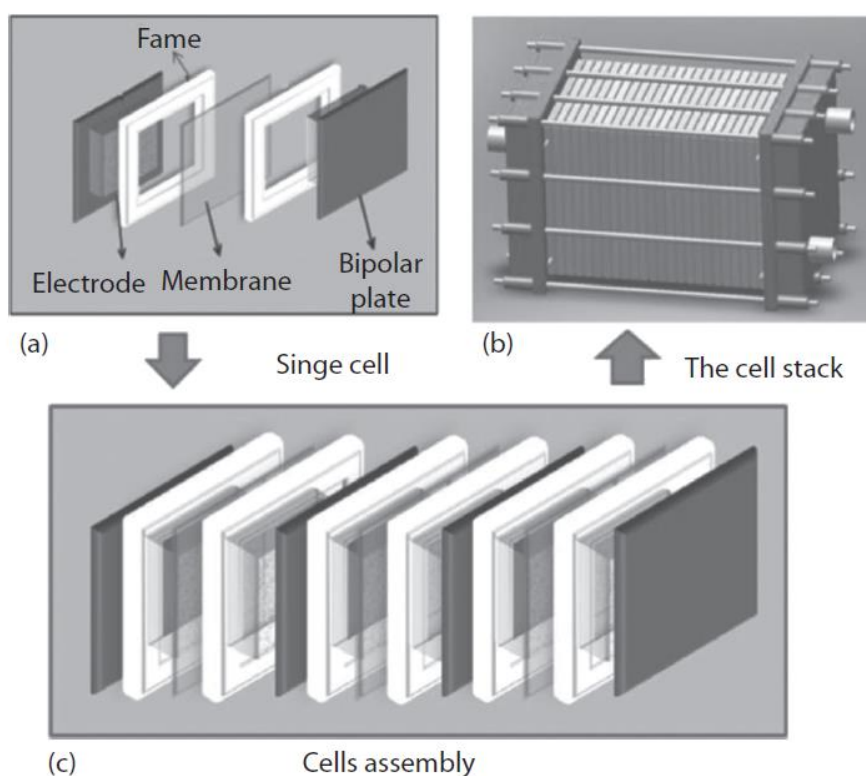
^۱ Crossover

^۲ Manifold

^۳ Pipeline

^۴ Bipolar Plate

دیگر را دارند (بخش (a) شکل ۳-۳) و BP به عنوان محیط رسانای جریان^۱ بین الکتروود منفی یک سلول و الکتروود مثبت سلول بعد عمل می‌کند. سلول‌های موجود در باتری به صورت سری به هم متصل می‌شوند و الکتروولیت به صورت موازی از میان سلول‌ها جریان می‌یابد. الکتروولیت در دو طرف مثبت و منفی توسط یک غشای عایق از هم جدا می‌شود. اجزای کلیدی VFB، الکتروولیت، الکتروود نمد کربن^۲ (CF)، غشای تبادل یونی و BP است. هر یک از این اجزاء در ادامه مورد بررسی قرار می‌گیرند.



شکل ۳-۳: مونتاژ (a) یک تک سلول، (b) چند سلول و (c) پشته سلول.

۳-۱-۴-۱- الکتروولیت

الکتروولیت در VFB به عنوان محیطی برای ذخیره انرژی عمل می‌کند، در حالی که حجم و غلظت الکتروولیت انرژی باتری را تعیین می‌کنند.

^۱ Current Conducting Medium

^۲ Carbon Felt

در VFB، الکترولیت از گونه‌های فعال و الکترولیت‌های پشتیبان تشکیل می‌شود. گونه‌های فعال، یون‌های وانادیوم با والانس‌های مختلف هستند. الکترولیت‌های پشتیبان^۱ انواع مختلفی از اسید مانند سولفوریک اسید^۲، هیدروکلریک اسید^۳، متان سولفونیک اسید^۴، مخلوطی از مواد فوق یا الکترولیت آلی است. پرکاربردترین اسید، سولفوریک اسید است. زوج ردوکس V^{2+}/V^{3+} به عنوان آنولیت عمل می‌کنند، در حالی که زوج ردوکس V^{4+}/V^{5+} به عنوان کاتولیت عمل می‌کنند[۹۹]. تبدیل‌های بین انرژی الکتریکی و انرژی شیمیایی از طریق تغییر در والانس وانادیوم ناشی از واکنش‌های الکتروود در هنگامی که الکترولیت‌ها از مخازن به سمت الکتروودهای موجود در پشته جریان می‌یابند، تحقق می‌یابد.

الکترولیت VFB متداول^۵ بر پایه اسید سولفوریک است و یون‌های وانادیوم در اسید سولفوریک حل می‌شوند. سطح اسیدیته الکترولیت تقریباً مشابه الکترولیت باتری سرب اسیدی است که pH بسیار کمی دارد. به عنوان یک الکترولیت پشتیبان، اسید سولفوریک در VFB دارای دو هدف است:

۱- افزایش رسانایی یونی الکترولیت

۲- تامین یون‌های هیدروژن واکنش در الکتروود مثبت

در یک VFB، غلظت وانادیوم و حجم الکترولیت ظرفیت باتری را تعیین می‌کنند. افزایش غلظت وانادیوم در الکترولیت موجب افزایش چگالی انرژی باتری می‌شود. اما سیستم VFB متداول مبتنی بر اسید سولفوریک، به طور قابل توجهی توسط حلالیت یون وانادیوم و پایداری در محلول‌های الکترولیت در یک پنجره دمایی مشخص محدود می‌شود که سیستم را نه تنها به چگالی انرژی کمتر از 25 Wh L^{-1} (کمتر از 1.7 M غلظت وانادیوم فعال) بلکه به یک محدوده دمایی عملیاتی باریک (۱۰ تا ۴۰ درجه سانتیگراد) محدود می‌نماید[۱۰۱-۱۰۰].

چگالی انرژی کم سیستم‌های VFB، به دلیل حلالیت ضعیف و پایداری گونه‌های وانادیوم در دماهای کم و زیاد، محققان را بر آن داشته تا ساختار آنها را مطالعه کنند و گونه‌های وانادیوم با غلظت‌های مختلف الکترولیت در اسید سولفوریک را شناسایی کنند. مشخص شده که پایداری محلول‌های وانادیوم با افزایش دما و غلظت وانادیوم کاهش می‌یابد.

به منظور افزایش چگالی انرژی VFBها، چند گروه از محققان از مواد افزودنی استفاده کردند و انتظار می‌رفت پایداری الکترولیت بهبود یابد و همچنین عملکرد الکتروشیمیایی آنها افزایش یابد. ژانگ و همکاران^۶ در مرجع [۱۰۲] یک مطالعه جامع در مورد تاثیر تعدادی از مواد افزودنی آلی و معدنی بر پایداری الکترولیت‌های VRB اسید سولفوریک متداول انجام دادند. آزمایش‌های پایداری در یک محدوده دمایی ۵- درجه سانتیگراد تا ۵۰- درجه سانتیگراد در یک حمام که دمای آن

^۱ Supporting Electrolyte

^۲ Sulfonic acid

^۳ Hydrochloric acid

^۴ Methane Sulfonic acid

^۵ Traditional

^۶ Zhang et.al

کنترل شده^۱، انجام شد. نتایج آزمایش نشان داد که اسید پلی اکریلیک^۲ به عنوان یک ماده پایدار کننده پتانسیل برای الکترولیت منفی است و مخلوطی از اسید پلی اکریلیک و اسید متان سولفونیک برای الکترولیت مثبت مناسب می‌باشد. لی^۳ و همکاران در مرجع [۱۰۳] اثر سوربیتول^۴، مانیتول^۵، گلوکز^۶ و دی-سوربیتول^۷ را بر عملکرد و فعالیت الکتروشیمیایی الکترولیت‌های مثبت VRB مطالعه نمودند. فعالیت الکتروشیمیایی الکترولیت‌ها با افزودن دی-سوربیتول بهبود یافته که ممکن است به دلیل افزایش دسترس‌پذیری گروه‌های OH باشد که مکان‌های فعال انتقال الکترون را فراهم می‌کنند.

در یکی از مطالعات اخیر چانگ^۸ و همکاران اثر پراکنده کننده‌های^۹ کولتر^{۱۰} به عنوان ماده افزودنی به الکترولیت مثبت را مورد بررسی قرار دادند. الکترولیت‌ها با انواع مختلف پراکنده کننده‌ها آزمایش شدند و از نظر پایداری الکترولیت و عملکرد الکتروشیمیایی مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج نشان داد که افزودن پراکنده کننده کولتر IIIA تشکیل رسوب شیمیایی را به تاخیر می‌اندازد و همچنین بازده انرژی بالاتر را موجب می‌شود [۱۰۴]. در تحقیق دیگری توسط ژیجان جیا^{۱۱} و همکاران اثر افزودن گلیسرین و الکل n-propyl بررسی شد [۱۰۵]. نتایج حاصل از ولتامتری چرخه‌ای (CV^{۱۲}) و کروماتامپرومتری^{۱۳} نشان دادند که افزودن گلیسرین عملکرد الکتروشیمیایی الکترولیت را افزایش می‌دهد که این اتفاق به دلیل افزایش جذب یون‌های وانادیوم بر روی الکتروود و در نتیجه افزایش تعداد گروه‌های هیدروکسیل فعال می‌باشد.

دینگ^{۱۴} و همکاران در مرجع [۱۰۶] یک سری از فسفات‌ها را به عنوان افزودنی به منظور بهبود پایداری الکترولیت‌ها برای VFB مورد بررسی قرار دادند. دو ماده افزودنی انتخاب شده اثرات مثبتی بر پایداری الکترولیت‌ها تحت آزمایش

^۱ Temperature-Controlled Bath

^۲ Polyacrylic Acid

^۳ Li

^۴ Sorbitol

^۵ Mannitol

^۶ Glucose

^۷ D-Sorbitol

^۸ Chang

^۹ Dispersants

^{۱۰} Coulter

^{۱۱} Zhijun Jia

^{۱۲} Cyclic Voltammetry

^{۱۳} Chronoamperometry

^{۱۴} Ding

پایداری دگرجا^۱ و آزمایش جریان سلولی درون جا^۲ نشان دادند. اثرات افزودنی‌ها بر الکترولیت‌ها توسط آزمایش‌های رزونانس مغناطیسی هسته‌ای^۳ (NMR)، پراش اشعه ایکس^۴ (XRD)، طیف‌سنجی رامان^۵، ولتامتری چرخه‌ای، طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی^۶ (EIS) و شارژ و دشارژ مورد مطالعه قرار گرفتند. نتایج نشان داد که استفاده از مواد افزودنی $NH_4H_2PO_4$ به الکترولیت یک VFB به طور قابل توجهی موجب بهبود در برگشت‌پذیری واکنش ردوکس و فعالیت آن شده و بازده انرژی بهتری را به همراه خواهد داشت. علاوه بر این، سلول‌هایی که از الکترولیت با $NH_4H_2PO_4$ استفاده می‌کنند در مقایسه با سلول‌های بدون مواد افزودنی نرخ از بین رفتن ظرفیت کمتری در حین سیکل یا چرخه در دمای بالا دارند. این نتایج نشان می‌دهند که مواد افزودنی فسفات برای بهبود پایداری و قابلیت اطمینان VFB بسیار مفید بوده و انتظار می‌رود که بهترین مورد برای کاربرد عملی باشند.

وو و همکاران^۷ در مرجع [۱۰۷] از اینوزیتول و اسید فیتیک به عنوان افزودنی‌های آلی به الکترولیت VRFB استفاده نمودند تا پایداری و برگشت‌پذیری الکتروشیمیایی آن را بهبود بخشند. پایداری حرارتی الکترولیت (V) را می‌توان توسط افزودنی‌های اینوزیتول و اسید فیتیک بهبود بخشید. نتایج CV و EIS نشان می‌دهد که فعالیت الکتروشیمیایی الکترولیت با مواد افزودنی در مقایسه با ماده بدون افزودنی بهبود یافته است. ضریب پخش گونه‌های (IV) V با اینوزیتول از $0.71 - 1.16 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ به $3.11 - 5.15 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ و چگالی جریان مبادله شده از 2.8×10^{-3} به $11.7 \times 10^{-3} \text{ A cm}^{-2}$ افزایش یافت. علاوه بر این، نتایج الکتروشیمیایی نشان می‌دهد که الکترولیت‌های مثبت با مواد افزودنی آلی، پایداری سیکل بهتری دارند. VFB‌های دارای الکترولیت مثبت با ماده افزودنی اینوزیتول، رفتار عالی شارژ-دشارژ با متوسط بهره‌وری ۸۱/۵٪ در چگالی جریان 30 mA cm^{-2} از خود نشان می‌دهند. طیف‌سنجی اشعه ماورابنفش تایید می‌کند که در الکترولیت (V) با افزودن اینوزیتول و اسید فیتیک مواد جدید تشکیل نمی‌شود.

وانگ^۸ و همکارانش در مرجع [۱۰۸] از چندین ترکیب به عنوان ماده افزودنی الکترولیت (V) در یک VFB استفاده نمودند تا پایداری و فعالیت الکتروشیمیایی آن را بهبود بخشند. پایداری الکترولیت (V) با و بدون ماده افزودنی با استفاده از رفتار گرم/سرد دگرجا در محدوده دمایی ۵ تا ۶۰- درجه سانتیگراد مورد بررسی قرار گرفت. مشاهده شد که متیل اورنژ

^۱ Ex Situ^۲ In Situ^۳ Nuclear Magnetic Resonance^۴ X-Ray Diffraction^۵ Raman Spectroscopy^۶ Electrochemical Impedance Spectroscopy^۷ Wu et.al^۸ Wang

(^۱MO)، تریتون-ایکس ۱۰۰ (^۲OP)، سدیم لیگنین سولفونات (^۳SL)، سدیم دودسیل سولفات (^۴SDS) و پلی وینیل الکل (PVA)^۵ می‌توانند پایداری الکترولیت V(V) را در طیف دمایی گسترده‌ای بهبود بخشند. به منظور مطالعات بیشتر بر رفتار الکتروشیمیایی مواد افزودنی در الکترولیت V(V) از CV، پلاریزاسیون حالت پایدار و EIS استفاده شد. نتایج نشان داد که فعالیت‌های الکتروشیمیایی همچون برگشت‌پذیری واکنش الکتروکود، سرعت پخش و مقاومت پلاریزاسیون گونه‌های V(V) و امکان انتقال بار V(V)/V(IV) برای الکترولیت V(V) با مواد افزودنی در مقایسه با محلول اولیه بهبود یافته است.

تاثیر افزودن یون‌های Mn^{2+} به آنولیت یک VFB توسط هوانگ^۶ و همکاران در مرجع [۱۰۹] مورد مطالعه قرار گرفت. آنها دریافتند که اضافه شدن یون‌های Mn^{2+} با غلظت $0.04 - 0.13 \text{ gL}^{-1}$ موجب بهبود برگشت‌پذیری و فعالیت الکتروشیمیایی زوج V(V)/V(IV) و همچنین افزایش مقدار ضریب پخش یون وانادیوم می‌شود. با این حال، هنگامی که غلظت کمتر از ۰/۰۴ گرم در لیتر باشد منجر به افزایش مقاومت سطح زوج V(V)/V(IV) در سطح الکتروکود می‌شود. بنابراین انتظار می‌رود که Mn^{2+} در غلظت‌های مختلف تاثیرات مختلفی بر عملکرد سلول گذارد.

اثر ترکیبات آلی به عنوان پایدارکننده الکترولیت VRB معمولاً گذرا است، زیرا اکثر ترکیبات آلی به آرامی توسط گونه‌های V(V) به شدت اکسید کننده در الکترولیت نیم سلول مثبت شارژ شده، اکسید می‌شوند. ترکیباتی مانند گلیسرول به آرامی به CO_2 و آب اکسید می‌شود، در حالی که در الکترولیت V(V) به V(IV) کاهش می‌یابد. بنابراین ترکیبات غیرآلی دارای اثر پایداری بادوام‌تری هستند.

محققان در PNNL یک سیستم جدید VFB را توسعه دادند که در آن از یک الکترولیت پشتیبان مخلوط $H_2SO_4 - HCL$ و محلول وانادیوم $2/7 \text{ M}$ که در محدوده دمایی ۵- تا ۵۰- درجه سانتیگراد پایدار است استفاده شده است. این افزودنی موجب افزایش قابل توجه در چگالی انرژی و امکان عملکرد VRB در دامنه دمایی گسترده می‌گردد. زوج‌های ردوکس وانادیوم در این مخلوط موجب بهبود سینتیک واکنش و برگشت‌پذیری عالی شدند [۱۱۰].

به طور خلاصه، یک الکترولیت با چگالی بالاتر، پایداری بیشتر و محدوده دمایی کار بیشتر، هدف توسعه پایدار VFB است. برای دستیابی به این هدف، پیشرفت بیشتر در درک ساختار گونه‌های وانادیوم و ارتباط آنها با یون‌های حلال لازم است.

^۱ Methyl Orange

^۲ Triton X-100

^۳ Sodium Lignin Sulfonate

^۴ Sodium Dodecyl Sulfate

^۵ Polyvinyl Alcohol

^۶ Huang et.al

۳-۱-۴-۲- الکترو

طیف وسیعی از مواد به عنوان الکترو مثبت و منفی برای VFBها مورد استفاده قرار می‌گیرند. مواد الکترودی که در حال حاضر مورد استفاده قرار می‌گیرند برخی فلزات و کربن هستند. طیف وسیعی از مواد الکترو فلزی مانند Pt, Au, Pb, ^۱Pt-Ti و ^۲DSA به عنوان الکتروهای مثبت VFB شناسایی شده‌اند. مشخص شده که برگشت‌پذیری الکتروشیمیایی زوج ردوکس VO^{2+}/VO_2^+ در الکترو Au کافی نیست. الکتروهای Pb و Ti به راحتی در محدوده پتانسیلی که در آنها واکنش‌های زوج ردوکس VO^{2+}/VO_2^+ رخ می‌دهد، غیرفعال می‌شوند. افزایش مقاومت الکتریکی به وسیله فیلم غیرفعال‌سازی^۳ شکل گرفته در سطح ایجاد می‌شود. با استفاده از الکتروهای Pt-Ti و DSA می‌توان از بروز مشکل فیلم غیرفعال‌سازی جلوگیری نمود اما کاربرد گسترده آنها به دلیل هزینه بالا محدود می‌شود [۹۱].

در حال حاضر نمد گرافیت (GF)^۴ و نمد کربن به دلیل پایداری شیمیایی کافی و هزینه پایین به عنوان الکترو انتخاب می‌شوند. به منظور دستیابی به چگالی توان بالاتر، بسیاری از مطالعات بر روی بهبود عملکرد الکتروهای نمدی مورد استفاده در VFB متمرکز شده‌اند. رفتارهای گرمایی، شیمیایی و الکتروشیمیایی GF و CF به منظور افزایش فعالیت الکتروشیمیایی مورد ارزیابی قرار گرفته است. همچنین تغییرات مقاومت الکتریکی، اندازه منفذ و سطح موثر نمدها نیز بررسی شده است.

وان^۵ و همکارانش در مرجع [۱۱۱] اثرات الکترو مبتنی بر کاغذ کربن^۶ (CP) بر عملکرد یک VFB را به صورت تئوری تجزیه و تحلیل نمودند. در مقایسه با الکتروهای معمولی مبتنی بر CF، الکتروهای مبتنی بر CP ویژگی‌های همچون فعالیت الکتروشیمیایی بهتر و رسانایی الکترونی بالاتر دارند که در تسهیل واکنش‌های ردوکس زوج‌های VO^{2+}/VO_2^+ و V^{2+}/V^{3+} موثر است.

وی^۷ و همکاران در مرجع [۱۱۲] عملکرد نمد گرافیتی پوشش داده شده^۸ را بررسی نمودند. برخلاف VFBهای معمولی با ساختار جریان درونی، در مرجع مذکور یک VFB با ساختار میدان جریانی^۹ با الکترو پوشش داده شده با نانو ذرات (NP) کربن استفاده شد. در این ساختار جدید کاهش ضخامت الکترو، افزایش سطح و بهبود فعالیت الکتروکاتالیستی و کاهش

^۱ Platinized Titanium^۲ Iridium Oxide Dimensionally Stable Electrode^۳ Passivation Film^۴ Graphite Felt^۵ Won^۶ Carbon Paper^۷ Wei^۸ Decorated^۹ Flow Field Structure

تلفات اهمی مشاهده شد و همچنین بازده انرژی در چگالی جریان 100 mA cm^{-2} و پیک چگالی توان 508 mW cm^{-2} به مقدار ۸۴/۸٪ رسید.

وی و همکارانش در مرجع [۱۱۳] صفحات پایه HOPG^۱ را با صفحات لبه HOPG مقایسه کردند. صفحات لبه عملکرد الکتروشیمیایی قابل توجهی را به نمایش گذاشتند که نشان دهنده فعالیت الکتروکاتالیستی بیشتر در الکتروکاتالیست برای واکنش‌های ردوکس وانادیوم به ویژه واکنش‌های مثبت است. به منظور بررسی بیشتر فعالیت‌های الکتروکاتالیستی مکان‌های صفحات لبه، از کربن شیشه‌ای (GC)^۲ اصلاح شده با پودرهای گرافیت (GP) با اندازه ذرات مختلف که دارای محتوای متفاوت با صفحه‌های لبه هستند، برای الکتروکاتالیست استفاده شده علاوه بر خصوصیات الکتروشیمیایی مربوطه، خصوصیات فیزیکی شیمیایی مانند ریخت‌شناسی، ساختمان میکروسکوپی، ترکیب سطح و سطح موثر به صورت سیستماتیک مشخص شد. فعالیت الکتروشیمیایی برای واکنش‌های ردوکس وانادیوم با کاهش اندازه ذرات GP، بسیار افزایش می‌یابد. آشنایی بیشتر با مکان‌های صفحات لبه بر روی CF ممکن است یک روش مناسب به منظور دستیابی به یک الکتروکاتالیست بسیار موثر برای VFB باشد.

پارچه کربن اصلاح شده به وسیله عملیات هیدروترمال در آب آمونیاک توسط هی^۳ و همکاران به عنوان یک الکتروکاتالیست مثبت با عملکرد الکتروشیمیایی بالا برای VRFBها توسعه یافت [۱۱۴]. نتایج نشان داد که پارچه کربن که به آن ناخالصی افزوده شده^۴ با نیتروژن چشم‌انداز کاربرد امیدوار کننده‌ای در VRFBها دارد.

NPهای نیتريد تیتانیوم^۵ (TiN) توسط یانگ^۶ و همکاران در مرجع [۱۱۵] به عنوان یک کاتالیست جدید برای زوج‌های ردوکس V^{2+}/V^{3+} در الکتروکاتالیست منفی VFBها پیشنهاد شده است. نتایج نشان داده که NPهای TiN فعالیت الکتروشیمیایی و برگشت‌پذیری بهتری را برای فرایندهای زوج ردوکس V^{2+}/V^{3+} در مقایسه با NPهای گرافیتی نشان می‌دهند. NPهای TiN انتقال بار را در واکنش‌های ردوکس V^{2+}/V^{3+} تسهیل می‌کنند. عملکرد یک VFB با استفاده از پوشش TiN NP بر روی کاغذ کربن (CP) به عنوان یک الکتروکاتالیست منفی بسیار بالاتر از یک VFB با یک الکتروکاتالیست CP خام است. در طول یک آزمایش ۵۰ با سیکل شارژ-دشارژ، مقادیر کارایی ولتاژ^۷ (VE) VFBها با TiN NPs به طور دائم بالاتر از ۹۰٪ است. پایداری ساختاری TiN NPها هنوز باید با زمان‌های تست طولانی‌تر تایید شود.

^۱ Highly Oriented Pyrolytic Graphite

^۲ Glass Carbon

^۳ He

^۴ Doped

^۵ Titanium Nitride

^۶ Yang

^۷ Voltage Efficiency

به منظور بهبود فعالیت الکتروشیمیایی نانوفیبرهای کربنی الکتروریسی شده (ECNF)^۱ مبتنی بر پلی اکریلونیتریل (PAN)^۲، نانوتیوب‌های کربنی چند دیواره‌ای (CNT)^۳ و ترکیبات مبتنی بر بیسموت (Bi) به عنوان الکتروکاتالیست در الکترودهای کامپوزیت تعبیه شده‌اند [۱۱۶]. در میان سه نوع الکتروکود مذکور، CNT-ECNF بهترین فعالیت الکتروشیمیایی را برای زوج ردوکس VO_2^{2+}/VO_2^{+} نشان می‌دهد، در حالی که Bi-ECNF بهترین فعالیت الکتروشیمیایی را برای زوج ردوکس V^{2+}/V^{3+} نشان می‌دهند. علاوه بر این، اضافه پتانسیل قابل توجه ناشی از تصاعد هیدروژن در Bi-ECNF مانع واکنش جانبی می‌شود. به دلیل اختلافات زیادی که بین دو الکتروکود ترکیبی وجود دارد، CNT-ECNF و Bi-ECNF به ترتیب به عنوان الکترودهای مثبت و منفی برای VRFB طراحی می‌شوند. این امر نه تنها موجب بهبود همزمان سینتیک دو واکنش الکتروکود می‌شود، بلکه موجب کاهش اختلاف سینتیک بین آنها نیز می‌گردد. همچنین به دلیل استفاده از الکترودهای نامتقارن، عملکرد سلول بسیار بهبود می‌یابد.

برخی معتقدند که فعالیت الکتروکاتالیستی کارآمد، به عنوان مثال سطح موثر قابل توجه کربن مزوپور^۴ مشتق شده از پوسته نارگیل^۵، عملکرد سلول را بهبود می‌بخشد. اولاگاناثان^۶ و همکاران در مرجع [۱۱۷] با موفقیت برای اولین بار استفاده از کربن مزوپور مشتق شده از زیست توده (پوسته نارگیل) را به عنوان یک ماده الکتروکود کارآمد برای VRFB به اثبات رساندند.

بر اساس مطالعات پزشکی^۷ در مرجع [۱۱۸] با استفاده از الکترودهای CP اصلاح شده، بازده الکتروشیمیایی رفت و برگشتی (round-trip) در چگالی جریان 200 mA cm^{-2} در یک VFB از ۶۳٪ به ۷۶٪ بهبود می‌یابد. رفتار حرارتی الکترودهای CP در اتمسفر ۴۲٪ اکسیژن و ۵۸٪ نیتروژن موجب افزایش سطح مرطوب الکتروشیمیایی از $0.24 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ به $51/22 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ می‌شود و در نتیجه کاهش ۱۰۰ تا ۱۴۰ میلی‌ولتی در اضافه پتانسیل فعالسازی در چگالی‌های جریان را به همراه دارد. یک محیط غنی شده از اکسیژن، زمان مورد نیاز برای دستیابی به یک سطح زیاد را کاهش می‌دهد.

تائو لیو^۸ و همکاران در مرجع [۱۱۹] نقش کاتالیست‌ها در VFB را با افزودن BiNP^۹ به CF و GF بررسی نمودند. نتایج نشان داد که CF به دلیل مقادیر بالاتر C-OH و گروه‌های نیتروژن چهارتایی و مکان‌های معیوب بیشتر، فعالیت الکتروکاتالیستی بهتری را نسبت به GF نشان می‌دهد. BiNP^۹ می‌تواند به طور موثری فعالیت الکتروکاتالیستی CF و

^۱ Electrospun Carbon Nanofibers^۲ Polyacrylonitrile^۳ Multiwall Carbon Nanotubes^۴ Mesoporous^۵ Coconut Shell^۶ Ulaganathan^۷ Pezeshki^۸ Tao Liu

GF، به ویژه GF را برای زوج ردوکس V^{2+}/V^{3+} در VFB‌ها، بهبود بخشند. در نتیجه، بازده انرژی در یک VFB با الکترودهای GF اصلاح شده با Bi به دلیل کاهش پلاریزاسیون الکتروشیمیایی، به طور قابل توجهی بهبود می‌یابد. در حالی که بازده انرژی یک VFB با الکترودهای CF پس از اصلاح با BiNP‌ها به ندرت تغییر می‌کند زیرا محدودیت غالب، پلاریزاسیون اهمی است و کاهش مقاومت انتقال بار برای بهبود چشمگیر عملکرد کافی نیست.

کربن متخلخل (PC)^۱ مشتق شده از پوست دارابی^۲ به عنوان یک کاتالیست برای VFB‌ها برای اولین بار توسط لیو^۳ و همکاران در مرجع [۱۲۰] مورد بررسی قرار گرفت. PC تهیه شده میکرو-مزوپور با سطح BET بالا $882.7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ و دارای برخی گروه‌های عملکردی سطحی حاوی اکسیژن است و با ناجوراتم‌های نیتروژن و فسفر دوپه شده^۴ است. این سه عامل تا حد زیادی به واکنش‌های الکتروشیمیایی VO^{2+}/VO_2^+ بر روی PC اصلاح شده با کربن شیشه‌ای (PC-GC)^۵ کمک می‌کنند. در مقایسه با GC معمولی و GC اصلاح شده با گرافیت، PC-GC جداسازی پیک پایین‌تر (۶۶ میلی ولت)، چگالی جریان آندی بالاتر ($17/1 \text{ mA cm}^{-2}$) و چگالی جریان کاتدی بالاتر (15 mA cm^{-2}) را فراهم می‌نماید. VFB‌ها با استفاده از GF اصلاح شده با PC برای الکتروود مثبت، افزایش راندمان ولتاژ به ۸۲/۷٪ در چگالی جریان 60 mA cm^{-2} را نشان می‌دهند و سرعت عملکردی بهتری از GF خالص دارند.

از GF اصلاح شده با APPJs^۶ در مرجع [۱۲۱] به عنوان الکتروود در یک VFB استفاده شد. APPJ‌ها به صورت عمیق در GF نفوذ کرده و به طور قابل توجهی قابلیت رطوبت آن را بهبود می‌بخشند که در نتیجه موجب افزایش تماس الکتروولیت GF در هنگام کار باتری می‌شوند. بازده انرژی در VFB‌ها در چگالی جریان 80 mA cm^{-2} ، از ۶۲٪ در حالت بدون اصلاح به ۷۶٪ در حالت اصلاح شده با APPJ بهبود می‌یابد. بهبود کارایی به گروه‌های حاوی اکسیژن و ناخالصی^۷ نیتروژن ایجاد شده با $N_2\text{APPJs}$ در سطوح GF نسبت داده می‌شود، که هر دو موجب واکنش‌پذیری^۸ شیمیایی می‌گردند.

وو^۹ و همکاران در مرجع [۱۲۲] به منظور بهبود فعالیت الکتروشیمیایی GF به عنوان الکتروود مثبت در یک VFB، از یک روش زیست محیطی، اقتصادی و بسیار موثر مبتنی بر رفتار مایکروویو استفاده نمودند. GF توسط مایکروویو تحت تاثیر

^۱ Porous Carbon

^۲ Shaddock Peel

^۳ Liu

^۴ Doped

^۵ PC-modified glass carbon

^۶ Atmospheric Pressure Plasma Jets

^۷ Doping

^۸ Reactivity

^۹ Wu

قرار گرفت و مشخصات آن با استفاده از FTIR^۱ و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)^۲ مشخص شد. عملکرد الکتروشیمیایی الکتروده تهیه شده با CV و EIS ارزیابی شد. نتایج نشان می‌دهند که GF تحت تاثیر میکروویو به مدت ۱۵ دقیقه در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد دارای فعالیت الکتروکاتالیستی و سرعت واکنش عالی برای زوج‌های ردوکس وانادیوم است.

گائو^۳ و همکاران در مرجع [۱۲۳] برای بهبود فعالیت الکتروشیمیایی GF به عنوان الکتروده مثبت در یک VFB از روش موثر مشابه برای هیدروکسیل کردن فیبر کربن بر اساس رفتار معرف فنتون^۴ عمل نمودند. اثر محتوای H_2O_2 در معرف فنتون بر ساختار و خصوصیات الکتروشیمیایی GF بررسی شد. SEM نشان می‌دهد که سطح اصلاح شده GF به طور فزاینده‌ای با محتوای H_2O_2 سونش^۵ می‌شود. طیف‌سنجی FTIR نشان داد که پیک شدت گروه‌های هیدروکسیل در نمود اصلاح شده با غلظت H_2O_2 افزایش می‌یابد که بیشتر با طیف‌سنجی فوتوالکترون اشعه ایکس^۶ (XPS) تایید می‌شود. همچنین CV و EIS نشان می‌دهند که نمونه اصلاح شده، فعالیت الکتروشیمیایی بالاتری را از خود نشان می‌دهد. VFB با GF عمل‌آوری شده به عنوان الکتروده، بازده کولمبیک (CE)^۷، بازده ولتاژ و بازده انرژی (به ترتیب ۹۸/۸٪، ۷۵/۱٪ و ۷۴/۲٪) بالاتر نسبت به GF بدون تغییر (۹۳/۹٪، ۷۲/۱٪ و ۶۷/۷٪) در چگالی جریان 60 mA cm^{-2} دارد. این روش در مقایسه با سایر روش‌های اصلاح الکتروشیمیایی مانند اکسیداسیون الکتروشیمیایی، فعال‌سازی حرارتی و تغییر با اسید، از برتری بیشتری برخوردار است.

یائو^۸ و همکاران در مرجع [۱۲۴] به منظور بهبود عملکرد الکتروشیمیایی فیبر کربن برای زوج‌های ردوکس وانادیوم، یک الکتروده جدید CP با روکش پش‌تیبان تری‌اکسید تنگستن را بررسی نمودند. کربن خیلی فعال پوشش داده شده با تری‌اکسید تنگستن (WO_3/SAC) از طریق روش اشباع‌سازی^۹ تهیه شد و با XRD و SEM مشخصات آن تعیین شد. نتایج نشان داد که WO_3/SAC فعالیت الکتروکاتالیستی و برگشت‌پذیری سینتیک بسیار خوبی برای زوج‌های ردوکس وانادیوم نشان می‌دهد. با افزودن WO_3/SAC ، مقاومت انتقال بار برای هر دو واکنش مثبت و منفی به طور قابل توجهی کاهش

^۱ Fourier-Transform Infrared Spectroscopy

^۲ Spectroscopy and Scanning Electron Microscopy

^۳ Gao

^۴ Fenton's Reagent

^۵ Etched

^۶ X-ray Photoelectron Spectroscopy

^۷ Coulombic Efficiency

^۸ Yao

^۹ Impregnation

می‌یابد. با استفاده از الکترودهای فراهم شده، بازده کولمبیک، بازده ولتاژ و بازده انرژی برای VRFB در 50 mA cm^{-2} به ترتیب ۸۵/۵٪، ۹۴/۵٪ و ۸۰/۵٪ است که بسیار بالاتر از سلول مونتاژ شده با الکترودهای CP اولیه است. همان طور که پیش‌تر نیز ذکر گردید، کاتالیست‌های پیشرفته با دو ویژگی هزینه کم و فعالیت کاتالیتیک بالاتر برای هر دو واکنش ردوکس VO_2^+/VO_2^+ و V^{2+}/V^{3+} باید برای کاربردهای تجاری بیشتر مورد بررسی قرار گیرند. علاوه بر این، اثرات پلاریزاسیون اهمی و غلظت را نیز نباید نادیده گرفت. به عنوان مثال، الکترودهای نانوکربن به دلیل سطح زیاد فعالیت الکتروکاتالیستی بالایی دارند، در حالی که کانال‌های منفذ موجود در این الکترودها تقریباً در مقیاس نانومتر هستند که برای انتقال الکترولیت مناسب نیست و منجر به افزایش پلاریزاسیون غلظت می‌شود. بنابراین علاوه بر فعالیت الکتروکاتالیستی، رسانایی و ساختار منافذ نیز باید در تولید یک الکترودها با کارایی بالا در نظر گرفته شود، زیرا تمامی این موارد چگالی توان بالاتر را برای کاهش اندازه و هزینه VFB امکان‌پذیر می‌سازد. علاوه بر این، سازوکارهای هر دو واکنش ردوکس VO_2^+/VO_2^+ و V^{2+}/V^{3+} روی مواد مختلف الکترودها باید مشخص شود.

۳-۱-۴-۳- غشا

غشا یکی از اجزای اصلی باتری‌های جریان‌ی ردوکس است. این جزء به عنوان یک جداساز فیزیکی به منظور جلوگیری از اختلاط متقابل الکترولیت‌های نیم سلول مثبت و منفی عمل می‌کند و همچنین یک رسانای یونی برای مدار الکتریکی است.

بیرگیت شونزر^۱ و همکاران خلاصه‌ای از خواص غشای ایده‌آل برای کاربردهای VRFB را ارائه نمودند [۱۲۵]. اولاً، در غشای ایده‌آل باید سرعت نفوذ یون‌های آب و وانادیوم کم باشد تا دشارژ خودی و تلفات انرژی در حین فرایند شارژ و دشارژ به حداقل برسد. این نکته اصلاح انتخاب یونی زیاد نامیده می‌شود. دوم آنکه باید رسانایی یونی بالایی برای انتقال یون‌های حامل بار داشته باشد تا بتواند مدار الکتریکی را حفظ نماید. برای یون‌های متعادل کننده بار (مانند H^+ ، SO_4^{2-} و HSO_4^-) باید نیمه‌تراوا^۲ باشد، زیرا انتقال آنها بین دو محلول الکترولیت برای کامل شدن مدار الکتریکی ضروری است. سوم آنکه به منظور حداقل نمودن تلفات کارایی ناشی از پلاریزاسیون اهمی، باید مقاومت سطحی کمی داشته باشد. چهارم آنکه باید از پایداری شیمیایی خوبی در حین عملکرد برخوردار باشد. طول عمر چند سال، حداقل الزام است. در آخر این که باید کم هزینه باشد تا برای تجاری سازی و کاربرد مناسب شود.

نافیون^۳ یک پلیمر فلوئور کربن سولفونات شده است که توسط دوپانت^۴ ساخته شده و به طور گسترده‌ای به عنوان ماده غشایی مناسب در VFBها پذیرفته شده است. با وجود هدایت پروتونی و پایداری شیمیایی خوب، هزینه بالای آن ممکن

^۱ Birgit Schwenzer

^۲ Semipermeable

^۳ Nafion

^۴ Dupont

است مانع از استفاده از آن در مقیاس بزرگ و برای کاربردهای زیاد شود. در عین حال، انتخاب یونی کم و همگذری^۱ یون وانادیوم بالا موجب محدودیت بیشتر در تجاری‌سازی می‌شود. از این‌رو، مواد غشای تبادل یونی^۲ (IEM) تحت تحقیقات گسترده قرار گرفته‌اند.

اخیرا انواع مختلفی از IME ها، از جمله تبادل آنیونی و کاتیونی و حتی غشاهای ترکیبی در کاربردهای VFB بررسی شده‌اند. ذرات غیرآلی مانند SiO_2 ، TiO_2 و ZrP را می‌توان به منظور بهبود انتخاب غشا به نافیون وارد نمود [۱۲۶-۱۲۸]. به عنوان مثال، استفاده از SiO_2 NPs می‌تواند به طور موثری همگذری یون‌های وانادیوم را برای غشاهای نافیون کاهش دهد و در نتیجه CE غشا بهبود می‌یابد.

در مرجع [۱۲۹] از سورفکتانت فلوئورکربن^۳ برای تهیه غشاهای نافیون/فلوئورکربن (N/FC) برای VRFB ها استفاده شده است. غشاهای N/FC با نسبت‌های جرمی مختلف از سورفکتانت FC با استفاده از روش ریخته‌گری محلول تهیه می‌شوند. افزودن سورفکتانت FC به طور موثری مانع از نفوذپذیری یون وانادیوم می‌شود و هدایت پروتون نافیون را بهبود می‌بخشد. غشای N/FC با ۵٪ وزنی سورفکتانت FC (N/FC-5%) بالاترین انتخاب یونی (نسبت هدایت پروتون به نفوذپذیری) $2.0 \times 10^6 \text{ S min cm}^{-3}$ را به نمایش گذاشته که ۲/۱ برابر بیشتر از غشای R-Nafion^۴ خالص است. در نتیجه هر دوی CE و VE برای VRFB با غشای N/FC-5% بالاتر از VRFB با غشای R-Nafion است. میانگین EE (حاصل‌ضرب CE و VE) برای VRFB با غشای N/FC-5% به مقدار ۱۱٪ بیشتر از VRFB با غشای R-Nafion در چگالی جریان $40-80 \text{ mA cm}^{-2}$ می‌باشد.

نوع دیگری از غشای جایگزین بر اساس ایده تغییر ماهیت زنجیره پلیمر توسعه داده شده که در آن میزان هدایت قابل تنظیم می‌باشد. اخیرا پلیمرهای بودار^۵ تبادل آنیونی و کاتیونی در VFB مورد توجه بسیاری قرار گرفته‌اند. این غشاهای پلیمری به دلیل میکروساختارهای کاملاً متفاوت و اسیدیته گروه‌های عملکردی سولفونیک اسید، اغلب دارای انتخاب یون بالاتری نسبت به نافیون هستند. نافیون معمولاً یک پایه خیلی آب‌گریز پرفلوئور شده^۶ و یک زنجیره جانبی اسید سولفونیک بسیار آب‌دوست و انعطاف‌پذیر را ترکیب می‌نماید. در شرایط عملکردی VFB، نانوجدا ساز آب‌گریز/آب‌دوست می‌تواند رخ دهد و گروه‌های سولفونیک زنجیره جانبی می‌توانند به راحتی تجمع شده و نواحی آب‌دوست را به هم متصل نمایند که برای انتقال پروتون‌ها و همچنین یون‌های وانادیوم مفید است. برای پلیمرهای بودار، زنجیره پلیمری سفت و سخت و کم آب‌گریز به همراه گروه‌های سولفونیک اسید کمتر منجر به درجه پایین جدا ساز در فاز آب‌دوست/آب‌گریز می‌شود. به

^۱ Crossover

^۲ Ion Exchange Membrane

^۳ Potassiumnonafluoro-1-butanefluorinated

^۴ Recast Nafion

^۵ Aromatic

^۶ Perfluorinated

عنوان مثال، برای غشای SPEEK^۱ هیدراته، یک پیک یونومر^۲ پهن را می‌توان در یک زاویه پراکندگی بالاتر در مقایسه با نافئون یافت که طول جداساز کوچکتر با توزیع گسترده‌تر و یک واسط داخلی بزرگتر بین نواحی آب‌دوست و آب‌گریز برای غشای SPEEK را به همراه دارد. بنابراین ظرفیت مقاومت آنها در برابر یون‌های وانادیوم می‌تواند بسیار بهبود یابد. در نتیجه، در این نوع VFBها CE بسیار بالاتر از نافئون تجاری می‌باشد. بیشتر غشاهای پلیمری بودار سولفونات شده به دلیل قابلیت انتخاب یونی بالا، CE بسیار بیشتری از نافئون نشان می‌دهند. حتی اگر بسیاری از غشاهای پلیمری انتخاب یون بالایی را نشان دهند، پایداری شیمیایی آنها یکی از مهم‌ترین موضوعاتی است که بر کاربرد نهایی آنها در VFB اثرگذار است. به طور خاص، ورود گروه‌های تبادل یونی در غشاهای هیدروکربن می‌تواند تخریب غشا را تسریع نماید [۹۱].

گروه‌های تبادل یونی در یک پلیمر هیدروکربن می‌تواند موجب تخریب غشا شوند و بنابراین بر پایداری آن در VFB اثرگذار هستند. برای حل این مشکلات، جداسازهای متخلخل در VFB توسط گروه ژانگ^۳ در مرجع [۱۳۰] معرفی شدند. در جداسازهای متخلخل، محدودیت‌های ناشی از گروه‌های تبادل یونی در IEMهای معمول وجود ندارد. غشای متخلخل به دلیل تفاوت در شعاع، چگالی بار و تعاملات خاص غشا با الکترولیت، یون‌های وانادیوم (V(II)، V(III)، V(IV) و V(V) را با موفقیت از پروتون جدا می‌نماید. اولین غشای نانوفیلتراسیون^۴ برای VFBها از پلی اکریلونیتریل هیدرولیز شده (PAN-H) ساخته شده است. این غشاها با دستیابی به CE تا ۹۵٪ و EE تا ۷۶٪ در شرایط عملکردی 80 mA cm^{-2} ، چشم‌انداز خوبی برای VFBها ترسیم نموده‌اند.

اخیرا بخشی از تحقیقات بر روی جداساز غشای متخلخل VFB برای حل تضاد بین انتخاب غشا و هدایت یونی، متمرکز شده است. معمولاً، غشاهای با منافذ بزرگتر در VFB ترجیح داده می‌شوند تا تلفات انرژی ناشی از پلاریزاسیون اهمی کاهش یابد. از طرف دیگر، غشاهای با توزیع اندازه منافذ کوچکتر برای ایجاد مانع در برابر مخلوط شدن یون وانادیوم (به معنای افزایش انتخاب یون) ترجیح داده می‌شوند. بنابراین بهبود پارامتر انتخاب یونی با حفظ هدایت پروتونی غشا، یک موضوع مهم در این زمینه است. برای حل این مشکل، در برخی از تحقیقات با وارد کردن اکسید سیلیکا به داخل منافذ و روی سطح، منافذ را مسدود می‌کنند که این مساله موجب بهبود بیشتر انتخاب یونی آنها می‌شود. یک روش موثر دیگر، طراحی غشاهای دارای ریخت‌شناسی خاص است. [۱۳۱].

به طور خلاصه، غشاهای نافئونی اصلاح شده می‌توانند روشی کارآمد برای بهبود انتخاب یونی باشند. با این حال، هزینه بالای آنها بزرگترین چالش خواهد بود. حتی اگر غشاهای پلیمری غیر فلئوئور شده^۵ عملکرد کاملاً امیدوار کننده‌ای را نشان دهند، اما فقدان آزمایش‌های طولانی مدت، پایداری آنها را با شک و تردید مواجه می‌سازد. یک IEM غیر فلئوئور شده با

^۱ Sulfonated Polyether Ether Ketone

^۲ Ionomer

^۳ Zhang's Group

^۴ Nanofiltration

^۵ Nonfluorinated

ظرفیت تبادل یونی بالاتر (به عنوان مثال مقدار بیشتری از گروه‌های یونی ثابت)، هدایت یونی را افزایش می‌دهد، در حالی که پایداری شیمیایی آن مناسب نیست. بنابراین، جداسازهای غشای متخلخل می‌توانند گزینه بهتری باشند زیرا در این سیستم‌ها دیگر نیازی به گروه‌های تبادل یونی نیست. برخی از موضوعات مهم دیگر که باید مشخص شوند، شامل سازوکار انتقال یون‌های مختلف در غشاهای متخلخل و تضاد بین انتخاب غشا و هدایت یونی هستند.

۳-۱-۴- صفحات دوقطبی^۱

عملکرد اصلی BPها در VRBها پشتیبانی از ساختار پشته، جداسازی الکترولیت‌های مثبت و منفی و اتصال مسیرهای الکتریکی بین سلول‌هاست. الزامات اساسی برای مواد BP مناسب در کاربردهای VFB، پایداری در الکترولیت، اضافه ولتاژ بالای اکسیژن و هیدروژن، هدایت الکتریکی خوب و نفوذناپذیری الکترولیت‌های مثبت و منفی است. در مرحله اول، صفحات گرافیت خالص بیشتر به عنوان BPها در VFB استفاده می‌شدند. صفحات گرافیت خالص، سنگین، شکننده و گران هستند. آنها برای افزایش مقیاس پشته‌ها یا تجاری‌سازی نامناسب هستند، بنابراین بسیاری از محققان در حال توسعه BPها می‌باشند. به منظور کاهش هزینه‌های تولید صفحات گرافیتی مرسوم، مواد کامپوزیت کربن-پلیمر بررسی شده‌اند. از آنجا که ساختار پلیمر رسانای الکتریکی نیست، افزودن فیلرهای^۲ رسانا بسیار مهم است. مونتاژ الکتروکود فیبر کربن (CFE) با BP کامپوزیت از پلی‌اتیلن (PE) و فیبر کربن توسط لیم^۳ و همکاران در مرجع [۱۳۲] انجام شد. در این مونتاژ با قرار دادن CFE در ماتریس PE کامپوزیت فیبر کربن BP، مقاومت تماس بین BP و CFE کاهش یابد. با استفاده از یک آزمایش شارژ-دشارژ تک سلولی، مجموعه توسعه یافته از BP-CFE بدست آمد که دارای بهره‌وری انرژی ۸۴٪ که بالاتر از BP مرسوم با بهره‌وری انرژی ۸۲٪ است می‌باشد. علاوه بر این، هیچ تخریبی در مونتاژ BP-CFE بعد از ۱۰۰ سیکل آزمون، رخ نداد.

گروه ژانگ^۴ یک کامپوزیت BP رسانای الکتریکی مبتنی بر پلی‌پروپیلن (PP) برای VFBها را توسعه دادند. BP مبتنی بر PP دارای رسانایی الکتریکی خوب (10 S cm^{-1}) و مقاومت مکانیکی خوب (مقاومت خمشی بالای ۳۰ Mpa) است. همچنین در برابر الکترولیت VFB نفوذناپذیر است. از این BP برای مونتاژ یک پشته ۲۲ کیلوواتی برای یک ایستگاه ذخیره انرژی VFB با مشخصات 5MW/10MWh در یک نیروگاه بادی استفاده شده است. این ایستگاه ذخیره انرژی از سال ۲۰۱۲ شروع به کار کرده و شاهدی بر پایداری کامپوزیت BP مبتنی بر PP است. هزینه کم کامپوزیت BP مبتنی بر PP، تجاری‌سازی VFB را تا حد زیادی پیش برده است [۹۱].

^۱ Bipolar Plates (BP)

^۲ Fillers

^۳ Lim

^۴ Zhang's Group

۳-۱-۵- ارزیابی VFB ها^۱

۳-۱-۵-۱- روش‌های ارزیابی برای VFB ها

ارزیابی VFB ها شامل ارزیابی مواد اولیه، پشته‌ها و سیستم‌های باتری می‌باشد. ارزیابی مواد اولیه شامل ماده الکتروود، ماده جداساز یا غشا و مواد الکترولیت در بخش‌های بعد ارائه خواهد شد. در این بخش، روش ارزیابی پشته‌ها و سیستم‌های VFB شرح داده می‌شود.

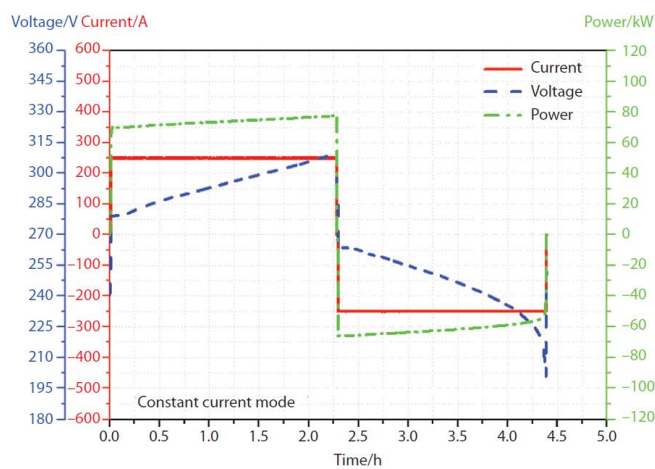
به طور کلی، فرایند شارژ و دشارژ برای ارزیابی عملکرد VFB استفاده می‌شود. ساده‌ترین راه‌های شارژ و دشارژ شامل حالت جریان ثابت، حالت توان ثابت و حالت ولتاژ ثابت است.

حالت جریان ثابت به جریان ثابت در طول فرایند شارژ و دشارژ اشاره دارد. در فرایند شارژ ولتاژ و توان صعودی است، در حالی که در فرایند دشارژ ولتاژ و جریان نزولی است. از آنجا که جهت جریان و توان در فرایندهای شارژ و دشارژ مخالف است، تغییرات توان و جریان ذکر شده در این بخش و همچنین در حالت‌های ولتاژ ثابت و توان ثابت، تغییرات قدرمطلق است.

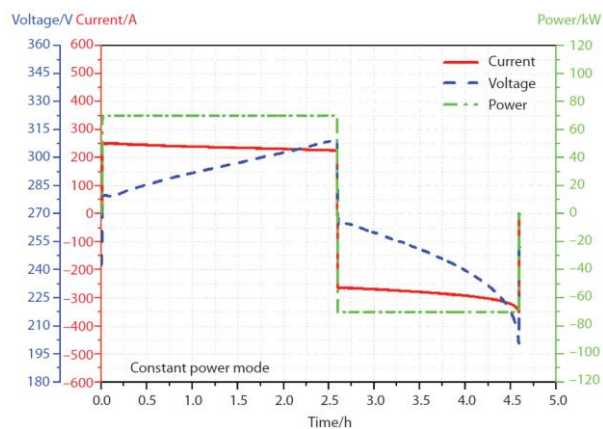
در حالت توان ثابت، توان در حین فرایند شارژ و دشارژ ثابت است و با پیشرفت فرایند شارژ و دشارژ، جریان و ولتاژ تغییر می‌کنند. در فرایند شارژ، از آنجایی که توان ثابت و برابر حاصلضرب ولتاژ در جریان است، ولتاژ افزایش می‌یابد اما جریان کاهش می‌یابد. در فرایند دشارژ ولتاژ با افزایش جریان افت می‌کند.

حالت ولتاژ ثابت معمولاً با حالت جریان ثابت یا حالت توان ثابت ترکیب می‌شود. در حالت ولتاژ ثابت، ولتاژ ثابت است اما جریان و توان در طی فرایند شارژ و دشارژ تغییر می‌کنند. در فرایند شارژ، اگر چه ولتاژ ثابت است، پشته یا سیستم به شارژ کامل نزدیک می‌شود و اختلاف ولتاژ شارژ و ولتاژ مدار باز کمتر و کمتر می‌شود. بنابراین، با ادامه روند، جریان و توان کاهش می‌یابند. در فرایند دشارژ، پدیده مشابه فرایند شارژ اتفاق می‌افتد و هر چه پشته یا سیستم به دشارژ کامل نزدیک می‌شود، جریان و توان نیز کاهش می‌یابند (شکل ۳-۴ تا شکل ۳-۶) [۹۱].

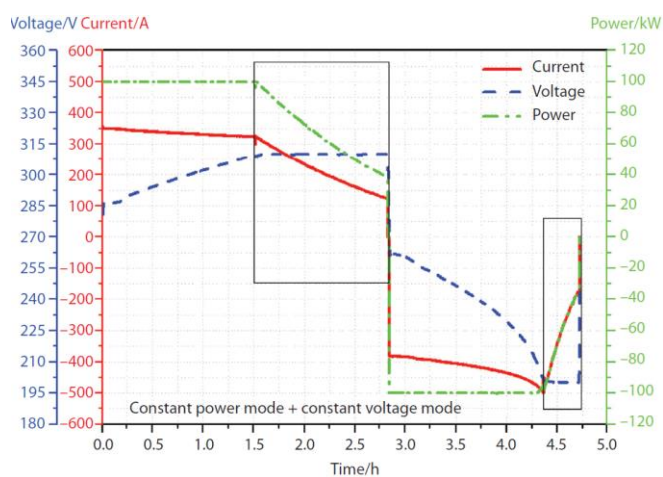
^۱ Evaluation of VFBs



شکل ۳-۴: حالت جریان ثابت



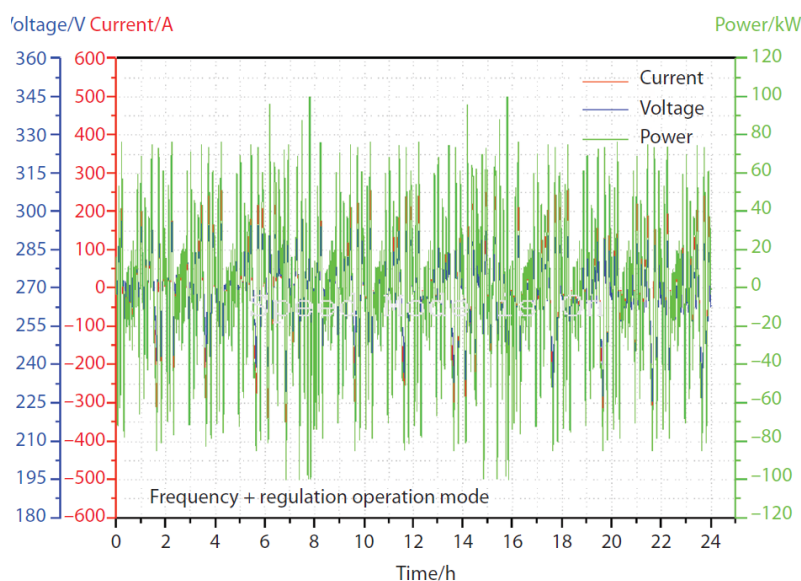
شکل ۳-۵: حالت توان ثابت



شکل ۳-۶: حالت ولتاژ ثابت

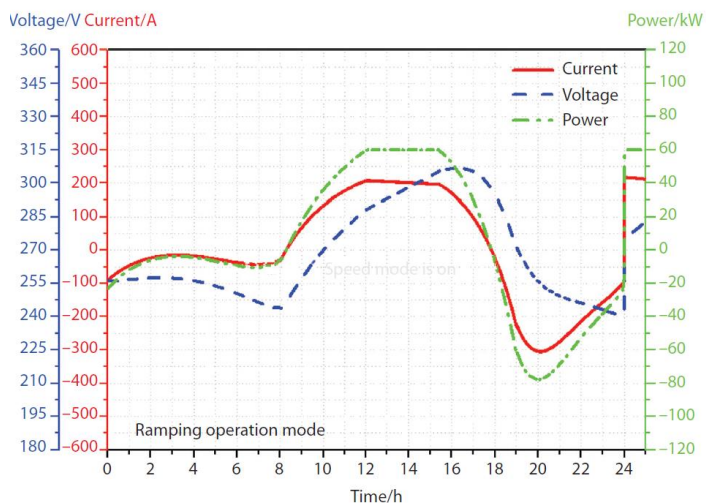
ویژگی‌های این سه نوع حالت شارژ و دشارژ متفاوت است، به این معنی که کاربردهای آنها در ارزیابی VFB نیز متفاوت است. به عنوان مثال، از آنجا که حالت جریان ثابت برای مطالعه تجزیه و تحلیل خاصیت VFB مناسب‌تر به نظر می‌رسد، می‌توان از آن برای آزمایش مشخصات پشته‌ها و سیستم‌های VFB به طور گسترده‌ای استفاده نمود. حالت توان ثابت به کاربردهای واقعی در صنعت برق نزدیک‌تر است، در حالی که حالت ولتاژ ثابت برای به دست آوردن SOC بالاتر استفاده می‌شود.

با ترکیب همه یا برخی از ساده‌ترین روش‌های ارزیابی، می‌توان روش‌های پیشرفته برای ارزیابی VFB ایجاد نمود. از جمله این روش‌ها می‌توان به روش عملکردی متوالی، عملکردی متناوب، شارژ و دشارژ پالسی و شبیه‌سازی عملکرد واقعی اشاره کرد. روش‌های ارزیابی پیشرفته نسبت به ساده‌ترین نوع آنها به عملکرد واقعی کاربردی شبیه‌تر هستند. در شکل ۷-۳ تا شکل ۹-۳، نتایج سه حالت شبیه‌سازی عملکرد واقعی مشتمل بر حالت تنظیم فرکانس مطابق با پروتکل PNNL 22010 که برای اندازه‌گیری یکسان و بیان کارایی سیستم‌های ذخیره انرژی توسط آزمایشگاه‌های ملی Sandia و PNNL نوشته شده، حالت Ramping مطابق با منحنی حالت مرغابی^۱ شبکه برق کالیفرنیا و حالت ریزش‌بکه بر اساس حداکثر و حداقل قیمت یک مکان در چین آورده شده است [۹۱].

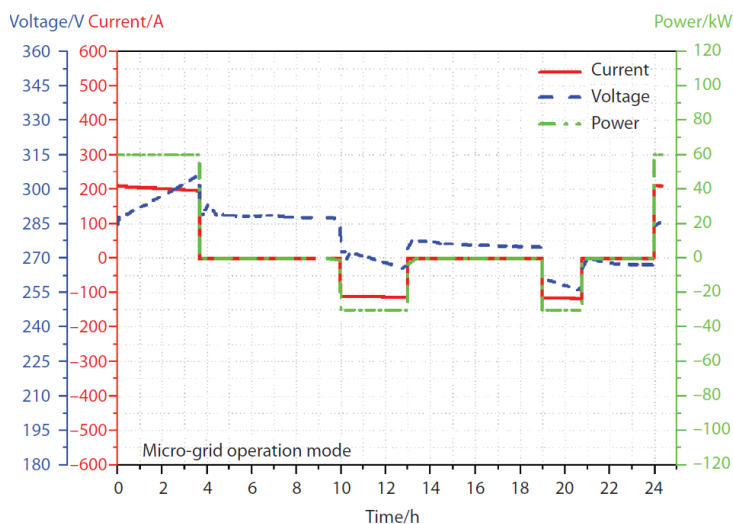


شکل ۷-۳: حالت تنظیم فرکانس

^۱ Duck



شکل ۳-۸: حالت Ramping



شکل ۳-۹: حالت ریز شبکه

۳-۱-۵-۲- ظرفیت و کنترولیت

ظرفیت یک باتری به قابلیت ذخیره انرژی آن اشاره دارد و مقدار خروجی انرژی را تحت شرایط خاص بیان می‌کند. ظرفیت یک VFB به صورت حداکثر ظرفیتی که می‌تواند فراهم کند و با توجه به حجم و غلظت الکترولیت تعیین می‌شود. از آنجایی که VFBها عمدتاً در صنعت برق استفاده می‌شوند، ظرفیت آنها معمولاً با کیلووات ساعت بیان می‌شود که منعکس کننده حداکثر انرژی است که VFB می‌تواند تولید نماید. ظرفیت و توان کاملاً مستقل از هم می‌باشند و به منظور افزایش ظرفیت یک سیستم VFB، تغییر توان سیستم (افزایش سطح الکترود و یا تعداد پشته‌ها) بی‌فایده است و باید مقدار یا غلظت الکترولیت افزایش یابد.

در حال حاضر، در مورد بهترین روش تست ظرفیت، اتفاق نظر وجود ندارد. استاندارد چینی "NB/T42040-2014" یک روش متناوب ارائه می‌دهد که در آن سیستم باتری تا ۱۰۰٪ SOC شارژ اولیه می‌شود و سپس با توان نامی به ۳۰٪ SOC دشارژ می‌شود. سرانجام، سیستم با ۳۰٪ توان نامی تا زمانی که به ولتاژ قطع برسد، دشارژ می‌شود. بنابراین تقریباً حداکثر ظرفیت دشارژ از SOC ۱۰۰٪ تا ۰٪، قابل دستیابی است [۹۱].

کشورهای مختلف روش‌های آزمون مختلفی دارند. برخی از آنها حالت توان ثابت به منظور رسیدن به حداکثر ظرفیت دشارژ در سمت DC را مبنا قرار می‌دهند. برخی دیگر از حالت توان ثابت (با ثابت نمودن ولتاژ) برای دشارژ تا رسیدن به ولتاژ قطع به منظور تعیین ظرفیت استفاده می‌نمایند. همچنین در برخی کشورها ظرفیت از طریق حالت توان ثابت در SOCهای مختلف تعیین می‌شود.

در کاربردهای عملی، کاربران بیشتر نگران ظرفیت موجود در سمت AC هستند. در مقایسه با ظرفیت سمت DC، ظرفیت سمت AC، بازده تبدیل AC/DC و مصرف جانبی را در نظر می‌گیرد. یک پارامتر مهم دیگر که به صورت نسبت ظرفیت واقعی به ظرفیت تئوری تعریف می‌شود، استفاده از الکترولیت^۱ است. این پارامتر نشان دهنده استفاده از ماده فعال در الکترولیت است. استفاده از الکترولیت را می‌توان با رابطه (۳-۴۴) محاسبه نمود [۹۱].

$$\eta = \frac{Wh_{actual}}{Wh_{theoretical}} \times 100\% \quad ۴۴-۳$$

که η استفاده از الکترولیت، Wh_{actual} ظرفیت واقعی دشارژ سیستم باتری و $Wh_{theoretical}$ ظرفیت تئوری دشارژ سیستم باتری که به غلظت و حجم الکترولیت بستگی دارد است (رابطه (۳-۴۵)).

$$Wh_{theoretical} = \frac{cVF}{3600} \times \bar{V} \quad ۴۵-۳$$

که c غلظت الکترولیت، V حجم الکترولیت، F ثابت فارادی و $\bar{V}$ متوسط ولتاژ در حین دشارژ است.

۳-۱-۵-۳- بهره‌وری^۲

برای باتری دشارژ شدن با همان ظرفیت شارژ غیر ممکن است و مواد نمی‌توانند تمام ظرفیت شارژ شده را دشارژ نمایند. در اینجا مفهومی به نام بهره‌وری تعریف می‌شود. به طور معمول، می‌توان از بهره‌وری برای ارزیابی توانایی تبدیل الکتروسیسته باتری استفاده نمود. بهره‌وری برای VFBها، فاکتور مهمی است.

^۱ Electrolyte Utilization

^۲ Efficiency

برای ارزیابی عملکرد پشته‌های VFB، سه نوع بهره‌وری تعریف می‌شود [۹۱]:

۱- بهره‌وری کولمبیک (CE) که بهره‌وری جریان نیز نامیده می‌شود، به نسبت آمپر-ساعت دشارژ شده به آمپر-ساعت شارژ شده اشاره دارد. مقدار CE تابعی از هم‌گذری، میزان اسموتیک الکترولیت^۱ و واکنش‌های جانبی^۲ است (رابطه (۳-۴۶)).

$$\eta_C = \frac{Ah_{discharge}}{Ah_{charge}} \times 100\% \quad ۴۶-۳$$

۲- بهره‌وری انرژی (EE) به نسبت وات-ساعت دشارژ شده به وات-ساعت شارژ شده اشاره دارد. هرچه EE بالاتر باشد، قدرت تبدیل الکتریسته پشته بیشتر است (رابطه (۳-۴۷)).

$$\eta_V = \frac{Wh_{discharge}}{Wh_{charge}} \times 100\% \quad ۴۷-۳$$

۳- بهره‌وری ولتاژ (VE) نسبت متوسط ولتاژ دشارژ شده به متوسط ولتاژ شارژ است. انتخاب مواد الکترود و فرایند تولید و توزیع محلول بر VE تاثیر زیادی می‌گذارد.

$$\eta_E = \frac{\bar{V}_{discharged}}{\bar{V}_{charge}} \times 100\% = \frac{\int V_{discharge} dt / t_{discharge}}{\int V_{charge} dt / t_{charge}} \quad ۴۸-۳$$

۴- رابطه (۳-۴۹)، رابطه بین EE، CE و VE را در حالت جریان ثابت نشان می‌دهد.

$$\begin{aligned} \eta_v &= \frac{\int V_{discharge} dt / t_{discharge}}{\int V_{charge} dt / t_{charge}} \times 100\% \\ &= \frac{I_{charge} t_{charge} \int V_{discharge} I_{discharge} dt}{I_{discharge} t_{discharge} \int V_{charge} I_{charge} dt} \times 100\% \\ &= \frac{Ah_{charge}}{Ah_{discharge}} \times \frac{Wh_{discharge}}{Wh_{charge}} \times 100\% = \frac{\eta_E}{\eta_C} \times 100\% \end{aligned} \quad ۴۹-۳$$

برای سیستم‌های VFB، EE شاخص کلیدی عملکرد سیستم است. مقدار آن نشان دهنده قابلیت تبدیل انرژی است. در مقایسه با EE پشته‌ها، EE سیستم باید پارامترهای بیشتری همچون مصرف پمپ، مصرف سیستم خنک کننده، مصرف سیستم تهویه و سایر وسایل کمکی را در نظر بگیرد. فرمول محاسبه بهره‌وری انرژی برای سیستم‌های VFB به صورت رابطه (۳-۵۰) است.

^۱ Electrolyte Osmotic

^۲ By-reaction

$$\eta = \frac{E_d - W_d}{E_c + W_c} \times 100\% \quad ۵۰-۳$$

که η ، بهره‌وری انرژی سیستم به درصد، E_d میزان وات-ساعتی است که سیستم از سمت DC دشارژ می‌شود (کیلووات ساعت)، W_d مصرف جانبی در هنگام دشارژ است (کیلووات ساعت)، E_c میزان وات ساعتی است که سیستم از سمت DC شارژ می‌شود (کیلووات ساعت) و W_c مصرف جانبی در هنگام شارژ است (کیلووات ساعت). اگر سیستم با توان نامی شارژ و دشارژ شود، EE را می‌توان EE نامی سیستم نامید.

۳-۱-۵-۴- مشخصات توان^۱

مشخصات توان یکی دیگر از موارد مهم VFBها می‌باشد که نشان دهنده قابلیت‌های ورودی و خروجی باتری است. در بین مشخصات توان، توان نامی یک مشخصه کلیدی است، زیرا تجهیزات ذخیره انرژی اغلب با اشاره به یک توان نامی و نرخ انرژی مشخص می‌شوند.

تعریف توان نامی در کشورها کمی متفاوت است. به عنوان مثال در آخرین نسخه IEC 62932-1، توان نامی را می‌توان به "توان نامی ورودی" و "توان نامی خروجی" تفکیک نمود، که هر دو "حداکثر توان" تحت "شرایط کار مشخص شده" توسط "سازنده" می‌باشند. در استاندارد ملی چین، GB/T 29840 2013، توان نامی به صورت "حداکثر توانی که می‌تواند نیازهای بهره‌وری انرژی را فراهم نماید" تعریف شده است. به عبارت دیگر، استاندارد چین تاکید می‌نماید که EE هنگام تعریف توان نامی باید به سطح قابل قبولی برسد.

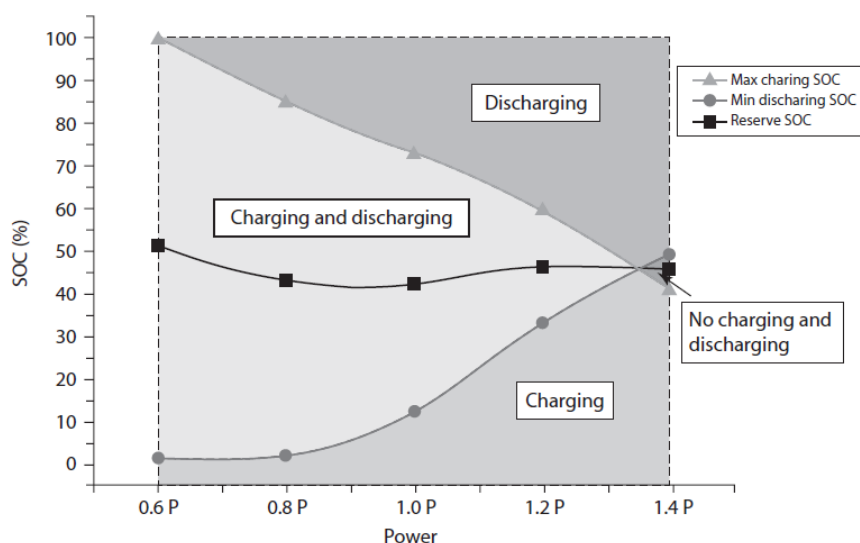
اگرچه اختلاف‌هایی بین استانداردهای مختلف در مورد توان نامی وجود دارد اما استانداردهای مختلف در مورد برخی موضوعات به توافق رسیده‌اند. اول آنکه توان نامی باید توسط تولید کننده برای هر محصول یا سیستم مشخص شود. دوم آنکه در مواردی که توان نامی شارژ و دشارژ متفاوت هستند و یا در کاربردهایی که به مشتق توان شارژ و دشارژ نیاز است، توان نامی باید برای شارژ و دشارژ تعریف شود.

علاوه بر توان نامی، برخی دیگر از مشخصات توان نیز برای مشتریان مهم است. چن^۲ و همکاران مشخصه توان حداکثر توان شارژ و دشارژ را در SOCهای مختلف، فراهم نمودند [۱۳۳]. از روی نمودار، سیستم باتری مورد آزمایش نمی‌تواند در حالت توان ثابت معادل ۱/۳۵ توان نامی شارژ و دشارژ شود (شکل ۳-۱۰).

در مرجع [۹۱]، زمان شارژ و دشارژ باقی‌مانده با توان‌های ثابت مختلف تحت SOCهای مختلف تست شده است. برای مشتری لازم است تا بداند سیستم با توان‌های مختلف، چه میزان از ظرفیت خود را می‌تواند شارژ و دشارژ نماید. در واقع میزان انعطاف‌پذیری و دقت هر سیستم تحت تاثیر توان آن خواهد بود. (شکل ۳-۱۱).

^۱ Power Properties

^۲ Chen



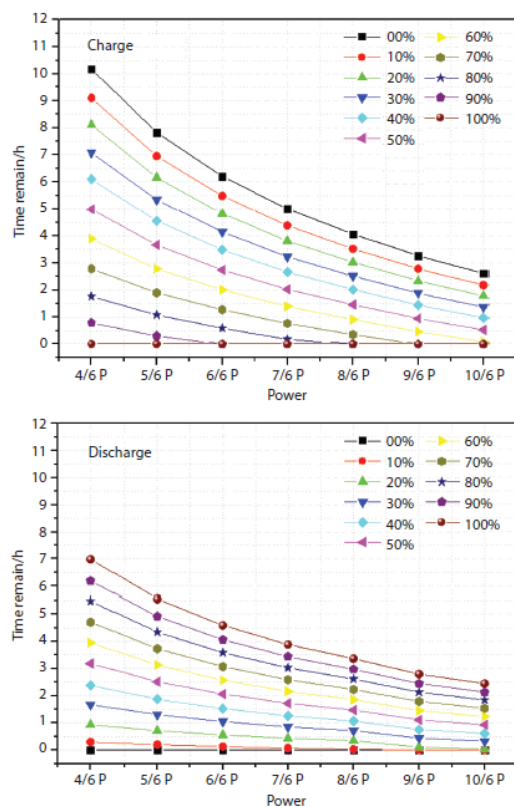
شکل ۳-۱۰: مشخصه توان در حالت توان ثابت

۳-۱-۵-۵- یکسانی (یکنواختی) پشته و سیستم^۱

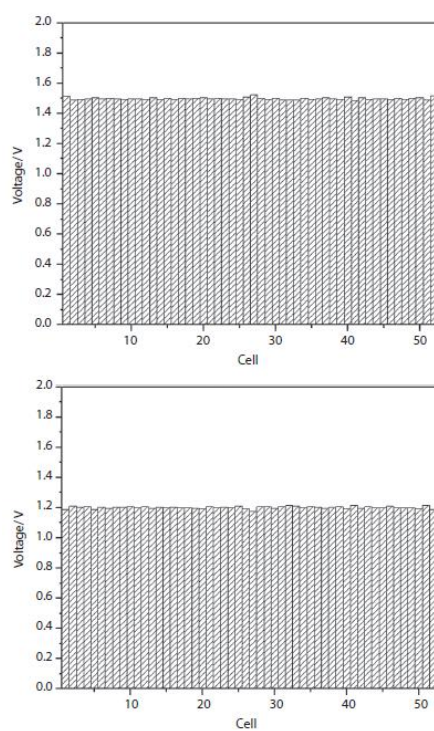
پشته VFB از چندین سلول منفرد تشکیل می‌شود و همه سلول‌های منفرد لوله‌کشی الکترولیت مشابه دارند. در مواردی که توزیع الکترولیت به هر سلول غیریکنواخت باشد، پلاریزاسیون غلظت در سلول با نرخ جریان پایین خطرناک‌تر خواهد بود. این امر موجب ایجاد شرایط کاری مختلف در سلول منفرد می‌شود و می‌توان آن را با ولتاژ بالاتر یا پایین‌تر در مقایسه با سلول‌های منفرد دیگر نشان داد.

یکنواختی یکی از مهم‌ترین پارامترها برای ارزیابی عملکرد پشته و همچنین سیستم است. در مقیاس پشته، یکنواختی می‌تواند عملکرد و عمر پشته را تحت تاثیر قرار دهد. به عنوان مثال، هنگامی که پشته با یکنواختی کم شارژ می‌شود، ولتاژ برخی از سلول‌ها می‌تواند بسیار بیشتر از بقیه باشد. این پدیده موجب تخریب الکترود و مواد BP در یک سلول می‌شود و طول عمر کاهش می‌یابد. بنابراین یکنواختی پشته را معمولاً می‌توان با محدوده ولتاژ و انحراف معیار ولتاژ تعیین نمود و اطمینان حاصل کرد که هیچ سلول منفردی با ولتاژ خیلی زیاد وجود ندارد. در مقیاس سیستمی، به دلیل موقعیت‌های نصب مختلف، انتقال جریان در لوله و مقاومت داخلی، ولتاژ پشته و جریان گذرنده از آن نمی‌توانند یکسان باشند. به عبارت دیگر، این امر بر توزیع ولتاژ و جریان بین پشته‌ها تاثیر خواهد گذاشت. در هنگام شارژ و دشارژ، عملکرد سیستم نیز تحت تاثیر یکنواختی قرار خواهد گرفت (شکل ۳-۱۲) [۹۱].

^۱ Uniformity of Stack and System



شکل ۳-۱۱: زمان‌های باقی‌مانده شارژ و دشارژ با توان‌های مختلف و تحت SOCهای مختلف



شکل ۳-۱۲: توزیع ولتاژ سلول

۳-۱-۵-۶- دشارژ خودی

اگر باتری برای مدتی شارژ و دشارژ نشود، ظرفیت ذخیره شده آن از بین می‌رود. با فرض این که باتری کاملاً شارژ شده باشد، بعد از یک ماه (به عنوان مثال)، باتری تمام ظرفیت را دشارژ نمی‌کند. این پدیده را دشارژ خودی می‌نامند. کاهش ظرفیت در طی فرایند دشارژ خودی در طی یک دوره زمانی خاص را می‌توان نرخ دشارژ خودی نامید.

برای باتری‌های معمولی، دلایل زیادی برای دشارژ خودی وجود دارد، اصلی‌ترین آن واکنش‌های برگشت‌ناپذیر همچون آنهایی که در آند، کاتد، الکترولیت و جداساز وجود دارد و همچنین تولید ناخالصی‌ها و اتصال کوتاه مینیاتوری در داخل باتری‌هاست.

برای VFB‌ها دشارژ خودی کمی پیچیده‌تر است. دو حالت عمده برای دشارژ خودی در VFB‌ها وجود دارد: حالت آماده به کار^۱ و حالت هرزگردی^۲. هنگامی که VFB در حالت هرزگردی کار می‌کند، اگرچه توان ورودی و خروجی وجود ندارد، پمپ‌ها همچنان در حال کار هستند و تجهیزات کمکی هنوز کار می‌کنند. در این حالت، دشارژ خودی را می‌توان خلاصه‌ای از دشارژ خودی پشته و مصرف جانبی تجهیزاتی همچون خنک کننده و تهویه دانست. در حالت آماده به کار، هنوز هیچ توان ورودی یا خروجی وجود ندارد و مصرف انرژی جانبی تقریباً صفر است.

دشارژ خودی ناشی از همگذاری الکترولیت از طریق غشا، تنها در داخل پشته رخ می‌دهد و الکترولیت مخازن تغییر نخواهد کرد. پس از این که پشته به طور کامل دشارژ خودی شد، نرخ دشارژ خودی کل سیستم نزدیک به صفر خواهد بود. به عبارت دیگر، پس از دشارژ خودی کامل پشته در حالت آماده به کار، ظرفیت تغییر نخواهد کرد (شکل ۳-۱۳) [۹۱].

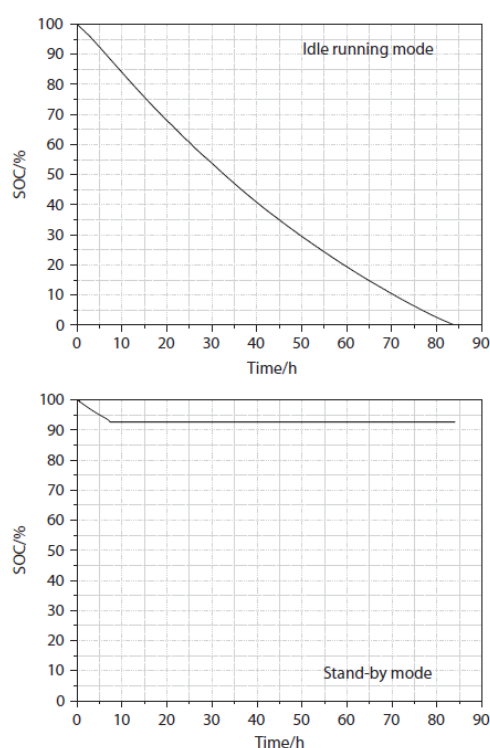
۳-۱-۵-۷- کاهش ظرفیت و ارزیابی عمر چرخه

برای باتری‌های مرسوم مانند باتری‌های لیتیوم یونی و سرب اسیدی، می‌توان عمر چرخه^۳ را به صورت تعداد چرخه‌ها قبل از افت ظرفیت باتری به ۶۰٪ تا ۸۰٪ در شرایط خاص شارژ و دشارژ تعریف نمود. عمر تقویمی^۴ را می‌توان مدت زمان قبل از افت ظرفیت باتری به ۶۰٪ تا ۸۰٪ تحت شرایط خاص شارژ و دشارژ تعریف نمود. از آنجایی که VFB یک سیستم باتری بسیار خاص است، تعریف عمر چرخه و عمر تقویمی برای آن بسیار سخت می‌باشد. حتی برخی از تولیدکنندگان پیشنهاد نمودند که عمر VFB بی‌نهایت است.

دلیل دشوار بودن تعریف عمر VFB این است که سیستم توان و سیستم انرژی آن مستقل هستند. کاهش ظرفیت باتری‌های معمولی به دلیل تغییر در ساختار مواد و ماندگاری آن ایجاد می‌شود، بنابراین ارزیابی طول عمر با کاهش ظرفیت امکان‌پذیر است. در حالت کلی پس از تولید باتری، در مورد توان و ظرفیت آن تصمیم‌گیری می‌شود اما برای یک VFB،

^۱ Standby Mode^۲ Idle Running^۳ Cycle Life^۴ Calendar Life

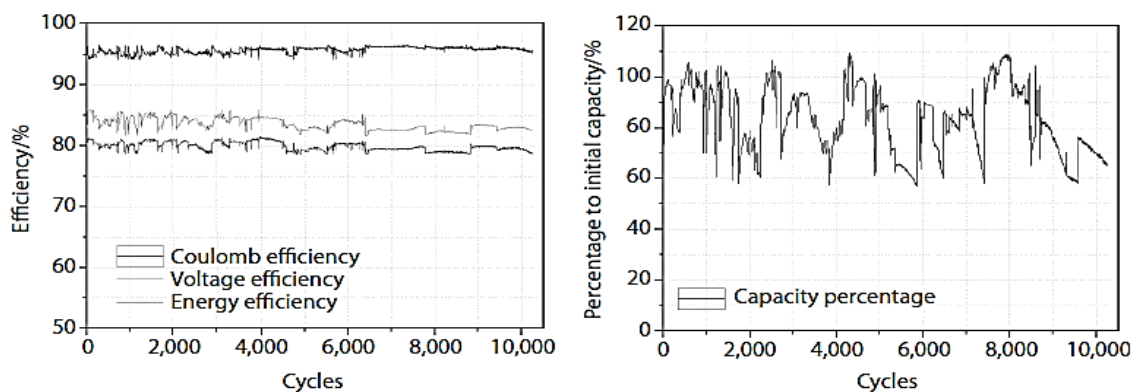
توان سیستم توسط پشته تعیین می‌شود، در حالی که ظرفیت با توجه به حجم و غلظت الکترولیت تعیین می‌گردد. این بدان معنی است که توان و ظرفیت VFB می‌توانند با نگاه به گذشته^۱ تغییر کنند. اگرچه ظرفیت VFB نیز در حین عملکرد کاهش می‌یابد، اما ساختار مواد تغییر نمی‌کند، زیرا آنها در واکنش الکتروشیمیایی شرکت نمی‌کنند. با استفاده از روش‌های ساده شیمیایی می‌توان ظرفیت را بدون افزودن الکترولیت به سطح قبلی خود بازگرداند. بنابراین استفاده از کاهش ظرفیت برای ارزیابی عمر عملکردی VFB مناسب نیست.



شکل ۳-۱۳: نرخ دشارژ خودی برای دو ساعت یک سیستم (a) با کار کردن پمپ و (b) بدون کار کردن پمپ

علاوه بر آنچه که گفته شد برای باتری‌های لیتیوم یونی و سرب اسیدی، می‌توان از روش‌های تست طول عمر معادل برای ارزیابی عمر چرخه و عمر تقویمی استفاده نمود. اما برای VFBها، یافتن روش مناسب برای تسریع این نوع آزمایش دشوار است، زیرا هنوز شرایط کاری VFB مشخص نشده است و داده‌های کافی برای تایید این که روش آزمایش عمر معادل در VFB استفاده می‌شود، وجود ندارد. عمر پشته VFB فقط از طریق آسیب رسیدن به مواد اصلی به پایان می‌رسد. اما بر اساس نتایج آزمایش‌های اخیر، ماندگاری مواد به طور منطقی بالاست. عمر چرخه و عمر تقویمی می‌تواند بسیار طولانی باشد، اما پیش‌بینی دقیق آنها فعلاً دشوار است (شکل ۳-۱۴) [۹۱].

^۱ Retrospectively



شکل ۳-۱۴: تست عمر چرخه برای VFB

۳-۱-۵-۸- ایمنی، قابلیت استفاده و محیط زیست

در این بخش به بررسی مسائل مهم دیگری که مشتریان با آنها درگیر می‌باشند، پرداخته می‌شود. امنیت یک مسئله اصلی در صنعت برق است. VFBها در کاربردهای واقعی مشکلات ایمنی ایجاد نمی‌کنند. در مقایسه با باتری‌های لیتیوم یونی، VFBها خطر احتراق و انفجار ندارند. در مقایسه با باتری‌های سرب اسیدی، مواد کلیدی آنها برای محیط زیست و انسان خطر کمتری دارد. بسیاری از مواد این نوع باتری‌ها، به راحتی قابل بازیافت هستند اما لازم به یادآوری است که الکترولیت‌های VFB نباید با بی‌احتیاطی در خاک یا آب رها شوند، زیرا این امر موجب آلودگی می‌شود.

بسیاری از مشتریان تمایل دارند که باتری با سرعت یکسانی شارژ و دشارژ شود. نسبت سرعت شارژ به سرعت دشارژ عامل دیگری است که مشتریان قبل از خرید در نظر می‌گیرند. باتری‌های مختلف ویژگی‌های مختلفی دارند. سرعت شارژ باتری‌های سرب اسیدی نباید خیلی زیاد باشد. به منظور دستیابی به سرعت شارژ و دشارژ یکسان، ظرفیت سیستم‌های باتری سرب اسیدی اغلب بیش از حد می‌شود. برای سیستم‌های VFB، سرعت شارژ و دشارژ یکسان است. برای تامین توان مورد نیاز، نیازی به استفاده از ظرفیت بیشتر نیست.

مراقبت از سیستم برای راحتی کار و نگهداری آن لازم است. در مقایسه با سایر باتری‌های معمولی، عملکرد و نگهداری VFBها کمی پیچیده است، زیرا تعداد زیادی سنسور و آشکارساز در سیستم وجود دارد. با پیشرفت روش‌های اتوماتیک، عملکرد و نگهداری بهتر و راحت‌تر می‌شود.

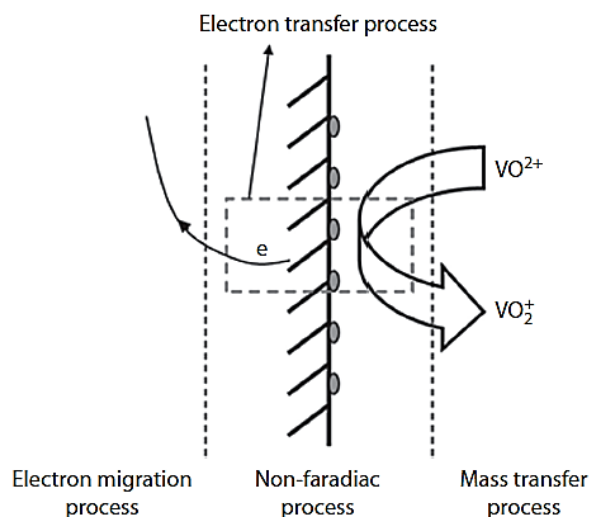
بیشتر مشتریان خواستار استفاده از سیستم باتری خود در شرایط محیطی مختلف می‌باشند، بنابراین سازگاری با محیط زیست نیز باید ارزیابی شود. محدودیت‌هایی همچون دما و رطوبت برای همه انواع باتری‌ها وجود دارد. تغییرات دما موجب تغییر عملکرد و تغییر طول عمر اکثر باتری‌ها می‌شود. امروزه سیستم‌های VFB معمولاً در محفظه‌هایی با خنک کننده و تهویه ساخته می‌شوند [۹۱].

۳-۲- مواد کلیدی الکترودهای باتری‌های جریان‌ی و انادایوم

واکنش الکتروود یک فرایند پیچیده چند مرحله‌ای است که معمولاً از برخی مراحل سری/موازی اصلی تشکیل شده است. به طور خاص، معمولاً یک فرایند ساده الکتروودی حداقل از چهار مرحله اساسی تشکیل شده است [۹۱]:

- فرایند انتقال الکترون که به آن مرحله الکتروشیمیایی نیز گفته می‌شود.
- فرایند انتقال جرم، که به طور کلی به معنای فرایند پخش واکنش دهنده‌ها و محصولات در لایه پخش در واسط الکتروود-الکترولیت است.
- فرایند غیرفاردیک، که اغلب به فرایند شارژ و دشارژ دو لایه الکتریکی در واسط الکتروود-الکترولیت مرتبط است.
- فرایند جابجایی^۱، که عمدتاً شامل جابجایی الکترون‌ها در سمت کلکتور و جابجایی ذرات رسا در سمت الکترولیت است.

همان‌طور که در شکل ۳-۱۵ نشان داده شده است، غیر از فرایند پخش و فرایند جابجایی ذرات رسا در سمت الکترولیت، سه فرایند دیگر انتقال الکترون، جابجایی الکترون و غیرفاردیک به وضعیت سطح و ساختار میکروالکترودها خیلی وابسته هستند. بنابراین سرعت کلی واکنش الکتروود تا حد زیادی به خصوصیات فیزیکی و شیمیایی الکتروود بستگی دارد و در نتیجه الکترودها نقش مهمی در عملکرد باتری دارند.



شکل ۳-۱۵: شماتیک چهار مرحله اساسی برای یک فرایند الکتروودی ساده

در واقع، الکترولیت‌ها واسط ذخیره انرژی VFBها هستند و بارهای الکتریکی را می‌توان از طریق واکنش‌های ردوکس بین یون‌های و انادایوم با حالت‌های والانس مختلف ذخیره یا آزاد کرد. الکترودهای VFB در واکنش‌های الکتروودی شرکت

^۱ Migration Process

نمی‌کنند، آنها فقط بستری را فراهم می‌کنند که واکنش‌های الکتروشیمیایی در آن اتفاق می‌افتد. این الکترودها با الکترودهای دیگر باتری‌هایی مانند باتری‌های لیتیوم یونی، سرب اسیدی، Ni-MH و روی-منگنز متفاوت هستند. به غیر از بستر واکنش، الکترودها به عنوان کانال‌های جریان الکترولیت‌ها و متصل کننده صفحات دوقطبی و غشای تبادل یونی نیز عمل می‌کنند. نقش‌های مختلف الکترودها در VFB خصوصیات خاصی غیر از الزامات کلی را می‌طلبد که در ادامه به آنها پرداخته می‌شود.

۳-۲-۱- الزامات الکترودها

به غیر از برخی نیازهای خاص، برخی از مشخصات اساسی برای مواد الکترودها هنگامی که در باتری استفاده می‌شود، وجود دارد. به طور کلی یک الکترودها باید الزامات زیر را داشته باشد [۱۳۴-۱۳۵]:

- واکنش‌پذیری الکتروشیمیایی عالی
- رسانایی الکتریکی بالا
- سطح فعال زیاد
- پنجره الکتروشیمیایی گسترده
- پایداری شیمیایی خوب
- هزینه کم

در مورد الکترودهای VFB، الزامات مربوطه به دلیل ویژگی‌های خاص VFBها سخت‌تر به نظر می‌رسد و به طور کلی سه موضوع مختلف وجود دارد. اولین مورد این است که الکترودها فقط بستری را فراهم می‌کند تا واکنش‌های الکتروشیمیایی در آن اتفاق افتد. به عبارت دیگر، الکترودهای VFB باید به جای فعالیت واکنش الکتروشیمیایی، فعالیت الکتروکاتالیستی بسیار خوبی برای زوج‌های ردوکس وانادیوم نشان دهند. مورد دوم آن است که الکترودها به عنوان کانال‌های جریان الکترولیت نیز عمل می‌کنند و بنابر این یک ساختار شبکه سه بعدی با تخلخل (منافذ) مناسب مورد نیاز است. در نهایت این که الکترودها باید فشرده شوند. مقاومت اهمی VFB با فشرده‌سازی الکترودها تا حد زیادی کاهش می‌یابد. به طور همزمان، الکترودها فشرده شده باید ساختار منافذ مناسبی داشته باشد زیرا فشرده‌سازی بیش از حد منجر به افت فشار بیشتر و توان خروجی کمتر خواهد شد. بر این اساس، الزامات الکترودها برای VFBها به شرح ذیل است [۱۳۵-۱۳۸]:

- فعالیت الکتروکاتالیستی مطلوب: یک الکترودها با فعالیت الکتروکاتالیستی مطلوب نه تنها یک پاسخ الکتروشیمیایی برتر بلکه برگشت‌پذیری الکتروشیمیایی عالی را به نمایش می‌گذارد که به ترتیب منجر به یک قابلیت با سرعت بالا و پلاریزاسیون الکتروشیمیایی جزئی می‌شود.

- یک ساختار شبکه سه بعدی با تخلخل مناسب: از آنجا که الکترولیت جریان یافته، واکنش دهنده فعال VFB هاست، الکترودهای دارای ساختار شبکه سه بعدی و تخلخل مناسب می‌توانند کانال‌های جریان الکترولیت را فراهم کرده و از انتقال و توزیع یکنواخت الکترولیت اطمینان بیشتری حاصل شود.
 - حفظ شکل در هنگام فشرده‌سازی: حدود ۲۵٪ تا ۵۰٪ فشرده‌سازی منجر به کاهش مقاومت اهمی می‌شود، در حالی که نفوذپذیری مناسب را حفظ می‌کند، افت فشار را کاهش می‌دهد و توان خروجی باتری را بهبود می‌بخشد.
 - سطح الکتروشیمیایی بزرگ (ECSA)^۱: در الکترودها، فقط آن سطحی که الکترولیت در آن نفوذ کرده باشد، ECSA (سطح موثر) در نظر گرفته می‌شود. بنابراین ECSA الکترودها در VFB به سطح و آب‌دوستی آن بستگی دارد. الکترودهای با ECSA بالا، پتانسیل پلاریزاسیون را تحت جریان شارژ مشابه بسیار کاهش می‌دهند.
 - هدایت (رسانایی) الکتریکی بالا: الکترودهای با هدایت بالا، مقاومت اهمی VFB را کاهش می‌دهند که در نتیجه منجر به پلاریزاسیون اهمی کمتر در طی فرایند شارژ و دشارژ می‌شوند.
 - استحکام مکانیکی و مقاومت خوب: الکترودهای دارای استحکام مکانیکی و مقاومت خوب می‌توانند از تخریب ساختاری فیبرها تحت نیروهای زیاد بسته‌بندی جلوگیری کنند.
 - پنجره الکتروشیمیایی گسترده: واکنش تولید اکسیژن در الکتروده مثبت و واکنش تولید هیدروژن در الکتروده منفی به شدت به عملکرد الکتروشیمیایی VFB آسیب می‌رساند و الکترودهایی که دارای اضافه پتانسیل بالاتری برای هر دو واکنش تولید اکسیژن و هیدروژن هستند، در محدوده پتانسیل گسترده‌ای پایدار می‌باشند.
 - پایداری شیمیایی خوب: یک محلول H_2SO_4 با غلظت ۴-۲ M به صورت الکترولیت پشتیبان VFB ها استفاده می‌شود. بنابراین الکترودها باید مقاومت زیادی در برابر خوردگی اسید قوی داشته باشند. علاوه بر این، پایداری شیمیایی در محیط‌های اکسایشی یا کاهش‌ی برای الکترودهای VFB به دلیل وجود اکسیداتیو^۲ قوی VO_2^+ در کاتولیت و کاهش‌پذیر^۳ قوی V^{2+} در آنولیت، برای الکترودهای VFB ضروری است.
 - هزینه کم: الکترودها با هزینه کم، کاربردهای مهندسی VFB را تا حد زیادی ارتقاء می‌دهند.
- به طور کلی، الکترودهایی با تمام مزایای ذکر شده، الکترودهای مناسب VFB خواهند بود. با این حال، یافتن چنین الکترودهایی ایده‌آلی دشوار است، بنابراین هنگام انتخاب الکترودها برای VFB ها باید مقایسه‌ای جامع و مناسب انجام شود.

^۱ Electrochemical Surface Area^۲ Oxidative^۳ Reducible

۳-۲-۲- انواع الکترودها

از آنجا که VFB اولین بار توسط اسکایلاس-کازاکاس^۱ در سال ۱۹۸۴ پیشنهاد شد، مطالعات زیادی در مورد الکترودهای VFB گزارش شده و تعداد زیادی الکتروود معمولی برای VFB ارائه شد [۱۳۹ و ۹۹]. تاکنون، کامپوزیت‌های پلیمر کربن، مواد غیرکربنی و مواد مبتنی بر کربن به صورت پی در پی مورد استفاده قرار گرفته‌اند و عملکردهای الکتروشیمیایی آنها علاوه بر امکان‌سنجی آنها به طور مکرر بررسی شده است.

کامپوزیت‌های پلیمر کربن برای اولین بار توسط رایچسک^۲ و اسکایلاس-کازاکاس در اواخر دهه ۱۹۸۰ به عنوان الکتروود برای VFBها استفاده گردید [۱۴۰]. نتایج نشان داده که کامپوزیت‌های پلیمر کربن به دلیل داشتن سطح موثر کم و فعالیت الکتروشیمیایی ضعیف برای زوج‌های ردوکس وانادیوم برای استفاده به صورت صفحات دوقطبی از الکترودهای فعال الکتریکی مناسب‌تر می‌باشند.

در بین مواد غیر کربنی، یک الکتروود آند دارای ابعاد پایدار (DSA^۳) با پوشش IrO_2 توسط اسکایلاس-کازاکاس در مرجع [۱۴۰] مورد بررسی قرار گرفت، اما تجزیه^۴ پوشش اکسید آن در آنولیت، آن را با وجود فعالیت الکتروشیمیایی خوب برای زوج VO_2^+/VO^{2+} ، برای استفاده در نیم سلول منفی نامناسب می‌سازد. همچنین مشخص شده که سایر الکترودهای فلزات نجیب به دلیل فعالیت الکتروکاتالیستی عالی برای واکنش تولید اکسیژن و واکنش تولید هیدروژن برای استفاده به صورت الکتروود نامناسب هستند.

مواد مبتنی بر کربن نه تنها رسانایی الکتریکی بهتری را نشان می‌دهند، بلکه هزینه کمتری نیز دارند و به عنوان بهترین گروه برای استفاده در هر دو نیم سلول منفی و مثبت VFB شناخته می‌شوند. مواد مبتنی بر کربن که اغلب مورد استفاده قرار می‌گیرند شامل نمک کربن (CF)، نمک گرافیت (GF)، کاغذ کربن (CP)، نانوتیوب‌های کربنی (CNT)، اکسید گرافن (GO)، گرافیت و گرافن می‌باشند.

در وهله اول، CF و GF که دارای سطح موثر زیاد، رسانایی الکتریکی بالا، پایداری شیمیایی عالی حتی در محیط‌های بسیار اسیدی و پنجره پتانسیل عملکردی گسترده هستند، آنها را برای کاربردهای VFB مناسب می‌سازد. به طور کلی، CF و GF را می‌توان با توجه پیش‌سازهای فیبرهای خام به سه نوع GF مبتنی بر PAN^۵، GF مبتنی بر ریون^۶ و GF مبتنی بر قیر^۷ تقسیم نمود. در اوایل سال ۱۹۹۳، اسکایلاس-کازاکاس و همکارانش در مرجع [۱۴۱]، GF مبتنی بر ریون

^۱ Skyllas-Kazacos^۲ Rychcik^۳ Dimensionally Stable Anode^۴ Dissolution^۵ Polyacrylonitrile^۶ Rayon^۷ Pitch

را با GF مبتنی بر PAN مقایسه کردند و دریافتند که GF مبتنی بر PAN هدایت الکتریکی و فعالیت الکتروشیمیایی بهتری نسبت به GF مبتنی بر ریون دارد. بر این اساس، CF یا GF مبتنی بر PAN به صورت گسترده به عنوان ماده الکتروُد برای VFB استفاده می‌شوند. علاوه بر این، ژانگ و همکاران در مرجع [۱۱۹] ویژگی‌های مختلف CF و GF را مورد مطالعه قرار دادند که مشخص شد محدودیت اصلی در VFB‌های با الکتروُد های GF، پلاریزاسیون الکتروشیمیایی است، در حالی که در VFB‌های با الکتروُد های CF، محدودیت پلاریزاسیون اهمی است. بر این اساس، CF به دلیل فعالیت الکتروکاتالیستی بیشتر و هزینه کمتر، ماده مناسب‌تری برای الکتروُد در VFB‌های با کاربرد تجاری است.

CP که عمدتاً از میکروفیبرهای کربنی به شکل ورق‌های تخت ساخته شده، به طور گسترده‌ای در پیل سوختی استفاده می‌شود و همچنین به دلیل خواص امیدوار کننده مانند تخلخل زیاد، چگالی کم و مقاومت الکتریکی کم، کاندید مناسبی برای الکتروُد های VFB است. با این حال، تاکنون به دلیل سطح بسیار کم و تلفات اضافه ولتاژ فعال‌سازی زیاد در مقایسه با مواد مبتنی بر CF، به طور گسترده در VFB‌ها مورد استفاده قرار نگرفته‌اند.

CNT‌ها به دلیل خصوصیات فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد همچون سطح موثر بالا، پایداری شیمیایی خوب و رسانایی عالی به طور گسترده در باتری‌ها، شیمی الکتروکاتالیست، مکان‌های ذخیره H_2 و غیره مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۴۲]. CNT‌ها همچنین مواد فعال الکتروشیمیایی برای استفاده در الکتروُد ها محسوب می‌شوند و اثر کاتالیستی امیدوار کننده آنها در VFB‌ها اولین بار توسط لی و همکاران در مرجع [۱۴۳] برای الکتروُد کامپوزیت گرافیت-CNT گزارش شد. علاوه بر این، گرافن به عنوان یک ماده گرافیتی دو بعدی با اتم‌های کربن SP^2 -هیدرید شده^۱ قرار گرفته در یک شبکه شش ضلعی، دارای سطح ویژه زیاد و رسانایی الکتریکی عالی است و بسیاری از محققان این ماده را به عنوان ماده الکتروُد VFB بررسی نموده‌اند [۱۴۴-۱۴۵]. GO به عنوان اکسید جزئی گرافن، با دارا بودن ساختار لایه‌ای شبه دو بعدی به دلیل وجود گروه‌های فعال کربوکسیل و هیدروکسیل فراوان و آب‌دوستی عالی به عنوان یک کاتالیست پیشرفته برای VFB‌ها شناخته شده است.

در مقایسه با کامپوزیت‌های پلیمر-کربن و مواد غیر کربنی، به طور خلاصه مواد مبتنی بر کربن عملکردهای الکتروشیمیایی مطلوبی را برای واکنش‌های ردوکس و انادایوم بر اساس مشخصات ساختاری و سطح خاص نشان می‌دهند که در جدول ۳-۱ آورده شده است. به طور خاص، CF و GF دارای سطح زیاد، رسانایی الکتریکی بالا، پایداری شیمیایی عالی حتی در محیط‌های اسیدی و پنجره‌های پتانسیل عملکرد گسترده هستند که آنها را برای استفاده در کاربردهای مهندسی VFB مناسب می‌سازد [۹۱].

^۱ SP^2 -Hydridized

جدول ۳-۱: مواد الکتروود ممکن برای VFBها و خصوصیات فیزیکی شیمیایی آنها

فلزات و اکسید فلزی			پلاستیک‌های رسانا	مواد مبتنی بر کربن						خصوصیات فیزیکی شیمیایی
دیگر اکسیدهای فلزی	DSA	فلزات نجیب	کربن-پلیمر	گرافیت- گرافن	GO	CNTs	CP	GF	CF	
○	√	√	○	×	√	√	○	○	○	فعالیت الکتروکاتالیستی
√	○	√	○	√	×	√	√	√	√	رسانایی
√	×	×	×	×	○	√	×	○	○	ECSA
○	√	√	√	√	○	○	√	√	√	پایداری شیمیایی
○	×	×	√	√	○	○	√	√	√	پنجره الکتروشیمیایی
○	×	×	√	×	×	×	√	√	√	هزینه
نکته: √=عالی ○=معمولی ×=ضعیف										

۳-۲-۳- تحقیق و توسعه در خصوص الکتروودها

علی‌رغم مزایای خاص VFBها همچون قابلیت اطمینان، عمر طولانی و طراحی انعطاف‌پذیر، عیب هزینه بالا منجر به سهم کمتر این باتری‌ها در بازار ذخیره انرژی می‌گردد و کاربرد تجاری آنها را بیشتر محدود می‌کند. به طور کلی هزینه یک ذخیره‌ساز انرژی VFB شامل الکترولیت، سیستم لوله مربوطه، پشته سلول و سیستم مدیریت باتری^۱ (BMS) می‌باشد. به طور خاص، نرخ توان یک سیستم VFB عمدتاً به پشته سلول بستگی دارد که حدود ۳۰٪ تا ۳۲٪ از هزینه کلی را شامل می‌شود [۱۳۸]. یک روش ضروری و موثر، کاهش هزینه بر واحد برای VFBها (یعنی ۱ کیلووات یا کیلووات ساعت) است تا عملکرد باتری تا حد زیادی بهبود یابد و توان پشته متناسب با هزینه تقویت شود. با در نظر گرفتن بازده کولمبیک بالا (CE) (حتی تا ۹۵٪-۹۸٪) پشته VFB تحت چگالی جریان دشارژ بالا، بازده ولتاژ مربوطه (VE) برای پشته‌های VFB در محدوده ۷۵٪-۸۵٪ است که عملکرد الکتروشیمیایی پشته VFB را بسیار محدود می‌کند. به عبارت دیگر، VE نسبتاً پایین عملکرد را محدود می‌کند و در کاهش مقاومت کلی در طول فرایند شارژ و دشارژ و افزایش بیشتر ولتاژ موثر VFB، تاثیرگذارتر خواهد بود.

^۱ Battery Management System

در سیستم‌های عملی VFB، پتانسیل سلول در طول فرایند شارژ و دشارژ کمتر از پتانسیل تئوری سلول است و این افت ولتاژ عمدتاً به دلیل پلاریزاسیون فعال‌سازی، پلاریزاسیون غلظت و افت پتانسیل اهمی است. پتانسیل کلی سلول را می‌توان در هر لحظه از زمان عملکرد سلول به صورت رابطه (۵۱-۳) تعریف نمود [۱۳۸].

$$V_{cell} = E_C - E_A - \eta_A - I \times R_{cell} \quad ۵۱-۳$$

که در رابطه فوق، V_{cell} ولتاژ دشارژ VFB، E_C و E_A به ترتیب پتانسیل‌های مثبت و منفی در حین دشارژ، η_A کل اضافه پتانسیل فعال‌سازی برای واکنش‌های کاتدی و آندی در طی فرایند دشارژ است در حالی که η_C نشانگر کل اضافه پتانسیل غلظت است، I جریان دشارژ و R_{cell} مقاومت اهمی می‌باشد.

در حقیقت تفاوت بین E_C و E_A در رابطه (۵۱-۳) نشان دهنده ولتاژ مدار باز VFB است، در حالی که مجموع η_A ، η_C و $I \times R_{cell}$ مربوط به افت ولتاژ در طی فرایند دشارژ است که با مقاومت داخلی VFB مانند مقاومت پلاریزاسیون الکتروشیمیایی (η_A/I)، مقاومت پلاریزاسیون غلظت (η_C/I) و مقاومت اهمی (R_{cell}) توصیف می‌شود (رابطه (۵۲-۳)).

$$R = \frac{\eta_A}{I} + \frac{\eta_C}{I} + R_{cell} \quad ۵۲-۳$$

که R مقاومت داخلی کلی VFB در طول فرایند دشارژ است.

مقاومت پلاریزاسیون الکتروشیمیایی (η_A/I) که مقاومت انتقال الکترون (R_{ct}) نیز نامیده می‌شود، ارتباط نزدیکی با فعالیت الکتروکاتالیستی الکترودها دارد. علاوه بر این، η_A به طور کلی به چگالی جریان اعمال شده بستگی دارد. به عنوان مثال، چگالی جریان دشارژ برای یک الکترودها با ECSA بزرگتر تحت جریان دشارژ مشابه، بسیار کاهش می‌یابد. در نتیجه، مقدار η_A به طور قابل توجهی کاهش می‌یابد. مقاومت پلاریزاسیون غلظت به وضعیت جریان الکتروولیت VFB وابسته است. ضخامت لایه پخش الکتروولیت با افزایش سرعت جریان تا حد زیادی کاهش می‌یابد. در همین زمان، توزیع یکنواخت الکتروولیت با بهینه‌سازی کانال‌های جریان انجام می‌شود و می‌توان پلاریزاسیون غلظت را با هر یک از دو روش فوق‌الذکر بهبود بخشید. علاوه بر این، R_{cell} اساساً از مقاومت فیزیکی اجزای اصلی VFB مانند الکترودها، غشای تبادل پروتونی، الکتروولیت و صفحات دو قطبی به علاوه مقاومت تماس بین الکترودها و صفحات دو قطبی تشکیل شده است. افزایش رسانایی تمام مواد کلیدی منجر به کاهش R_{cell} می‌شود، در حالی که بهبود وضعیت سطح صفحات دو قطبی و شرایط محکم کردن^۱ VFB مقاومت تماس مربوطه و R_{cell} را کاهش می‌دهد.

به منظور دستیابی به ولتاژ دشارژ بالاتر و بهبود بیشتر VE، باید مقدار R در رابطه (۵۲-۳) تا حدی کاهش یابد. به طور خاص، η_A/I به فعالیت الکتروکاتالیستی الکترودها وابسته است در حالی که η_C/I ارتباط نزدیکی با وضعیت جریان

^۱ Clamping Condition

الکترولیت روی سطح الکترودها دارد. علاوه بر این، افزایش رسانایی الکترودها و بهبود واسط بین الکترودها و صفحات دوقطبی هر دو تاثیر قابل توجهی بر R_{cell} در VFBها دارند. به طور خلاصه، هر بخش از مقاومت در VFB مربوط به الکترودهاست و بیانگر این موضوع است که الکترودها نقش مهمی در عملکرد الکتروشیمیایی VFB دارند و فضای زیادی برای پیشرفت در الکترودها وجود دارد. از این رو در ادامه پیشرفت فنی الکترودهای VFB مورد بررسی قرار خواهند گرفت [۹۱].

۳-۲-۳-۱- کامپوزیت‌های پلیمر-کربن

در حقیقت، تحقیقات در مورد الکترودهای VFB در اواخر دهه ۱۹۸۰ با انتشار مقاله‌ای توسط ریچسپاک و اسکایلاس کازاکاس^۱ در مورد الکترودهای کامپوزیت کربن-پلیمر آغاز شد [۱۴۰]. پس از آن هوانگ^۲ و همکاران الکترودهای کامپوزیت کربن سیاه (CB)^۳-پودر گرافیت (GP)^۴ را تهیه نمودند و دریافتند که رفتار الکتروشیمیایی زوج ردوکس V^{3+}/V^{2+} برگشت پذیر است در حالی که زوج‌های ردوکس VO^{2+}/V^{3+} و VO_2^+/VO^{2+} با این مواد کامپوزیت الکترودها برگشت ناپذیر می‌باشند. اگرچه الکترودهای گرافیتی سرعت واکنش قابل قبولی را برای گونه‌های وانادیوم از خود نشان می‌دهند، تخریب کربن تحت پتانسیل آندی بالا و تولید احتمالی اکسیژن در طی فرایند شارژ، آنها را برای الکترودهای VFB نامناسب می‌سازد.

با در نظر گرفتن مقاومت نسبتاً زیاد در برابر پلاریزاسیون آندی پلیمرهای رسانا، پوشاندن کربن با یک پلیمر رسانا مانند پلی‌آنیلین^۵ ممکن است یکی از راه‌های پایدار نمودن الکترودهای مثبت در VFBها باشد [۱۴۶]. بر این اساس، فیلم نازک پلی‌آنیلین بر روی پلاتین ترسیب الکتریکی می‌شود. نتایج نشان داده که بعد از چهار سیکل پلی‌آنیلین به طور کامل حل می‌شود که بیانگر نامناسب بودن استفاده از پلی‌آنیلین در الکترولیت‌های وانادیوم است [۱۴۰].

اگر چه کامپوزیت‌های پلیمر-کربن به عنوان ماده الکتریکی فعال برای واکنش‌های الکترودها VFB مناسب نیستند، اما الکترودهای این کامپوزیت برای استفاده به عنوان بستر الکترودها VFB توسعه یافته‌اند. بر این اساس اسکایلاس کازاکاس و همکاران در مرجع [۱۴۷] به دلیل هزینه بالای ورق‌های گرافیت در آن زمان، یک صفحه پلی‌اتیلن آغشته به گرافیت را به عنوان کلکتور جریان با یک الکترودها GF برای استفاده در پشته‌های VFB ادغام کردند. نتایج نشان داد که می‌توان با استفاده از الکترودهای متشکل از GF پیوند داده شده روی ورق‌های پلاستیک کربن به عنوان کلکتور جریان، بهره‌وری انرژی (EE) بالایی را به دست آورد.

^۱ Rychcik and Skyllas-Kazacos

^۲ Huang

^۳ Carbon Black

^۴ Graphit Powder

^۵ Polyaniline

اگر چه کامپوزیت‌های کربن-پلیمر از مزایای کم هزینه بودن، نفوذپذیری کم، پایداری در الکترولیت و غیره برخوردارند، اما بین رسانایی و خصوصیات مکانیکی با نسبت‌های مختلف کربن و فیلر رابطه معکوس وجود دارد. به منظور غلبه بر بدتر شدن خواص مکانیکی کامپوزیت‌های پلیمر-کربن با بارگذاری زیاد کربن، طیف وسیعی از لاستیک‌های مقاوم شیمیایی مانند پلی‌پروپیلن (PP)^۱، پلی‌وینیل کلراید (PVC)^۲، نایلون^۳، نایلون ۱۱، پلی‌اتیلن با چگالی کم (LDPE)^۴، پلی‌اتیلن با چگالی زیاد (HDPE) - با فیلر رسانا برای ساخت مواد کامپوزیت پلیمر رسانا استفاده شده و آزمایش عملکرد سلول با این مواد کامپوزیت در پشته‌های VFB نشان می‌دهد که این الکترودها برای کاربردهای VFB مناسب هستند [۱۴۸-۱۴۹]. به طور خاص، مشخصات کامپوزیت‌ها به میزان قابل توجهی با پیش‌سازها و شرایط پردازش تغییر می‌کند و مواد کامپوزیت کربن-PP اصلاح شده با لاستیک از ویژگی‌های الکتریکی و مکانیکی خوبی برخوردار هستند و همچنین غیرقابل نفوذ می‌باشند. علاوه بر این، خصوصیات الکتروشیمیایی الکترودها به انتخاب مواد چسباننده و همچنین ترکیب، مشخصات مکانیکی و هدایت الکتریکی الکترودها کامپوزیت پلیمر-کربن بستگی دارد و برای دستیابی به کامپوزیت‌های پلیمر-کربن کم هزینه و کارآمد باید تحقیقات گسترده‌تری انجام شود.

برخی از کامپوزیت‌های پلیمر-کربن پس از اصلاح هدفمند، فعالیت الکتروشیمیایی قابل قبولی را از خود نشان می‌دهند. با این حال، عملکرد باتری مربوط به VFBها هنوز توسط سطح موثر کم آن در طول فرایند شارژ و دشارژ محدود می‌شود. اما از دیدگاه دیگر، الکترودهای کامپوزیت کربن-پلیمر نوید استفاده از صفحات دوقطبی یا بسترهای الکترودهای کامپوزیت کامل در VFBها را می‌دهند و برخی از آنها در بسیاری از پروژه‌های ذخیره‌سازی انرژی VFB استفاده شدند. البته، با توسعه سریع فناوری VFB و نیازهای فوری پشته‌های VFB با توان بالا، مسیری طولانی در پیش است تا کامپوزیت‌های پلیمر-کربن کم هزینه و با بازده بالا پاسخگوی خواسته‌های نسل بعدی پشته‌های VFB باشند.

۳-۲-۳-۲- مواد غیرکربنی

فلزات گرانبها مانند Pt، Au، Ir و Ru علاوه بر اکسیدهایشان به دلیل فعالیت الکتروکاتالیستی عالی در فرایندهای الکتروشیمیایی صنعتی بسیاری مورد استفاده قرار می‌گیرند و همچنین در مراحل اولیه توسعه VFBها به عنوان الکترودها مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در مرحله اول، طیف وسیعی از مواد الکترودهای فلزی مانند Pt، Au، Pb، Pt-Ti^۵ و اکسید ایریدیوم DSA (IrO_2) برای VFBها ارزیابی شده‌اند [۱۴۰]. مشخص شده است که برگشت‌پذیری الکتروشیمیایی زوج ردوکس VO_2^+/VO^{2+} بر الکترودهای Au کافی نیست، در حالی که الکترودهای Pb و Ti به راحتی در محدوده پتانسیلی که واکنش‌های

^۱ Polypropylene

^۲ Polyvinyl Chloride

^۳ Nylon

^۴ Low-Density Polyethylen

^۵ Platinized Titanium

زوج ردوکس VO_2^+/VO^{2+} رخ می‌دهد، غیرفعال می‌شوند که منجر به افزایش مقاومت الکتریکی می‌گردد. علاوه بر این، وقتی که از DSAهای اصلاح شده با IrO_2 به عنوان الکترود مثبت در VFB استفاده می‌شود، پایداری و برگشت‌پذیری خوبی را نشان می‌دهند.

با این حال، جدا از هزینه بالای فلزات نجیب، پایداری سیکل ضعیف در طول دوره‌های عملکردی طولانی به دلیل فرسایش احتمالی، استفاده گسترده از آنها را محدود می‌کند. به منظور حل این مشکل، راگو و همکاران در مرجع [۱۵۰] الکترودهای اکسید تیتانیوم/ایریدیم (IV): پنتاکسید تانتالیوم ($Ti/IrO_2:Ta_2O_5$) را برای کاربردهای VFB تهیه نمودند. این مطالعه الکتروشیمیایی نشان داد که الکترودهای $Ti/IrO_2:Ta_2O_5$ فعالیت الکتروکاتالیستی نسبتاً بهتر و پایداری طولانی مدتی را در محیط سولفوریک اسید بسیار غلیظ از خود نشان می‌دهند. اگرچه الکترودهای $Ti/IrO_2:Ta_2O_5$ در تشکیل زوج‌های ردوکس V^{4+}/V^{3+} یک مزیت بزرگ دارند که برای ذخیره بار مفید است، اما به دلیل تولید هیدروژن، مقدار CE و EE کمی کاهش می‌یابد.

اگرچه DSA فعالیت الکتروشیمیایی خوبی برای زوج VO_2^+/VO^{2+} نشان می‌دهد، واکنش احتمالی تولید هیدروژن و کاهش پوشش اکسید در پتانسیل‌های منفی، آن را برای استفاده در نیم سلول منفی نامناسب می‌کند. مشخص شده است که سایر الکترودهای فلزی نیز نامناسب هستند، بنابراین مواد مبتنی بر کربن به عنوان بهترین ماده برای استفاده در هر دو نیم سلول منفی و مثبت VFB شناخته می‌شوند.

۳-۳-۲-۳- مواد مبتنی بر کربن

همان‌طور که در بخش‌های قبل ذکر شد، مواد مبتنی بر کربن به دلیل کم هزینه بودن، سطح موثر زیاد، پایداری شیمیایی خوب و هدایت الکتریکی عالی در الکترودهای VFB استفاده می‌شوند. با این حال، فعالیت الکتروکاتالیستی ضعیف آنها برای واکنش‌های زوج ردوکس وانادیوم علاوه بر ECSA کم، عملکرد کلی باتری را بسیار محدود می‌نماید (جدول ۳-۲). بنابراین اولین سوال این است که چگونه می‌توان فعالیت الکتروکاتالیستی این مواد را بهبود بخشید. به طور کلی، مواد معمولی مبتنی بر کربن، عمدتاً از C، O، H، N و غیره تشکیل می‌شوند. C جزء اصلی مواد مبتنی بر کربن است که به رسانایی آنها کمک زیادی می‌کند، در حالی که ناجوراتم‌های موجود در مکان‌های لبه، مانند O و N، به طور کلی نقش مهمی در فعالیت الکتروکاتالیستی دارند. فقط به دلیل این که در بیشتر مواد با پایه کربن، ناجوراتم بسیار کمی وجود دارد، آنها به طور کلی فعالیت الکتروکاتالیستی ضعیفی را از خود نشان می‌دهند. در واقع دو روش اصلی برای بهبود فعالیت الکتروکاتالیستی وجود دارد که عبارتند از :

۱- شکل‌گیری درون‌جای گروه‌های فعال در سطح مواد مبتنی بر کربن

۲- پوشش غیر مستقیم مواد عملکردی با گروه‌های فعال فراوان

بر این اساس، تلاش‌های قابل توجهی به منظور اصلاح الکترودهای CF و GF با استفاده از عملیات حرارتی^۱، اسیدکاری^۲، عملیات الکتروشیمیایی^۳ و غیره انجام شده است [۱۵۱-۱۵۳]. به دلیل اضافه شدن ناچوراتم‌های بیشتری مانند O و N پس از اصلاحات، فعالیت الکتروشیمیایی مربوطه بسیار بهبود یافت. از آنجا که فعالیت الکتروکاتالیستی ارتباط مستقیمی با پلاریزاسیون الکتروشیمیایی دارد، اکثر کارهای تحقیقاتی در زمینه بهبود فعالیت الکتروشیمیایی مواد مبتنی بر کربن بوده است.

جدول ۳-۲: معایب مواد مبتنی بر کربن و راه‌حل‌های آنها

معایب	توصیف ویژگی‌ها	راه‌حل‌ها
فعالیت الکتروشیمیایی ضعیف	سرعت واکنش کند و برگشت‌پذیری ضعیف	عملیات حرارتی، شیمیایی و الکتروشیمیایی
ECSA کم	سطح ویژه کم ($< 1 \text{ m}^2/\text{g}$) و آب‌دوستی ضعیف	روزنه‌زایی و آب‌دوست نمودن

ثانیا، اگر چه مساحت سطح مواد مبتنی بر کربن از سایر مواد غیرکربنی بالاتر است، اما متداول‌ترین مواد مبتنی بر کربن در VFBها مانند CF و GF، اغلب دارای مساحت سطح ویژه کم (حدود $0.1 - 1.0 \text{ m}^2/\text{g}$) هستند که بسیار کمتر از مواد کربن متخلخل ($1000 \text{ m}^2/\text{g}$) است. علاوه بر این، بیشتر مواد مبتنی بر کربن آب‌گریز هستند و این نشان می‌دهد که الکترولیت در سطح زیادی نفوذ نمی‌کند و بنابراین از این مواد نمی‌توان به طور موثر برای واکنش‌های ردوکس استفاده نمود. بر این اساس برای به دست آوردن مواد مبتنی بر کربن با ECSA بالا، افزایش مساحت سطح یا بهبود قابلیت ترشوندگی^۴ لازم است. به طور کلی، افزایش مساحت سطح را می‌توان از طریق تشکیل منافذ و یا پوشش نانوذرات به دست آورد و مشکل آب‌گریزی با افزودن مواد آب‌دوست حل می‌شود. مهم‌تر این که هر دوی این تغییرات را می‌توان در طی مراحل آماده‌سازی مواد مبتنی بر کربن تحقق بخشید. در واقع، افزایش ECSA مواد مبتنی بر کربن نه تنها تاثیر قابل توجهی در پلاریزاسیون الکتروشیمیایی دارد، بلکه در توزیع واکنش دهنده فعال در لایه پخش نقش مهمی دارد و بر پلاریزاسیون غلظت تاثیر می‌گذارد. با در نظر گرفتن احتمال تولید انبوه^۵ الکترودهای با سطح افزایش یافته، بهبود عملکرد الکتروشیمیایی مواد مبتنی بر کربن در VFBها با افزایش ECSA امکان‌پذیرتر و موثرتر خواهد بود.

^۱ Heat Treatment

^۲ Acid Treatment

^۳ Electrochemical Treatment

^۴ Wettability

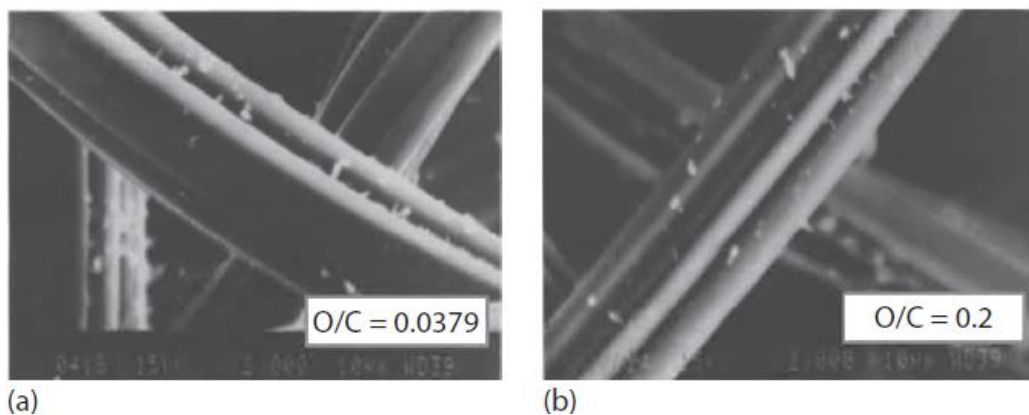
^۵ Mass Production

۳-۲-۳-۱-۳-۳-۱-۳-۳-۳ اصلاح الکترودهای GF و CF

همان‌طور که در بخش‌های قبلی ذکر گردید، GF و CF به دلیل ویژگی‌های خاص‌شان بیشتر به صورت الکترودهای VFB استفاده می‌شوند. با این حال، فعالیت الکتروشیمیایی ضعیف GF و CF، استفاده مستقیم از آنها را در کاربردهای مهندسی VFB محدود می‌کند، بنابراین به منظور بهبود عملکرد الکتروشیمیایی آنها، اصلاح مناسب لازم است. در ادامه به انواع روش‌ها و عملیات مورد نیاز جهت اصلاح پرداخته می‌شود.

➤ اصلاح حرارتی

عملیات حرارتی یک روش سنتی آماده‌سازی و اصلاح است که حدود ۱۰۰ سال پیش توسعه یافته است و حتی در حال حاضر نیز متداول‌ترین و آسان‌ترین روش برای تولید گروه‌های عاملی اکسیژن فراوان در سطح مواد کربنی است. به منظور افزایش قابلیت ترشوندگی و واکنش ردوکس برای یون‌های وانادیوم، فعال‌سازی حرارتی GF در هوا ابتدا در طیف وسیعی از دماها و زمان‌های عملیاتی مختلف، توسط اسکایلاس-کازاکاس در اوایل سال ۱۹۹۲ بررسی شد [۱۵۱]. با تجزیه و تحلیل مقاومت داخلی باتری و عملکرد شارژ و دشارژ VFB‌های متشکل از GF با شرایط مختلف عملیاتی، شرایط مطلوب عملیاتی استخراج شد. سرانجام آنها دریافتند که عملیات حرارتی در ۴۰۰ درجه سانتیگراد بیشترین بهبود را در عملکرد الکتروشیمیایی نشان می‌دهد و EE مربوطه تا ۸۸٪ (تقریباً ۱۰٪ افزایش) افزایش می‌یابد. در واقع اختلاف زیادی بین شرایط سطح GF‌های فعال و اصلاح نشده وجود نداشت، در حالی که محتوای O به طور قابل توجهی افزایش یافت و نسبت O:C مربوطه پس از گرم شدن GF، از ۰/۰۳۷۹ به ۰/۲ افزایش یافت (شکل ۳-۱۶). تجزیه و تحلیل جزئیات با استفاده از XPS^۱ نشان می‌دهد که گروه‌های عاملی C=O و C-OH در سطح در مقایسه با نمونه اصلاح نشده به طور چشمگیری افزایش می‌یابد که نشانگر این است که این گروه‌های عاملی به عنوان مکان‌های فعال برای واکنش‌های ردوکس وانادیوم عمل می‌کنند و عملکرد بهتر ممکن است به افزایش غلظت گروه‌های عاملی اکسیژن (به ویژه گروه‌های C-OH) در سطح نمد مربوط باشد.

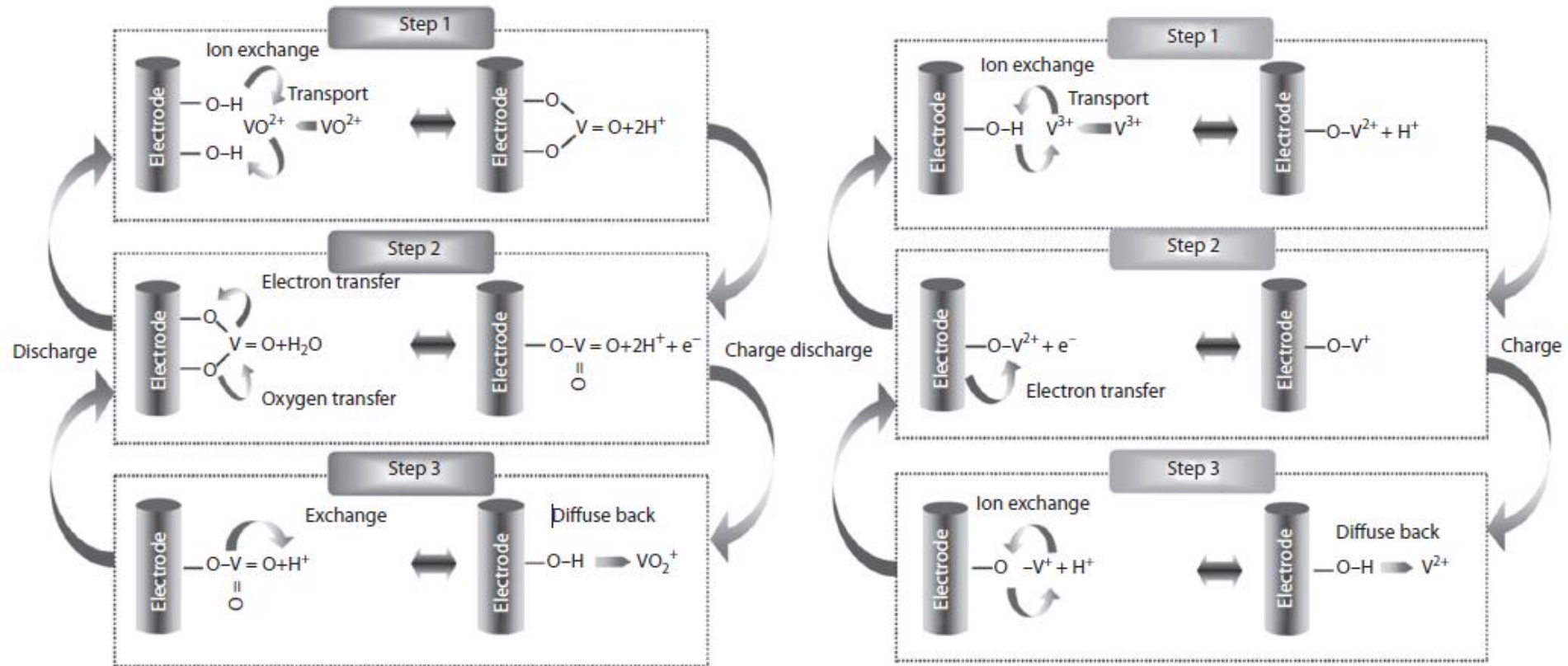


شکل ۳-۱۶: ریخت‌شناسی سطح GF اولیه (a) و GF اصلاح شده در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد برای ۳۰ ساعت (b)

^۱ X-ray Photoelectron Spectroscopy

علاوه بر این، در مرجع [۱۵۱] نقش دقیق گروه‌های عاملی اکسیژن در سطح GF در واکنش‌های مثبت و منفی به شرح موجود در شکل ۱۷-۳ ارائه شده است. همان‌طور که در بخش (a) شکل ۱۷-۳ نشان داده شد، برای فرایند شارژ، اولین مرحله در واکنش شامل یک فرایند تبادل یونی بین یون‌های VO^{2+} منتقل شده از توده کاتولیت و یون‌های H^+ منتقل شده از گروه‌های عاملی فنولی (C-OH) است که بر روی سطح GF منتقل می‌شوند. سپس یک اتم اکسیژن از گروه عاملی C-OH به یون VO^{2+} منتقل می‌شود تا VO_2^+ را در سطح GF تشکیل دهد، در حالی که الکترون از VO^{2+} به الکتروود در امتداد پیوند C-O-V منتقل می‌شود (گام دوم بخش (a) شکل ۱۷-۳). در مرحله آخر، واکنش اکسایش با تبادل یونی بین VO_2^+ تشکیل شده در سطح GF و یون H^+ الکتروولیت خاتمه می‌یابد (گام سوم بخش (a) شکل ۱۷-۳). واکنش‌های ردوکس در جهت مخالف فرایند دشارژ اتفاق می‌افتد. علاوه بر این، یک سازوکار کاهش مشابه برای V^{3+} در سطح GF توسط کیم^۱ و همکاران در مرجع [۱۵۲] پیشنهاد شده است (بخش (b) شکل ۱۷-۳). برای فرایند شارژ، V^{3+} ابتدا از قسمت توده الکتروولیت به سطح GF پخش می‌شود و با یون‌های هیدروژن گروه‌های فنول مبادله می‌شود (مرحله ۱ در بخش (b) شکل ۱۷-۳). سپس انتقال الکترون از الکتروود به V^{3+} در امتداد پیوند C-O-V انجام می‌شود تا V^{2+} تشکیل شود (مرحله ۲ در بخش (b) شکل ۱۷-۳). مرحله آخر، احتمالاً شامل تبادل یونی V^{2+} با یون‌های هیدروژن از الکتروولیت و پخش به محلول توده است (مرحله ۳ در بخش (b) شکل ۱۷-۳).

^۱ Kim



شکل ۳-۱۷: شماتیک سازوکار واکنش ردوکس مطابق مرجع [۱۵۱]، (a) واکنش مثبت بین زوج ردوکس $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$ ، (b) واکنش منفی بین زوج ردوکس $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$.

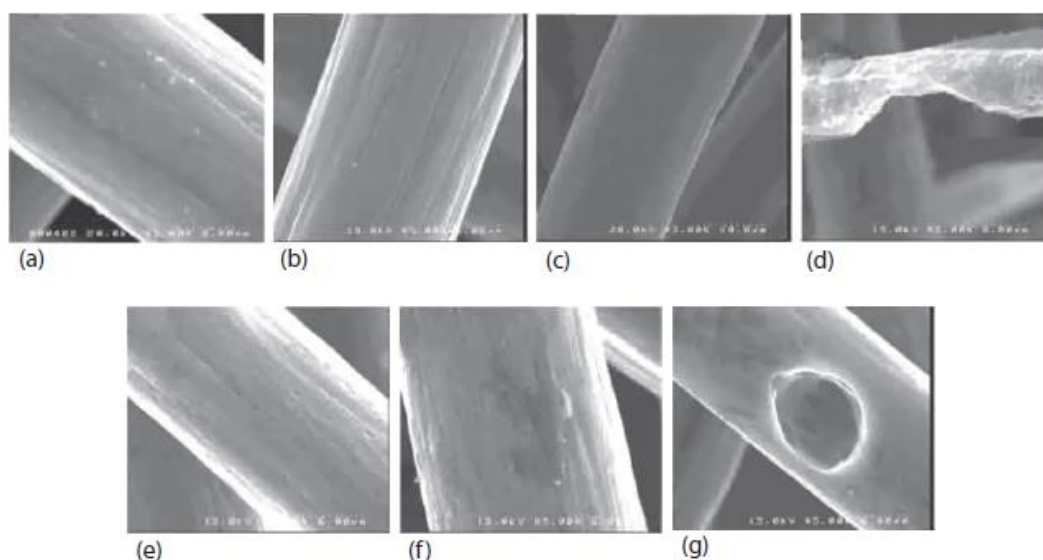
در سال ۲۰۰۵ لیو^۱ و همکاران به منظور بهبود عملکرد الکتروشیمیایی GF، GF تجاری را در دمای ۲۳۰۰ درجه سانتیگراد در اتمسفر Ar گرافیته کردند و به دنبال آن عملیات حرارتی انجام شد [۱۵۴]. مشخص شد که GF تهیه شده در دمای عملیاتی ۵۵۰ درجه سانتیگراد بیشترین چگالی جریان مبادله شده و کمترین مقاومت اهمی را دارد. علاوه بر این، وانگ^۲ و همکاران، CF مبتنی بر PAN را در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد در هوا تحت عملیات حرارتی قرار دادند تا تعداد مکان‌های اکسید سطحی افزایش یابد و تبلور و هدایت آن بهبود بیشتری یابد [۱۵۵]. نتایج الکتروشیمیایی نشان داد که عملیات حرارتی نمد مثبت می‌تواند مقاومت سلول‌ها را به طرز چشمگیری کاهش دهد در حالی که نمد منفی موجب ایجاد اضافه پتانسیل تولید هیدروژن کمتری می‌شود که بهره‌وری جریان را بسیار کاهش می‌دهد.

اخیرا پارک^۳ و همکاران اثرات عملیات حرارتی بر عملکرد الکتروشیمیایی الکترودهای CF برای VFB‌ها را در مرجع [۱۵۶] مورد بررسی قرار داده‌اند. از نتایج بدست آمده مشخص شده که افزایش قابل توجهی در سطح ویژه و گروه‌های عاملی اکسیژن سطح پس از اکسایش در هوا و در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۵ ساعت بدست می‌آید. بهبود کارایی CF تحت عملیات حرارتی را می‌توان به افزایش م سطح الکتروود CF علاوه بر شکل‌گیری گروه‌های عاملی در سطح آن نسبت داد. توجه به این نکته لازم است که فعالیت الکتروشیمیایی CF بیشتر به اندازه سطح وابسته است، حتی اگر کمیت و نوع گروه‌های عاملی تشکیل شده در سطح CF برای تعیین سینتیک واکنش‌های ردوکس بین یون‌های وانادیوم مختلف حیاتی باشد. بر این اساس، برای بدست آوردن سلول VFB با بازده بالا، باید یک سطح فعال بزرگ فراهم شود. در ضمن، ماهیت سطحی آن باید اصلاح شود تا گروه‌های عاملی بیشتری شکل بگیرد تا بتوانند به واکنش‌های ردوکس یون‌های وانادیوم در سطح CF کمک کنند.

تا سال ۲۰۱۳، عملیات حرارتی CF و GF تنها در اتمسفر هوا برای افزودن گروه‌های عاملی اکسیژن انجام شده بود. فلوکس^۴ و همکاران برای اولین بار یک فناوری فعال‌سازی حرارتی را در اتمسفر $NH_3 - O_2$ در سال ۲۰۱۳ در مرجع [۱۵۷] پیشنهاد نمودند. در مورد GF، با افزایش عملیات حرارتی از ۴۰۰ درجه سانتیگراد به ۵۰۰ درجه سانتیگراد (بخش‌های a تا c شکل ۳-۱۸)، می‌توان مشاهده کرد که سطح مربوطه به دلیل حذف چسب، به آرامی تغییر می‌کند و همچنین اتمسفر $NH_3 - O_2$ در مقایسه با اتمسفر هوا ملایم‌تر^۵ (معتدل‌تر) است. با افزایش بیشتر درجه حرارت، فیبرهای کربن سونش^۶ بیشتر یا حتی اعوجاج انقباضی بیشتری نشان می‌دهند (بخش d و c شکل ۳-۱۸)، در حالی که عملیات طولانی مدت در یک درجه حرارت معین منجر به افزایش زبری سطح و ظاهر شدن تعداد بیشتری منفذ در آن

^۱ Liu^۲ Wang^۳ Park^۴ Flox^۵ Mild^۶ Etching

می‌گردد (بخش‌های e تا g شکل ۳-۱۸). علاوه بر این، گروه‌های عاملی نیتروژن و اکسیژن فراوان می‌توانند از طریق عملیات حرارتی به طور موثری در سطح GF، ادغام شوند و الکتروُد تهیه شده شامل هر دو گروه عاملی نیتروژن و اکسیژن است که عملکرد الکتروشیمیایی بهبود یافته را نشان می‌دهد. گروه‌های عاملی اکسیژن ممکن است به صورت مکان‌های فعال برای بهبود واکنش ردوکس بین یون‌های وانادیوم عمل کنند. اگرچه هنوز نقش دقیق گروه‌های عاملی نیتروژن در فرایند انتقال الکترون از طریق واسط الکتروُد-الکتروَلیت مشخص نیست، نویسندگان مرجع [۹۱] افزایش مقدار پیوندهای C-N "گرافیت مانند" با افزایش زمان فعال‌سازی را دلیل افزایش فعالیت الکتروشیمیایی می‌دانند. علاوه بر این، ECSA تقریباً دو برابر شده که به غیر از اثرات مثبت گروه‌های عاملی نیتروژن و اکسیژن، قطعاً از بهبود عملکرد الکتروشیمیایی GF فعال برخوردار است.



شکل ۳-۱۸: ریخت‌شناسی سطح نمونه‌های GF مختلف، (a) GF اولیه، (b) GF (۴۰۰ درجه سانتیگراد و ۲۴ ساعت)، (c) GF (۵۰۰ درجه سانتیگراد و ۶ ساعت)، (d) GF (۶۰۰ درجه سانتیگراد و ۱۲ ساعت)، (e) GF (۵۰۰ درجه سانتیگراد و ۱۲ ساعت)، (f) GF (۵۰۰ درجه سانتیگراد و ۲۴ ساعت)، (g) GF (۵۰۰ درجه سانتیگراد و ۳۶ ساعت)

GF دوپ شده با نیتروژن (N-Doped) که با عملیات حرارتی در اتمسفر NH_3 و در دماهای مختلف به دست می‌آید، توسط لیو^۱ و همکاران به عنوان یک الکتروُد با عملکرد الکتروشیمیایی بالا برای VFBها بررسی شده است [۱۵۸]. به طور خاص، GF بدست آمده در ۹۰۰ درجه سانتیگراد، فعالیت الکتروشیمیایی بسیار خوبی را برای هر دو زوج ردوکس V^{3+}/V^{2+} و VO_2^+/VO^{2+} از خود نشان می‌دهد. آزمایش‌های شارژ و دشارژ نشان می‌دهد که VFBها با GF دوپ شده با N دارای ظرفیت دشارژ و بهره‌وری انرژی بیشتر، به ویژه در دمای عملیاتی ۹۰۰ درجه سانتیگراد هستند. خصوصیات الکتروشیمیایی

^۱ Liu

پیشرفته الکترودهای GF دوپ شده با نیتروژن به افزایش هدایت الکتریکی، مکان‌های فعال بیشتر و ترشوندگی بهتر به گروه‌های نیتروژن سطح GF نسبت داده می‌شود.

به طور خلاصه، از آنجا که عملیات حرارتی CF یا GF در اتمسفر گاز در طی مراحل آماده‌سازی و پس از فرایند حرارتی قبلی آسان است و هیچ ابزار پیچیده‌ای نیاز نیست، این عملیات محبوب‌ترین فناوری فعال‌سازی برای CF و GF که به عنوان الکتروُد در VFBها استفاده می‌شوند، می‌باشد.

➤ اصلاح شیمیایی

عملیات شیمیایی روش دیگری برای تولید گروه‌های عاملی اکسیژن بیشتر و افزایش بیشتر روند انتقال الکترون با CF یا GF غوطه‌ور در محلول‌های اکسید کننده مانند H_2SO_4 ، HNO_3 ، $KMnO_4$ و H_2O_2 و همچنین مخلوط آنها می‌باشد. به طور کلی، عملیات شیمیایی می‌تواند بسیاری از ناخالصی‌ها یا ضمائم سطح CF را از بین ببرد و سپس پیوند اشباع نشده $(C=C)$ در لبه حلقه‌های شش عضوی^۱ را به گروه‌های هیدروکسیل $(C-OH)$ ، گروه‌های کربونیل $(C=O)$ یا حتی گروه‌های کربوکسیل $(COOH)$ اکسید کند، در حالی که قابلیت سونش در سطح فیبر کربن در مقایسه با عملیات حرارتی کمی ضعیف‌تر است.

اولین کار تحقیقاتی در مورد عملیات شیمیایی GF و تاثیر آن بر عملکرد الکتروشیمیایی VFBها توسط سون^۲ و اسکایلاس-کازاکاس در اوایل سال ۱۹۹۲ انجام شد [۱۵۲]. در مرحله اول، GF در اسید سولفوریک غلیظ در حال جوش با غلظت‌ها و زمان‌های عملیاتی مختلف قرار گرفت و مقاومت داخلی باتری و همچنین عملکرد شارژ و دشارژ نیز به عنوان پارامترهای اصلی شرایط عملیاتی بهینه لحاظ شدند. همان طور که در عملیات حرارتی GF انجام می‌شود. به طور مشابه، سطح GF پس از عملیات شیمیایی تقریباً بدون تغییر بود، در حالی که نسبت O:C مربوطه از ۰/۳۷۹ به ۰/۱۷ افزایش یافت. این مسته‌ا نشان داد که بسیاری از گروه‌های عاملی اکسیژن مانند C-OH و C=O در طی اکسیداسیون شیمیایی تولید می‌شوند. شایان به ذکر است که اصلاح شیمیایی GF با اسید سولفوریک غلیظ به مدت پنج ساعت منجر به بهبودهای غیرالکتریکی زیادی می‌شود و مشخص گردید که فعالیت الکتروشیمیایی مربوطه با افزایش غلظت اسید سولفوریک افزایش می‌یابد. در نهایت، بهبود عملکرد الکتروشیمیایی به تشکیل گروه‌های عاملی اکسیژن در سطح GF نسبت داده شد. همان‌طور که در سازوکار واکنش ردوکس پیشنهادی نشان داده شده در شکل ۳-۱۷ به وضوح مشخص است تبادل الکترون و اکسیژن توسط C-OH تولید شده، تسهیل می‌شود. علاوه بر این، افزایش غلظت گروه‌های عاملی سطح می‌تواند آب‌دوستی GF را افزایش دهد. بنابراین، سطح موثر آن افزایش می‌یابد. در عین حال، تصور می‌شود که حذف هر گونه لایه آلاینده یا بازدارنده که ممکن است مانع روند انتقال الکترون در سطح GF در طی عملیات شیمیایی شود، یک عامل مهم در واکنش‌های

^۱ Six-Member Rings

^۲ Sun

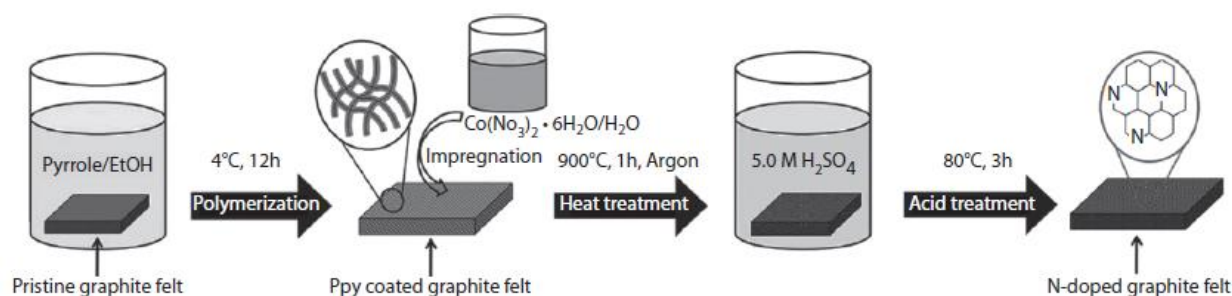
ردوکس است. بنابراین، هر دو موضوع به جز تشکیل گروه‌های عاملی اکسیژن، تاثیر مثبتی بر عملکرد الکتروشیمیایی VFBها دارند.

به منظور بهبود بیشتر در فعالیت الکتروشیمیایی GF، هوانگ^۱ و همکاران در سال ۲۰۰۴ شروع به اصلاح GF نمودند [۱۲۳ و ۱۵۴ و ۱۵۹ و ۱۶۰]. در ابتدا، GF مبتنی بر PAN به مدت پنج ساعت در اسید سولفوریک (۹۸٪) غوطه‌ور شد و سپس به مدت دو ساعت در اتمسفر هوا در دمای ۴۵۰ درجه سانتیگراد نگهداری شد. ریخت‌شناسی سطح GF تحت عملیات و قبل از عملیات نشانگر این بود که تغییرات سطح صاف بوده و آلودگی‌ها پس از عملیات از بین می‌روند، که با کار انجام شده در مرجع [۱۵۲] مطابقت دارد. در ضمن، نتایج نشان داد که این عملیات می‌تواند عملکرد الکتروشیمیایی را در محلول اسید سولفات وانادیوم بهبود بخشد (به ویژه در روند منفی) که ممکن است به گروه‌های فعال ایجاد شده در طی عملیات نسبت داده شود. پس از آن خصوصیات الکتروشیمیایی CF اصلاح شده با PB^۲ و اسید اگزالیک با اندازه‌گیری‌های مختلف الکتروشیمیایی بررسی شد. شایان ذکر است که CF اصلاح شده توسط PB عملکرد الکتروشیمیایی خوبی را برای زوج ردوکس VO_2^+/VO^{2+} نشان می‌دهد، در حالی که CF تحت عملیات قرار گرفته با اسید اگزالیک عملکرد بهبود یافته‌ای را برای زوج ردوکس V^{3+}/V^{2+} نشان می‌دهد. بنابراین، یک سلول VFB نامتقارن می‌تواند با CF اصلاح شده با PB به عنوان الکترود مثبت و CF اصلاح شده با اسید اگزالیک به عنوان الکترود منفی، مونتاژ شود.

در مرجع [۱۶۱] از رادیکال هیدروکسیل^۳، که محصول تجزیه H_2O_2 و H_2SO_4 است، برای عملیات سطحی^۴ استفاده شده است. نتایج نشان داده که تعداد زیادی گروه‌های آب‌دوست حاوی اکسیژن در طول عملیات ایجاد می‌شود که موجب افزایش بهره‌وری و ظرفیت دشارژ VFBها با GF اصلاح شده گردیده است. بنابراین این روش می‌تواند به طور قابل توجهی عملکرد الکتروشیمیایی GF را بهبود بخشد. علاوه بر این، لیو و همکاران یک روش عامل‌دار کردن هیدروکسیل را بر اساس معرف فنتون^۵ و به منظور بهبود فعالیت الکتروشیمیایی GF، ارائه نموده [۱۲۳]. با توجه به خصوصیات فیزیکی و شیمیایی، مشخص شده که سطح GF اصلاح شده به مقدار زیادی با H_2O_2 سونش می‌شود. فرایند عملیات انجام شده در شکل ۳-۱۹ ارائه شده است. در مرحله اول، H_2O_2 در اثر تجزیه یون‌های فریک^۶ شروع به تجزیه می‌کند و به سرعت -OH تشکیل می‌شود و سپس قطعات حاوی پیوندهای C=C و C-H سطح فیبر تحت تاثیر H_2O_2 و -OH قرار می‌گیرند. برخی از پیوندهای C=C شکسته شده و گروه‌های C-C-OH را شکل می‌دهند، در حالی که پیوندهای C-H به دلیل -OH به گروه‌های C-OH تبدیل می‌شوند. در آخر، C-OH می‌تواند به C=O یا حتی CO_2 اکسید شود. در نتیجه GF عملیاتی شده،

^۱ Huang^۲ Prussian Blue^۳ Hydroxyl Radical^۴ Surface Treatment^۵ Fenton's Reagent^۶ Ferric Ions

غیر از تغییر محتوای نیتروژن از ۳/۸۰٪ به ۵/۳۶٪، هیچ تغییر مشخصی با توجه به ریخت‌شناسی سطح GF قبل یا بعد از اصلاح مشاهده نشده است، در حالی که VFB‌های با GF اصلاح شده موجب بهبود قابل توجهی در عملکرد می‌شوند. بر این اساس، بهبود خصوصیات الکتروشیمیایی GF اصلاح شده ممکن است به دلیل افزایش گروه‌های نیتروژنی^۱ قطبی در سطح GF باشد که مرحله انتقال بار بین الکتروود و یون‌های وانادیوم را تسهیل می‌نماید. پس از آن، کیم^۲ و همکاران یک روش جدید برای تهیه GF دوپ شده با نیتروژن، به عنوان الکتروود مثبت در یک VFB را توسعه دادند [۱۶۴]. الکتروود با پوشش مستقیم یک لایه نازک پلی‌پیرول^۳ در سطح GF و به دنبال آن کربنیزه کردن در حضور کبالت، ساخته شد (شکل ۲۰-۳).



شکل ۲۰-۳: فرایند ساخت GF دوپ شده با نیتروژن

کبالت نقش مهمی در بهبود غلظت گروه‌های عاملی نیتروژن که برای زوج‌های ردوکس VO_2^+/VO^{2+} فعال هستند را دارد. حتی اگر سطح آن کمی ناهموارتر از GF خالص باشد، سطح ویژه GF پس از عملیات دوپ شدن با نیتروژن تقریباً ۴/۵ برابر نمونه بدون اصلاح شده است و این بدان معناست که سطح فعال بیشتری فراهم شده است. اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی نشان می‌دهد که ساخت GF دوپ شده با نیتروژن با این روش ساده، فعالیت کاتالیزوری^۴ الکتروشیمیایی را به طور قابل توجهی بهبود می‌بخشد و مقاومت انتقال بار را کاهش می‌دهد. بر این اساس، عملکرد بهبود یافته به گروه‌های نیتروژن فعال فراوان ایجاد شده در GF نسبت داده می‌شود که از سینتیک الکتروشیمیایی سریع واکنش‌های ردوکس وانادیوم بهره می‌برند. با این حال، اضافه پتانسیل کمتر تولید هیدروژن برای GF دوپ شده با نیتروژن تعیین می‌کند که این ماده فقط برای استفاده به عنوان الکتروود مثبت در یک VFB مناسب است.

^۱ Nitrogenous Groups

^۲ Kim

^۳ Polypyrrole

^۴ Catalytic

اخیرا یک نوع CF جدید با گروه‌های فسفات غنی از اکسیژن^۱ به عنوان یک الکتروُد با پایداری بیشتر برای VFBها در مرجع [۱۶۵] پیشنهاد شده است. درست مانند ناخالص ساز نیتروژن، فسفر دارای یک جفت الکترون در اوربیتال‌های 3P است. بنابراین قادر خواهد بود پیوندهای کووالانسی با اتم‌های کربن و اکسیژن ایجاد کند و مکان‌های فعال اضافی برای جذب مولکول فراهم نماید. بر این اساس، بسیاری از گروه‌های عاملی فسفات از طریق اصلاح مستقیم سطح با NH_4PF_6 ^۲ به سطح الکتروُد CF وارد می‌شوند. پس از اصلاح، فسفر می‌تواند با موفقیت بر روی سطح CF با تشکیل گروه‌های عاملی فسفات با بخش‌های شیمیایی OH^- ^۳ که خاصیت آب‌دوستی خوبی دارند، وارد شود. فعالیت الکتروشیمیایی CF اصلاح شده برای واکنش‌های ردوکس $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$ و $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ را می‌توان به دلیل اثرات کاتالیزوری گروه‌های فسفات غنی از اکسیژن، بهبود بخشید. علاوه بر این، می‌توان با به حداقل رساندن اضافه پتانسیل واکنش ردوکس $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ در آنولیت VFB مانع تولید ناخواسته هیدروژن شد. همچنین با اثر هم‌افزایی^۴ فعالیت الکتروشیمیایی بهبود یافته و با جلوگیری از تولید هیدروژن، عملکرد بهبود یافته باتری با آزمایش‌های سیکل سلول^۵ با الکترودهای اصلاح شده تایید می‌شود. این بهبودها عمدتاً به گروه‌های عاملی فسفات نسبت داده می‌شود و بر همین اساس یک سازوکار احتمالی برای فعالیت کاتالیتیک گروه‌های فسفات غنی از اکسیژن به عنوان مکان‌های فعال برای جفت‌های ردوکس وانادیوم پیشنهاد شده است (شکل ۳-۲۱). در طی فرایند شارژ، یون‌های واکنش دهنده با بار مثبت مانند VO^{2+} و V^{3+} به راحتی توسط گروه‌های فسفات غنی از اکسیژن حاوی برخی از مواد شیمیایی با بخش OH^- جذب می‌شوند. سپس تبادل یونی بین یون‌های وانادیوم نزدیک سطح الکتروُد و یون‌های هیدروژن گروه‌های فسفات اتفاق می‌افتد. پس از آن انتقال الکترون از VO_2^+ به VO^{2+} از طریق پیوند P-O-V در گروه‌های فسفات-اکسیژن در کاتولیت انجام می‌شود. در همین حال، الکترون می‌تواند از طریق پیوند P-O-V شکل گرفته روی گروه‌های فسفات، از الکتروُد به V^{3+} منتقل شود و منجر به تشکیل V^{2+} شود. سرانجام تبادل یونی بین یون‌های وانادیوم متصل به گروه‌های فسفات روی سطح الکتروُد و یون‌های هیدروژن محلول الکترولیت رخ می‌دهد و محصولات واکنش دوباره در محلول الکترولیت پخش می‌شوند. در طی فرایند دشارژ، واکنش‌ها در جهت عکس اتفاق می‌افتند. در واقع این سازوکار واکنش شبیه به سازوکار واکنش گروه‌های OH ارائه شده در مرجع [۱۵۱] است، با این تفاوت که گروه‌های OH به جای تعلق به گروه‌های فسفات غنی از اکسیژن، با حلقه کربوآمی به طور مستقیم پیوند می‌دهند.

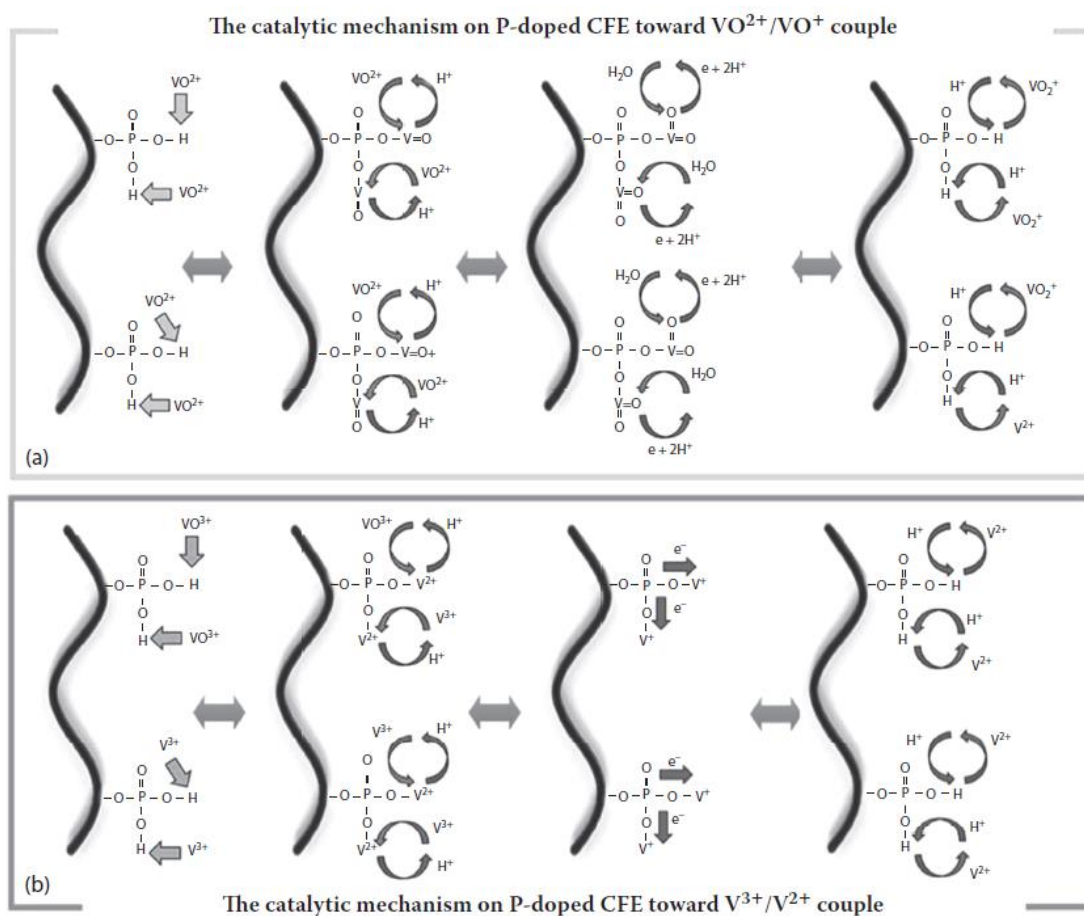
^۱ Oxygen-Rich Phosphate Groups

^۲ Ammonium HexaFluorophosphate

^۳ Chemical Moieties

^۴ Synergistic Effect

^۵ Cell-Cycling



شکل ۳-۲۱: شماتیک سازوکار واکنش برای گروه‌های فسفات غنی از اکسیژن برای واکنش‌های ردوکس وانادیوم

به طور خلاصه، عملیات شیمیایی در مقایسه با عملیات حرارتی، یک فناوری اکسیداسیون متوسط است و کنترل میزان اکسیداسیون فیبر کربن و جلوگیری از سونش و تجزیه بیش از حد در آن آسان است. با این حال، معمولاً در عملیات شیمیایی از محلول‌های اکسایشی یا اسیدی قوی استفاده می‌شود و این نه تنها منجر به خوردگی شدید تجهیزات عملیات می‌شود، بلکه چالش‌هایی را برای پس از عملیات GF ایجاد می‌کند. بر این اساس، عملیات شیمیایی به طور گسترده در کاربردهای مهندسی استفاده نمی‌شود، حتی اگر اثرات اصلاحی مطلوبی ایجاد نماید.

➤ اصلاح الکتروشیمیایی

اکسایش الکتروشیمیایی یکی از موثرترین روش‌ها برای اصلاح مشخصات سطح مواد مبتنی بر کربن است. در طی اکسایش الکتروشیمیایی، مواد کربن به عنوان آند و صفحه گرافیت یا تیتانیوم به عنوان کاتد عمل می‌کنند. اکسی‌آنیون‌های^۱ موجود در الکترولیت‌ها به صورت مستقیم تحت میدان الکتریکی جابجا می‌شوند و بیشتر در سطح مواد کربن دشارژ

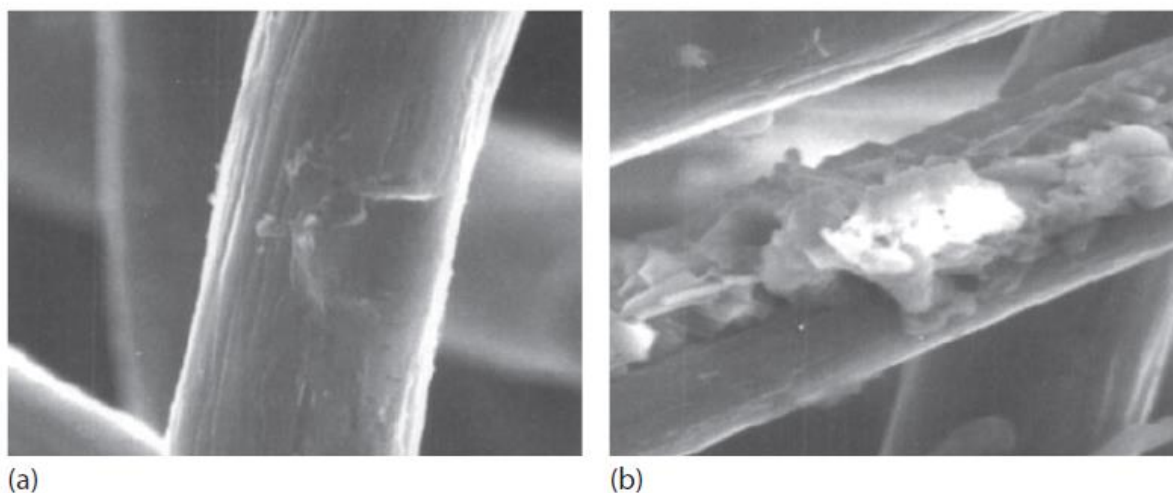
^۱ oxyanions

می‌شوند. پس از آن اکسیژن تازه تولید شده نقایص موجود در سطح مواد کربنی را به گروه‌های عاملی اکسیژن مانند هیدروکسیل، کربونیل یا حتی کربوکسیل اکسید می‌کند و همزمان در سطح مواد کربن تا حدودی سونش ایجاد می‌شود. تحقیقات در مورد اصلاح سطح CF یا GF از طریق اکسایش الکتروشیمیایی اوایل سال ۲۰۰۰ ارائه گردید. در واقع، در سال ۱۹۹۱، گروه اسکایلاس-کازاکاس با اکسایش الکتروشیمیایی و کاهش جزئی الکتروکاتود فیبر گرافیت با تغییر پتانسیل خطی در محلول ۹۷ درصد H_2SO_4 ، فیبر اکسید گرافن رسوبی (RGO)^۱ را تهیه نمودند [۱۶۶]. این اولین گزارش در مورد اثرات عملیات الکتروشیمیایی بر فعالیت الکتروشیمیایی الکترودهای مبتنی بر کربن برای زوج‌های ردوکس وانادیوم بود. در آزمایش‌های انجام شده مشخص شد که پیک‌های وابسته به آند و کاتد مرتبط با زوج VO_2^+/VO^{2+} را می‌توان تنها در محدوده ۱/۲۵- تا ۱/۹۰+ ولت در برابر SCE مشاهده نمود و مقدار بزرگ ΔE_p (حدود ۱/۵۵ ولت) و پیک جریان کمتر ناشی از واکنش سطح الکتروکاتود نشان دهنده فعالیت کمتر و برگشت‌ناپذیری کامل این ماده در محلول وانادیوم اسیدی است. طولی نکشید که نویسندگان مرجع [۱۶۷]، اثرات اکسایش سطح در حین شارژ بیش از حد^۲ VFB را مورد بررسی قرار دادند و دریافتند که شارژ بیش از حد تاثیر کمی بر مقاومت الکتریکی الکتروکاتود منفی GF دارد، در حالی که منجر به افزایش جزئی در الکتروکاتود مثبت GF می‌شود. در همان زمان، کاهش جزئی فعالیت الکتروشیمیایی به دلیل اکسایش شیمیایی شدید مشاهده شد. تجزیه و تحلیل XPS نشان داد که تعداد زیادی از اکسیدها همچون $C=O$ ، $COOH$ و $COOR$ با اضافه شارژ ایجاد می‌شوند که نه تنها ساختار رسانایی اصلی الیاف را از بین می‌برند (در نتیجه رسانایی الکتریکی کاهش می‌یابد)، بلکه هر دو اضافه پتانسیل تولید اکسیژن و هیدروژن را نیز کاهش می‌دهند. احتمالاً این یافته‌ها در مورد اثرات منفی اکسایش الکتروشیمیایی منجر به عدم تحقیق در مورد عملیات الکتروشیمیایی طی ده سال بعد شد.

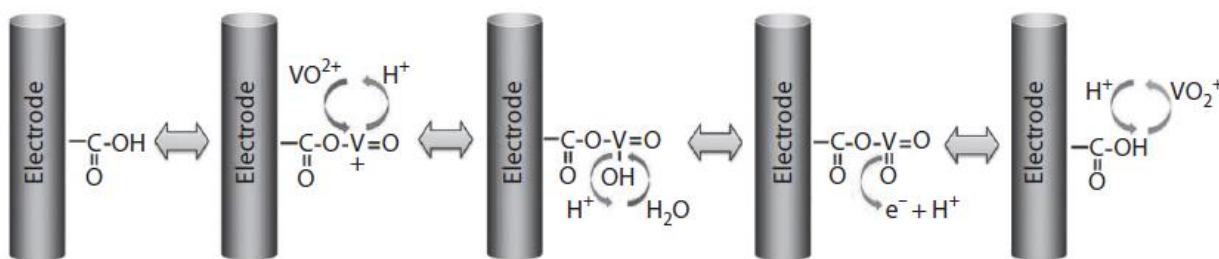
در سال ۲۰۰۱، کانگ^۳ و همکاران خواص الکتروشیمیایی بهبود یافته‌ای را برای CF اصلاح شده با فرایند اکسایش آندی نشان دادند که نتیجه وجود گروه‌های عاملی اکسیژن زیاد روی سطح CF بود [۱۶۸]. پس از آن هوانگ^۴ و همکاران اکسایش الکتروشیمیایی GF را با استفاده از روش گالوانواستاتیک^۵ به منظور افزایش عملکرد الکتروشیمیایی مربوطه، توسعه دادند [۱۶۹]. در مقایسه با سطح نسبتاً تمیز CF اصلاح نشده، مقادیر زیادی از مواد جامد لایه‌ای که محصول خوردگی کریستال گرافیت به دلیل اکسایش الکتروشیمیایی است، روی سطح فیبر گرافیت می‌چسبند (شکل ۳-۲۲). بر اساس تعریف، مساحت سطح GF اصلاح شده باید بسیار افزایش یابد، در حالی که سطح BET^۶ برای GF خالص و اصلاح شده به ترتیب $0.33 \text{ m}^2/\text{g}$ و $0.49 \text{ m}^2/\text{g}$ است. تجزیه و تحلیل XPS و تبدیل FTIR نشان داده که پس از اکسایش

^۱ Residual Graphene Oxide^۲ Overcharge^۳ Kang^۴ Huang^۵ Galvanostatic^۶ Brunauer-Emmett-Teller

الکتروشیمیایی، مقدار گروه‌های عاملی C-OH کاهش می‌یابد، در حالی که مقدار گروه‌های عاملی COOH افزایش می‌یابد. علاوه بر این، مشخص شده که فعالیت الکتروشیمیایی GF اصلاح شده در مقایسه با نمونه اصلاح نشده آن به طور قابل توجهی بهبود می‌یابد و به تدریج با میزان اکسایش افزایش می‌یابد که می‌تواند به دلیل افزایش تعداد گروه‌های COOH باشد. بر این اساس، یک سازوکار برای واکنش گسترده از زوج‌های ردوکس وانادیوم با گروه‌های COOH که به صورت مکان‌های فعال عمل می‌کنند، ارائه شده است (شکل ۳-۲۳). به جز مکان‌های فعال که از C-OH به COOH تغییر می‌کنند، فرایند واکنش مشابه مرجع [۱۵۱] می‌باشد.



شکل ۳-۲۲: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از الکترودهای مختلف (a) GF، (b) GF اصلاح شده الکتروشیمیایی



شکل ۳-۲۳: دیگرام سازوکار واکنش برای زوج ردوکس VO_2^+/VO^{2+} با گروه‌های عاملی COOH

با در نظر گرفتن سونش الکتروشیمیایی شدید CF در یک محلول اسیدی قوی در حین عملیات الکتروشیمیایی، سون^۱ و همکاران در مرجع [۱۷۰] اکسایش الکتروشیمیایی را در محلول‌های مختلف اسیدهای ضعیف (اسید سیتریک، اسید اگزالیک و اسید اتیلن دی آمین تترا استیک (EDTA)) انجام دادند. برخلاف تغییرات قابل توجه در ریخت‌شناسی سطح

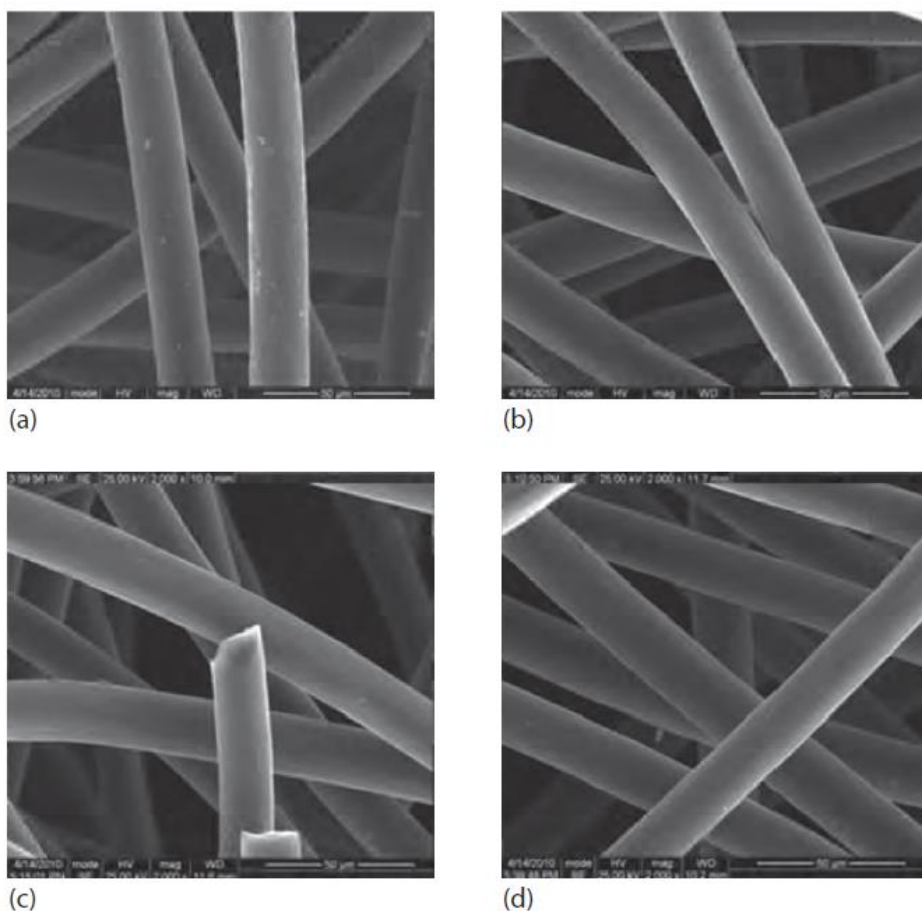
^۱ Sun

CF اصلاح شده الکتروشیمیایی در یک محلول اسید قوی، پس از اصلاح الکتروشیمیایی در اسید ضعیف به جز سطح تمیزتر در مقایسه با CF خالص، تغییرات کمی را می‌توان مشاهده نمود که در شکل ۳-۲۴ نشان داده شده است. نتایج XPS نشان دهنده این است که مقدار اکسیژن تازه تولید شده در طی اکسایش الکتروشیمیایی در اسید ضعیف (از ۰/۰۸۵ تا ۰/۱۷ درصد) تقریباً مشابه اسید قوی (از ۰/۰۸۵ تا ۰/۱۵ درصد) است. اندازه‌گیری‌های نهایی نشان دادند که فعالیت الکتروشیمیایی مربوطه نیز پس از اصلاح الکتروود CF در محلول اسید ضعیف بهبود می‌یابد. فعالیت الکتروشیمیایی افزایش یافته به افزایش محتوای اکسیژن در سطح الکتروودهای CF اصلاح شده نسبت داده شد.

اخیراً کیو^۱ و همکاران از اکسایش الکتروشیمیایی برای بهبود قابلیت دسترسی الکترولیت و فعالیت واکنش الکتروودهای GF برای VFBها استفاده کرده و یک ارتباط ساده بین درجه اکسایش الکتروشیمیایی، خصوصیات سطح GF و عملکرد الکتروشیمیایی آن پیشنهاد نموده‌اند [۱۷۱ و ۱۵۳]. ریخت‌شناسی سطح GF با درجه اکسایش مختلف نشان می‌دهد که درجه ناهمواری و مکان‌های عیب با افزایش درجه اکسایش افزایش می‌یابد. علاوه بر این، در هنگام اکسایش الکتروشیمیایی تعداد زیادی گروه‌های عاملی اکسیژن در سطح GF تولید می‌شوند که نه تنها مکان‌های فعال برای زوج‌های ردوکس وانادیوم فراهم می‌کنند، بلکه قابلیت ترشوندگی GF را تا حد زیادی بهبود می‌بخشند. هر دو دلیل مذکور موجب بهبود قابل توجهی در عملکرد الکتروشیمیایی GF در VFBها می‌گردد.

به طور خلاصه اکسایش الکتروشیمیایی یک روش موثر و قابل کنترل برای بهبود عملکرد الکتروشیمیایی CF است. با این حال، عملکرد الکتروشیمیایی VFBها در چند سیکل اولیه شارژ و دشارژ به تدریج بهبود می‌یابد که تا حدودی به اکسایش الکتروشیمیایی CF نسبت داده می‌شود. بنابراین، اگر CF بتواند به طور مستقیم در محلول H_2SO_4 یا الکترولیت وانادیوم فعال شود، عملیات الکتروشیمیایی می‌تواند یک فناوری امیدوار کننده برای اصلاح الکتروودهای CF باشد.

^۱ Qiu



شکل ۳-۲۴: تصاویر SEM از (a) CF خالص، (b) CF اصلاح شده با محلول اسید سیتریک، (c) CF اصلاح شده با محلول اسید اگزالیک و (d) CF اصلاح شده با محلول EDTA

➤ سایر روش‌های اصلاح

به جز روش‌های متداول اصلاح مانند اصلاح حرارتی، اصلاح شیمیایی و اصلاح الکتروشیمیایی، برخی از روش‌های جدید نیز برای بهبود فعالیت الکتروشیمیایی مواد مبتنی بر کربن استفاده می‌شود. به عنوان مثال پارک و همکاران برای اصلاح الکترودهای CF از عملیات پلاسمایی و تابش اشعه گاما استفاده نمودند [۱۵۶]. برخلاف تغییرات قابل ملاحظه در سطح CF تحت عملیات پلاسمایی اکسیژن، پس از تابش مستقیم اشعه گاما حتی در دوز بالای ۱۵۰ kGy، هیچ تغییر قابل ملاحظه‌ای در ریخت‌شناسی حاصل نشد که نشان می‌دهد تابش اشعه گاما نسبتاً ضعیف است. علاوه بر این، حتی اگر هر دو روش عملیات پلاسمایی و تابش اشعه گاما، به ویژه اولی، مقدار زیادی گروه‌های عاملی اکسیژن را به CF اصلاح شده وارد کنند، نسبت C-OH و COOH برای دومی بیشتر است. همچنین تابش اشعه گاما نسبتاً خفیف گروه‌های C-OH را به جای گروه‌های C=O در سطح CF ایجاد می‌کند.

^۱ Kilogray

علاوه بر آنچه که گفته شد، عملیات پلاسمایی GF با استفاده از گازهای مختلف با زمان عملیاتی مختلف نیز برای بهبود سرعت سینتیک واکنش‌های ردوکس وانادیوم انجام شد [۱۷۲]. نتایج نشان داد که عملیات پلاسمای نیتروژن منجر به بالاترین فعالیت کاتالیزوری می‌شود. علاوه بر این، حفره‌های دارای اندازه تصادفی که در اثر سونش از طریق تشکیل رادیکال‌های CO و CO₂ ایجاد می‌شوند، با افزایش زمان قرارگیری در معرض گاز، بسیار افزایش می‌یابند و ناهموار شدن سطح فیبر بدون شک اندازه سطح کاتالیزوری را بهبود می‌بخشد. با این حال، افزایش زمان عملیات می‌تواند منجر به تخریب قابل توجه سطح ساختار فیبر و همچنین از بین رفتن مواد شود، بنابراین عملکرد الکتروشیمیایی GF با عملیات الکتروشیمیایی با پلاسمای برای مدت طولانی، کاهش می‌یابد. چن^۱ و همکاران از GF اصلاح شده با جت‌های پلاسمایی فشار اتمسفری (APPJs) برای الکترودهای VFB استفاده نمودند [۱۲۱]. نتایج نشان داد که گروه‌های عاملی ایجاد شده در GF با APPJs، قابلیت ترشوندگی را تا حد زیادی بهبود بخشیدند.

به طور خلاصه، عملیات پلاسمایی از یک سو می‌تواند اندازه سطح GF را افزایش دهد و از سوی دیگر گروه‌های عاملی اکسیژن یا نیتروژن بیشتری را به سطح GF وارد می‌کند که نه تنها موجب بهبود ترشوندگی الکتروده می‌شوند، بلکه بهبود واکنش ردوکس وانادیوم را نیز به همراه دارند. حتی اگر عملیات پلاسمایی، یک روش امیدوار کننده برای دستیابی به مواد پایه کربن بسیار کارآمد باشد، با توجه به هزینه بالای آن، هنوز مسیر طولانی برای پیاده‌سازی تکنیک‌های مهندسی آن باقی مانده است.

به منظور بهبود فعالیت الکتروشیمیایی GF، یک روش اصلاح جدید مبتنی بر عملیات میکروویوی برای اولین بار توسط Xu و همکاران ارائه شد [۱۲۲]. نتایج نشان داد که GF اصلاح شده با میکروویو به مدت ۱۵ دقیقه در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد دارای فعالیت الکتروکاتالیستی و سرعت واکنش عالی برای زوج‌های ردوکس وانادیوم است که ممکن است به گروه‌های آب‌دوست ایجاد شده مانند C-OH مربوط باشد. علاوه بر این، عملیات میکروویو به راحتی می‌تواند برای اصلاح مقادیر زیاد CF یا GF برای VFBها استفاده شود. اصلاح سطح با میکروویو از نظر هزینه و خصوصیات الکتروشیمیایی یک روش امیدوار کننده برای VFBها است.

به صورت خلاصه، دو عامل مثبت اصلی وجود دارد که موجب بهبود عملکرد الکتروشیمیایی CF یا GF پس از اصلاحات می‌گردد. اولین مورد، ایجاد گروه‌های عاملی اکسیژن یا نیتروژن است که مستقیماً واکنش‌های ردوکس وانادیوم را بهبود می‌بخشند. مورد دوم، افزایش ECSA است که علاوه بر بهبود قابلیت ترشوندگی، به ناهمواری سطح فیبرهای کربن مربوط است.

^۱ Chen

۳-۲-۳-۳- سایر الکترودهای مستقل و اصلاحات آنها

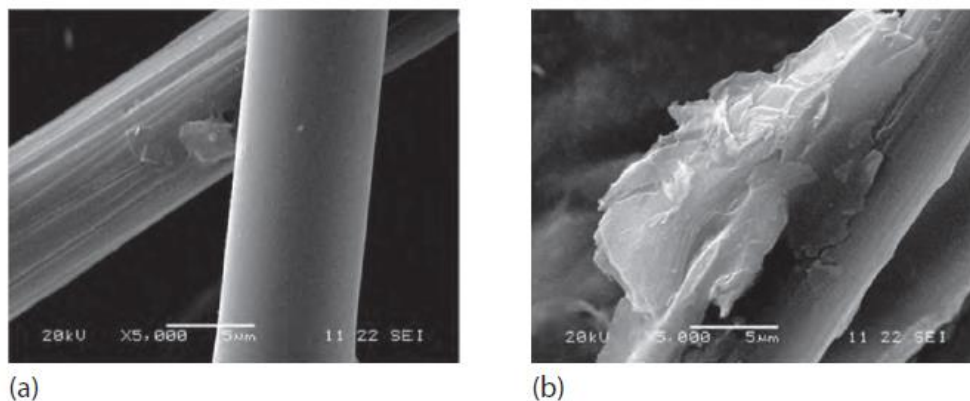
با در نظر گرفتن نقش بسیار مهم CF و GF در کاربردهای مهندسی VFB، فعالیت‌های الکتروشیمیایی آنها علاوه بر اصلاحات مورد نیاز در بخش‌های قبل مورد بررسی قرار گرفت. در واقع، برخی از مواد فیبر مانند پارچه کربن (CC)، کاغذ کربن (CP) و تارهای فیبر کربن (CFWs) می‌توانند به صورت الکترودهای مستقل در VFBها مورد استفاده قرار گیرند و این مواد اغلب فوق‌العاده نازک می‌باشند و رسانایی و فعالیت الکتروشیمیایی خوبی را نشان می‌دهند اما سطح کمی دارند. از آنجا که کاهش ضخامت پشته VFB با فرض عملکرد ثابت، نه تنها موجب افزایش چگالی انرژی و توان VFB می‌شود بلکه برای کاهش هزینه‌های ذخیره انرژی نیز مفید است، بنابراین یکی از روش‌های توسعه است. استفاده از چنین الکترودهای نازک همراه با یک روش آب‌بندی مناسب می‌تواند ضخامت سلول VFB را به طور موثری کاهش دهد، بنابراین تحقیقات همبستگی^۱ طی چند سال گذشته انجام شده است.

برای نخستین بار، مواد الکتروود CC توسط رایچسک^۲ و اسکایلاس-کازاکاس در سال ۱۹۸۷ برای VFBها ارزیابی شد [۹۵]. با این وجود، در طی فرایند شارژ، سرعت بالایی از تخریب مکانیکی مشاهده شد که ممکن است به سطح کم ماده CC و پیکربندی flow-by نسبت داده شود. به طور خاص، عملکرد flow-by الکتروولیت الکترودهای CC علاوه بر سطح کم CC پخش یون‌های وانادیوم را محدود می‌کند و منجر به افزایش پلاریزاسیون و هم‌فرگشت همزمان^۳ اکسیژن در طی فرایند شارژ می‌شود. پس از آن در سال ۱۹۹۱، کنکو^۴ و همکاران الکترودهای CC مختلفی همچون GF-20 PAN-type CC و BW-309 Cellulose-type CC برای VFBها را بررسی نمودند [۱۷۳]. با این حال، پیشرفت‌ها کاملاً محدود بود و از آن زمان، CC به ندرت برای الکترودها در نظر گرفته شده است.

درست مانند CC، CP نیز به دلیل سطح کم و تلفات اضافه ولتاژ فعال‌سازی زیاد در مقایسه با CF، در VFBها زیاد استفاده نشد. تفاوت در این است که CP اغلب رسانایی عالی از خود نشان می‌دهد که می‌تواند تا حدی کاستی‌های آن را جبران نماید. در واقع، تلاش‌ها برای استفاده از CP به عنوان ماده الکتروود VFB در اواخر سال ۲۰۰۰ توسط لیو^۵ و همکاران آغاز شد [۱۷۴]. مشابه GF اصلاح شده الکتروشیمیایی، تعداد زیادی بلورک‌های گرافیت لایه‌ای^۶ با گروه‌های عاملی COOH فراوان پس از اسیدی شدن در سطح الیاف کربن ایجاد می‌شود (شکل ۳-۲۵)، که بیانگر این موضوع است که اندازه سطح افزایش یافته و فعالیت الکتروکاتالیستی بهبود یافته است. علاوه بر این، لی^۷ و همکاران در مرجع [۱۷۵] گزارش کرده‌اند

^۱ Correlational Research^۲ Rychcik^۳ Coevolution^۴ Kaneko^۵ Liu^۶ Layered Graphite Crystallites^۷ Li

که الکترودهای CP شامل گروه‌های عاملی هیدروکسیل سطحی، فعالیت‌های الکتروشیمیایی بسیار بهتری را به ویژه برای واکنش‌های ردوکس V^{3+}/V^{2+} نشان می‌دهند. همچنین مشخص شد که واکنش ردوکس V^{3+}/V^{2+} به دلیل شکل‌های مختلف یون‌های وانادیوم در محلول‌های اسید سولفوریک، به گروه‌های عاملی هیدروکسیل وابسته است. منچ^۱ و همکاران الکترودهای CP اصلاح شده حرارتی در اتمسفر مخلوط اکسیژن-نیتروژن (42:58) را برای طراحی یک الکتروده مثبت با عملکرد بالا، استفاده نمودند [۱۱۸]. پس از اصلاح، ECSA مربوطه از $0.24 \text{ m}^2/\text{g}$ به $51.22 \text{ m}^2/\text{g}$ افزایش یافت. در نتیجه یک کاهش حدود ۱۴۰-۱۰۰ میلی‌ولت در اضافه پتانسیل فعال‌سازی در چگالی جریان عملیاتی مربوطه به دست آمد. حتی استفاده از CP به عنوان الکترودهای پشته‌های VFB غیرواقعی است اما مزایای خاص آن مانند خیلی نازک بودن، رسانایی خوب و فعالیت الکتروشیمیایی عالی، آن را به یک الکتروده امیدوار کننده و بسیار کارآمد برای VFB‌ها در آزمایشگاه تبدیل نموده که اغلب با یک ساختار پیل سوختی نمونه با یک میدان جریان مارپیچی^۲ ترکیب می‌شود.



شکل ۳-۲۵: تصاویر SEM برای CP قبل و بعد از اسیدی شدن

در حال حاضر، الکتروریسی^۳ به عنوان یک روش کارآمد برای تهیه نانوفیبرهای کربن^۴ (CNF) ارائه شده است، زیرا ویژگی‌های فیزیکی شیمیایی فیبر کربن مانند قطر و ریخت‌شناسی، ساختار منافذ، رسانایی و ترکیبات سطح آن با تنظیم ترکیب و غلظت محلول در حال چرخش، ولتاژ میدان الکتریکی، فاصله مجموعه، دمای کربنیزه شدن و زمان کربنیزه شدن قابل کنترل است. به همین دلیل شبکه‌های کربنی الکتروریسی شده (ECW)^۵ مبتنی بر PAN متشکل از نانوفیبرهای

^۱ Mench

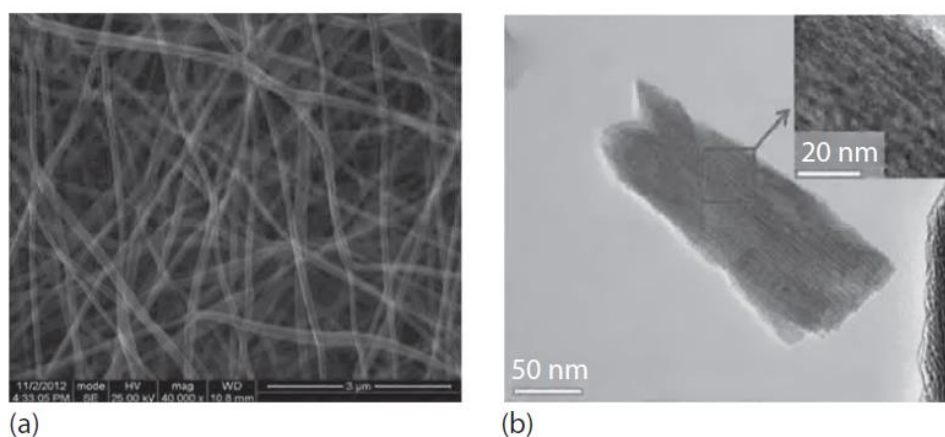
^۲ Serpentine Flow Field

^۳ Electrospinning

^۴ Carbon Nanofiber

^۵ Electrospun Carbon Web

کربنی الکتروریسی شده (ECNF)^۱ که می‌توانند به صورت الکترودهای مستقل برای VFBها استفاده شوند، توسط یان^۲ و همکاران با هدف مشخص نمودن رابطه ساختاری بین خصوصیات فیزیکی شیمیایی و عملکرد الکتروشیمیایی مواد مبتنی بر کربن توسعه یافتند [۱۷۶-۱۷۸ و ۱۱۶]. در گام اول، مشخص شده که تشکیل یک شبکه دوبعدی (شکل ۳-۲۶) و بهبود رسانایی الکتریکی در طی فرایند کربنیزه نمودن در محدوده دمایی ۶۰۰-۱۰۰۰ درجه سانتیگراد به بهبود فعالیت الکتروشیمیایی ECNFهای با قطرهای ۱۰۰-۲۰۰ نانومتر کمک می‌کند. در گام دوم، لازم به ذکر است که عملکرد الکتروشیمیایی ECNF در ابتدا کاهش می‌یابد و سپس با افزایش دمای کربنیزه کردن به تدریج افزایش می‌یابد. دمای کربنیزه شدن حدود ۱۳۰۰ درجه سانتیگراد است که ممکن است به اثر کوپلینگ بین سطح و مشخصات ساختاری ECNFها نسبت داده شود. این نتایج نشانگر آن است که هر دو ویژگی مشخصات ساختاری (مانند اندازه سطح، درجه گرفتگی شدن و رسانایی) و مشخصات سطح (مانند گروه‌های عاملی و ترشوندگی مواد کربن) ECNFها برای عملکرد الکتروشیمیایی آنها مهم هستند و در نظر گرفتن تنها یک ویژگی برای انتخاب ماده مبتنی بر کربن برای استفاده در VFBها غیرمنطقی است.



شکل ۳-۲۶: تصاویر SEM (a) و TEM (b) برای کربنیزه نمودن ECNFها در ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد برای ۹۰ دقیقه

علاوه بر آنچه که گفته شد، شبکه‌های CNF بی‌بافت^۳ با استفاده از الکتروریسی با هدف تشکیل یک رسانای مستقل که می‌تواند مستقیماً به صورت الکترودهای VFB استفاده شود، تولید شده‌اند [۱۷۹]. نتایج نشان داده که ECNFها یک عملکرد الکتروشیمیایی قابل مقایسه با زوج ردوکس VO_2^+/VO^{2+} و یک فعالیت الکتروشیمیایی بسیار بالاتر از CF تجاری برای زوج ردوکس V^{3+}/V^{2+} دارند. در هنگام استفاده از پنج ورق مستقل ECNF در مقایسه با CF تجاری، EE در حدود

^۱ Electrospun Carbon Nanofiber

^۲ Yan

^۳ Nonwoven

۱۰٪ افزایش می‌یابد که نشان می‌دهد پتانسیل استفاده از ECNF به صورت مواد الکتروود در نیم سلول منفی VFB ها وجود دارد.

تاکنون از این نوع الکترودهای مستقل بیشتر در مطالعات تجربی استفاده شده و هیچ گزارشی در مورد کاربرد عملی آنها در پشته‌های VFB وجود ندارد.

۳-۲-۳-۳ الکتروکاتالیست‌های پیشرفته برای VFB

در بخش قبلی دو روش اصلی برای بهبود فعالیت الکتروکاتالیستی معرفی شد که اولی شکل‌گیری درون‌جای گروه‌های فعال در سطح مواد مبتنی بر کربن است و دیگری پوشش غیرمستقیم مواد کاربردی با گروه‌های فعال فراوان می‌باشد. تعیین گروه‌های فعال برای واکنش‌های ردوکس و انادیوم و نحوه استفاده از نوع موادی که به عنوان الکتروکاتالیست پیشرفته VFB می‌توان استفاده نمود، در این بخش ارائه می‌شود.

قبل از سال ۲۰۱۱، تحقیقات در مورد الکترودهای VFB عمدتاً به عملیات سطح مواد کربنی مرسوم (مانند GF، CF، CP و کامپوزیت‌های پلیمر-کربن) مرتبط بود. از سال ۲۰۱۱، طیف گسترده‌ای از مواد کربن، مانند گرافن، CNTها، CNFها و کربن مشتق شده از زیست توده، به عنوان مواد الکتروود طراحی شده برای کاربردهای VFB عملی پیشنهاد شدند و تحقیقات در این مورد به یک دوره طلایی رسید.

❖ CNTها و کامپوزیت‌های آنها

همان‌طور که ذکر شد، اثر کاتالیتیک امیدوارکننده CNT در VFBها توسط لی^۱ و همکاران در اواخر دهه ۲۰۰۰ گزارش شد [۱۴۳]. به منظور درک اثر CNTها بر فعالیت الکتروکاتالیستی زوج‌های ردوکس و انادیوم، کامپوزیت GP-CNT با مخلوط کردن نسبت‌های جرم مختلف GP و CNT تهیه شد. آزمایش‌های ولتامتری چرخه‌ای (CV) نشان داد که زوج‌های ردوکس VO_2^+/VO^{2+} و V^{3+}/V^{2+} برگشت‌پذیری خوبی دارند اما جریان روی الکترودهای GP کم است و واکنش‌های ردوکس برای VFBها در CNTها کاملاً برگشت‌ناپذیر است که نشانگر فعالیت ضعیف CNTها برای واکنش‌های ردوکس و انادیوم می‌باشد. نتایج تا حدی ناامید کننده بود. با این حال، کار بر روی MWCNT^۲های عملکردی توسط یان^۳ و همکاران امیدها را برای استفاده از CNTها به عنوان مواد الکتروود در VFBها افزایش داد [۱۸۰-۱۸۲]. آنها از MWCNTهای عامل‌دار شده با گروه‌های هیدروکسیل یا گروه‌های کربوکسیل به عنوان کاتالیزور واکنش الکتروود برای زوج ردوکس VO_2^+/VO^{2+} در VFBها استفاده نمودند. نتایج نشان داد که فعالیت الکتروشیمیایی زوج ردوکس نسبت به الکترودهای کربن شیشه‌ای اصلاح شده (GCE) بسیار افزایش یافته و سینتیک الکتروکاتالیستی واکنش‌های ردوکس به ترتیب MWCNTهای

^۱ Li

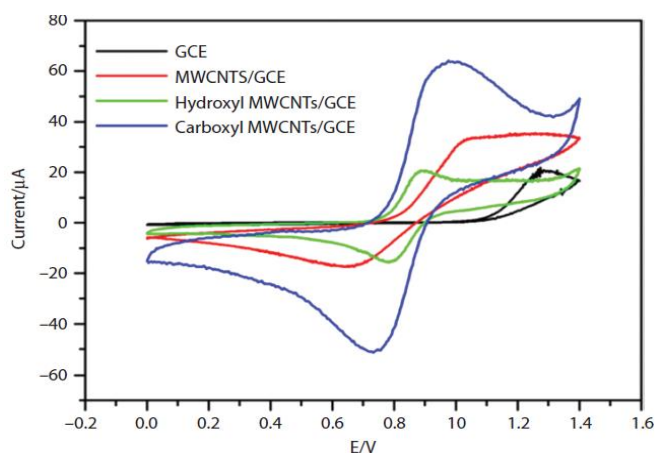
^۲ Multiwalled CNTs

^۳ Yan

کربوکسیل < MWCNT های هیدروکسیل < MWCNT های خالص است. به طور خاص، جریان‌های پیک واکنش‌های ردوکس روی الکترودهای اصلاح شده با کربوکسیل MWCNT ها تقریباً سه برابر سایر الکترودهاست (شکل ۳-۲۷). بر این اساس، فعالیت‌های افزایش یافته الکترودهای اصلاح شده به سطح افزایش یافته و گروه‌های عاملی اکسیژن ایجاد شده توسط CNT ها نسبت داده می‌شود و فعالیت کاتالیتیک اضافی MWCNT های کربوکسیل نشان می‌دهد که گروه‌های عاملی کربوکسیل در میان گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن، نقش اصلی را در کاتالیز واکنش‌های ردوکس دارند. علاوه بر این، سازوکارهای کاتالیتیکی احتمالی MWCNT ها برای VO_2^+/VO^{2+} نیز مشابه حالت قبل است. پس از آن، آنها از SWCNT ها^۱ به عنوان کاتالیزور الکتروود VFB استفاده نمودند و خصوصیات الکتروشیمیایی مربوطه را برای زوج‌های ردوکس VO_2^+/VO^{2+} و V^{3+}/V^{2+} بررسی نمودند [۱۸۱]. به همین ترتیب، مقادیر پیک جریان برای این زوج‌های ردوکس در GCE اصلاح شده در مقایسه با الکترودهای ساده به طور قابل توجهی بالاتر است که نشان دهنده فعالیت الکتروشیمیایی عالی SWCNT ها^۲ (شکل ۳-۲۸). همچنین تفاوت‌های نسبتاً چشمگیر بین نمونه‌های مختلف مربوط به واکنش مثبت نشان می‌دهد که واکنش مثبت بیشتر از واکنش منفی به اکسیژن سطح SWCNT ها وابسته است و افزایش عملکرد الکتروشیمیایی به طور موثر نشان می‌دهد که SWCNT ها به عنوان کاتالیزورهای الکتروود VFB ها مناسب می‌باشند.

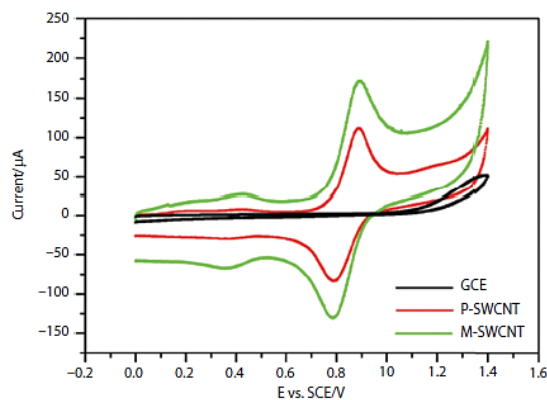
اخیراً بلانکو^۲ و همکاران سه نوع از MWCNT ها مانند MWCNT های خالص، MWCNT های دوپ شده با N و MWCNT های عامل‌دار شده با اکسیژن را به عنوان الکتروود در نیم سلول‌های مثبت VFB بررسی نمودند [۱۸۳]. MWCNT های دوپ شده با اکسیژن با بیشترین محتوای اتم‌های کربن SP²-Hybridized (درجه بالایی از بلورینگی) در مقایسه با سایر نمونه‌های دارای سطح BET بزرگتر یا مقدار بیشتر از گروه‌های عاملی اکسیژن یا نیتروژن، همان‌طور که در جدول ۳-۳ ذکر شد، بهترین رفتار الکتروشیمیایی را از نظر فعالیت الکتروشیمیایی و برگشت‌پذیری سینتیک نشان می‌دهند. بر این اساس، رسانایی الکتریکی (که مربوط به درجه بلورینگی MWCNT ها^۱) به عنوان عاملی در نظر گرفته می‌شود که بیشترین تاثیر را بر عملکرد الکتروشیمیایی دارد.

^۱ Single-Walled CNTs^۲ Blanco

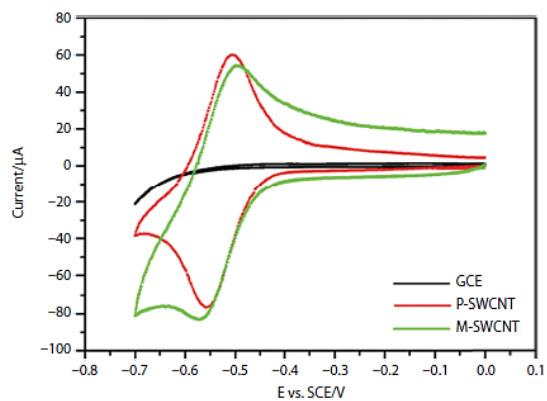


شکل ۳-۲۷: منحنی‌های CV برای GCE، MWCNTs/GCE، MWCNTs/GCE هیدروکسیل، MWCNTs/GCE کربوکسیل

در نرخ اسکن ۱۰ میلی‌ولت بر ثانیه در $0.1\text{ M VOSO}_4 + 2.0\text{ M H}_2\text{SO}_4$



(a)



(b)

شکل ۳-۲۸: منحنی‌های CV برای (a) $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$ و (b) $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ برای GCE، SWCNT خالص و SWCNT اصلاح شده در

سرعت اسکن ۱۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه

جدول ۳-۳: مقایسه بین مشخصات فیزیکی شیمیایی سه نوع MWCNTها

EE (%)	رسانایی (S/cm)	XPS(%)			طیف‌سنجی رامان		S_{BET} (m^2/g)	نمونه‌ها
		N	O	Csp^2	C	I_D/I_G		
۶۹/۶۷	۱۱۷/۳۰	۰	۱/۹۸	۷۴/۹	۹۸/۰۲	۰/۳۶	۵۴	MWCNTs
۷۵/۱۵	۱۴۴/۴۰	۰	۲/۰۷	۸۸/۰	۹۷/۹۳	۰/۳۴	۴۱	O-MWCNTs
۶۲/۲۲	۱۰۷/۴۲	۱/۷۲	۲/۴۱	۶۷/۷	۹۵/۸۷	۰/۶۲	۳۳	N-MWCNT

❖ گرافن و اکسید گرافن

به طور کلی گرافن سطح ویژه زیاد و رسانایی الکتریکی عالی را از خود نشان می‌دهد، در حالی که GO دارای گروه‌های عاملی اکسیژن فراوانی است و با این ویژگی‌های ذاتی، هر دوی آنها اغلب به صورت الکتروکاتالیست در باتری‌هایی همچون VFB استفاده می‌شوند.

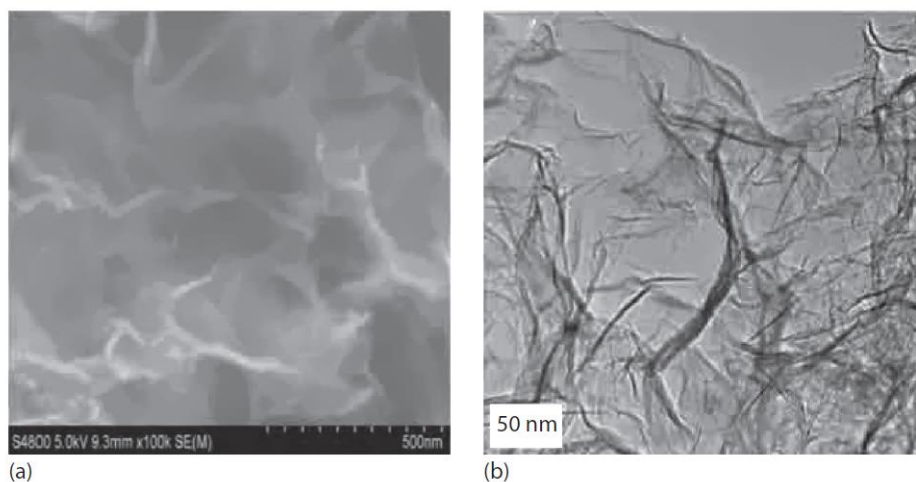
در اوایل سال ۲۰۱۱، ما^۱ و همکاران الکترودهای کامپوزیتی گرافیت اصلاح شده با گرافن^۲ (GMG) را به روش هیبریداسیون^۳ با گرافیت تهیه نمودند و عملکرد الکتروشیمیایی GMG را به عنوان قطب مثبت VFB بررسی کردند [۱۴۴]. نتایج نشان داد که گرافن با درصد وزنی ۳، یک ریخت‌شناسی با پخش مناسب در ماتریس گرافیت ایجاد می‌کند و موجب بهبود قابل توجهی در پیک چگالی جریان اکسایش و کاهش در مقایسه با گرافیت خالص می‌گردد. بنابر این استفاده از گرافن ممکن است برای ساخت الکترودها در VFB مفید باشد.

ورق‌های گرافن N دوپ شده (NGSS)، تهیه شده از طریق ذوب اکسید گرافن با اوره در دمای ۷۰۰-۱۰۵۰ درجه سانتیگراد، به عنوان الکترودهای مثبت در VFBها در مرجع [۱۴۵] بررسی شده‌اند. نتایج نشان داده که فعالیت الکتروشیمیایی NGS در ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌یابد و یک NGS بازپخت شده در ۹۰۰ درجه سانتیگراد از نظر مقاومت در برابر انتقال الکترون و قابلیت برگشت‌پذیری، عملکرد کاتالیتیکی بسیار خوبی را از خود نشان می‌دهد. به منظور بررسی بیشتر سازوکار واکنش NGSها برای زوج ردوکس VO_2^+/VO^{2+} ، جین^۴ و همکاران به طور سیستماتیک خواص فیزیکی شیمیایی NGSها را بررسی نمودند. همان‌طور که در شکل ۳-۲۹ نشان داده شده است، NGS برخلاف ساختار مسطح GO، یک ریخت‌شناسی پوسته مانند ارائه می‌دهد که از تصویر میکروسکوب الکترونی عبوری (TEM) به وضوح مشخص است و چین و چروک در شکل ۳-۲۹ را می‌توان ناشی از تنش محلی ایجاد شده با از دست دادن اکسیژن و وارد

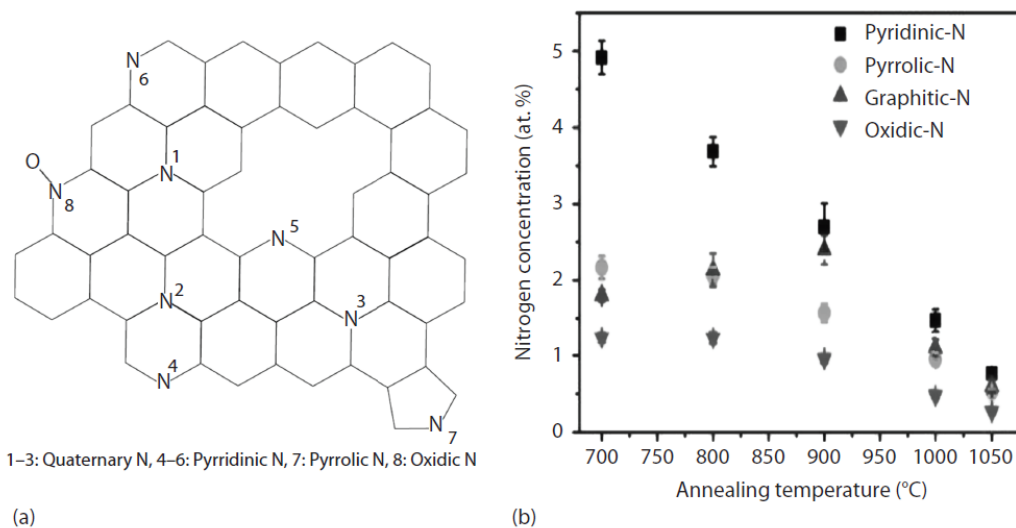
^۱ Ma^۲ Graphene-Modified Graphite^۳ Hybridization^۴ Jin

کردن نیتروژن در NGS ها دانست [۱۸۴]. علاوه بر این، نتایج XPS نشان می‌دهد که محتوای اکسیژن NGS ها پس از فرایند ذوب به مقدار زیادی کاهش می‌یابد و به طور همزمان، باند نیتروژن در NGS ها ظاهر می‌شود در حالی که در غیر این صورت در ورق‌های گرافن (GSs) وجود ندارد. بر این اساس، فرض می‌شود که نیتروژن موجود در NGS در مقایسه با اکسیژن نقش اساسی در عملکرد الکتروشیمیایی دارد. به طور کلی می‌توان نوار N1s را در ۳۹۸/۳، ۳۹۹/۸، ۴۰۰/۹ و ۴۰۲/۹ الکترون ولت به چهار نوار تقسیم نمود که به اتم‌های نیتروژن در ساختار پیریدینیک^۱ N-C، ساختار پیرولیک^۲ N-C، ساختار کواترنری^۳ N-C و اکسیدی^۴ N اختصاص داده می‌شود. ساختار پیوند مولکولی در بخش (a) شکل ۳-۳۰ نشان داده شده است. به طور خاص، کواترنری-N نوعی از نیتروژن است که با سه اتم کربن در صفحه ماتریکس گرافن پیوند می‌دهد، پیریدینیک-N به یک اتم نیتروژن در لبه GS اشاره دارد و پیرولیک-N یک اتم نیتروژن است که به حلقه‌های هتروسیکلیک^۵ ۵ عضوی تبدیل می‌شوند. در مورد اکسید-N، یک اتم نیتروژن با دو اتم کربن و یک اتم اکسیژن پیوند داده است. شایان ذکر است که برخلاف سایر گونه‌های نیتروژن که غلظت افزایش دمای عملیات کاهش می‌یابد، غلظت کواترنری-N ابتدا با افزایش دمای ذوب افزایش می‌یابد، به حداکثر غلظت می‌رسد و سپس به سرعت به سمت پایین تغییر می‌کند (بخش (b) شکل ۳-۳۰). بنابراین این نتیجه‌گیری منطقی است که گونه‌های کواترنری-N، مکان‌های فعال برای واکنش VO_2^+/VO^{2+} می‌باشند. سازوکار مربوطه برای روند کاتالیتیک واکنش مثبت در شکل ۳-۳۱ نشان داده شده است. در گام اول، در طول واکنش کاهش، نیتروژن گنجانده شده با چگالی بار منفی نسبتاً بالا روند جذب یون‌های واکنش دهنده با بار مثبت را تقویت می‌کند و بیشتر حالت انتقالی N-V را شکل می‌دهد. در گام دوم، الکترون موجود در الکتروود از طریق پیوند N-V با شیفت منفی پتانسیل الکتروود به اوربیتال ضدپیوندی^۶ VO_2^+ منتقل می‌شود.

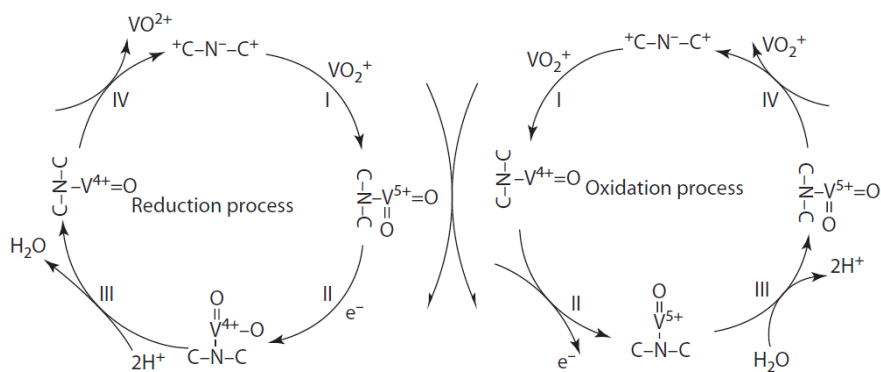
^۱ Pyridinic^۲ Pyrrolic^۳ Quaternary^۴ Oxidic^۵ heterocyclic^۶ antibonding



شکل ۳-۲۹: تصاویر SEM و TEM برای NGS-900



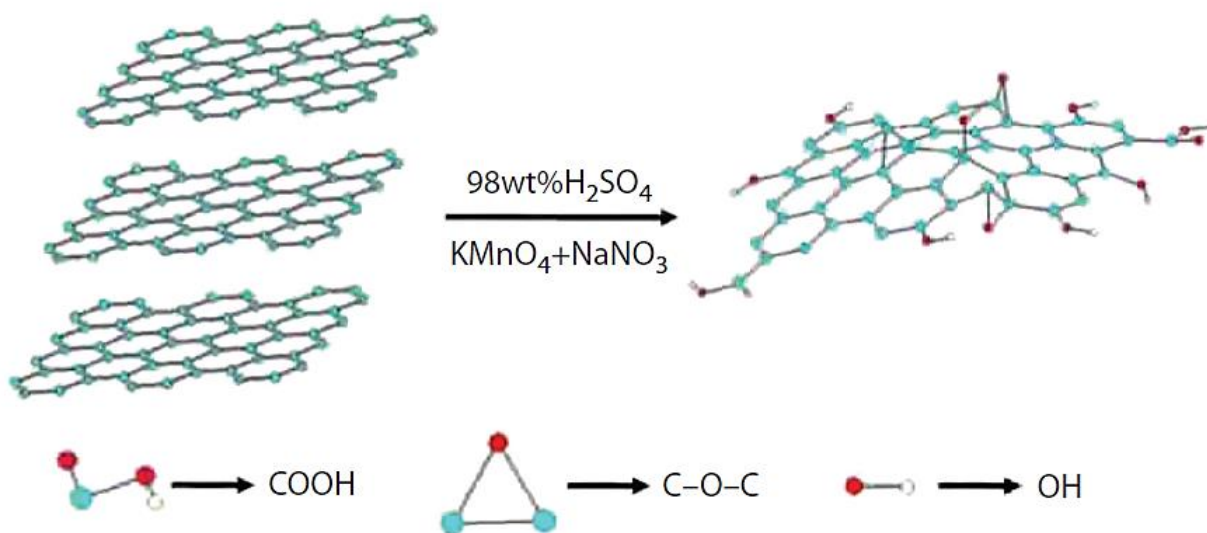
شکل ۳-۳۰: شماتیک (a) ساختار NGS و (b) تغییرات غلظت گروه‌های عاملی مختلف نیتروژن



شکل ۳-۳۱: سازوکار کاتالیتیک پیشنهادی NGS برای واکنش ردوکس VO_2^+/VO_2^+

در گام سوم، الکترون اضافی در اوربیتال ضدپیوندی VO_2^+ ، پیوند $V=O$ را ضعیف می‌کند و یکی از اکسیژن‌ها با دو پروتون را از بین می‌برد. سرانجام، VO^{2+} از مکان فعال حذف می‌شود و واکنش اکسایش VO^{2+} در طی فرایند اکسایش در جهت مخالف اتفاق می‌افتد. در بین چهار مرحله، مرحله اول تعیین کننده سرعت در نظر گرفته می‌شود و احتمالاً مقاومت بالاتر انتقال الکترون از نمونه GS به این دلیل است که جذب یون‌های واکنش دهنده بر روی مکان‌های فعال گرافن دشوار است. در سال ۲۰۱۴، لیو^۱ و همکاران NGS را با استفاده از یک واکنش هیدروترمال ساده GO با اوره به عنوان منبع نیتروژن، تهیه نمودند و به نتایج مشابهی دست یافتند [۱۸۵]. بر این اساس، می‌توان نتیجه گرفت که گرافیت-N نقش مهمی در فعالیت الکتروکاتالیستی زوج‌های ردوکس واندیوم دارد.

برخلاف گرافن آب‌گریز، GO با گروه‌های عاملی اکسیژن فراوان، آب‌دوستی عالی از خود نشان می‌دهد. کوی^۲ و همکارانش GONP^۳ها را به عنوان مواد فعال الکتروشیمیایی در VFBها بررسی نمودند [۱۸۶]. GONPها با استفاده از یک روش هامر اصلاح شده تهیه شد که جزئیات آن در شکل ۳-۳۲ آورده شده است. نتایج نشان داد که GONPها فعالیت الکتروکاتالیستی مطلوب‌تری نسبت به گرافیت خالص برای زوج‌های ردوکس VO_2^+/VO^{2+} و V^{3+}/V^{2+} نشان می‌دهند و این افزایش فعالیت به تشکیل گروه‌های عاملی فعال سطحی C-OH و COOH نسبت داده می‌شود. همچنین مشخص شد که GO-MWCNTهای هیبرید می‌توانند یک شبکه رسانایی مخلوط موثر ایجاد نمایند که منجر به سریع‌تر شدن مشخصات انتقال یون و الکترون می‌گردد.



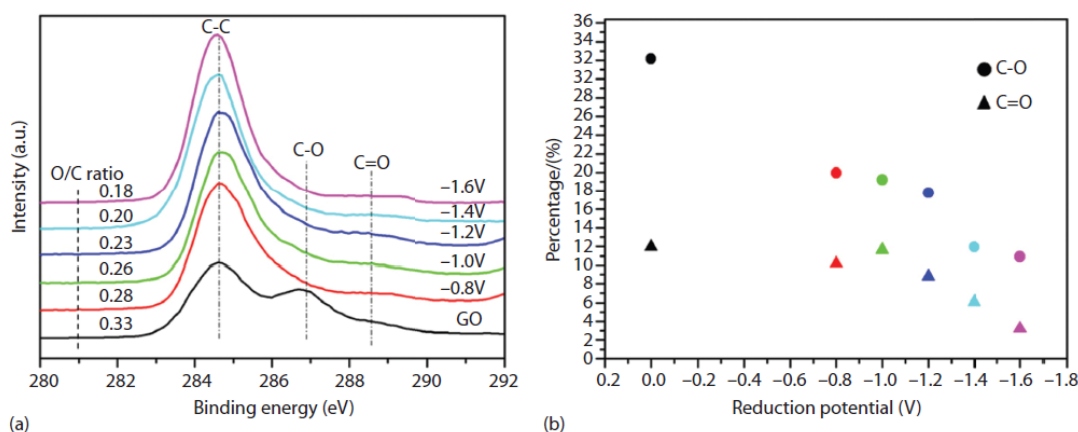
شکل ۳-۳۲: فرایند تهیه GONP [۱۸۶]

^۱ Liu

^۲ Cui

^۳ Graphene Oxide Nanoplatelets

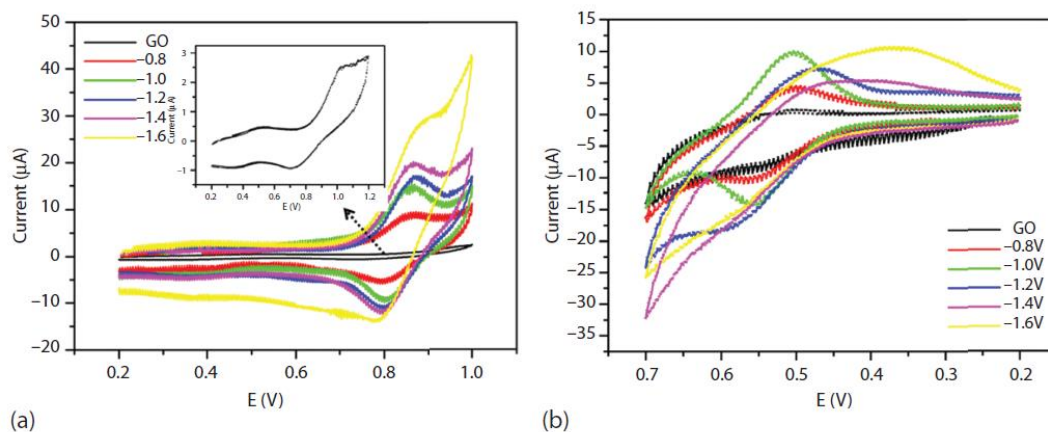
به منظور تعیین نقش گروه‌های عاملی مختلف اکسیژن در عملکرد الکتروشیمیایی مواد کربن، ERGO^۱ با نسبت‌های مختلف C:O در محلول بافر فسفات (PBS) تحت پتانسیل‌های کاهش مختلف، توسط یان^۲ و همکاران مورد بررسی قرار گرفت [۱۸۷]. نتایج نشان داد که می‌توان درجه GO را تا حد مشخصی کنترل کرد و فعالیت الکتروشیمیایی آن برای زوج‌های ردوکس VO_2^+/VO^{2+} و V^{3+}/V^{2+} را با استفاده از این روش سازگار با محیط، تنظیم نمود. با توجه به آنالیز XPS، مشاهده شد که برخلاف کاهش مداوم محتوای C-O، محتوای C=O وقتی که محدوده پتانسیل پلاریزاسیون از صفر تا -۱ ولت تغییر می‌کند، بدون تغییر باقی می‌ماند در حالی که وقتی پتانسیل پلاریزاسیون از -۱ ولت کمتر می‌شود، این مقدار به شدت کاهش می‌یابد (شکل ۳-۳۳). در مورد عملکرد الکتروشیمیایی متناظر، حتی اگر پاسخ جریان ERGO با تغییر منفی پتانسیل کاهش به تدریج افزایش یابد (شکل ۳-۳۴)، پیک پتانسیل جداسازی (ΔE_p) ابتدا کاهش می‌یابد و سپس برای هر دو واکنش مثبت و منفی افزایش می‌یابد و به نظر می‌رسد پتانسیل -۱ ولت نقطه عطف است (جدول ۳-۴). تمایلات تغییر مشابه ΔE_p و محتوای C=O بیانگر این است که گروه‌های عاملی C=O نقش بسیار مهمی در واکنش ردوکس VO_2^+/VO^{2+} دارند. در مرجع [۱۸۰] فرض شده است که گروه‌های عاملی کربوکسیل (COOH) بین گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن، نقش اصلی را در کاتالیز واکنش‌های ردوکس دارند. حتی اگر نتیجه‌گیری‌های مختلف متناقض به نظر برسند، با توجه به وجود C=O در گروه‌های عاملی COOH، نتیجه‌گیری در مورد مکان‌های فعال C=O منطقی است. گروه‌های عاملی C=O در سطح ERGO ممکن است سرعت انتقال اتم بار و اکسیژن را تسریع کنند و از نقاط اصلی واکنش‌های ردوکس می‌باشند. سازوکار کاتالیتیک دقیق ERGO برای واکنش‌های ردوکس VO_2^+/VO^{2+} و V^{3+}/V^{2+} پیشنهاد شده است. همان‌طور که در شکل ۳-۳۵ نشان داده شده است، یون‌های وانادیوم روی سطح الکتروکود (گروه‌های عاملی C=O) جذب می‌شوند و حالت‌های انتقال ایجاد می‌نمایند. پس از بدست آوردن یا از دست دادن الکترون‌ها، یون‌های وانادیوم مربوطه از سطح الکتروکود دفع می‌شوند و گروه‌های عاملی اکسیژن به حالت اولیه خود برمی‌گردند.



^۱ Electrochemically Reduced Graphene Oxide

^۲ Yan

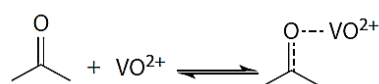
شکل ۳-۳: (a) طیف XPS و (b) مقادیر درصد گروه‌های عاملی اکسیژن برای GO و ERGO



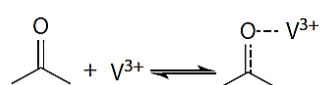
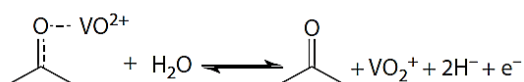
شکل ۳-۴: منحنی‌های CV برای (a) زوج ردوکس VO_2^+/VO^{2+} و (b) زوج ردوکس V^{3+}/V^{2+} در GCE اصلاح شده ERGO و GO در محلول‌های $0.1 M VOSO_4 + 2.0 M H_2SO_4$ و $0.1 V^{3+} + 2.0 M H_2SO_4$ با نرخ اسکن ۳۰ میلی ولت بر ثانیه.

جدول ۴-۳: پارامترهای الکتروشیمیایی بدست آمده بر اساس شکل ۳-۴

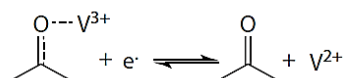
واکنش مثبت (VO_2^+/VO^{2+})			واکنش منفی (V^{3+}/V^{2+})			نمونه‌ها
$\Delta E_p/mV$	$I_{pc}/\mu A$	$I_{pa}/\mu A$	$\Delta E_p/mV$	$I_{pc}/\mu A$	$I_{pa}/\mu A$	
۳۱۶/۲	-۰/۹	۲/۵	۵۱/۷	-۸/۶	۰/۴	GO
۶۳/۱	-۵/۵	۹/۳	۵۸/۱	-۱۰/۴	۴/۴	-0.8 V
۶۲/۲	-۹/۴	۱۵/۰	۵۴/۸	-۱۳/۹	۱۰/۰	-1.0 V
۷۶/۸	-۱۰/۹	۱۷/۲	۱۲۳/۳	-۱۸/۲	۷/۴	-1.2 V
۸۲/۴	-۱۲	۱۹/۸	-	-	۵/۶	-1.4 V



Positive



Negative



شکل ۳-۳۵: شماتیک سازوکار کاتالیتیک گروه‌های عاملی $C=O$ در طول واکنش‌های الکترودی

علاوه بر این، تراش^۱/ کاهش حرارتی GO به دلیل سادگی، پایداری و مقیاس‌پذیری برای تهیه گرافن بررسی شده است. بلانکو^۲ و همکاران یک سری کارهای تحقیقاتی در مورد اکسیدهای گرافن تحت عملیات حرارتی (TT-GOs) انجام دادند و تاثیر خصوصیات ساختاری و فیزیکی شیمیایی مختلف آنها بر عملکرد الکتروشیمیایی را به طور سیستماتیک بررسی نمودند [۱۸۸-۱۹۰]. نتایج حاکی از آن بود که TT-GO های تهیه شده عملکرد بسیار خوبی از لحاظ میزان اضافه پتانسیل کمتر و سرعت انتقال الکترون بیشتر در فرایندهای ردوکس وانادیوم از خود نشان می‌دهند. عملکرد افزایش یافته را می‌توان عمدتاً به بهبود ساختار گرافیتی دو بعدی در صفحات نسبت داد که منجر به رسانایی الکتریکی بالاتر مواد و همچنین وجود مقدار بیشتری لبه‌های واکنش‌پذیر می‌شود. همچنین بلاسی^۳ و همکاران TT-GO ها را در یک محیط کاهنده ($20\% H_2/He$) در دماهای مختلف تهیه نمودند و به این نتیجه رسیدند که فعالیت الکتروکاتالیستی با گونه‌های هیدروکسیل (C-OH) و کربوکسیل (COOH) ارتباط دارد [۱۹۱].

❖ سایر مواد مبتنی بر کربن

فیلم‌های نازک به نام CNW ها^۴، به عنوان مواد کربنی نانو ساختار جدید، در سال‌های اخیر توجهات زیادی را به خود جلب کردند. CNW ها را می‌توان به عنوان نانوساختارهای کربنی دو بعدی توصیف نمود که عرض آنها چند ده نانومتر است و از نانو شاخه‌های گرافن قرار گرفته به صورت عمودی بر روی یک بستر تشکیل شده‌اند. علاوه بر این، برخلاف سایر مواد CVD^۵ مانند CNT، CNW ها را می‌توان بدون هیچ کاتالیزوری سنتز نمود که موجب افزایش جذابیت آنها شده است. بر این اساس، CNW های سنتز شده با RF-PECVD^۶، برای استفاده به صورت الکتروود در نیم سلول‌های مثبت VFB ها مورد بررسی قرار گرفتند. این شبکه‌های به هم پیوسته از نانوساختارهای گرافن دو بعدی (شکل ۳-۳۶) پاسخ الکتروشیمیایی خوبی برای واکنش‌های وانادیوم درگیر در عملکرد باتری نشان می‌دهند که می‌تواند به دلیل برخی از ویژگی‌های خاص CNW ها مانند قرارگیری صفحات گرافن به صورت عمود بر بستر و تعداد زیاد صفحات لبه‌ای گرافیتی در معرض گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار باشد.

^۱ Exfoliation

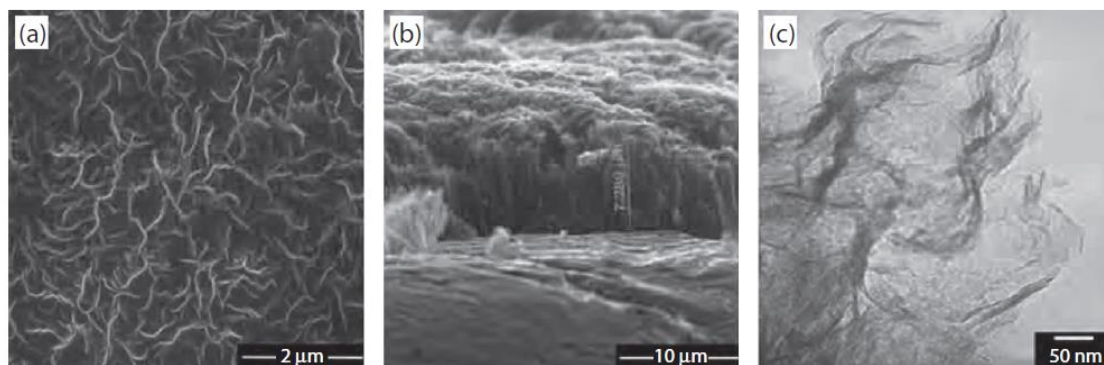
^۲ Blanco

^۳ Blasi

^۴ Carbon Nanowalls

^۵ Chemical Vapor Deposition

^۶ Radio-Frequency Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition



شکل ۳-۳۶: ریخت‌شناسی فیلم‌های نازک CNW بر روی بستر دیسک طلا با جریان Ar: (a) SEM، (b) نمای مقطعی CNW و (c) تصویر TEM با وضوح بالا از CNWها

در واقع در مواد کربنی با ابعاد نانو مانند CNTها و CNWها، صفحات لبه بیشتری وجود دارد. در مقایسه با صفحات پایه، صفحات لبه مواد کربنی به دلیل خصوصیات فیزیکی شیمیایی متمایز اغلب فعالیت الکتروشیمیایی بیشتری را برای واکنش‌های ردوکس از خود نشان می‌دهند. تاکنون مقالات زیادی درباره فعالیت الکتروکاتالیستی قوی در صفحات لبه شبکه‌های گرافیتی دو بعدی در مواد کربنی ارائه شده است. به عنوان مثال، یوان^۱ و همکاران دریافتند که لبه گرافن ظرفیت ویژه بالاتر، سرعت انتقال الکترون بیشتر و فعالیت الکتروکاتالیستی قوی‌تری از صفحه پایه گرافن نشان می‌دهد [۱۹۲]. علاوه بر این، تاثیر مکان‌های لبه و صفحه پایه بر سینتیک ردوکس وانادیوم VFB توسط پور^۲ و همکاران مورد بررسی قرار گرفت. او دریافت که مکان‌های لبه، سینتیک سریع‌تری برای زوج‌های ردوکس VO_2^+/VO^{2+} و V^{3+}/V^{2+} نسبت به کربن پایه به ویژه در غلظت‌های کم وانادیوم فراهم می‌نمایند [۱۹۳].

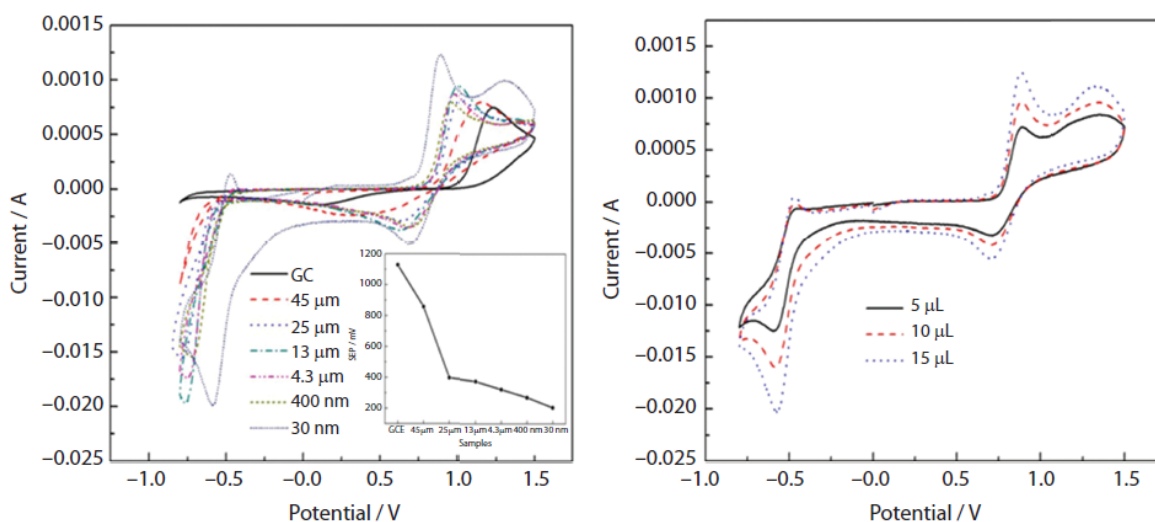
به منظور بررسی بیشتر فعالیت الکتروکاتالیتیک مکان‌های صفحه لبه، GC اصلاح شده با پودرهای گرافیت (GP) در اندازه ذرات مختلف که دارای محتوای متفاوت از صفحات لبه هستند به عنوان الکترواد استفاده شدند و خصوصیات فیزیکی شیمیایی آنها به طور سیستماتیک توسط فن^۳ و همکاران در مرجع [۱۹۴] بررسی شد. به طور کلی، تعداد مطلق و نسبی مکان‌های فعال با کاهش اندازه ذرات GP افزایش می‌یابد در حالی که با افزایش جرم GP تنها مورد اول افزایش می‌یابد. شایان ذکر است که برگشت‌پذیری واکنش‌های ردوکس وانادیوم در GC اصلاح شده با GP، با کاهش اندازه ذرات GP بهبود می‌یابد در حالی که با افزایش جرم GP بدون تغییر باقی می‌ماند (شکل ۳-۳۷). به عبارت دیگر، فعالیت الکتروکاتالیستی با افزایش تعداد مطلق صفحات لبه به سختی تغییر می‌کند، در حالی که ظاهراً با افزایش تعداد نسبی صفحات لبه، بهبود می‌یابد. بنابراین، وجود صفحات لبه برای واکنش‌های ردوکس وانادیوم مفید است و نسبت مساحت صفحات لبه به مساحت

^۱ Yuan

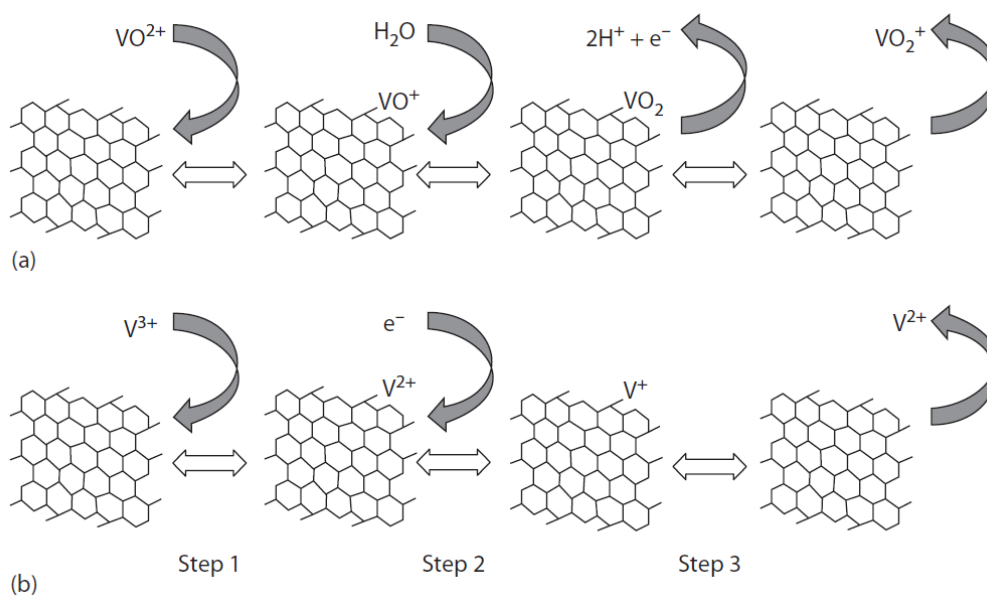
^۲ Pour

^۳ Fan

سطح کل تاثیر زیادی بر فعالیت الکتروکاتالیستی دارد. بر این اساس، سازوکار کاتالیتیک صفحات لبه برای واکنش‌های ردوکس V^{3+}/V^{2+} و VO_2^+/VO_2 پیشنهاد شده است (شکل ۳-۳۸). در مرحله اول، چگالی بار منفی نسبتاً زیاد اتم‌های کربن در صفحه لبه، روند جذب یون‌های وانادیوم با بار مثبت را تقویت می‌کند و پیوندهای غیراشباع موجود در اتم‌های کربن به یون‌های وانادیوم متصل می‌شوند و حالت انتقالی C-V را تشکیل می‌دهند. با توجه به الکترون‌های غیر مستقر و جفت نشده P در صفحه لبه، انتقال الکترون بین واکنش دهنده‌ها در مرحله ۲ آسان می‌شود. در مرحله ۳، پس از بدست آوردن یا از دست دادن الکترون، یون‌های وانادیوم از سطح الکتروود دفع می‌شوند و صفحه لبه به حالت اولیه برمی‌گردد. به طور خلاصه GP به دلیل هزینه نسبتاً کم و عملکرد بالا می‌تواند به عنوان یک الکتروکاتالیست پیشرفته در VFB‌ها با مقیاس بزرگ مورد استفاده قرار گیرد [۱۹۵].



شکل ۳-۳۷: منحنی‌های CV برای زوج‌های ردوکس وانادیوم بر GC اصلاح شده با GP: (a) GP با اندازه ذرات متفاوت و (b) ۳۰ نانومتر GP با بارهای مختلف



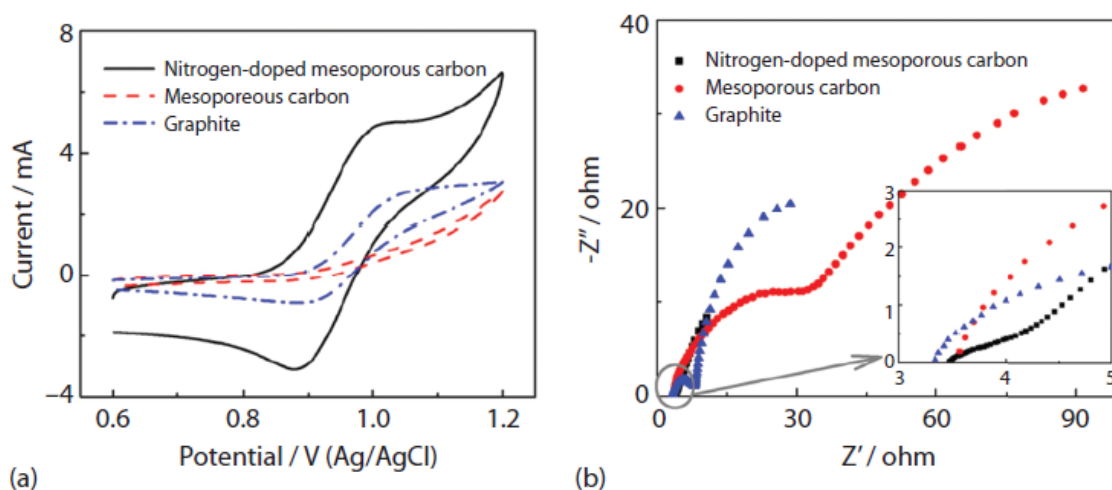
شکل ۳-۳۸: سازوکار کاتالیتیک صفحه‌های لبه برای واکنش‌های ردوکس (a) VO_2^+/VO^{2+} و (b) V^{3+}/V^{2+}

به جز مواردی که ذکر شد لازم است که کار تحقیقاتی منتشر شده توسط شاو^۱ و همکاران در سال ۲۰۱۰ که اولین تحقیق در مورد استفاده از الکتروکربن N دوپ شده در VFB بود نیز در نظر گرفته شود [۱۹۶]. محققان با استفاده از CV و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)^۲ شاهد افزایش قابل توجه در واکنش ردوکس VO_2^+/VO^{2+} در الکتروکربن مزوپور^۳ N دوپ شده (N-MPC) بودند (شکل ۳-۳۹). عجیب بود که گروه‌های حاوی اکسیژن به طور کلی روند انتقال الکترون را تسریع کرده و فعالیت الکتروکاتالیتیک مربوطه را بهبود می‌بخشند، در حالی که N-MPC دارای کمترین میزان اکسیژن است (شکل ۳-۴۰)، اما بهترین عملکرد الکتروشیمیایی را دارد. بنابراین، فعالیت الکتروکاتالیتیک بیشتر و واکنش‌های مثبت برگشت‌پذیر بیشتر در N-MPC فقط به ناخالصی نیتروژن مربوط می‌شوند، به خصوص تولید نیتروژن گرافیتی، که موجب کاهش انرژی فعال‌سازی برای تشکیل و شکستن پیوندهای اکسیژن و انادایوم و تسهیل بیشتر روند ردوکس می‌گردد. علاوه بر این، تصاویر TEM از N-MPC نشان داد که اندازه منافذ از ۶ تا ۱۰ نانومتر متغیر است که برای مرحله انتقال جرم مفید می‌باشد. ساختار منافذ مناسب و همچنین رسانایی الکتریکی افزایش یافته منتج از نیتروژن گرافیتی تولید شده نقش مهمی در بهبود عملکرد N-MPC دارند.

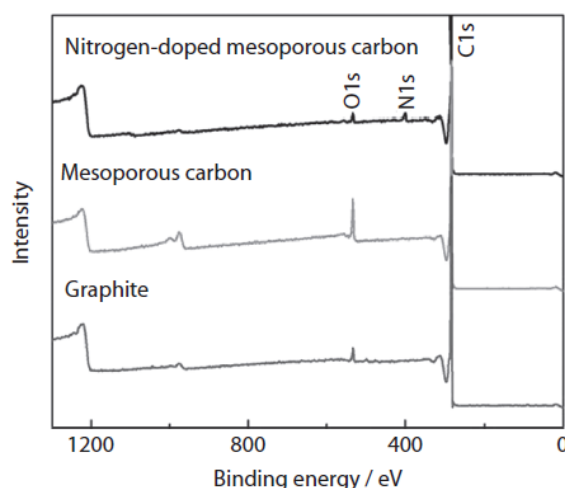
^۱ Shao

^۲ Electrochemical Impedance Spectroscopy

^۳ Mesoporous



شکل ۳-۳۹: منحنی‌های CV (a) و EIS الکترودهای مختلف در محلول $3.0\text{ M H}_2\text{SO}_4 + 1.0\text{ M VOSO}_4$

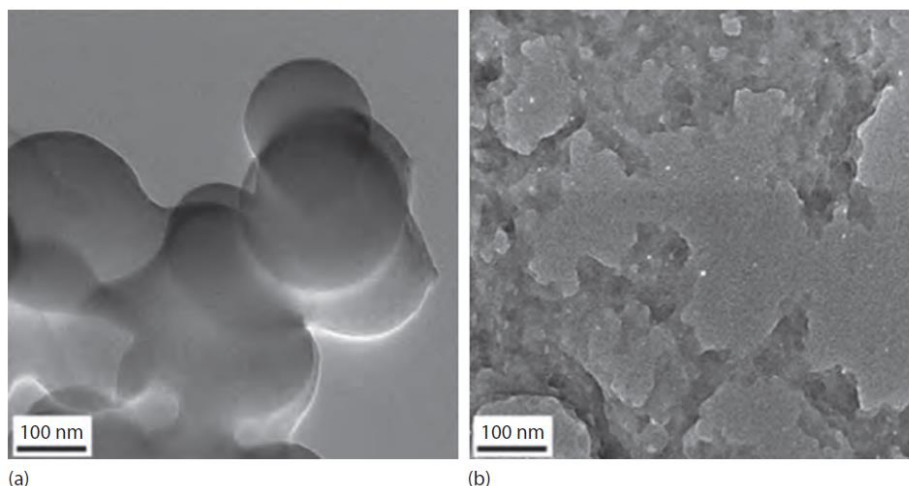


شکل ۳-۴۰: بررسی طیف XPS گرافیت، MPC و N-MPC

همان طور که قبلاً ذکر شد کربن‌های N دوپ شده به عنوان مواد الکتروشیمیایی فعال برای زوج‌های ردوکس $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$ در VFBها پیشنهاد می‌شوند. با این حال فرایند ناخالص سازی به دمای بالای ۸۵۰ درجه سانتیگراد نیاز دارد و مقدار نیتروژن ۳/۳٪ نسبتاً کم است. بنابراین لازم است یک فرایند آسان و ملایم برای سنتز کربن‌های N دوپ شده با غلظت بالای گروه‌های عاملی نیتروژن ایجاد شود. بر این اساس، کربن‌های N دوپ شده در مرجع [۱۹۷] با استفاده از واکنش هیدروترمال در محلول آبی گلوکز با اتیلن دی‌آمین (ED) به عنوان منبع نیتروژن تهیه شدند. تجزیه و تحلیل CV نشان می‌دهد که کربن‌های N دوپ شده به طور قابل توجهی فعالیت کاتالیتیک واکنش ردوکس $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$ را در مقایسه با کربن‌های خالص بهبود می‌بخشند. علاوه بر این با افزودن ED، ساختار کربن با شکل کروی به یک ساختار شبکه

^۱ Ethylenediamine

ضربداری با طرح متوالی تبدیل می‌شود، که در شکل ۳-۴۱ نشان داده شده است. اعتقاد بر این است که مولکول‌های حاوی آمین بر مسیر تبدیل گلوکز به کربن در طی واکنش هیدروترمال تاثیر می‌گذارند. با این حال، سطح BET کربن دوپ شده با N با ۱۰٪ نسبت وزنی ED به طور قابل توجهی افزایش نمی‌یابد (فقط $1/7 \text{ m}^2/\text{g}$) که نشان دهنده افزایش فعالیت به منظور تشکیل گروه‌های عاملی نیتروژن به خصوص پیریدینیک-N به جای گرافیت-N است.



شکل ۳-۴۱: تصاویر HR-TEM از (a) کربن خالص و (b) کربن دوپ شده با N

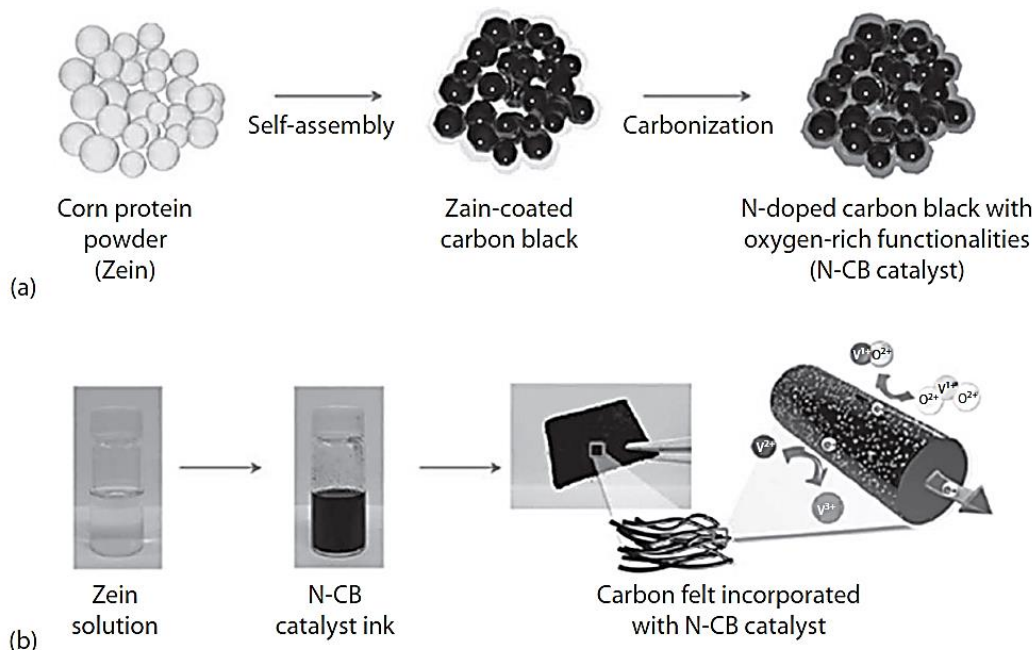
به منظور دستیابی به الکتروکاتالیست‌های مقرون به صرفه برای واکنش‌های ردوکس وانادیوم، ذرات CB دوپ شده با نیتروژن با مکان‌های اکسیژن فعال فراوان و ناقص نیتروژن با استفاده از روش ساده EISA^۱ در حلال باینری ساخته شده‌اند (شکل ۳-۴۲). خواص آمفی‌فیلیک^۲ پروتئین زئین^۳ موجب می‌شود که از طریق فرایند EISA بتواند خود را بر روی ذرات نانو CB جمع کند. این مساله منجر به یک پوشش دوپ شده نیتروژن روی نانوذرات CB می‌گردد. نانوذرات CB دارای ساختار مزوپور با قطر متوسط ۵۰ نانومتر هستند که می‌تواند جذب یون وانادیوم را تسهیل نماید. سطح ویژه N-CB برابر با $984/5 \text{ m}^2/\text{g}$ است که نشان از فراهم نمودن مکان‌های فعال بیشتر دارد. ، نتایج XPS نشان می‌دهد که هر دو محتوای اکسیژن و نیتروژن N-CB بسیار افزایش می‌یابد، بنابراین تصور می‌شود که N-CB نه تنها سطح زیادی دارد، بلکه دارای گروه‌های عاملی اکسیژن و شبکه پوششی N دوپ شده نیز می‌باشد. در نتیجه، کاتالیست N-CB فعالیت کاتالیتیک بسیار خوبی برای واکنش‌های ردوکس وانادیوم نشان می‌دهد.

^۱ Evaporation Induced Self Assembly Process

^۲ Amphiphilic

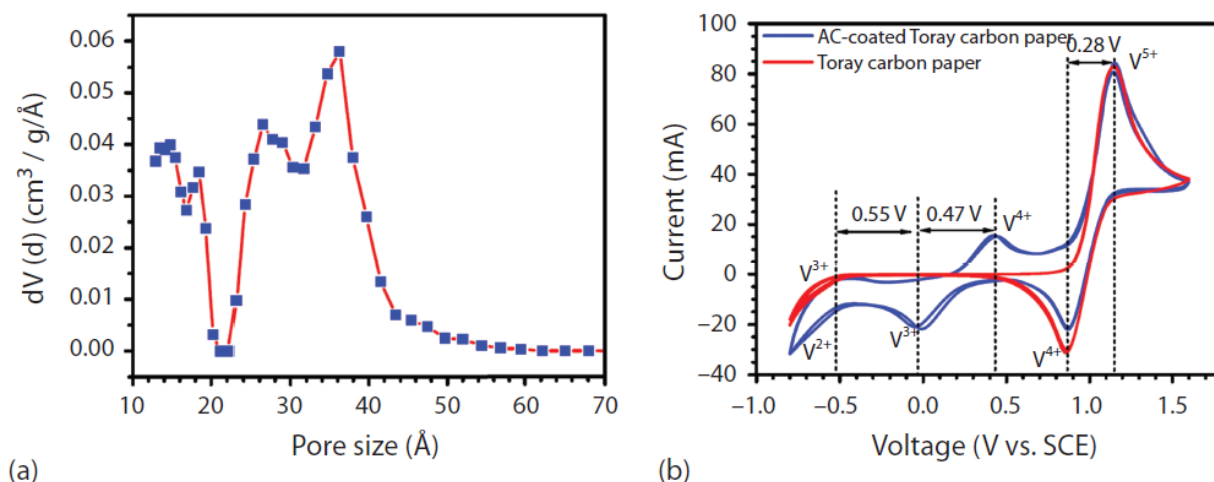
^۳ Zein

تحقیقات بیشتر بر روی ماده الکتروکود مشتق شده از زیست توده توسط آراویندان^۱ و همکاران انجام شده که MPC سنتز شده از پوست نارگیل را پیشنهاد نمودند که عملکرد الکتروشیمیایی بالایی داشته است [۱۱۷]. همان طور که در بخش (a) شکل ۳-۴۳ نشان داده شده است، کربن فعال (AC) پیک‌های قابل توجهی را در ۲.۶~ و ۳.۴~ nm (در محدوده مزوپور) نشان می‌دهد و سطح ویژه BET $1652 \text{ m}^2/\text{g}$ نشانگر سطح بالای الکتروکود برای کربن فعال مزوپور است. توجه به این نکته لازم است که پیک‌های ردوکس اضافی در محدوده پتانسیل ۰/۱- تا ۰/۵ ولت که مربوط به زوج ردوکس V^{3+}/V^{2+} است فقط برای کاغذ Toray با روکش AC مشاهده می‌شود (بخش (b) شکل ۳-۴۳)، در حالی که جدایی پیک ۰/۴۷ ولت نشانگر یک فرایند برگشت‌ناپذیر است. حتی در این صورت، سطح زیاد و تخلخل مزوسکوپی کربن حاصل از پوسته نارگیل می‌تواند به دست آوردن الکترون اضافی (در حضور زوج V^{4+}/V^{3+}) بدون تاثیر بر زوج VO_2^+/VO^{2+} را امکان‌پذیر سازد که مطمئناً برای عملکرد باتری مفید می‌باشد.



شکل ۳-۴۲: (a) شماتیک فرایند ساخت کاتالیست N-CB، (b) تهیه الکترودهای CF با کاتالیست N-CB

^۱ Aravindan



شکل ۳-۴: توزیع اندازه منافذ AC مزوپور، (b) منحنی‌های CV برای CP با و بدون پوشش AC مزوپور در $1.7 M V^{3.5+}$ در محلول $4.0 M H_2SO_4$ و با نرخ اسکن ۵ میلی ولت بر ثانیه

❖ کامپوزیت‌های کربن-فلز

علاوه بر استفاده مستقیم از مواد کربنی به عنوان الکتروکاتالیست یا الکتروده برای VFBها، ساخت کامپوزیت‌های فلز-کربن با توجه به فعالیت الکتروکاتالیستی عالی ذرات فلزات نجیب در بسیاری از باتری‌ها، روش مطلوب دیگری برای دستیابی به یک الکتروکاتالیست با بازده بالاست.

در اوایل سال ۱۹۹۴، سون^۱ و همکاران در مورد فعالیت‌های الکتروشیمیایی الکترودهای فیبر گرافیت، اصلاح شده از طریق مبادلات یونی با محلول حاوی یون‌های فلزی مختلف مانند Pt^{4+} ، Pd^{2+} ، Au^{4+} ، Mn^{2+} ، Te^{4+} ، In^{3+} و Ir^{3+} تحقیقاتی انجام دادند [۱۶۶]. نتایج نشان داد که الکترودهای فیبر کربن اصلاح شده با Pt رفتاری مشابه با الکترودهای Pt از خود نشان می‌دهد. الکترودهای اصلاح شده Pt-، Pd- و Au- دارای سرعت زیاد تولید هیدروژن می‌باشند، در حالی که الکترودهای اصلاح شده توسط Ir^{3+} بهترین رفتار الکتروشیمیایی را برای انواع مختلف ردوکس وانادیوم داشتند. علاوه بر این، الکترودهای اصلاح شده با Mn^{2+} ، Te^{4+} و In^{3+} رفتار CV مشابهی با فعالیت الکتروشیمیایی بهبود یافته در مقایسه با الکترودهای فیبر اصلاح نشده، ارائه دادند.

از آن زمان، توجه کمتری به الکتروکاتالیست‌های فلزی با توجه به واکنش‌های جانبی احتمالی و همچنین پایداری طولانی مدت آنها صورت گرفته است. بعدها، ما^۲ و همکاران گرافن پوشش داده شده با ایریدیوم^۳ (Ir-G) را به عنوان یک الکتروکاتالیست با کارایی بالا برای VFBها با کاهش GO و هیدرات کلرید ایریدیوم ($IrCl_3 \cdot 3H_2O$) و به منظور افزایش

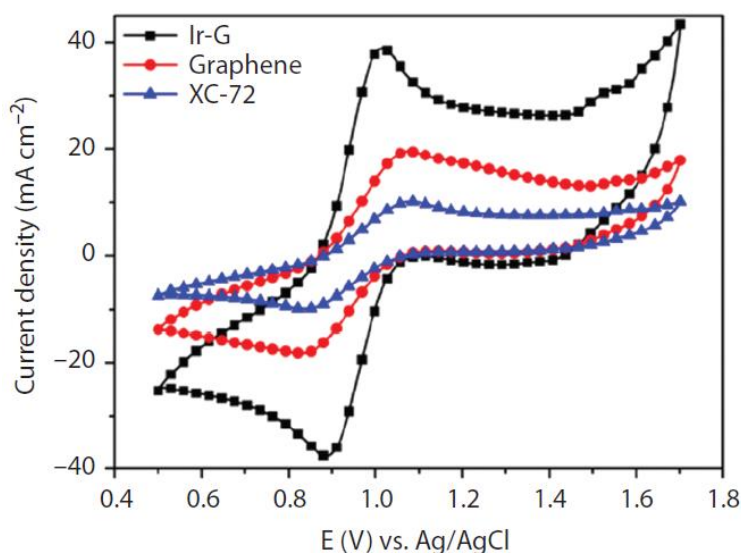
^۱ Sun

^۲ Ma

^۳ Iridium-Decorated Graphene

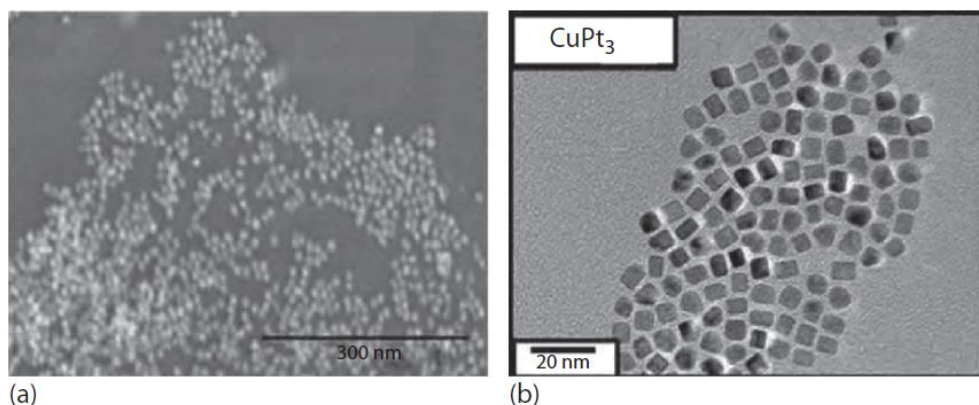
قابلیت الکتروکاتالیستی مواد کربنی تهیه نمودند [۱۹۸]. نتایج CV نشان می‌دهند که Ir-G با اندازه متوسط ۳ نانومتر دارای فعالیت الکتروکاتالیستی بالا در بین همه نمونه‌هاست (شکل ۳-۴۴)، که ممکن است به سطح زیاد قابل دسترسی الکترولیت و پیوستگی شدید یون‌های ایریدیوم/وانادیوم-اکسیژن باشد.

نانوکاتالیست‌های مکعبی تک فلزی (Pt) و دو فلزی ($CuPt_3$) با پشتیبانی از گرافن به عنوان الکتروکاتالیست مورد بررسی قرار گرفتند تا بتوانند زوج ردوکس VO_2^+/VO^{2+} را بهبود بخشند [۱۹۹-۲۰۰]. اول آنکه نانوذرات $CuPt_3$ به طور یکنواخت در لایه‌های گرافن قرار گرفتند (شکل ۳-۴۵) که بیانگر افزایش سطح است. دوم آنکه ECSA پس از افزودن تقریباً دو برابر می‌شود که به دلیل تفکیک آب و تشکیل گروه‌های OH در سطح Cu-Pt می‌باشد. سازوکار پیشنهادی گروه‌های -OH و $CuPt_3$ برای زوج ردوکس VO_2^+/VO^{2+} در شکل ۳-۴۶ ارائه شده است. مقادیر زیادی از یون‌های وانادیوم واکنش‌پذیر را می‌توان به منظور تشکیل گونه‌های اکسووانادات^۱ جذب نمود زیرا این گونه‌ها از نوع -OH- ذکر شده در سطح الکتروکاتالیست $CuPt_3$ هستند. در همین زمان، یک شبکه با رسانایی الکترونی بالا و قابلیت انتقال اکسیژن زیاد در واسط الکتروکاتالیست ایجاد می‌شود که موجب تقویت واکنش‌های ردوکس می‌گردد. سرانجام یون‌های وانادیوم تولید شده با پروتون‌های موجود در الکترولیت مبادله می‌شوند و در محلول انبوه پخش می‌شوند. در واقع، گروه‌های -OH نقش بسیار مهمی در این سازوکار جدید پیشنهاد شده، بازی می‌کنند.

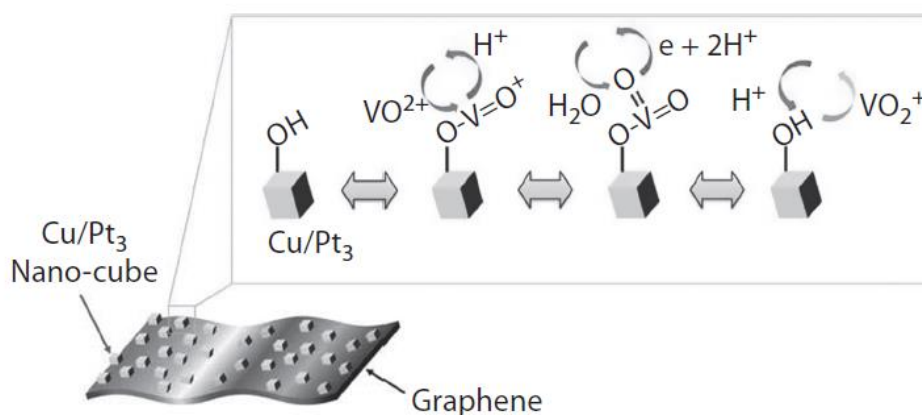


شکل ۳-۴۴: منحنی‌های CV برای واکنش‌های VO_2^+/VO^{2+} برای الکترودهای Ir-G، گرافن و XC-72 با نرخ ۱۰ میلی ولت بر ثانیه

^۱ Oxo-vanadate



شکل ۳-۴۵: تصاویر SEM (a) برای $CuPt_3/HTGO$ با پشتیبانی از گرافن و TEM (b) از $CuPt_3$



شکل ۳-۴۶: سازوکار الکتروکاتالیتیک گروه‌های $-OH$ بر $CuPt_3$ پشتیبان گرافن برای زوج‌های ردوکس VO_2^+/VO^{2+}

Pt/MWCNT ها به عنوان الکتروکاتالیست برای VFB ها توسط شیو^۱ و همکاران تهیه شدند [۲۰۱]. نتایج نشان داد که نانوذرات سنتز شده Pt دارای ساختار FCC^۲ و اندازه $2.7 \pm 0.8 \text{ nm}$ هستند. ذکر این نکته لازم است که الکتروکاتالیست Pt می‌تواند واکنش ردوکس VO_2^+/V^{3+} را کاتالیز کرده و واکنش ردوکس VO_2^+/VO^{2+} را در مقایسه با سایر مواد کربنی افزایش دهد. شبه برگشت‌پذیری زوج‌های ردوکس VO_2^+/VO^{2+} و VO_2^+/V^{3+} روی الکتروکاتالیست Pt/MWCNT برای تولید یک باتری جدید V(III)/V(V) و بهبود عملکرد یک باتری فعلی V(II)/V(V) مفید خواهد بود. علاوه بر این یک کاتالیست Pt/C توسط کوان^۳ و همکاران با استفاده از روش پلیول^۴ برای بهبود سرعت کم واکنش‌های ردوکس وانادیوم

^۱ Shieu

^۲ Face Centered Cubic

^۳ Kwon

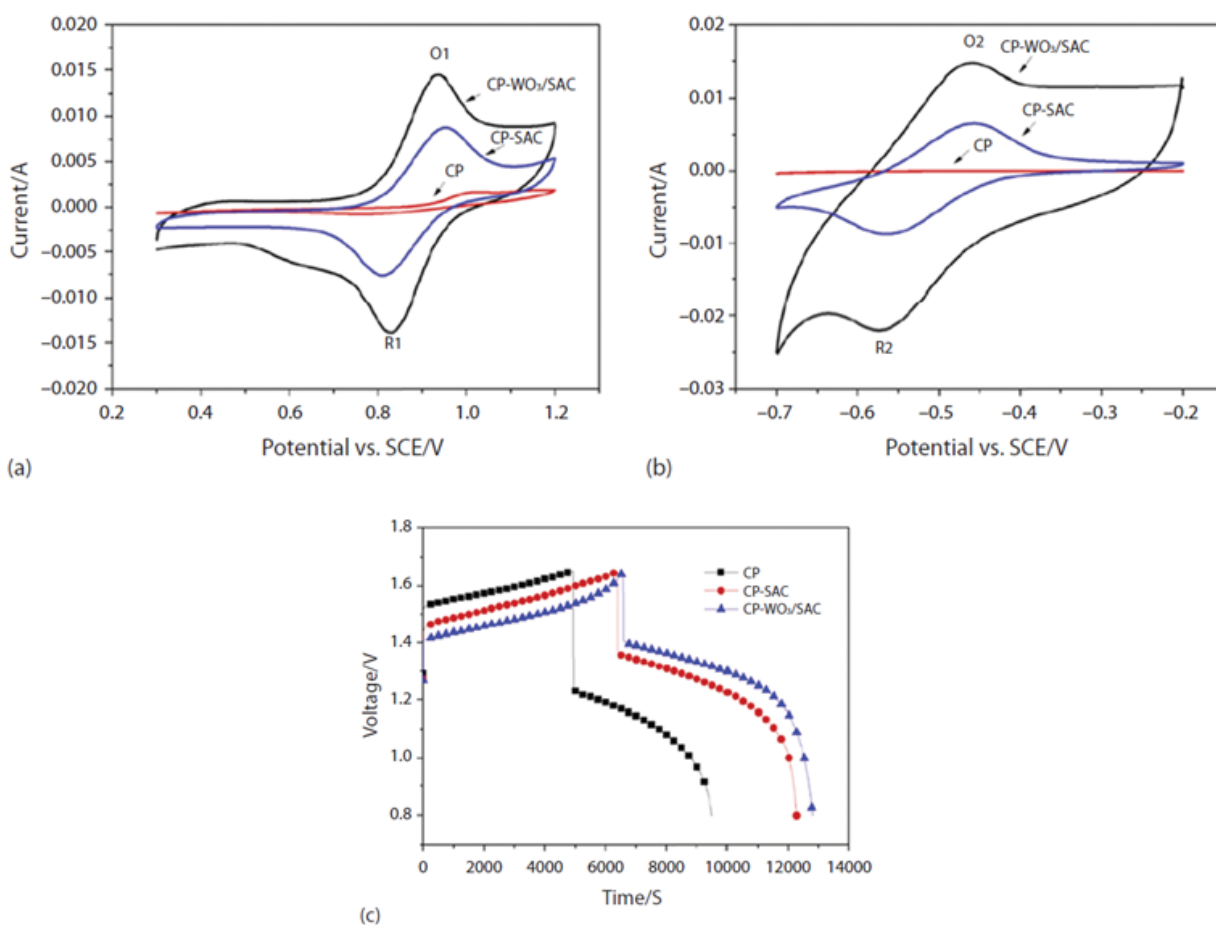
^۴ Polyol

سنتز شد [۲۰۲]. نتایج نشان NHN که کاتالیست پلیول Pt/C در مقایسه با کاتالیست تجاری Pt/C فعالیت کاتالیتیک و برگشت‌پذیری واکنش عالی از خود نشان می‌دهد که ممکن است به دلیل ذرات Pt با بار مثبت باشد که به عنوان مکان‌های فعال برای فعال‌سازی واکنش‌های VO_2^+/VO^{2+} عمل می‌کنند.

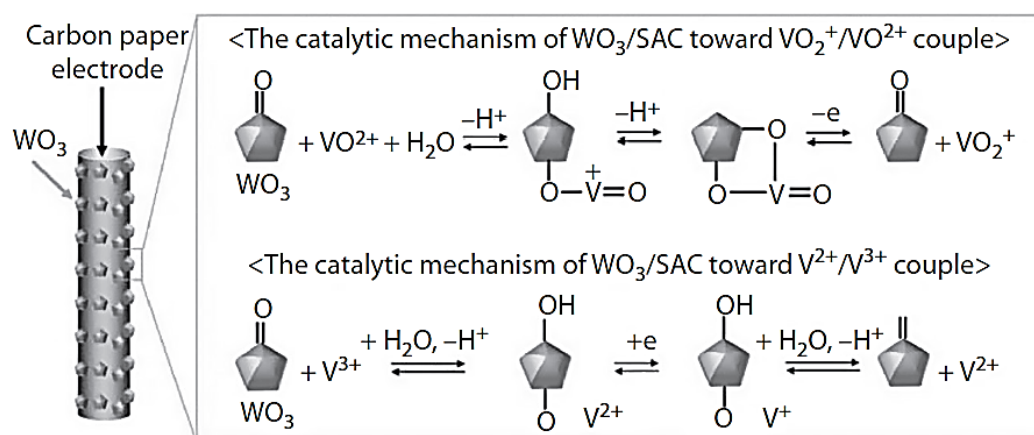
در مقایسه با فلزات نجیب مانند Pt، Ir و Ru، اکسید تنگستن کم هزینه است و به راحتی آماده می‌شود و به دلیل خواص عالی آن توجه بسیاری را برای استفاده در تجهیزات الکتروشیمیایی جلب نموده است. از این‌رو، ژانگ^۱ و همکاران برای بهبود عملکرد الکتروشیمیایی زوج‌های ردوکس و انادیوم، یک الکتروُد جدید کاغذ کربنی پوشش داده شده با تری‌اکسید تنگستن تولید نمودند [۱۲۴]. بدین ترتیب، کربن فوق فعال (SAC^۲) به صورت پشتیبان مورد استفاده قرار گرفت و تری‌اکسید تنگستن با پشتیبانی SAC (WO_3/SAC) از طریق روش اشباع‌سازی تهیه شد. حتی اگر WO_3 به دلیل رسانایی ضعیف برای استفاده به عنوان الکتروُد مناسب نباشد، با ترکیب شدن با SAC، رسانایی به میزان قابل توجهی بهبود می‌یابد. همان‌طور که در شکل ۳-۴۷ نشان داده شده است، هر دو واکنش‌های ردوکس زوج VO_2^+/VO^{2+} و V^{3+}/V^{2+} به طور قابل توجهی ارتقا یافته و بهترین عملکرد باتری برای WO_3/SAC از طریق آزمایش‌های شارژ-دشارژ اثبات می‌شود. به طور کلی، SAC سطح زیاد، رسانایی خوب و قسمتهایی از مکان‌های فعال را فراهم می‌کند، در حالی که WO_3 یک مرکز فعال‌تر برای بهبود قابلیت جذب گونه‌های فعال شده فراهم می‌نماید و پلاریزاسیون واکنش‌های الکتروُد را کاهش می‌دهد. گروه عاملی $-W^{+6} = O$ در سطح مولکول WO_3 ممکن است عامل اصلی در بهبود قابل توجه فعالیت الکتروشیمیایی باشد. بر این اساس، WO_3/SAC فعالیت الکتروشیمیایی بسیار خوبی برای زوج‌های ردوکس VO_2^+/VO^{2+} و V^{3+}/V^{2+} به دلیل اثر هم‌افزایی WO_3 و SAC نشان می‌دهد. سازوکار کاتالیتیک مربوطه به صورت نشان داده شده در شکل ۳-۴۸، ارائه شده است.

به طور خلاصه، مواد کربنی پیشرفته مانند CNTها، GO و سایر مواد کربنی نه تنها دارای سطح زیاد و رسانایی عالی هستند، بلکه دارای مقادیر زیادی گروه‌های عاملی اکسیژن و یا نیتروژن می‌باشند که فعالیت الکتروشیمیایی بهبود یافته را برای زوج‌های ردوکس و انادیوم نشان می‌دهند و می‌توانند به صورت الکتروکاتالیست برای VFBها عمل کنند. علاوه بر این، می‌توان از فلزات نجیبی همچون Ir و Pt برای تهیه کامپوزیت کربن-فلز استفاده نمود تا به صورت الکتروکاتالیست در VFBها استفاده شوند، اما کاربردهای آنها به دلیل هزینه زیاد محدود می‌گردد. اما فلزات واسطه مانند Bi، Mn، W و Pb اغلب به صورت مستقیم روی ماده الکتروُد CF یا GF قرار می‌گیرند که در ادامه به آن پرداخته می‌شود. در این میان هر چند یک عملکرد الکتروشیمیایی مطلوب برای زوج ردوکس VO_2^+/VO^{2+} در کامپوزیت‌های کربن-فلز بدست آمده اما پایداری طولانی مدت آنها در محیط‌های کاملاً اسیدی و اکسید کننده هنوز مشخص نیست [۹۱].

^۱ Zhang^۲ Superactivated Carbon



شکل ۳-۴۷: منحنی‌های CV الکترودهای مختلف برای زوج‌های ردوکس (a) VO_2^+/VO_2^+ و (b) V^{3+}/V^{2+} و (c) منحنی‌های شارژ و دشارژ VFB ها با الکترودهای مختلف



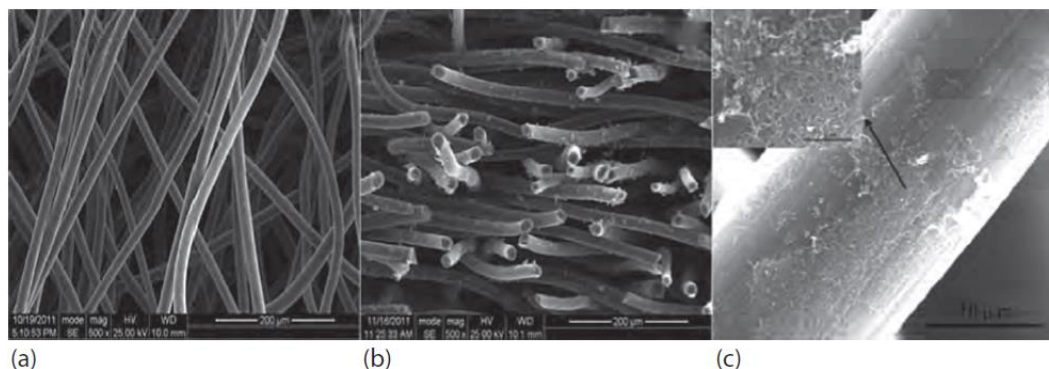
شکل ۳-۴۸: سازوکار کاتالیتیک مفروض WO₃/SAC برای زوج‌های ردوکس VO_2^+/VO_2^+ و V^{3+}/V^{2+}

❖ GF و CF پوشش شده با الکتروکاتالیست پیشرفته

هر چند الکتروکاتالیست‌های پیشرفته که در مورد آنها بحث شد دارای سطح قابل توجه، رسانایی الکتریکی عالی و گروه‌های عاملی فراوان هستند با این حال نمی‌توانند به صورت الکترودهای مستقل مورد استفاده قرار گیرند و GF و CF هنوز هم نقش غالب در الکترودهای VFB دارند. بر این اساس، بسیاری از محققان با هدف بهبود عملکرد الکتروشیمیایی، بر روی نمونه‌های پوشش داده شده CF یا GF با الکتروکاتالیست‌های پیشرفته متمرکز شده‌اند.

در مرحله اول، محققان تلاش نمودند تا CF را با مواد کربنی پیشرفته مانند CNTها و CNFها به دلیل ویژگی‌های خاص آنها، اصلاح نمایند. یان^۱ و همکاران MWCNTهای کربوکسیل را به CF متصل نموده و یک الکتروکامپوزیت با یک پلیمر اسید پرفلوئوروسولفونیک (نافیون) به عنوان جمع کننده^۲ را سنتز نمودند [۲۰۳]. نتایج نشان داد که MWCNTهای عاملی پراکنده شده و به سطح فیبر کربن (CF در شکل ۳-۴۹) می‌چسبند و فعالیت‌های الکتروشیمیایی الکتروکاتالیست CF اصلاح می‌شود. همچنین عملکرد باتری مربوطه به طور قابل توجهی بهبود می‌یابد که می‌توان به خواص کاتالیتیک گروه‌های کربوکسیلدر واکنش‌های ردوکس و رسانایی الکتریکی زیاد MWCNTها نسبت داد.

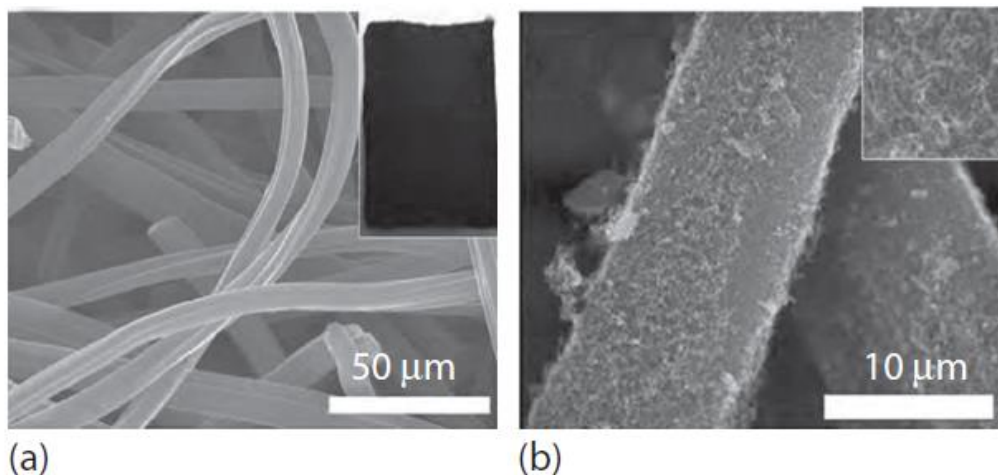
CNTهای دوپ شده با نیتروژن برای اولین بار با رویکرد ترسیب بخار شیمیایی بر GF رشد داده شدند و خصوصیات فیزیکی شیمیایی آنها به عنوان الکتروکاتالیست پیشرفته VFBها مورد بررسی قرار گرفت [۲۰۴]. آزمایش‌های سلول منفرد نشان می‌دهد که VFBهای مونتاژ شده با CNT/GF و N-CNT/GF به عنوان الکتروکاتالیست متخلخل منحصر به فرد با سطح بیشتر، عملکرد قابل توجهی از نظر ظرفیت و بازده انرژی نشان می‌دهند (شکل ۳-۵۰). جالب‌تر این که N-CNT/GF عملکرد باتری بهتری نسبت به CNT/GF نشان می‌دهد (شکل ۳-۵۱) که این امر تایید کننده نقش مفید ناخالصی نیتروژن است. عجیب است که VE برای VFBها با الکترودهای مختلف تقریباً بدون تغییر باقی می‌ماند و CE مربوطه با جایگزینی الکتروکاتالیست با CNT/GF و N-CNT/GF به تدریج افزایش می‌یابد (شکل ۳-۵۱).



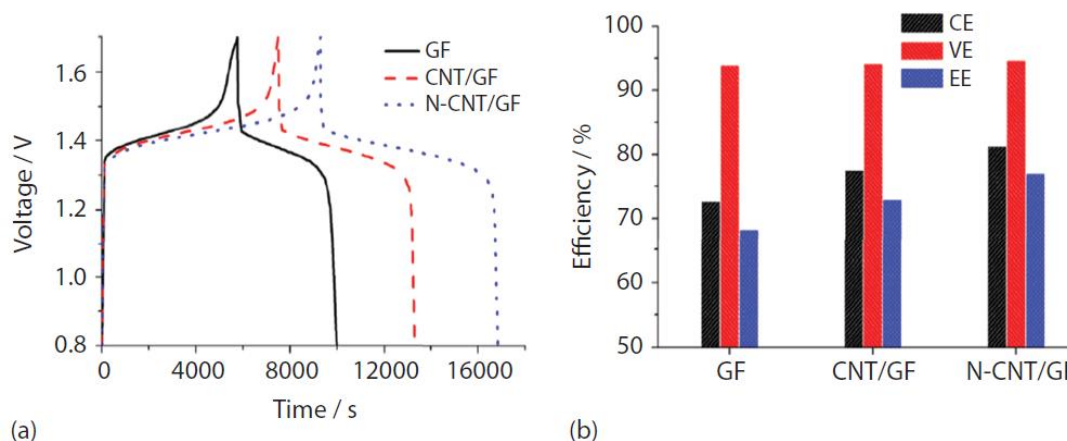
شکل ۳-۴۹: ریخت‌شناسی سطح فیبرهای کربن در CF: (a) CF خالص، (b,c) CF اصلاح شده با MWCNTها

^۱ Yan

^۲ Agglomerant



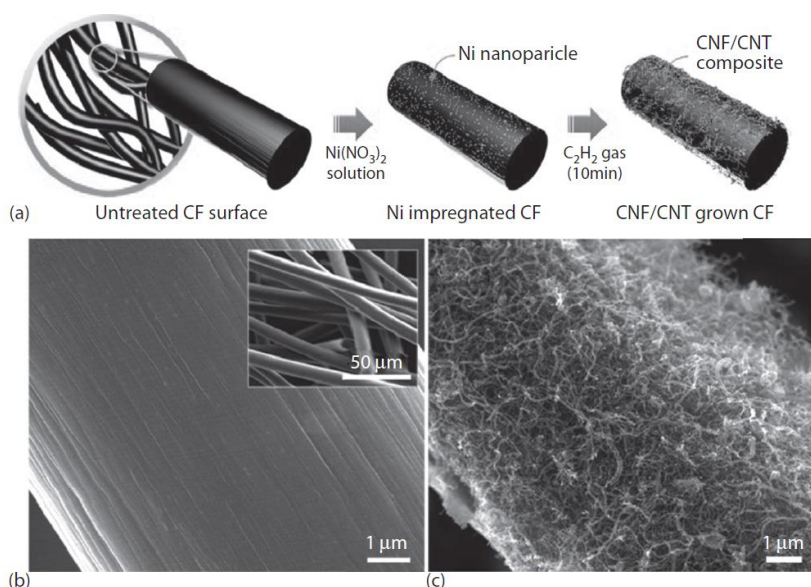
شکل ۳-۵: تصاویر SEM از (a) GF خالص و (b) N-CNT رشد داده بر GF



شکل ۳-۵: (a) منحنی‌های شارژ و دشارژ VFB با الکترودهای GF، CNT/GF و N-CNT/GF و (b) بهره‌وری باتری‌های VFB با این سه الکترود

CNF به دلیل این که لایه گرافن به سمت محور فیبر متمایل می‌شود و در نتیجه صفحات لبه در معرض سطح خارجی قرار می‌گیرند و مکان‌های فعال برای جذب یونی و پیوند شیمیایی مستقیم با واکنش‌دهنده‌ها فراهم می‌شوند دارای یک ریخت‌شناسی منحصر به فرد است، در حالی که CNTها از استوانه‌های متحدالمرکز در یک صفحه گرافن شامل صفحات پایه نسبتاً ساکن که دارای خصوصیات منحصر به فردی مانند هدایت الکتریکی خوب و مقاومت شیمیایی در برابر اسیدها و بازهاست، تشکیل می‌شوند. از این نظر، استفاده همزمان از هر دو تجهیز CNT و CNF می‌تواند عملکرد الکتروکاتالیستی بهتری را فراهم نماید. از این رو، کاتالیست‌های کامپوزیتی CNF-CNT رشد یافته بر روی CF از روشی ساده شامل تجزیه حرارتی گاز استیلن بر کاتالیست نیکل تهیه شده و عملکرد الکتروشیمیایی کامپوزیت‌های مورد استفاده به عنوان مواد

الکتروود توسط چو^۱ و همکاران مورد مطالعه قرار گرفته است [۲۰۵]. روش ساده آماده‌سازی در شکل ۳-۵۲ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که مقادیر زیادی CNF و CNT تقریباً تمام سطح الکتروود CF را پوشانده است، بنابر این سطح کامپوزیت‌ها به طور قابل توجهی افزایش یافته است. همان‌طور که انتظار می‌رفت، الکتروود با کاتالیست کامپوزیت تهیه شده در دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد بهترین خصوصیات الکتروکاتالیستی را برای زوج‌های ردوکس VO_2^+/VO^{2+} و V^{3+}/V^{2+} نشان می‌دهد. علاوه بر این، سلول‌های VFB با این الکتروودهای ترکیبی در مقایسه با آنهایی که دارای الکتروود CF اصلاح نشده هستند، به طور قابل توجهی ظرفیت دشارژ و بهره‌وری انرژی بالاتری دارند و این عملکرد بهتر به دلیل افزایش مکان‌های معیوب (defect) در سطح صفحه‌های لبه در CNF‌ها و سرعت انتقال الکترون بیشتر دیواره‌های جانبی داخل صفحات CNT‌ها می‌باشد.



شکل ۳-۵۲: (a) نمای شماتیک برای سنتز CNF/CNT رشد یافته بر روی دانه‌های نانوذرات Ni از طریق تجزیه گاز C_2H_2 بالای ۵۰۰ درجه سانتیگراد به CF. (b) تصویر SEM از CF اصلاح نشده و (c) CNF/CNT رشد یافته بر روی CF

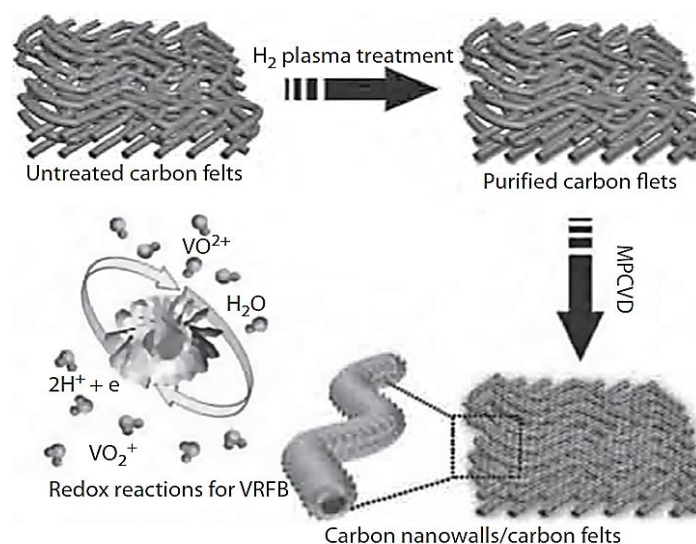
تانگ^۲ و همکاران نیز با رشد یک لایه متراکم و یکنواخت گرافن سه بعدی روی CF از طریق یک فرایند MPCVD^۳ یک ساختار سلسله مراتبی منحصر به فرد را طراحی و سنتز نمودند که در شکل ۳-۵۳ نشان داده شده است [۲۰۶]. نتایج نشان داد که فیبرهای کربن در CF که به نانودیوارهای عمودی گرافن پیچیده می‌شوند، نه تنها موجب افزایش سطح خاص

^۱ Cho

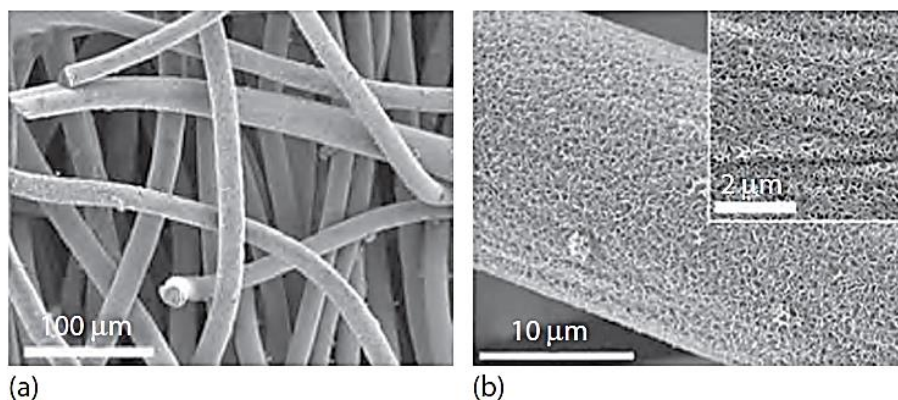
^۲ Tang

^۳ Microwave Plasma-enhanced Chemical Vapor Deposition

الکتروود می‌شوند، بلکه چگالی بالایی از لبه‌های تیز گرافن با فعالیت کاتالیتیک خوب را در معرض یون‌های وانادیوم قرار می‌دهند (شکل ۳-۵۴).



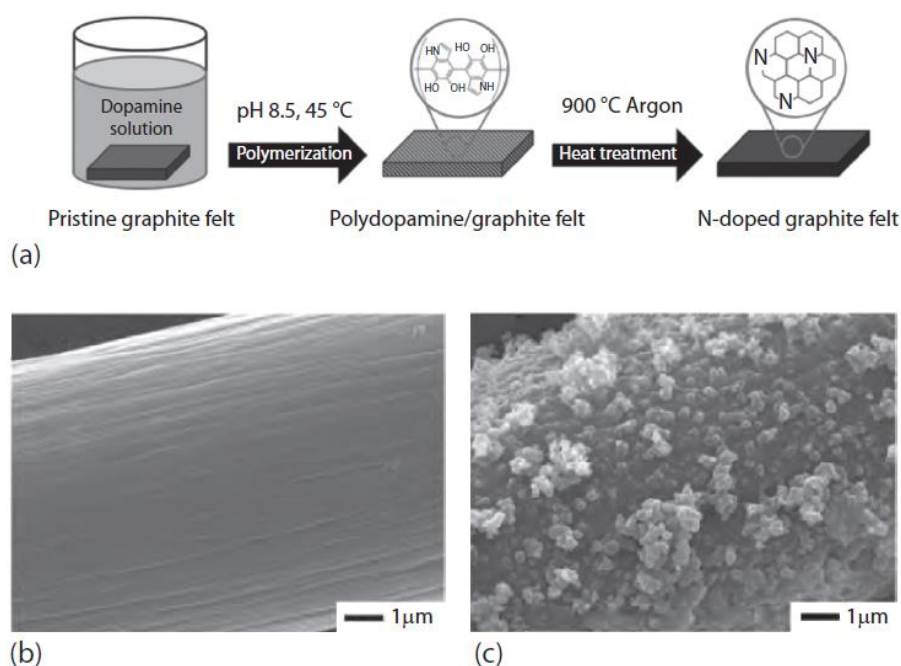
شکل ۳-۵۳: فرایند ساخت و ساختار طراحی نانودیوارهای گرافن 3D اصلاح شده با CF



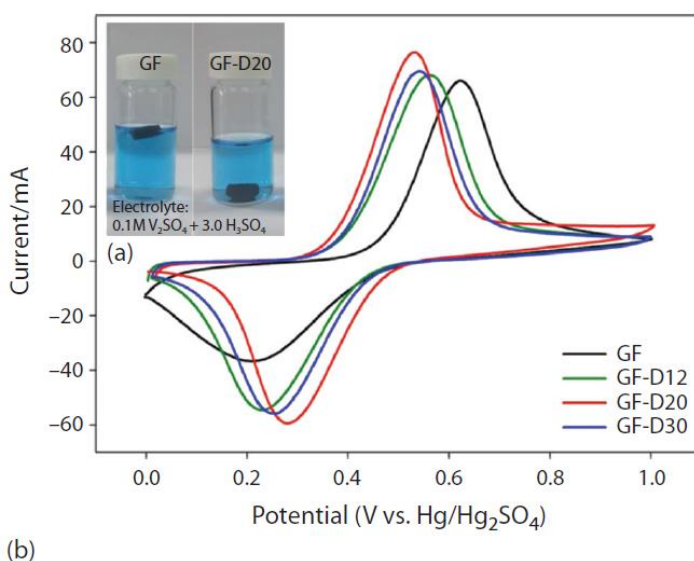
شکل ۳-۵۴: تصویر SEM از CF اصلاح شده با نانودیوارهای گرافن با بزرگ‌نمایی‌های مختلف

دوپامین به عنوان یک ماده پیشرو موثر برای ساخت GF دوپ شده با نیتروژن مطرح شده است. در این ارتباط، تشکیل یک لایه نازک بر روی سطح GF از طریق پلیمریزاسیون دوپامین امکان‌پذیر است. به همین منظور می‌توان با ترسیب کنترل شده یک لایه نازک از پلی‌دوپامین در سطح GF و به دنبال آن تغییر شیمیایی در اثر حرارت در اتمسفر Ar، یک GF دوپ شده با نیتروژن سنتز نمود. در مقایسه با سطح صاف GF خالص، GF مشتق شده از دوپامین سطحی ناهموار با ذرات متعددی با اندازه نانو دارد (شکل ۳-۵۵) که به معنای سطح افزایش یافته است (افزایش از ۱/۸ به $۵/۳ \text{ m}^2/\text{g}$). پس از اصلاح GF با دوپامین، سطح آب‌دوستی افزایش می‌یابد و همچنین فعالیت الکتروشیمیایی برای واکنش

ردوکس VO_2^+/VO^{2+} بهبود می‌یابد، همان طور که در شکل ۳-۵۶ نشان داده شده است. در واقع بار بیشتر دوپامین به معنای فعالیت الکتروکاتالیستی بهتر نیست و GF با زمان پلیمریزاسیون ۲۰ ساعت بهترین عملکرد را دارد. علاوه بر این، آزمایش‌های شارژ و دشارژ بیشتر نشان می‌دهد که استفاده از GF مشتق شده از دوپامین به عنوان الکتروود مثبت، بهبود چشمگیری در عملکرد الکتروشیمیایی VFB دارد که به افزایش سطح ویژه و گروه‌های عاملی نیتروژن فعال مانند گرافیت-N مربوط است [۹۱].



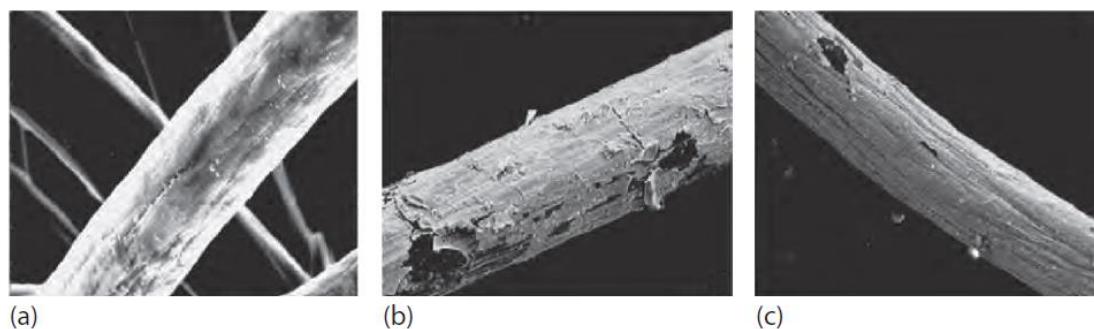
شکل ۳-۵۵: (a) نمودارهای شماتیک فرایند ساخت GF مشتق شده از دوپامین، (b) تصاویر SEM از GF خالص و (c) تصاویر SEM از GF دوپ شده با نیتروژن



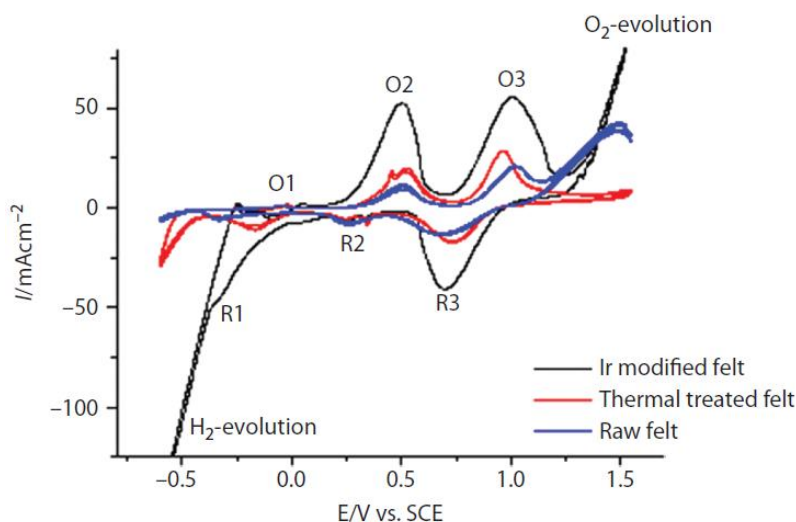
شکل ۳-۵۶: (a) مقایسه آب‌دوستی GF خالص و GF دوپ شده با نیتروژن، (b) منحنی‌های CV برای GF خالص و GF دوپ شده با نیتروژن با بارهای دوپامین مختلف در الکترولیت $1.0 M VOSO_4 + 3.0 M H_2SO_4$ در نرخ اسکن ۵ میلی‌ولت بر ثانیه

برخی از مواد بر پایه کربن که به عنوان الکتروکاتالیست پیشرفته برای اصلاح CF استفاده می‌شوند، در بخش‌های قبلی معرفی شدند. پوشش CF با فلزات و اکسیدهای آنها نیز توجه بسیاری را به خود جلب نموده است. به طور کلی، فلزات نجیب مانند Ir، Pt و غیره فعالیت الکتروشیمیایی خوبی را در هنگام استفاده در نیم سلول مثبت نشان می‌دهند. به جز فلزات نجیب، فلزات غیرگرانبها مانند Bi، Sb، Pb و W نیز فعالیت الکتروشیمیایی خوبی برای واکنش‌های ردوکس وانادیوم از خود نشان می‌دهند. بر این اساس، پوشش الکترودهای CF با این فلزات و اکسیدهای آنها مورد توجه محققان قرار گرفته است. علاوه بر این دو روش اصلی برای بدست آوردن CF اصلاح شده با فلز وجود دارد. روش اول غوطه‌وری الکتروده CF در یک محلول حاوی یون‌های فلزی و سپس عملیات حرارتی آن در هوا و در دمای بالا است. روش دوم ترسیب الکتریکی از وان گالوانیک به سطح الکتروده CF از طریق یک جریان مشخص می‌باشد.

Ir و اکسید آن رفتار الکتروکاتالیستی مطلوبی برای زوج‌های ردوکس وانادیوم در محلول H_2SO_4 از خود نشان می‌دهند، بنابراین CF اصلاح شده با Ir برای اولین بار با تغییر شیمیایی در اثر حرارت در H_2IrCl_6 به منظور دستیابی به الکتروده پیشرفته با پایداری و رسانایی خوب، تهیه شد [۲۰۷]. از تصاویر SEM در شکل ۳-۵۷ می‌توان دریافت که فلز Ir به جای IrO_2 تقریباً سطح فیبر گرافیت را می‌پوشاند و با آنالیز پراش اشعه X مشخص می‌شود که مقدار زیادی از Ir هنوز بعد از ۵۰ سیکل شارژ و دشارژ به سطح فیبر چسبیده‌اند که بیانگر پایداری Ir در جریان وانادیوم الکترولیت است. علاوه بر این، بر اساس منحنی‌های CV الکترودهای مختلف CF (شکل ۳-۵۸)، می‌توان نتیجه گرفت که الکتروده اصلاح شده با Ir نه تنها موجب بهبود زیادی در پاسخ جریان می‌شود بلکه واکنش تولید اکسیژن را نیز تا حدی مهار می‌کند که نشان دهنده یک چشم‌انداز کاربرد امیدوار کننده برای الکتروده مثبت است. با این حال، پتانسیل تولید هیدروژن کم به این معناست که برای استفاده به عنوان الکتروده منفی مناسب نمی‌باشند. در کل، VFBهای دارای CF اصلاح شده Ir به عنوان الکتروده مثبت عملکرد الکتروشیمیایی خوبی از خود نشان می‌دهند که می‌تواند به افزایش رسانایی و تشکیل گروه‌های عاملی فعال Ir نسبت داده شود. شایان ذکر است استفاده از فلزات نجیب به عنوان الکتروکاتالیست واکنش‌های ردوکس وانادیوم به دلیل هزینه بالای آنها، دشوار است.



شکل ۳-۵۷: ریخت‌شناسی سطح CF: (a) نمد خالص، (b) اصلاح شده با Ir و (c) CF اصلاح شده با Ir پس از ۵۰ سیکل شارژ و دشارژ



شکل ۳-۵۸: منحنی‌های CV برای الکترودهای CF مختلف در محلول 0.3 M VOSO_4 با نرخ اسکن ۲ میلی‌ولت بر ثانیه

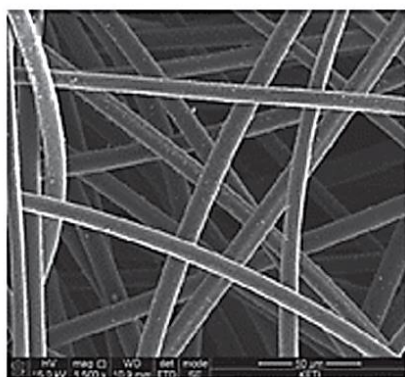
GF اصلاح شده با نانوپاششی^۱ Bi به عنوان الکترود در نیم سلول مثبت یک VFB مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است [۲۰۸]. با وجود محتوای نسبتاً کم Bi (۱٪)، نمد اصلاح شده با Bi نه تنها عملکرد الکتروشیمیایی عالی از نظر چگالی جریان پیک آندی و کاتدی، برگشت‌پذیری ($\Delta E_p = 0.05 \text{ V}$) و اضافه پتانسیل واکنش‌های ردوکس $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$ نشان می‌دهد، بلکه پایداری طولانی مدت قابل قبولی را ایجاد می‌کند. این امر حکایت از آن دارد که نانوذرات Bi روی سطح کربن به صورت مکان‌های فعال پایدار عمل می‌کنند تا این واکنش‌ها را تقویت نمایند. پس از آن سوارز^۲ و همکاران از نمد اصلاح شده با Bi به عنوان الکترود منفی در یک VFB استفاده نمودند و دریافتند که این الکترود عملکرد الکتروشیمیایی عالی از نظر برگشت‌پذیری واکنش‌های ردوکس $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ و سیکل طولانی مدت دارد. علاوه بر این، تاثیر

^۱ nanodispersed

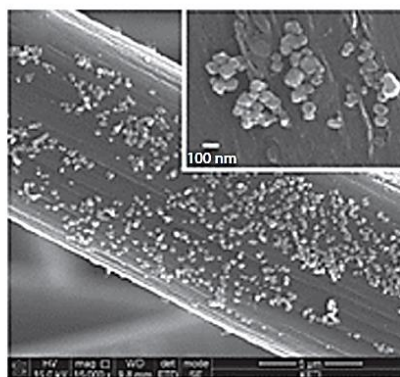
^۲ Suarez

نانوذرات Bi بر عملکرد الکتروشیمیایی VFB توسط وانگ^۱ و همکاران از طریق ترسیب الکتریکی ساده بررسی و تایید شد که Bi واکنش ردوکس V^{3+}/V^{2+} را تسهیل می‌نماید [۲۰۹]. ژانگ^۲ و همکاران با افزودن نانوذرات Bi به CF و GF، نقش کاتالیست‌ها را در VFB‌ها مورد مطالعه قرار دادند [۱۱۹]. نتایج نشان داد که نانوذرات Bi می‌توانند به طور موثری فعالیت الکتروکاتالیتیک CF و GF را برای زوج‌های ردوکس V^{3+}/V^{2+} در VFB‌ها بهبود بخشند. به طور کلی، افزودن Bi برای مشخصات سینتیک زوج ردوکس V^{3+}/V^{2+} مفید به نظر می‌رسد.

علاوه بر موارد مذکور، Mn_3O_4 به عنوان یک کاتالیست جدید برای جایگزینی کاتالیست‌های فلزات نجیب به منظور بهبود فعالیت الکتروشیمیایی الکترودهای CF در VFB‌ها توسط کیم^۳ و همکاران پیشنهاد شده است [۲۱۰]. همان طور که در شکل ۳-۵۹ نشان داده شده است، نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM)^۴ از CF اصلاح شده نشان داد که نانوذرات Mn_3O_4 با اندازه چند صد نانومتر پس از فرایند هیدروترمال با موفقیت بر روی سطح CF قرار می‌گیرند. همچنین مشخص شد که فعالیت الکتروشیمیایی CF اصلاح شده با Mn_3O_4 برای زوج‌های ردوکس وانادیوم به طور قابل توجهی بهبود یافته است (شکل ۳-۶۰)، که می‌تواند به اثر کاتالیتیک نانوذرات Mn_3O_4 پراکنده در سطح CF نسبت داده شود. به طور مشابه، به منظور جایگزینی کاتالیست‌های فلزات نجیب، الکترودهای GF اصلاح شده با PbO_2 شامل ترکیبی از راست‌لوزی^۵ $\alpha - PbO_2$ و چهارگوشه^۶ $\beta - PbO_2$ از طریق ترسیب الکتریکی پالسی تهیه و سپس به عنوان الکتروود مثبت یک VFB استفاده شد [۲۱۱]. ذرات PbO_2 با قطر متوسط ۲ میکرومتر (شکل ۳-۶۱) به خوبی توزیع شدند. همچنین این ذرات دارای فعالیت الکتروکاتالیستی بهبودیافته و پایداری مکانیکی هستند.



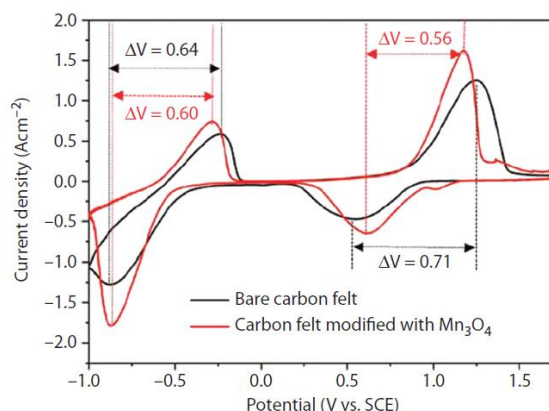
(a)



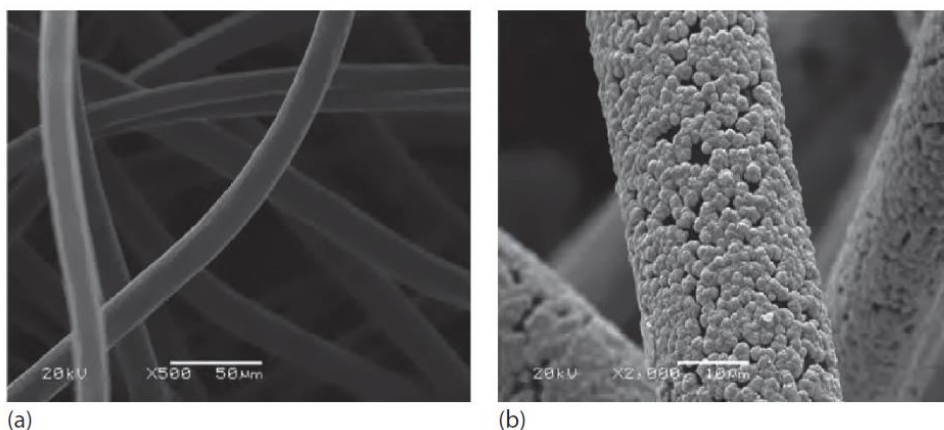
(b)

^۱ Wang^۲ Zhang^۳ Kim^۴ Field Emission Scanning Electron Microscopy^۵ Orthorhombic^۶ Tetragonal

شکل ۳-۵۹: تصاویر FE-SEM برای CF اصلاح شده با Mn_3O_4 در بزرگ‌نمایی‌های مختلف



شکل ۳-۶۰: منحنی‌های CV برای CF خالص و CF اصلاح شده با Mn_3O_4



شکل ۳-۶۱: تصاویر SEM برای GF خالص (a) و GF اصلاح شده با PbO_2 از طریق ترسیب الکتریکی پالس

CeO_2 ارزان قیمت نیز به دلیل وجود مکان‌های خالی^۱ اکسیژن در ساختار فلوریت^۲، که به تحرک بالای اکسیژن کمک می‌کند، مورد توجه بسیاری قرار گرفته است. CeO_2 با قابلیت ذخیره، انتقال و آزادسازی مکان‌های خالی اکسیژن، می‌تواند واکنش ردوکس VO_2^+/VO^{2+} را در VFBها تقویت نماید. بر همین اساس یک GF با پوشش $CeO_2 - GF$ با استفاده از یک روش ته‌نشینی^۳ ساده توسط زی^۴ و همکاران تهیه شد [۲۱۲]. همان‌طور که انتظار می‌رفت، سطح GF اصلاح شده ناهموار شد و با افزایش نسبت محتوای CeO_2 ، ناهمواری سطح افزایش یافت که به معنای افزایش سطح ویژه

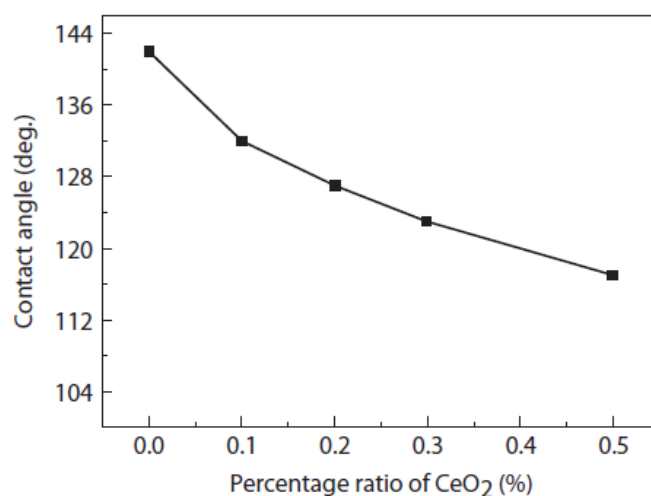
^۱ Vacancies

^۲ Fluorite

^۳ Precipitation

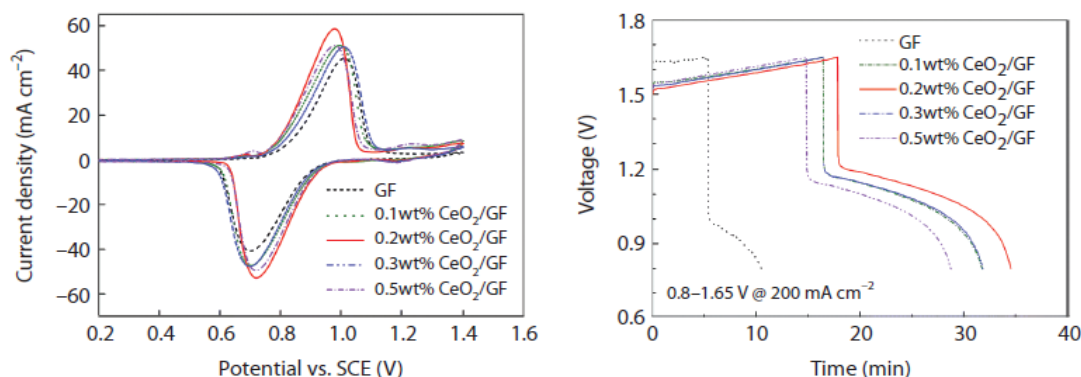
^۴ Xi

GF با پوشش CeO_2 می‌باشد. علاوه بر این، تصاویر زاویه تماس^۱ GF خالص و $CeO_2 - GF$ نشان می‌دهد که خاصیت ترشوندگی GF پس از پوشش CeO_2 به طور قابل توجهی بهبود می‌یابد و افزایش آب‌دوستی GF به محتوای پوشش CeO_2 مرتبط است (شکل ۳-۶۲). علاوه بر این، نتایج CV و آزمایش‌های شارژ و دشارژ نشان می‌دهند که با ایجاد پوشش CeO_2 روی سطح GF بهبودهای چشمگیری در برگشت‌پذیری واکنش ردوکس VO_2^+/VO^{2+} و همچنین عملکرد باتری حاصل شده است (شکل ۳-۶۳). چنین پیشرفت‌هایی به بهبود فعالیت الکتروشیمیایی و آب‌دوستی ایجاد شده توسط CeO_2 نسبت داده می‌شود. سازوکار کاتالیتیک $CeO_2 - GF$ برای واکنش ردوکس VO_2^+/VO^{2+} در شکل ۳-۶۴ نشان داده شده است. سازوکارهای کاتالیتیک مربوط به فرایندهای انتقال بین Ce^{4+} و Ce^{3+} (رابطه ۳-۵۳) با بازسازی مکان‌های فعال Ce اشغال شده توسط گروه‌های هیدروکسیل جذب شده در پتانسیل‌های پایین‌تر (رابطه ۳-۵۴) دنبال می‌شوند. بر این اساس VO^{2+} از محلول به سطح الکتروود منتقل می‌شود و سپس با یون هیدروژن در گروه هیدروکسیل مبادله می‌شود که تشکیل VO^{2+} جذب شده را به همراه دارد. پس از انتقال الکترون از VO^{2+} به VO_2^+ ، یک VO^{2+} سطحی ایجاد می‌شود و در آخر VO_2^+ دوباره در محلول پخش می‌شود. به عبارت دیگر می‌توان گفت که فعالیت الکتروشیمیایی افزایش یافته $CeO_2 - GF$ به فراوانی گروه‌های هیدروکسیل سطح CeO_2 مربوط است.

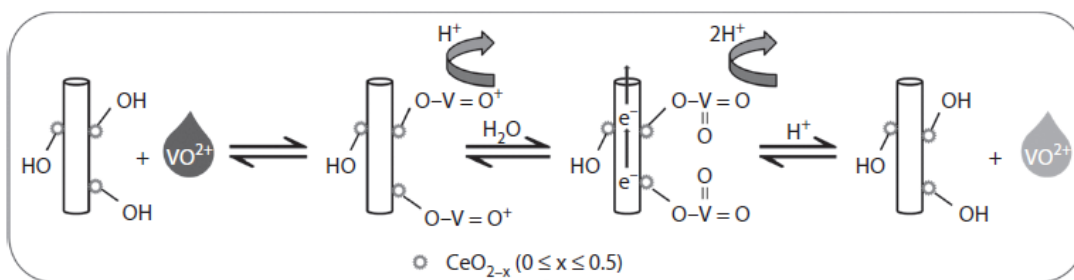


شکل ۳-۶۲: زوایای تماس GF و CeO_2/GF با بارهای مختلف

^۱ Contact Angles



شکل ۳-۶۳: (a) منحنی‌های CV برای GF و CeO_2/GF با بارهای مختلف در نرخ اسکن ۱ میلی‌ولت بر ثانیه در محلول $0.1 M VOSO_4 + 2.0 M H_2SO_4$ و (b) منحنی‌های شارژ و دشارژ یک تک سلول VFB با بارهای مختلف GF و CeO_2/GF به عنوان الکترود در چگالی جریان $200 mA/cm^2$



شکل ۳-۶۴: سازوکار پیشنهادی الکترود CeO_2/GF برای واکنش ردوکس VO_2^+/VO^{2+}



به منظور یافتن جایگزین مناسب برای فلزات نجیب به عنوان الکترود کاتالیست برای زوج ردوکس VO_2^+/VO^{2+} ، نانومیله‌های Nb_2O_5 با فازهای تک‌شیب^۲ که به عنوان یک الکترود کاتالیست کم هزینه استفاده می‌شوند، با استفاده از روش هیدروترمال سنتز شده بر روی سطح الکترودهای GF در یک VFB ترسیب شدند [۲۱۳]. اگر چه Nb_2O_5 دارای اثرات کاتالیتیک برای هر دو زوج ردوکس VO_2^+/VO^{2+} و V^{3+}/V^{2+} است، اما کارایی الکترودهای اصلاح شده با Nb_2O_5 علی‌رغم

^۱ Nanorods

^۲ Monoclinic

رسانایی ضعیف آن به اندازه نانو و توزیع یکنواخت کاتالیست‌ها در سطح GF بستگی دارد. بر این اساس، با افزودن ترکیبات محلول در آب حاوی W به محلول پیش‌ساز، مقدار بهینه نانومیله‌های Nb_2O_5 دوپ شده با W با حداقل تجمع و توزیع بهبود یافته بر سطح GF بدست آمد. همان‌طور که انتظار می‌رفت، آزمایش‌های شارژ و دشارژ نشان دادند که عملکرد الکتروشیمیایی و پایداری سیکل نانومیله‌های Nb_2O_5 دوپ شده با W به طور قابل توجهی بهبود یافته است. زو^۱ و همکاران همچنین یک الکتروود GF جدید اصلاح شده با استفاده از روش هیدروترمال با تری‌اکسید تنگستن (WO_3) را توسعه دادند که فعالیت الکتروشیمیایی عالی برای زوج ردوکس VO_2^+/VO^{2+} را به همراه داشت [۲۱۴].

به طور خلاصه، همه تحقیقات انجام شده نشان می‌دهند که ورود فلزات واسطه می‌تواند فعالیت الکتروشیمیایی را برای زوج ردوکس VO_2^+/VO^{2+} بهبود بخشد که نشان دهنده جایگزینی احتمالی فلزات نجیب به عنوان الکتروکاتالیست‌ها در VFB‌ها با فلزات غیرگرانپها و اکسیدهای آنها است. علاوه بر این، تقریباً تمام سازوکارهای کاتالیتیک پیشنهادی فلزات واسطه با گروه‌های OH- مرتبط هستند که با سازوکارهای کاتالیتیکی کاملاً پذیرفته شده گروه‌های OH- مطابقت دارند.

۳-۲-۳-۴- تحقیقات بر روی سطح الکتروشیمیایی ویژه (ECSA) الکترودها

به طور کلی دو روش اصلی برای بهبود عملکرد الکتروشیمیایی مواد مبتنی بر کربن وجود دارد. اولین مورد، بهبود فعالیت الکتروکاتالیستی است که به دفعات مورد مطالعه قرار گرفته و در بخش‌های قبلی ذکر گردید. مورد دیگر افزایش ECSA است که به وسیله آن چگالی جریان دشارژ و به صورت مشابه، جریان دشارژ به طور قابل توجهی کاهش می‌یابد و عملکرد الکتروشیمیایی VFB‌ها بسیار بهبود می‌یابد. با این حال، در حالی که بیشتر محققان بر بهبود فعالیت الکتروکاتالیستی متمرکز شده‌اند، به افزایش سطح مواد مبتنی بر کربن متخلخل توجه کمی شده است. در واقع، سطح ویژه CF یا GF تجاری فقط در حدود $1-10 \text{ m}^2/\text{g}$ است که بسیار کمتر از سایر مواد کربن متخلخل می‌باشد (بیشتر از m^2/g ۱۰۰۰). بنابراین بهبود عملکرد شیمیایی آنها با افزایش سطح CF موثرتر خواهد بود و ضروری است تا داده‌های تحقیقاتی بیشتری برای پشتیبانی از کاربردهای مهندسی مواد CF با سطح زیاد ارائه گردد.

کاهش در ابعاد فیبر، ناهموازی سطح فیبر و پوشش نانوذرات قطعاً منجر به افزایش سطح CF می‌گردند. با این حال، همان‌طور که در بخش‌های قبلی ذکر گردید، تنها سطحی از الکتروود که الکتروولیت در آن نفوذ می‌کند و می‌تواند برای واکنش‌های ردوکس استفاده شود، موثر می‌باشد. در این میان، بیشتر مواد مبتنی بر کربن آب‌گریز هستند که نشان می‌دهد، الکتروولیت در بیشتر سطح مواد مبتنی بر کربن نفوذ نکرده و نمی‌تواند به طور موثر برای واکنش‌های ردوکس استفاده شود. بنابراین سطح ویژه (ECSA) مواد کربنی با بهبود ترشوندگی آنها بسیار افزایش می‌یابد. بر این اساس، دو رویکرد اصلی برای افزایش ECSA، یکی افزایش مستقیم سطح و دیگری بهبود قابلیت ترشوندگی می‌باشد. به طور کلی، اولی را می‌توان

^۱ Xu

^۲ Electrochemical Surface Area

از طریق تشکیل منافذ و یا پوشش نانوذرات بدست آورد و دومی نیز با افزودن مواد آب دوست انجام می‌شود. توجه به این نکته لازم است که هر دوی این اصلاحات را می‌توان در طی مراحل آماده‌سازی مواد مبتنی بر کربن تحقق بخشید، بنابراین هزینه اضافی در پی نخواهد داشت.

از آنجا که ECSA برای تخمین الکتروکربن بسیار مهم است، در ادامه به بررسی شیوه محاسبه مقدار ECSA پرداخته می‌شود. برآورد ECSA به روش‌های اندازه‌گیری، مواد الکتروکربن و محیط کار بستگی دارد و سه روش اصلی برای محاسبه این فاکتور برای الکتروکربن استفاده شده در VFB وجود دارد. ECSA را می‌توان از رابطه راندلس-سوسیک^۱ که به (۵۵-۳) بیان می‌گردد، برآورد نمود [۹۱].

$$I_p = 2.99 \times 10^5 n(\alpha n)^{1/2} A D_0^{1/2} C_0 v^{1/2} \quad ۵۵-۳$$

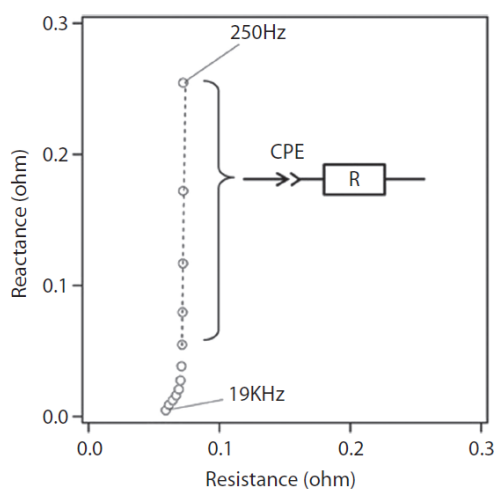
که I_p جریان پیک آندی پیک‌های اکسایش VO^{2+} (A)، n تعداد الکترون‌های مبادله شده، α ضریب جابجایی، A مقدار ECSA (cm^2)، C_0 غلظت اولیه گونه‌های الکتریکی فعال (mol/cm)، D ضریب پخش (cm^2/s) و v نرخ اسکن (V/s) می‌باشند.

توجه به این نکته لازم است که همه ECSA به دلیل ماهیت الکتروکربن‌های متخلخل به صورت تقریبی در نظر گرفته می‌شوند و برخی انحرافات به دلیل گرادیان‌های پخش مختلف بر سطح الکتروکربن معرفی می‌شوند. همچنین رابطه راندلس-سوسیک فقط برای محلول‌های رقیق مناسب است.

علاوه بر این، ECSA مواد کربنی را می‌توان با استفاده از مقدار ظرفیت اندازه‌گیری نمود. به عنوان مثال، ظرفیت یک الکتروکربن دیسک کربن شیشه‌ای با یک سطح ویژه مشخص و ناهمواری سطح کم اندازه‌گیری می‌شود. همچنین ظرفیت ویژه سطح حدود $20 \mu F/cm^2$ را تحت شرایط آزمایشگاهی معمولی برای ساختار مذکور می‌توان تولید نمود. سپس ECSA برای هر نمونه بر اساس ظرفیت اندازه‌گیری شده و ظرفیت ویژه سطح با فرض یک ساختار دو لایه الکتروشیمیایی مشابه برای تمام مواد کربنی قابل محاسبه خواهد بود. به طور خاص، می‌توان امپدانس AC را برای یک الکتروکربن غوطه‌ور در محلول $4.0 M H_2SO_4$ اندازه‌گیری نمود. هنگامی که نمودار نایکوئیست بدست آمد (شکل ۳-۶۵)، داده‌های EIS را می‌توان مطابق مدار معادل شکل ۳-۶۵ تنظیم نمود. سرانجام، ECSA با تقسیم مقدار المان فاز ثابت (CPE^۲) بر ظرفیت ویژه سطح محاسبه می‌گردد [۲۱۷-۲۱۵].

^۱ Randles-Servcik

^۲ Constant Phase Element



شکل ۳-۶۵: EIS مواد مبتنی بر کربن نمونه در الکترولیت $4 M H_2SO_4$ (خط تیره: نتیجه متناسب‌سازی با استفاده از مدار معادل مشخص شده که در آن CPE یک عنصر فاز ثابت و R مقاومت است)

به عنوان آخرین روش می‌توان برای محاسبه ECSA الکتروود کربن از تکنیک گام پتانسیل دامنه کوچک^۱ استفاده نمود [۲۱۸]. پیش شرط این روش آن است که هیچ گونه واکنش الکتروشیمیایی در طی فرایند تست اتفاق نیفتد که با کنترل ترکیب الکترولیت و محدوده پتانسیل تحقق می‌یابد. در این زمان از کل جریان برای شارژ دو لایه استفاده می‌شود و انتگرال جریان و زمان، ظرفیت شارژ دو لایه الکترونیکی می‌باشد. سپس می‌توان با تقسیم انتگرال ظرفیت بر دامنه ولتاژ گام، ظرفیت دو لایه الکترونیکی را محاسبه نمود. به طور خلاصه، فرمول محاسبه به صورت رابطه (۳-۵۶) است.

$$S_{ECSA} = \frac{5 \int_0^t I dt}{m \times \eta} \quad ۵۶-۳$$

که در رابطه فوق، S_{ECSA} سطح الکتروشیمیایی (m^2/g)، I جریان پاسخ (A)، t زمانی است که جریان پاسخ بدون تغییر باقی می‌ماند (s)، m جرم الکتروود (g) و η دامنه پتانسیل گام (V) است. ظرفیت سطح واحد $20 \mu F/cm^2$ در نظر گرفته می‌شود.

در حقیقت، تکنیک گام پتانسیل دامنه کوچک برای محاسبه سطح الکتروود، به ویژه الکترودهای با سطح نسبتاً صاف بسیار مناسب است. علاوه بر این، اکنون که هم بهبود فعالیت الکتروکاتالیستی و هم افزایش ECSA تاثیر مثبتی بر عملکرد الکتروشیمیایی الکتروود کربن داشته‌اند و این دو جنبه ممکن است همزمان در حین اصلاح اتفاق بیفتند، نحوه شناسایی سهم آنها و یافتن فاکتور کلیدی، یک مشکل بزرگ و مهم خواهد بود. CV و EIS ابزار مفیدی هستند که به تعیین سهم فعالیت الکتروکاتالیستی بهبود یافته و سطح افزایش یافته عملکرد الکتروشیمیایی کلی کمک می‌کنند. در مرحله اول، سه پارامتر مهم وجود دارد که می‌توان با توجه به منحنی CV بدست آورد:

^۱ Small Amplitude Potential Step Technique

۱- جریان پیک اکسایش (I_{pa})

۲- نسبت جریان پیک اکسایش به کاهش (I_{pa}/I_{pc})

۳- جدایی پتانسیل پیک (ΔE_p).

I_{pa} عمدتاً به فعالیت الکتروکاتالیستی یا اندازه سطح بستگی دارد، در حالی که I_{pa}/I_{pc} و ΔE_p ارتباط نزدیکی با فعالیت الکتروکاتالیستی دارند، بنابراین از این دو مورد اغلب برای توصیف فعالیت الکتروکاتالیستی استفاده می‌گردد. در مرحله دوم، طیف‌های EIS را می‌توان با استفاده از یک مدار معادل مناسب که در آن عناصر مختلف R_s ، Cdl ، R_{ct} و Z_w با فرایندهای مختلف مطابقت دارند، تطبیق داد. به طور خاص، R_{ct} مخفف مقاومت انتقال بار در واسط الکترو-محلول است که می‌تواند برای تخمین فعالیت الکتروکاتالیستی الکتروکاتالیست استفاده شود. گاهی اوقات هنگام تجزیه و تحلیل فعالیت الکتروکاتالیستی الکترودهای مختلف با اندازه سطح مشابه، اندازه سطح الکترودها نادیده گرفته می‌شود، در حالی که هنگام بررسی الکترودهای دارای اندازه سطح مختلف باید این فاکتور در نظر گرفته شود.

همان طور که در بخش‌های قبل ذکر شد، افزایش سطح مواد مبتنی بر کربن با کاهش اندازه ذرات یا با پوشش CNFها و CNTها با ذرات با مقیاس نانو انجام می‌شود. در حقیقت، کارهای زیادی در زمینه پوشش مواد CF یا GF با مواد مقیاس نانو با گروه‌های اکسیژن و نیتروژن فراوان انجام شده است و عملکرد بهبود یافته CF-CNTsهای ساکن، CNFها و نانوذرات اکسید فلز ممکن است به اثر کوپلینگ افزایش فعالیت الکتروکاتالیستی و افزایش ECSA نسبت داده شود. با این وجود نقش تاثیر اولی مورد تاکید قرار گرفته و نقش تاثیر دومی در گزارش‌های فنی و مقالات تضعیف شده است. تاکنون توجه کمی به ECSA مواد CF شده است، اگرچه افزایش سطح موثر ممکن است عملی‌تر و موثرتر باشد.

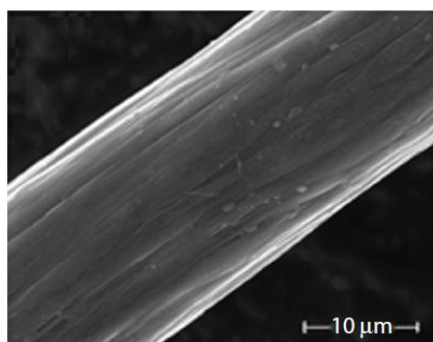
در سال ۲۰۱۳، فلو^۱ و همکاران در ابتدا استفاده از الکترودهای مبتنی بر نانوفیبرهای (NF) انعطاف‌پذیر را به عنوان یک استراتژی موثر برای دستیابی به سیستم VFB با بهره‌وری انرژی بیشتر که مناسب کاربردهای مقیاس بزرگ باشد پیشنهاد نمودند [۲۱۹]. این الکترودهای مبتنی بر NF با استفاده از یک فرایند الکتروریسی در ترکیب با عملیات حرارتی سنتز می‌شوند. شایان ذکر است که الکترودهای مبتنی بر NF نه تنها خاصیت رسانایی الکتریکی بالایی از خود نشان می‌دهند بلکه در مقایسه با CF تجاری سطح فعال الکتریکی دو برابر نیز دارند. این اولین گزارشی بود که در آن به نقش سطح الکتروکاتالیست بر فعالیت الکتروشیمیایی آن تاکید شده بود.

بعدها، CNFهای رشد یافته روی سطح GF به وسیله CVD برای اولین بار در VFBها مورد بررسی قرار گرفتند [۲۲۰]. همان طور که در شکل ۳-۶۶ نشان داده شده، CNFهای کریستالی ضعیف با اندازه ۱۰۰ تا ۲۰۰ نانومتر تقریباً سطح فیبرهای گرافیت را می‌پوشانند که این بیانگر افزایش سطح است. آزمایش‌های BET نیز نشان می‌دهند که مساحت سطح GF پس از رشد CNF به شدت از ۰/۳۳ به $۳۲/۴ \text{ m}^2/\text{g}$ افزایش می‌یابد. اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی بیشتر نشان

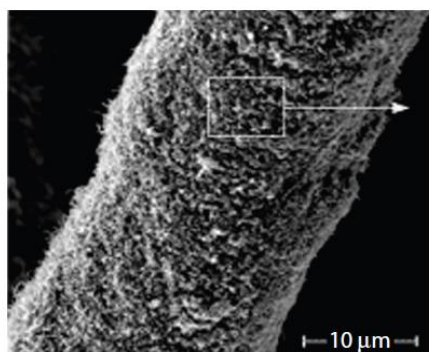
^۱ Flow

^۲ Nanofiber

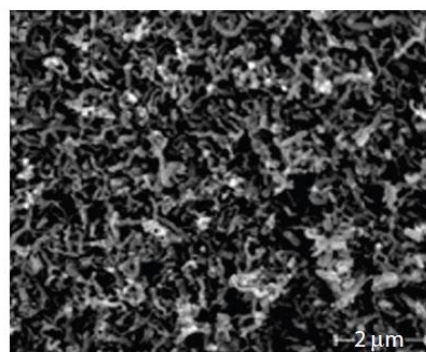
می‌دهند که GF پوشش داده شده با CNF، فعالیت الکتروشیمیایی و برگشت‌پذیری بهتری را برای زوج VO_2^+/VO^{2+} در مقایسه با GF خالص نشان می‌دهد و سلول‌های VFB با GF پوشش داده شده با CNF دارای ظرفیت دشارژ، حفظ ظرفیت و کارایی بالاتر هستند که ممکن است به دلیل بهبود فعالیت الکتروشیمیایی و انتقال جرم گونه‌های فعال توسط رشد CNF باشد. بر این اساس، سازوکار کاتالیتیک جدیدی شامل پیوندهای C=C در CNF‌ها ارائه شده است (شکل ۳-۶۷). به عبارت دیگر، احتمالا بسیاری از گروه‌های عاملی C=C در سطح CNF‌ها قرار دارند که ممکن است به بهبود فعالیت الکتروشیمیایی الکترودهای پوششی GF کمک کنند. به عنوان مثال، در طول فرایند شارژ، دو اتم C در پیوند C=C به ترتیب با VO^{2+} و OH- ترکیب می‌شوند. سپس، اتم V با بار مثبت با یک اتم H جایگزین می‌شود تا با یک اتم O پیوند دهد، همزمان H^+ آزاد می‌گردد. پس از از دست دادن الکترون، VO_2^+ از سطح GF پوشش داده شده با CNF جدا می‌شود. به طور کلی GF با پوشش CNF فقط به عنوان یک پلتفرم کاتالیتیک استفاده می‌شود یعنی هیچ تغییری بعد از واکنش الکتروشیمیایی یک زوج ردوکس VO_2^+/VO^{2+} اتفاق نمی‌افتد. افزایش تقریباً ۱۰۰ برابری سطح GF اصلاح شده ممکن است نقش مهمی در بهبود فعالیت الکتروشیمیایی داشته باشد.



(a)

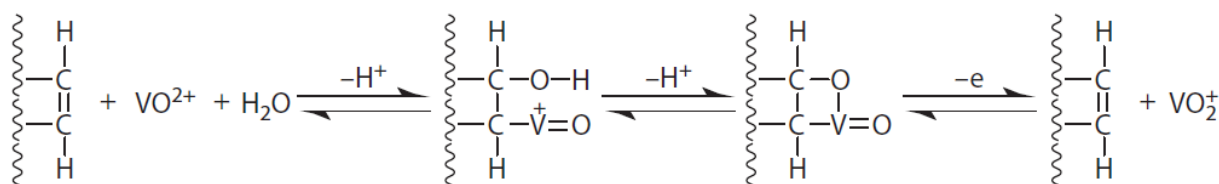


(b)



(c)

شکل ۳-۶۶: تصاویر SEM از (a) GF، (b) GF اصلاح شده با CNF و (c) یک سطح انتخاب شده با بزرگ‌نمایی بیشتر

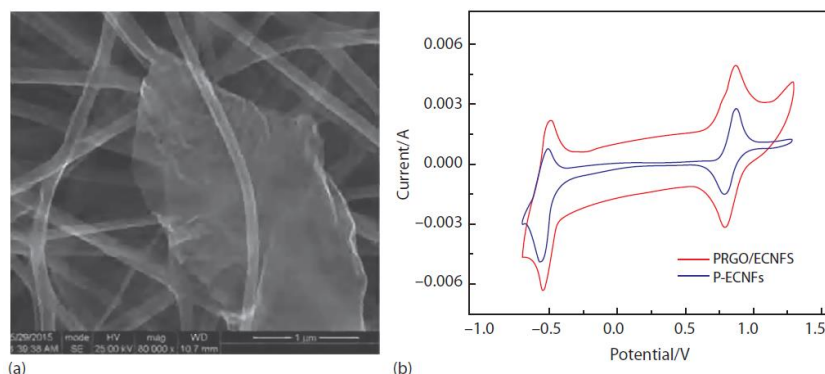


شکل ۳-۶۷: سازوکار کاتالیتیک پیشنهادی برای واکنش الکتروشیمیایی زوج ردوکس $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$ روی الکتروود GF اصلاح شده با CNF

ECNF های دوپ شده با PRGO^۱ با افزودن GO به ECNF ها تهیه شدند تا الکتروود پیشرفته با سطح زیاد برای VFB ها بدست آید [۲۲۱]. از آنجا که GO ایجاد شده در طی فرایند کربنیزه ساختن تا حدی کاهش می‌یابد، مقادیر زیادی ورق‌های نانو PRGO که لایه‌های خیلی نازک گرافن با چین خوردگی‌های زیاد هستند بین فیبرهای نانو جاساز می‌شوند. این مساله را می‌توان در تصاویر SEM بخش (a) شکل ۳-۶۸ مشاهده نمود که نشان دهنده یک سطح افزایش یافته است. علاوه بر این، محتوای اکسیژن در کامپوزیت‌های تولید شده PRGO/ECNF بسیار افزایش می‌یابد که منجر به افزایش قابل توجه آب‌دوستی می‌گردد. هر دوی اینها منجر به افزایش قابل توجه در ECSA الکتروود می‌شود. شایان ذکر است که منحنی‌های CV برای P-ECNF ها و PRGO/ECNF ها مقادیر مشابه ΔE_p و I_{pa}/I_{pc} را برای هر دو زوج $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$ و $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ نشان می‌دهند (بخش (b) شکل ۳-۶۸ و جدول ۳-۵). می‌توان نتیجه گرفت که فعالیت الکتروکاتالیستی تقریباً بدون تغییر است و بهبود چشمگیری در پاسخ الکتروشیمیایی برای سطح افزایش یافته ایجاد می‌شود (تقریباً سه برابر). همچنین به منظور بررسی بیشتر اثر افزایش سطح بر فعالیت الکتروشیمیایی برای واکنش‌های ردوکس وانادیوم، فن^۲ و همکاران عملیات حرارتی CF خام در اتمسفر CO_2 را انجام دادند که مشخص شد که سونش‌های بیشتری در سطح فیبر تولید می‌شوند. در نتیجه، مشخصات الکتروشیمیایی مربوطه و همچنین عملکرد باتری به طور قابل توجهی بهبود می‌یابد که قطعاً به افزایش ۱۰۰ برابری سطح تحت عملیات حرارتی CF مربوط است [۲۲۲].

^۱ Partially Reduced Graphene Oxide

^۲ Fan



شکل ۳-۶۸: (a) تصویر SEM برای PRGO/ECNF ها و (b) منحنی‌های CV برای P-ECNF ها و PRGO/ECNF ها در محلول $0.1 M VOSO_4 + 2.0 M H_2SO_4$ در نرخ اسکن ۵ میلی‌ولت بر ثانیه

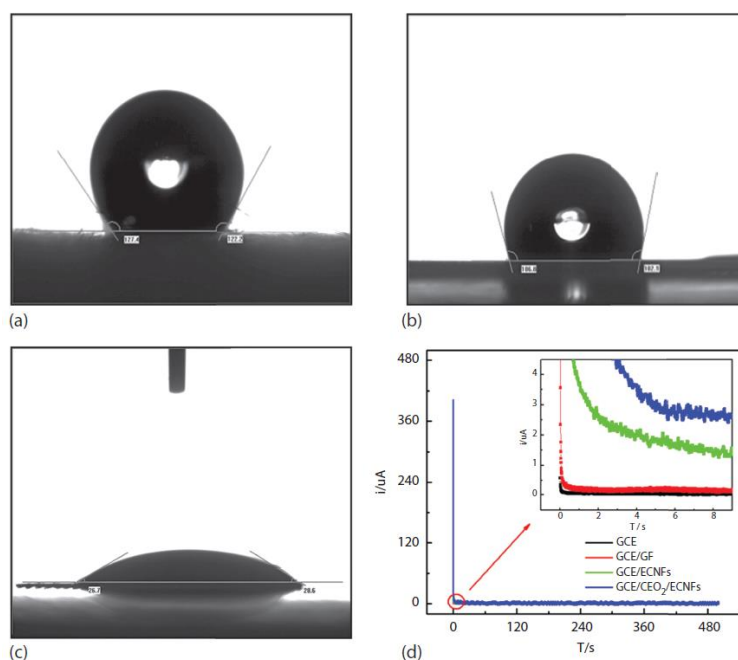
جدول ۳-۵: پارامترهای الکتروشیمیایی ثبت شده با منحنی‌های CV برای زوج‌های V^{3+}/V^{2+} و VO_2^+/VO^{2+} بر P-ECNF ها و PRGO/ECNF ها در شکل ۳-۶۸

$\Delta E_p/mV$	E_c/mV	E_a/mV	$I_{pa}/-I_{pc}$	I_{pc}/mA	I_{pa}/mA	V^{3+}/V^{2+}
۵۷/۲	-۵۶۴/۵	-۵۰۷/۳	۰/۷۷۵	-۴/۶۳۱	۳/۵۸۸	P-ECNFs
۵۷/۹	-۵۵۲	-۴۹۴/۱	۰/۷۹۵	-۵/۰۲۳	۳/۹۹۵	PRGO/ECNFs
$\Delta E_p/mV$	E_c/mV	E_a/mV	$I_{pa}/-I_{pc}$	I_{pc}/mA	I_{pa}/mA	VO_2^+/VO^{2+}
۸۳/۶	۷۸۶/۱	۸۶۹/۷	۱/۰۴۸	-۲/۵۷۸	۲/۷۰۲	P-ECNFs
۸۱/۵	۷۹۲/۱	۸۷۳/۶	۱/۰۱۳	-۳/۴۹۹	۳/۵۴۵	PRGO/ECNFs

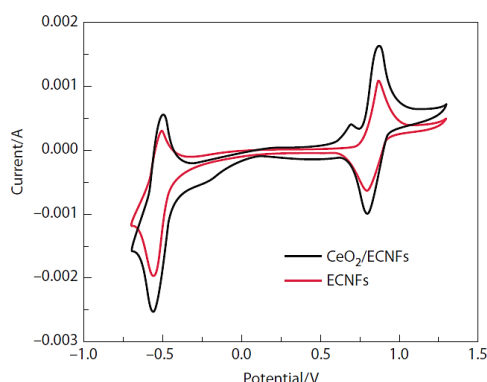
علاوه بر این، بیشتر مواد مبتنی بر کربن مشخصات آب‌گریزی از خود نشان می‌دهند که برای مرطوب شدن سطح الکترود در محلول آبی مضر است. به طور کل، افزودن گروه‌های عاملی اکسیژن یا نیتروژن می‌تواند موجب بهبود ترشوندگی الکترودهای مبتنی بر کربن شود. کجیانگ^۱ و همکاران اهمیت مرطوب شدن در الکترودهای مبتنی بر کربن را برای واکنش‌های ردوکس وانادیوم بررسی کردند [۲۲۳]. با بهبود ترشوندگی الکترودها، افزایش سطح و ظرفیت حاصل خواهد شد و چنین افزایشی همراه و متناسب با افزایش نرخ واکنش‌های ردوکس وانادیوم خواهد بود. همچنین به منظور بهبود بیشتر ترشوندگی الکترودهای مبتنی بر کربن، نانوذرات CeO_2 (عوامل بسیار آب‌دوست) با استفاده از یک الکتروسیسی ساده و پس از آن کربنیزه کردن AC بر CNF های مبتنی بر PAN جاساز می‌شوند. اگرچه افزودن نانوذرات CeO_2 ساختار و ترکیب ECNF ها را کمی تغییر می‌دهد، اما همان طور که در بخش‌های (a) تا (c) شکل ۳-۶۹ نشان داده شده، ترشوندگی

^۱ Kjeang

بسیار بهبود می‌یابد. شایان ذکر است که ECSA محاسبه شده برای $CeO_2/ECNFs$ بر اساس رابطه (۳-۵۶) بیش از ۴ برابر $ECNF$ است (بخش (d) شکل ۳-۶۹). علاوه بر این، ΔE_p و I_{pa}/I_{pc} تقریباً بدون تغییر برای زوج VO_2^+/VO^{2+} می‌مانند که (شکل ۳-۷۰ و جدول ۳-۶) نشان می‌دهد افزودن CeO_2 تاثیر کمتری بر فعالیت الکتروکاتالیستی واکنش مثبت دارد، در حالی که این امر موجب بهبود زیادی در واکنش منفی می‌شود، زیرا مقدار I_{pa}/I_{pc} برای زوج V^{3+}/V^{2+} نزدیک به ۱ است. بر این اساس، بهبود قابل توجه در عملکرد الکتروشیمیایی $CeO_2/ECNFs$ ممکن است بیشتر به افزایش چشمگیر ECSA نسبت داده شود.



شکل ۳-۶۹: زاویه‌های تماس (a) GF، (b) $ECNF$ ، (c) $CeO_2/ECNFs$ و (d) منحنی‌های روش دامنه پتانسیل گام کوچک برای الکترودهای مختلف در محلول $0.1 M VOSO_4 + 2.0 M H_2SO_4$



شکل ۳-۷۰: منحنی‌های CV برای $ECNF$ و $CeO_2/ECNFd$ در محلول $0.1 M VOSO_4 + 2.0 M H_2SO_4$ در نرخ اسکن ۲ میلی‌ولت بر ثانیه.

جدول ۳-۶: پارامترهای ثبت شده با منحنی‌های CV برای زوج‌های V^{3+}/V^{2+} و VO_2^+/VO^{2+} برای ECNF ها و $CeO_2/ECNF$ ها در شکل ۳-۷۰

ΔE_p (mV)	E_c (mV)	E_a (mV)	I_{pa}/I_{pc}	$-I_{pc}$ (mA)	I_{pa} (mA)	V^{3+}/V^{2+}
۵۶/۷	-۵۶۴/۴	-۵۰۷/۷	۰/۷۸۳	۱/۹۳۳	۱/۵۱۴	ECNF
۵۵/۷	-۵۶۳/۸	-۵۰۸/۱	۰/۸۴۹	۲/۵۲۴	۲/۱۴۴	$CeO_2/ECNF$
ΔE_p (mV)	E_c (mV)	E_a (mV)	I_{pa}/I_{pc}	$-I_{pc}$ (mA)	I_{pa} (mA)	VO_2^+/VO^{2+}
۷۷/۷	۷۹۱/۴	۸۶۹/۱	۱/۰۲۹	۱/۰۴۲	۱/۰۷۳	ECNF
۷۵/۳	۷۹۵/۹	۸۷۱/۲	۱/۰۱۶	۱/۶۰۲	۱/۶۲۷	$CeO_2/ECNF$

۳-۲-۳-۵- تحقیق در مورد خصوصیات کلی فیزیکی شیمیایی الکترودها

همان طور که در بخش‌های قبل ذکر شد، عملکرد الکتروشیمیایی مواد مبتنی بر کربن به خصوصیات کلی فیزیکی شیمیایی آنها مانند مساحت سطح، ساختار میکرو^۱، آب‌دوست بودن، رسانایی و ترکیبات سطح بستگی دارد. به طور خاص، فعالیت الکتروکاتالیستی الکترودها رابطه نزدیکی با ترکیبات سطح آنها دارد که مرتبط با پلاریزاسیون الکتروشیمیایی می‌باشد. در همین حال، یک مساحت سطح وسیع با آب‌دوستی مطلوب، یک ECSA بزرگ را تضمین می‌کند که از پلاریزاسیون الکتروشیمیایی نیز به میزان زیادی می‌کاهد. همچنین ساختار میکرو و ترکیبات سطح، رسانایی الکترودها را تعیین می‌کند که مرتبط با پلاریزاسیون اهمی است. از این رو، هیچ یک از خصوصیات را نمی‌توان در انتخاب یا طراحی مواد نمدی مبتنی بر کربن برای VFB ها جدا نمود و همین امر در هنگام آنالیز و توضیح اختلاف در رفتار الکتروشیمیایی مواد مختلف نمدی مبتنی بر کربن وجود دارد.

در کل این که گروه‌های عاملی اکسیژن می‌توانند به عنوان مکان‌های فعال عمل کرده و واکنش‌های ردوکس بین یون‌های وانادیوم را تقویت کنند، به صورت گسترده پذیرفته شده است. با این حال، ورود گروه‌های عاملی اکسیژن به سطح مواد مبتنی بر کربن، شبکه رسانایی قبلی را به طور همزمان از بین می‌برد و منجر به کاهش رسانایی می‌گردد. برای مثال زی^۲ و همکاران یک الکتروود GF را با عملیات شیمیایی و حرارتی اصلاح نمودند و دریافتند که هر دو روش علاوه بر فعالیت الکتروشیمیایی، مقاومت در برابر خوردگی را افزایش می‌دهند که به ترتیب به ساختار فیبر گرافیت آسیب دیده و گروه‌های عاملی اکسیژن ایجاد شده مربوط است [۲۲۴]. همچنین پارک^۳ و همکاران اثر تغییرات سطح مانند اکسایش ملایم، عملیات

^۱ Microstructure

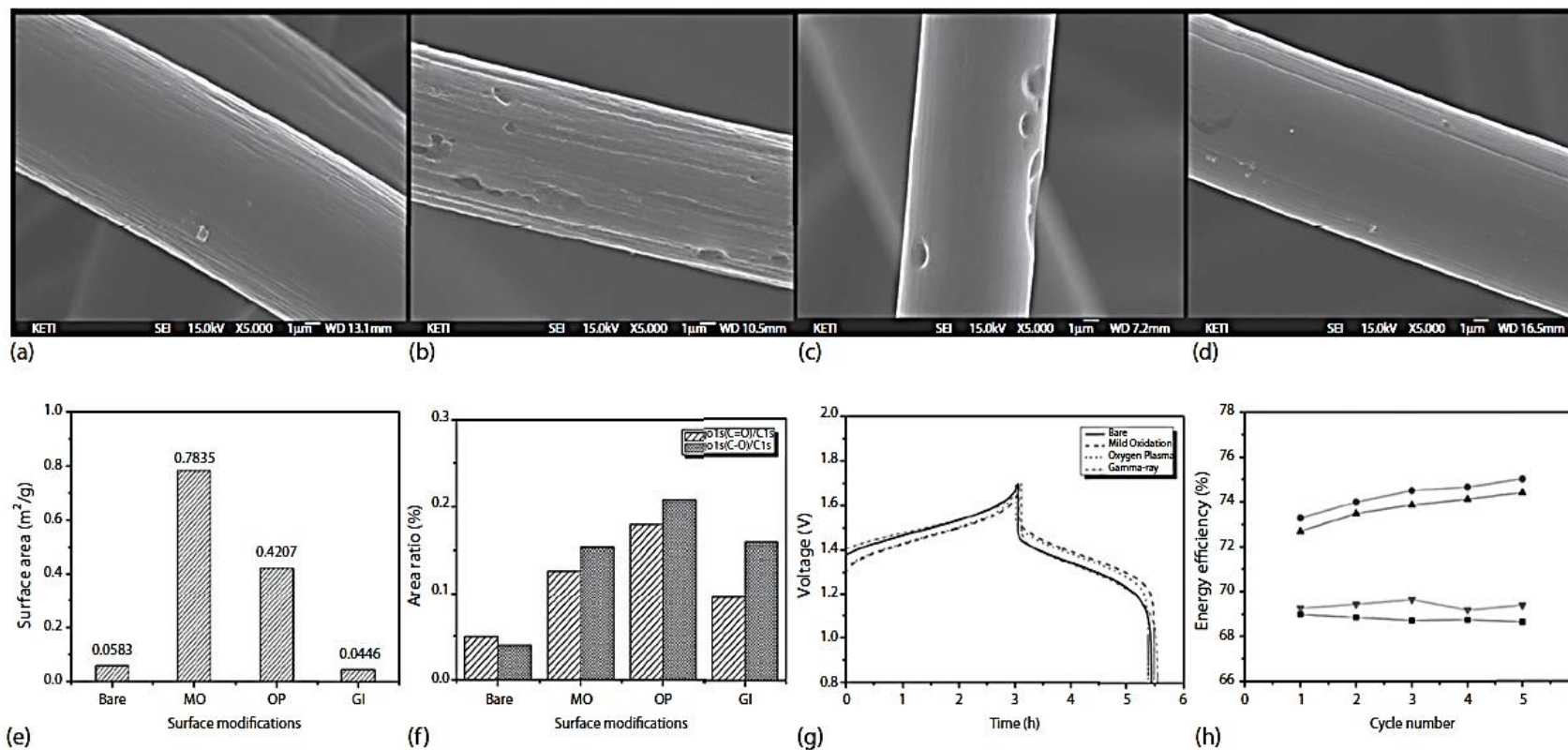
^۲ Xie

^۳ Park

پلاسمایی و تابش اشعه گاما بر خصوصیات الکتروشیمیایی الکترودهای CF برای VFB ها را مورد بررسی قرار دادند [۲۲۵]. با توجه به تصاویر SEM از CF های با اصلاحات مختلف (بخش‌های (a) تا (d) شکل ۳-۷۱)، تغییرات قابل مشاهده‌ای در سطح مواد CF اصلاح شده با اکسایش ملایم و عملیات پلاسمای اکسیژن مشاهده می‌شود، در حالی که پس از تابش مستقیم اشعه گاما حتی در دوزهای بالای ۱۵۰ kGy، هیچ تغییر قابل مشاهده‌ای در ریخت‌شناسی مشاهده نمی‌شود. نتایج حاصل از BET در بخش (e) شکل ۳-۷۱ نشان می‌دهد که سطح CF پس از اکسایش ملایم (۱۳۴۴٪ نسبت به CF خالص) و عملیات پلاسمایی اکسیژن (۷۲۲٪) به میزان قابل توجهی افزایش می‌یابد، در حالی که پس از تابش اشعه گاما (۷۷٪) تغییر چندانی حاصل نمی‌شود. توجه به این نکته لازم است که گروه‌های عاملی اکسیژن بیشتر مانند C=O و C-O پس از عملیات پلاسمایی اکسیژن تشکیل می‌شوند (بخش (f) شکل ۳-۷۱)، در حالی که عملکرد VFB ها با CF پس از اکسایش ملایم بهتر است (بخش‌های (g) و (h) شکل ۳-۷۱). این شرایط نشان می‌دهد که مقدار اکسیژن بالاتر در سطح CF منجر به عملکرد بهتر الکتروشیمیایی نمی‌شود و فعالیت الکتروشیمیایی احتمالاً به اندازه سطح مرتبط است.

به منظور بررسی تاثیر گروه‌های عاملی اکسیژن روی سطح مواد مبتنی بر کربن بر خصوصیات الکتروشیمیایی آنها، چندین الکتروود مبتنی بر گرافیت با عملیات شیمیایی یا الکتروشیمیایی توسط بلاسی^۱ و همکاران اصلاح شدند [۲۲۶]. مشخص شد که در کلیه مواد کربن‌دار با پیش‌عملیات‌های شیمیایی و الکتروشیمیایی، گروه‌های عاملی اکسیژن افزایش می‌یابند. با این حال، برای موادی با حوزه‌های کوچکتر گرافیتی یا درجه بالاتری از کربن آمورف مانند CF و CNF، موجب کاهش فعالیت الکتروکاتالیستی می‌گردد و برای نمونه‌های با خصوصیات گرافیتی بیشتر مانند میله‌های گرافیت و الکترودهای CP، افزایش برگشت‌پذیری واکنش ردوکس VO_2^+/VO^{2+} را موجب می‌شود. تصور می‌شود که محتوای اکسیژن گونه‌ها حدود ۰.۴٪-۰.۵٪ عملکرد الکتروشیمیایی خوب و رسانایی الکتریکی مناسب را فراهم می‌کند و مقادیر بالاتر گروه‌های عاملی اکسیژن منجر به افزایش مقاومت انتقال بار و اهمی و در نهایت کاهش کارایی الکتروشیمیایی می‌گردد.

^۱ Blasi

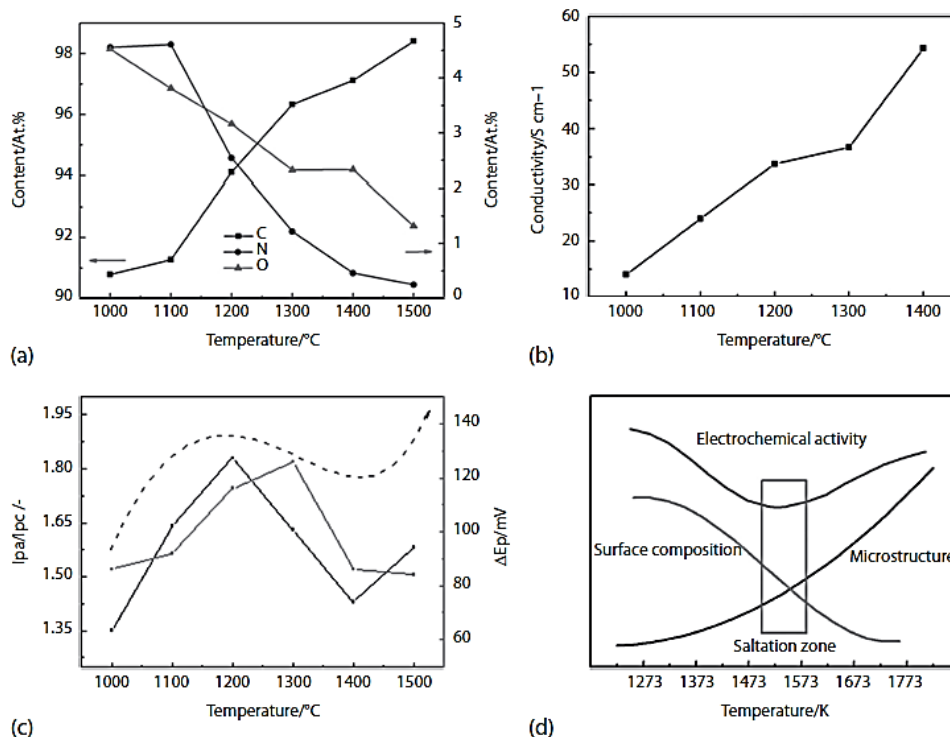


شکل ۳-۷: تصاویر FESEM برای الکترود CF قبل و بعد از اصلاح سطح در بزرگنمایی یکسان: (a) CF خالص، (b) عملیات اکسایش ملایم در ۵۰۰ درجه سانتیگراد برای ۵ ساعت در اتمسفر هوا، (c) عملیات پلاسمای اکسیژن برای ۲ دقیقه در توان ثابت ۱۰۰ وات، (d) تابش اشعه گاما ۱۵۰ kGy، (e) مقایسه مساحت سطح بدست آمده با آنالیز BET، (f) خلاصه نسبت واقعی پیک‌های C 1 s و O 1 s بر اساس تست XPS، (g) پروفایل‌های شارژ و دشارژ سلول‌های VFB با الکترودهای مختلف و (h) بهره‌وری انرژی آنها.

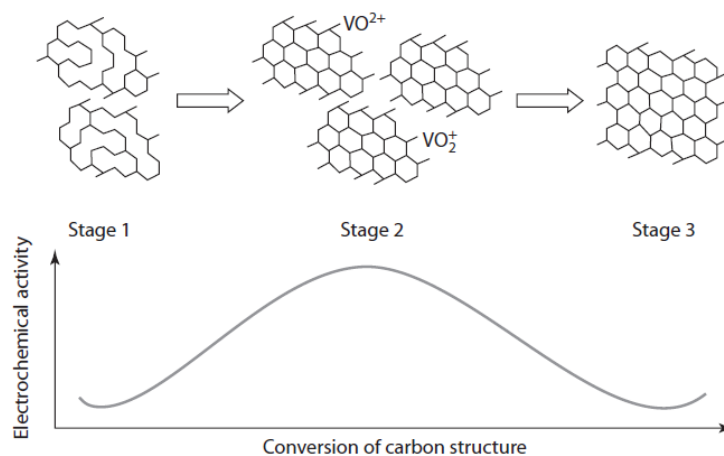
به منظور بررسی بیشتر رابطه ساختار و عملکرد مواد مبتنی بر کربن، ECWF های مبتنی بر PAN متشکل از ECNF های کربنیزه شده در محدوده دمایی ۱۰۰۰ تا ۱۵۰۰ درجه سانتیگراد در اتمسفر نیتروژن توسط فن^۱ و همکاران توسعه یافتند [۱۷۷].

در مرحله اول، میزان عناصر اصلی شامل کربن، اکسیژن و نیتروژن در ECNF ها با افزایش دمای کربنیزه شدن از ۱۰۰۰ تا ۱۳۰۰ درجه سانتیگراد به طور قابل توجهی تغییر می‌کنند. به عنوان مثال، محتوای کربن به حدود ۵/۵٪ افزایش می‌یابد، در حالی که مقدار نیتروژن و اکسیژن به ترتیب حدود ۳/۲٪ و ۲/۲٪ کاهش می‌یابد (بخش (a) شکل ۳-۷۲). همان طور که انتظار می‌رود، رسانایی الکتریکی ECNF ها با افزایش دمای کربنیزه‌سازی به ویژه در محدوده ۱۳۰۰ تا ۱۴۰۰ درجه سانتیگراد به طور مداوم بهبود می‌یابد (بخش (b) شکل ۳-۷۲). شایان ذکر است که تغییرات ΔE_p و I_{pa}/I_{pc} با توجه به منحنی‌های CV نشان می‌دهند که عملکرد الکتروشیمیایی ECNF ابتدا کاهش می‌یابد و سپس با افزایش دمای کربنیزه‌سازی به تدریج افزایش می‌یابد و دمای ۱۳۰۰ درجه سانتیگراد تقریباً نقطه عطف است (بخش (c) شکل ۳-۷۲). این پدیده‌های عجیب را می‌توان به اثر کوپلینگ بین سطح و مشخصات ساختاری ECNF ها برای زوج ردوکس VO_2^+/VO^{2+} نسبت داد (بخش (d) شکل ۳-۷۲). به طور خاص، ترکیبات سطح نقش اصلی را در فعالیت الکتروشیمیایی در محدوده دمایی ۱۰۰۰ تا ۱۳۰۰ درجه سانتیگراد بازی می‌کنند. با این حال، صفحات لبه بلورهای گرافیت که در محدوده دمایی ۱۳۰۰ تا ۱۵۰۰ درجه سانتیگراد تشکیل می‌شوند، عامل غالب خواهند بود. بنابراین، فعالیت الکتروشیمیایی با کاهش گروه‌های عاملی سطح از ۱۰۰۰ به ۱۳۰۰ درجه سانتیگراد، کاهش می‌یابد و با افزودن صفحات لبه بلورهای گرافیت از ۱۳۰۰ تا ۱۵۰۰ درجه سانتیگراد افزایش می‌یابد. برای تایید بیشتر این دیدگاه وی^۲ و همکاران با تنظیم درجه گرافیت شدن ECNF ها، این مواد را با مشخصات سطحی و ساختاری متفاوت تهیه نمودند [۱۷۸]. به طور مشابه، مشخص شد که فعالیت الکتروشیمیایی در ابتدا افزایش می‌یابد و سپس با افزایش درجه گرافیت‌سازی، کاهش می‌یابد و ECNF هایی که دارای درجه گرافیت‌سازی مناسب هستند بهترین فعالیت الکتروشیمیایی را برای زوج ردوکس VO_2^+/VO^{2+} دارند. همچنین مشخص شد که فعالیت الکتروشیمیایی ارتباط نزدیک با تبدیل ساختارهای کربن دارد (شکل ۳-۷۳). با افزایش کمیت و کامل شدن لایه‌های گرافیتی، فعالیت الکتروشیمیایی ممکن است با درجه گرافیت‌سازی افزایش یابد. با این حال، با افزایش درجه گرافیت‌سازی تا مقدار مشخصی، لایه‌های گرافیت با یکدیگر ارتباط برقرار می‌کنند و یک ساختار منظم طولانی ایجاد می‌نمایند و فعالیت الکتروشیمیایی ECNF ها شروع به کاهش می‌کند.

^۱ Fan^۲ Wei



شکل ۳-۷۲: (a) تغییر المان‌های اصلی سطح، (b) رسانایی الکتریکی برای ECNF تهیه شده در دماهای مختلف، (c) قوانین تغییر پارامترهای الکتروشیمیایی کلیدی بدست آمده از تست‌های CV نسبت به افزایش دمای کربنیزه‌سازی، (d) دیاگرام اثر کوپلینگ مشخصات سطح و ساختار ECNF های کربنیزه شده در دماهای مختلف بر فعالیت الکتروشیمیایی برای زوج‌های ردوکس وانادیوم



شکل ۳-۷۳: اثر تبدیل ساختار کربن بر فعالیت الکتروشیمیایی

در مرجع [۲۲۷] تاکید شده است که هنگام انتخاب یک الکترود مناسب برای VFB، به خصوص به دلیل قابلیت تبلور^۱ فیبر و محتوای نیتروژن انبوه، ویژگی‌های فیبر انبوه الکترودهای CF مبتنی بر PAN باید مورد توجه قرار گیرد. مشخص

^۱ Crystallinity

شد که درجه متوسط نظم گرافیتی در فیبر کربن و مقدار مشخصی از نیتروژن انبوه در حدود ۲٪، بهترین عملکرد الکتروود را به همراه دارد. دیویس^۱ و همکاران یک روش ساده برای توصیف الکتروشیمیایی GF ارائه نمودند که در آن مشخصات کلیدی مانند ظرفیت، سینتیک الکتروود، متوسط اندازه منافذ و مساحت سطح الکتروشیمیایی را می‌توان با ترکیب ولتاموگرام آزمایشی و شبیه‌سازی دیجیتال تعیین نمود [۲۲۸]. همه کارهای فوق نشان می‌دهند که هیچ یک از خصوصیات را نمی‌توان برای تخمین رفتار الکتروشیمیایی مواد مختلف الکتروود مبتنی بر کربن به صورت منفرد در نظر گرفت و خصوصیات فیزیکی کلی مانند ترکیب سطح، رسانایی الکتریکی، مساحت سطح، ساختارهای میکرو و آبدوستی علاوه بر ماده پیش‌ساز باید به هنگام انتخاب مواد نمدی مبتنی بر کربن برای VFBها مورد بررسی قرار گیرند.

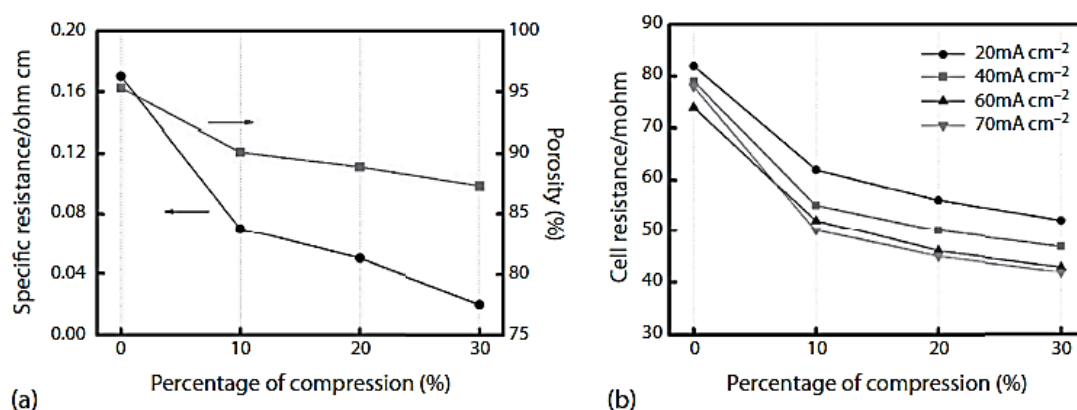
علاوه بر این، یک VFB از الکتروودها، قاب الکتروود، صفحات دوقطبی، یک غشای تبادل یونی، یک واشر درزبندی و تراشه‌های فلزی تشکیل شده است که آنها با یک نیروی به هم فشردگی^۲ مونتاژ می‌شوند. به منظور اطمینان از تماس اجزای اصلی، نسبت به هم فشردگی مناسب برای الکتروود CF لازم است. به طور کلی، یک نیروی به هم فشردگی بیشتر منجر به نسبت فشردده‌سازی بالاتر و مقاومت سلول پایین‌تر می‌شود. با این حال، یک نسبت فشردده‌سازی بیش از حد نه تنها مقاومت پخش واکنش دهنده‌های فعال را افزایش می‌دهد بلکه موجب افزایش تلفات فشار یا حتی منجر به آسیب به مقاومت مکانیکی الکتروود CF می‌شود. بر این اساس، بین این دو جنبه با نسبت فشردده‌سازی الکتروودها ارتباط دو طرفه‌ای وجود دارد که از طریق آن می‌توان عملکرد VFB را تا حدی بهینه نمود. با وجود اهمیت این کار، مطالعات کمی برای درک نقش فشردده‌سازی الکتروود بر عملکرد VFB انجام شده است. بنابراین، بررسی تاثیر فشردده‌سازی الکتروودهای CF بر رسانایی الکتریکی، مقاومت مکانیکی، تخلخل، مقاومت سلول و عملکردهای باتری مربوطه، از جمله رفتارهای شارژ-دشارژ، ظرفیت دشارژ و بازده باتری، ضروری است.

فوه^۳ و همکاران خصوصیات الکتریکی، مکانیکی و ریخت‌شناسی الکتروودهای CF فشردده را مورد بررسی قرار دادند تا تاثیر خصوصیات اساسی بر عملکرد باتری را بهتر درک کنند [۲۲۹]. با این حال، تحقیق کامل در مورد عملکرد VFB، از جمله رفتار شارژ-دشارژ انجام نشد. در ادامه، تاثیر الکتروودهای CF فشردده بر عملکرد الکتروشیمیایی VFB توسط جیون^۴ و همکاران بررسی شد [۲۳۰]. نتایج نشان دادند که وقتی که نسبت فشردده‌سازی از صفر به ۱۰ تغییر می‌کند، هر دو مقاومت ویژه و تخلخل الکتروودهای CF به طرز چشمگیری کاهش می‌یابند و سپس با افزایش نسبت فشردده‌سازی، هر دو ویژگی به ویژه ویژگی دوم به آرامی کاهش می‌یابند که در بخش (a) شکل ۳-۷۴ نشان داده شده است. علاوه بر این، روند مقاومت سلول در طی فرایند دشارژ مانند مقاومت ویژه الکتروودها است (بخش (b) شکل ۳-۷۴)، که نشان می‌دهد الکتروود فشردده

^۱ Davies^۲ Clamping Force^۳ Fuh^۴ Jeon

با مقاومت ویژه کاهش یافته انتقال الکترون را تسهیل می‌کند، بنابراین منجر به افزایش عملکرد VFB به ویژه در VE و EE تحت چگالی جریان بالا می‌شود. با این حال، مشخص شد که EE زمانی کاهش می‌یابد که درصد فشرده‌سازی الکتروود بیشتر از ۲۰٪ باشد که این امر به دلیل اثرات ترکیبی کاهش مقاومت سلول، انتقال الکتروولیت ضعیف و زمان شارژ و دشارژ طولانی است. در نتیجه می‌توان گفت که الکتروودهای CF با درصد بهینه فشرده‌سازی، پتانسیل استفاده قابل توجهی در کاربردهای VFB بدون ایجاد هزینه اضافی دارند.

به طور خلاصه، الکتروودهای VFB نه تنها مکان‌های فعال واکنش‌های ردوکس را فراهم می‌کنند، بلکه به عنوان مسیر انتقال الکترون و کانال‌های جریان الکتروولیت نیز عمل می‌کنند، بنابراین در تحقیقات VFB علاوه بر خصوصیات انبوه CF، باید شرایط عملکردی آن نیز در نظر گرفته شود.



شکل ۳-۷۴: (a) مقاومت ویژه و تخلخل نسبت به درصد فشرده‌سازی الکتروود CF، (b) مقاومت سلول‌های VFB به صورت تابعی از درصد فشرده‌سازی الکتروود

۳-۲-۳-۴- فرایندهای محدود کننده VFBها

به طور کلی باتری‌های معمولی از دو فرایند الکتروودی مختلف با اختلاف پتانسیل مشخص بهره می‌برند و یکی از آنها ممکن است به دلیل ویژگی‌های واکنش ذاتی خود، عملکرد کلی سیستم باتری را محدود نماید. به عنوان مثال، الکتروود مثبت باتری سرب اسیدی ممکن است عامل محدود کننده باشد، در حالی که الکتروود منفی باتری لیتیوم یونی ممکن است عملکرد را تا حد زیادی محدود نماید. برای VFBها، واکنش ردوکس بین VO_2^+/VO^{2+} به عنوان نیم سلول مثبت عمل می‌کند و زوج ردوکس V^{3+}/V^{2+} نشان دهنده نیم سلول منفی است. با در نظر گرفتن تفاوت‌های خصوصیات سینتیک واکنش‌های مثبت و منفی، استفاده از الکتروودهای یکسان یا روش‌های عامل‌دار کردن یکسان برای هر دو نیم سلول در VFB ممکن است مفید و مناسب نباشد. یک رویکرد مهم برای پرداختن به این مساله، تجزیه و تحلیل سینتیک برای هر دو نیم سلول مثبت و منفی و شناسایی واکنش نیم سلول محدود کننده است. بر این اساس در هر الکتروود نیم سلول

اصلاحات هدفمندتری انجام می‌شود و با بهبود واکنش نیم سلول محدود کننده، عملکرد باتری بهتر می‌شود. بر این اساس، مهم‌ترین مشکل یافتن فاکتور محدود کننده VFB است.

تاکنون بیشترین توجه به بهبود فعالیت الکتروشیمیایی الکترودها برای زوج ردوکس VO_2^+/VO^{2+} صورت گرفته است، در حالی که به ندرت در مورد واکنش منفی زوج ردوکس V^{3+}/V^{2+} تحقیق شده است. با این حال، شواهد نشان می‌دهند که تفاوت قابل توجهی در مشخصات سینتیک بین واکنش‌های مثبت و منفی وجود دارد و غیر منطقی است که فقط در مورد فعالیت الکتروشیمیایی الکترودها برای زوج ردوکس VO_2^+/VO^{2+} تحقیق شود.

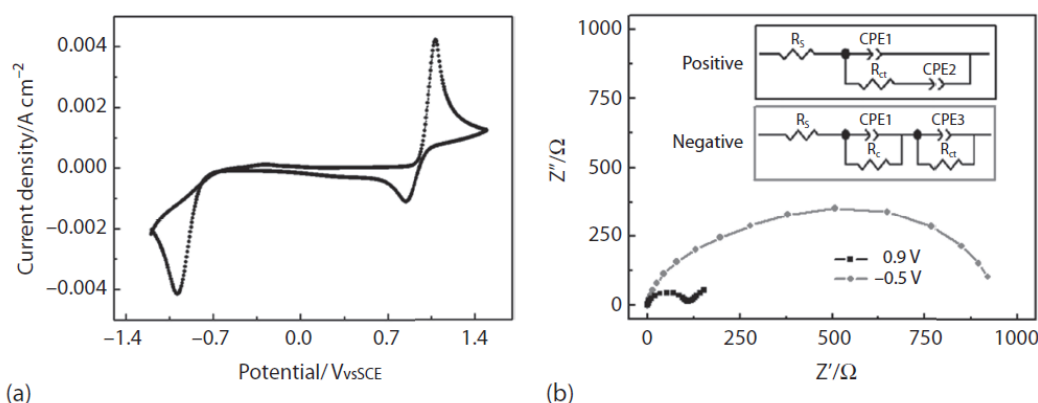
در ابتدا مشخصات الکتروشیمیایی زوج‌های ردوکس VO_2^+/VO^{2+} و V^{3+}/V^{2+} در GCE ها با استفاده از CV توسط سام و اسکایلاس-کازاکاس^۱ در سال ۱۹۸۵ مورد بررسی قرار گرفت [۲۳۱-۲۳۲]. نتایج نشان می‌دهند که هر دو واکنش مثبت و منفی در GC از نظر الکتروشیمیایی برگشت‌ناپذیر بوده و ثابت سرعت واکنش مربوطه (k^0) به ترتیب 1.2×10^{-4} و $7.5 \times 10^{-4} \text{ cm/s}$ است که نشان دهنده فعالیت الکتروشیمیایی ضعیف GC برای هر دو واکنش مثبت و منفی، به ویژه منفی می‌باشد. علاوه بر این، مشخص شد که آنالیز سینتیک فرایندهای منفی در GC دشوار است زیرا رفتار سینتیک مربوطه علاوه بر ترکیبات الکترولیت به شدت به روش آماده‌سازی سطح نیز وابسته است. به دلیل فعالیت الکتروشیمیایی ضعیف و تداخل شدید واکنش تولید هیدروژن، تحقیقات سینتیک در مورد فرایندهای منفی VFB تقریباً به مدت ۲۰ سال به حالت تعلیق درآمد. اکنون افراد بیشتری به اهمیت فرایند منفی پی می‌برند و برخی از دانشمندان تحقیق مجدد در مورد فرایند منفی را آغاز کرده‌اند.

در واقع یافتن مشخصات الکتروشیمیایی مختلف فرایندهای مثبت و منفی برای اکثر الکترودهای مبتنی بر کربن با توجه به ساده‌ترین منحنی‌های CV، آسان است. بخش (a) شکل ۳-۷۵ رفتارهای CV یک الکترود گرافیت پیرولیتیک^۲ (PGE) در یک الکترولیت حاوی $0.1 \text{ M } VOSO_4$ و $2.0 \text{ M } H_2SO_4$ با نرخ اسکن ۱۰ میلی‌ولت بر ثانیه را نشان می‌دهد. به طور کلی، دو پیک ردوکس برای واکنش مثبت و تنها یک پیک کاهش برای واکنش منفی با توجه به منحنی‌های CV دیده می‌شود که نشان دهنده فعالیت الکتروشیمیایی بهتر واکنش مثبت است. نسبت پیک‌های اکسایش و کاهش (I_{pa}/I_{pc}) حدود $1/78$ و جداسازی پیک پتانسیل (ΔE_p) $241/7$ میلی‌ولت است که هر دو به این معناست که برگشت‌پذیری الکتروشیمیایی PGE برای زوج ردوکس VO_2^+/VO^{2+} به اندازه کافی خوب نیست. به طور همزمان، پاسخ‌های مقاومت AC کاملاً متفاوت PGE در پتانسیل پلاریزاسیون -0.63 تا 0.96 ولت، بیشتر تفاوت معنادار در مشخصات الکتروشیمیایی بین واکنش‌های مثبت و منفی را تایید می‌کند. همان‌طور که در شکل ۳-۷۵ نشان داده شده است، نمودارهای نایکوئیست در پتانسیل پلاریزاسیون -0.63 ولت (مربوط به واکنش منفی است) دو نیم دایره همراه را در کل دامنه فرکانس نشان می‌دهند. مورد اول ممکن است به فرایند شارژ و دشارژ دو لایه الکتريکی نسبت داده شود و مورد دوم به دلیل انتقال الکترون است.

^۱ Sum and Skyllas-Kazacos

^۲ Pyrolytic Graphite Electrode

از طرف دیگر، یک نیم دایره در ناحیه فرکانس بالا و یک بخش خطی در ناحیه فرکانس پایین بر اساس نمودارهای نایکوئیست در پتانسیل پلاریزاسیون ۰/۹۶ ولت ثبت شده که به ترتیب نشان دهنده مرحله انتقال الکترون و فرایند پخش یون‌های وانادیوم هستند. پس از فرایند برازش، مشخص شد که R_{ct} به ترتیب با واکنش مثبت و منفی در ۱۰۴ و ۷۵۰ اهم مطابقت دارد که نرخ واکنش پایین‌تری را برای زوج ردوکس V^{3+}/V^{2+} نشان می‌دهد.



شکل ۳-۷۵: (a) رفتارهای CV برای PGE در الکترولیت شامل $0.1 M VOSO_4 + 2.0 M H_2SO_4$ با نرخ اسکن ۱۰ میلی ولت بر ثانیه، (b) نمودارهای نایکوئیست مربوطه ثبت شده در پتانسیل پلاریزاسیون از ۰/۶۳ تا ۰/۹۶ ولت

بر اساس تجزیه و تحلیل‌های قبل، می‌توان نتیجه گرفت که اگر از PGE به عنوان الکترود استفاده شود، نرخ سینتیک کند PGE عملکرد الکتروشیمیایی VFB را تا حد زیادی محدود می‌کند و این با نظریه سام سازگار است [۲۳۱-۲۳۲]. برخلاف مواد مبتنی بر کربن با فعالیت الکتروشیمیایی بی‌اثر مانند PG و GC، برخی از الکترودهای مبتنی بر کربن مانند CP و CF با اصلاح حرارتی یا شیمیایی، نرخ سنتیک قابل مقایسه‌ای را برای واکنش منفی و واکنش مثبت نشان می‌دهند. به عنوان مثال، وو^۱ و همکاران سینتیک ردوکس زوج‌های VO_2^+/VO^{2+} و V^{3+}/V^{2+} را بر روی الکترودهای CP بررسی کردند و دریافتند که مقادیر k^0 مربوط به واکنش‌های منفی و مثبت به ترتیب برابر با 1.1×10^{-3} و $1.0 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$ می‌باشند. کومبور^۲ همچنین دریافت که مقدار k^0 مربوط به واکنش منفی CF خالص تقریباً مشابه واکنش مثبت است، در حالی که این پارامتر برای واکنش منفی CF گرم شده تقریباً دو تا سه برابر واکنش مثبت است [۲۳۳].

رفتارهای پلاریزاسیون الکترودهای مثبت و منفی یک سلول VFB عملیاتی با استفاده از یک الکترود هیدروژن دینامیک توسط سان^۳ و همکاران بررسی شد [۲۳۴]. ساخت‌افزار VFB مورد استفاده، یک پیل سوختی متانول مستقیم اصلاح شده بود. به طور خاص، یک لایه از CP اصلاح نشده به عنوان الکترود استفاده شد و دو لایه نافین ۱۱۷ امکان ترکیب یک

^۱ Wu^۲ Kumbur^۳ Sun

الکتروود هیدروژن دینامیک (^1DHE) را در سلول فراهم کردند که در بخش (a) شکل ۳-۷۶ نشان داده شده است. مشخص شد که چگالی جریان مبادله شده مربوط به زوج ردوکس $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$ ، ۴۴ برابر بزرگتر از زوج $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ است که گواهی سینتیک سریع‌تر برای زوج $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$ می‌باشد. تلفات نسبتاً زیاد ناحیه سینتیک مشاهده شده در VFB را می‌توان تا حد زیادی به زوج $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ نسبت داد [۲۳۵]. تجزیه و تحلیل بیشتر پلاریزاسیون نشان داد که الکتروود منفی تقریباً در ۸۰٪ از کل اضافه پتانسیل سلول در حین فرایند دشارژ شرکت می‌کند (بخش (b) شکل ۳-۷۶). از آنجا که مقادیر R_{ct} و R_s مربوط به الکتروودهای مثبت و منفی را می‌توان از طریق فرایند برازش متناسب‌سازی EIS بدست آورد، اجزای جزئی موثر در تلفات ولتاژ در طی فرایند دشارژ با ترکیب آنالیز EIS بیشتر مشخص شدند (بخش (c) شکل ۳-۷۶). از آنجایی که R_{ct} مربوط به واکنش مثبت متناسب با داده‌های EIS نیست، پلاریزاسیون الکتروشیمیایی مربوطه به درستی مشخص نشد. علاوه بر این، مشخص شد که پلاریزاسیون مهمی در هر دو نیم سلول تنها بخش کوچکی از تلفات کل می‌باشد، در حالی که تلفات سینتیک و انتقال جرم باقی‌مانده در فرایند منفی به طور قابل توجهی بالاتر از پلاریزاسیون‌های دیگر در طی فرایند مثبت هستند. این مساله حکایت از آن دارد که فرایند منفی فرایند محدود کننده در VFB‌ها است.

بعدها، عملکرد الکتروشیمیایی یک VFB با استفاده از ساختار الکتروودهای نامتقارن با الکتروودهای خالص و عامل‌دار شده (یعنی عملیات حرارتی و اسیدی) بررسی شد تا واکنش‌های نیم سلول بهتر شناخته شوند و واکنش نیم سلول محدود کننده تعیین شود [۲۳۳]. از آنجا که CF تحت عملیات حرارتی بهترین عملکرد را برای ساختار متقارن نشان می‌دهد (بخش (a) شکل ۳-۷۷)، برای مقایسه به عنوان پایه برای هر دو نیم سلول انتخاب شد. شایان ذکر است که وقتی الکتروود مثبت در حالت پایه با یک الکتروود خالص یا تحت عملیات اسیدی قرار گرفته جایگزین می‌شود، VE با مورد پایه قابل مقایسه است. با این حال، هنگامی که الکتروود منفی در حالت پایه با یک الکتروود خام یا اسیدی شده جایگزین می‌شود، بازدهی به مراتب کمتر می‌شود که نشان می‌دهد واکنش‌های نیم سلول منفی عملکرد VFB را محدود می‌کنند (بخش (b,c) شکل ۳-۷۷). برای بررسی بیشتر این مشاهده، آنالیز سینتیک این سه الکتروود با فناوری CV انجام شده است. مطابق شکل ۳-۷۸، هر دو CF‌های بهبود یافته با عملیات حرارتی و عملیات اسیدی در مقایسه با CF خام، فعالیت الکتروشیمیایی را برای واکنش مثبت بهبود می‌بخشند. با این حال، تنها در CF بهبود یافته با عملیات حرارتی، فعالیت الکتروشیمیایی بهبود یافته برای واکنش منفی در مقایسه با دو الکتروود دیگر ارائه می‌شود. ظاهراً، پیک‌های کاهش واکنش منفی هم برای هر دو الکتروود خالص و اسیدی شده مشاهده نمی‌شود که دلیل عمده آن تداخل واکنش تولید هیدروژن است، اما برای CF تحت عملیات حرارتی قرار گرفته، دو پیک ردوکس متقارن مربوط به زوج ردوکس $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ مشاهده می‌شود که نشان دهنده عملکرد الکتروشیمیایی بهبود یافته و مهار تولید هیدروژن است. پارامترهای سینتیک محاسبه شده در جدول ۳-۷ بیشتر ماهیت واکنش‌های مثبت و منفی را نشان می‌دهند. مشخص شده است که الکتروودهای عامل‌دار شده، دارای نرخ واکنش به مراتب بالاتر از الکتروود خام برای هر دو واکنش هستند. در میان الکتروودها مشاهده می‌شود که الکتروود تحت عملیات

^۱ Dynamic Hydrogen Electrode

حرارتی بیشترین میزان واکنش را برای هر دو واکنش نیم سلول دارد. برای CF خام k^0 واکنش منفی کمتر از واکنش مثبت است، در حالی که k^0 واکنش منفی برای هر دو CF اسیدی شده و تحت عملیات حرارتی قرار گرفته بیشتر از واکنش مثبت است. با در نظر گرفتن خصوصیات الکتروشیمیایی این سه الکتروود، می‌توان نتیجه گرفت که هر دو عامل سرعت سینتیک کند واکنش منفی و واکنش تولید هیدروژن، کارایی VFBها با الکتروودهای CF خام را محدود می‌کند و فقط واکنش تولید هیدروژن عملکرد کلی VFBها با الکتروودهای CF اسیدی شده را محدود می‌نماید. همچنین برای CF تحت عملیات حرارتی قرار گرفته هر دو فرایند مثبت و منفی ممکن است نقش‌های قابل مقایسه‌ای در عملکرد کلی داشته باشند.

تولید هیدروژن در نیم سلول منفی یکی از دلایل عدم تعادل بار در VFB است و در نتیجه منجر به از دست دادن کارایی می‌گردد زیرا تشکیل هیدروژن به صورت مستقیم با کاهش V^{3+} به V^{2+} رقابت می‌کند. در مرحله بعد، تشکیل حباب‌های گاز هیدروژن در طی فرایند شارژ، محل‌های واکنش را مسدود کرده و سطح فعال را کاهش می‌دهد که مانع از واکنش در سطح فیبر شده و تلفات فعال‌سازی را افزایش می‌دهد. بر این اساس، بررسی خصوصیات الکتروشیمیایی تولید هیدروژن در سطح الکتروودهای مبتنی بر کربن و طراحی سطح شیمیایی مناسب بسیار مهم است تا از تولید هیدروژن ناخواسته جلوگیری شود.

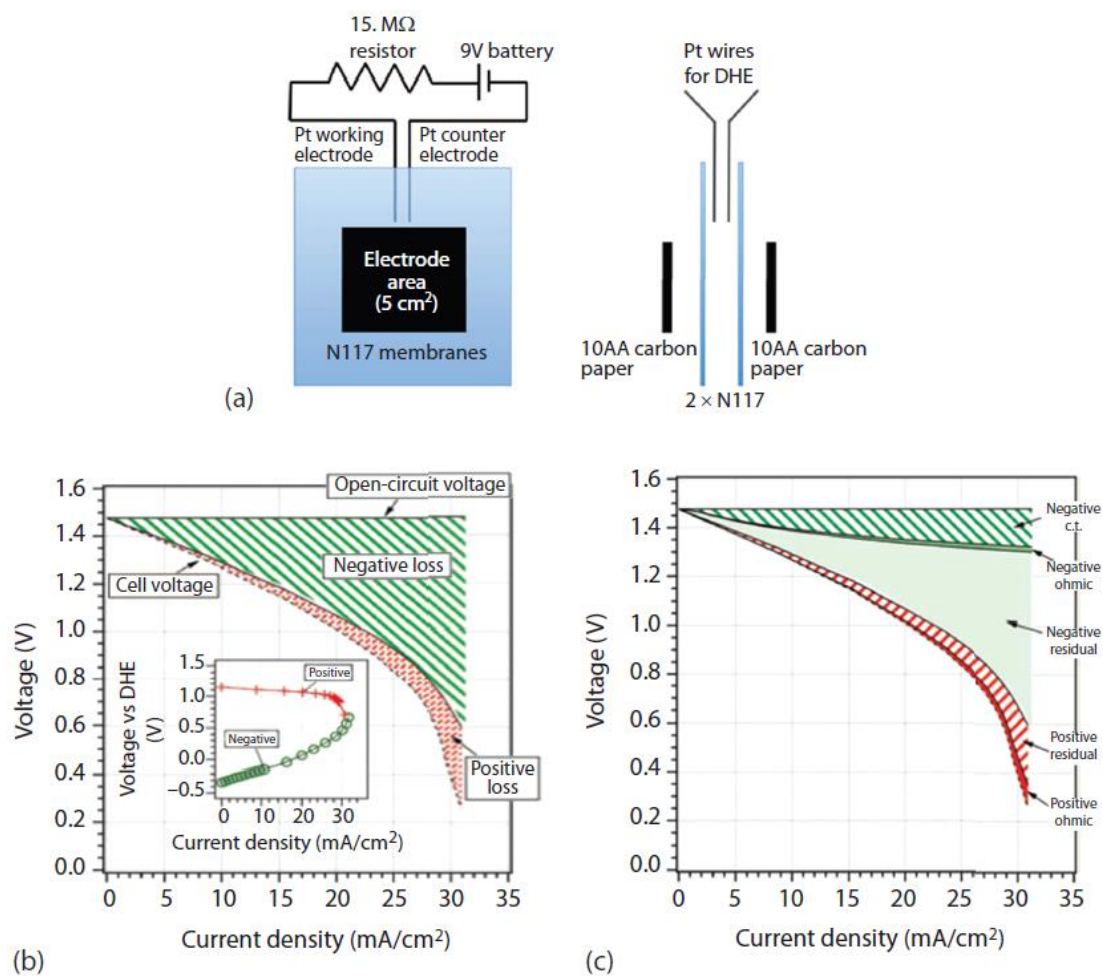
یان^۱ و همکارانش واکنش تولید هیدروژن در یک الکتروود گرافیت در یک VFB را بررسی نمودند و دریافتند که میزان هیدروژن تولید شده روی الکتروود گرافیت به میزان قابل توجهی به پتانسیل پلاریزاسیون، غلظت اسید سولفوریک و غلظت V^{3+} بستگی دارد [۲۳۶]. علاوه بر این تصور می‌شود که اتم‌های هیدروژن جذب شده در سطح گرافیت نه تنها مستقیماً مانع هدایت الکترون در الکتروود می‌شوند، بلکه از گروه‌های عاملی اکسیژن فعال الکتریکی مانند C-OH و COOH نیز استفاده می‌کنند. سان^۲ و همکاران نیز یک روش کمی برای تعیین میزان هیدروژن تولید شده در الکتروود کربن منفی پیشنهاد نموده‌اند [۲۱۷].

با توجه به اندازه‌گیری شناوری^۳ الکتروودهای مختلف، مشخص شد که ECSA ماده کربن تاثیر زیادی بر میزان تولید هیدروژن دارد. از آنجا که عملکرد الکتروشیمیایی یک VFB با استفاده از مواد الکتروودی با سطح موثر و تخلخل زیاد به طور قابل توجهی بهبود می‌یابد، سرعت واکنش تولید هیدروژن در نیم سلول منفی VFB ممکن است به صورت متناسب افزایش یابد و تا حدی منجر به کم شدن ظرفیت شود. از این رو، چگونگی مهار واکنش تولید هیدروژن در نیم سلول منفی VFB به یک موضوع تحقیقاتی مهم تبدیل شده است.

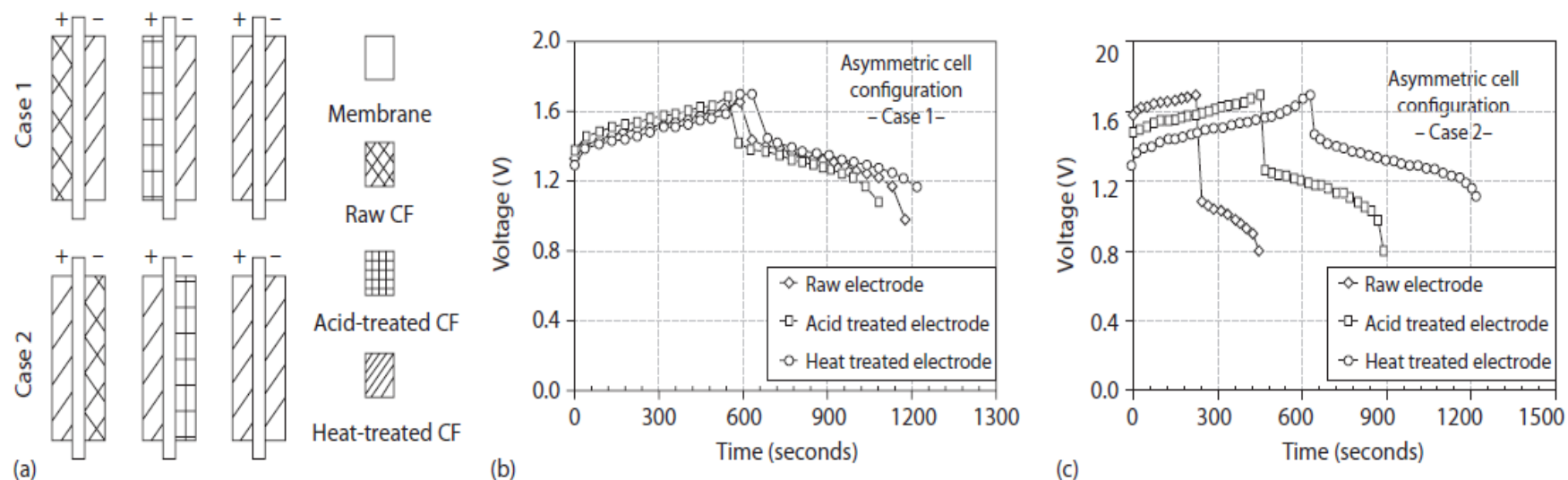
^۱ Yan

^۲ Sun

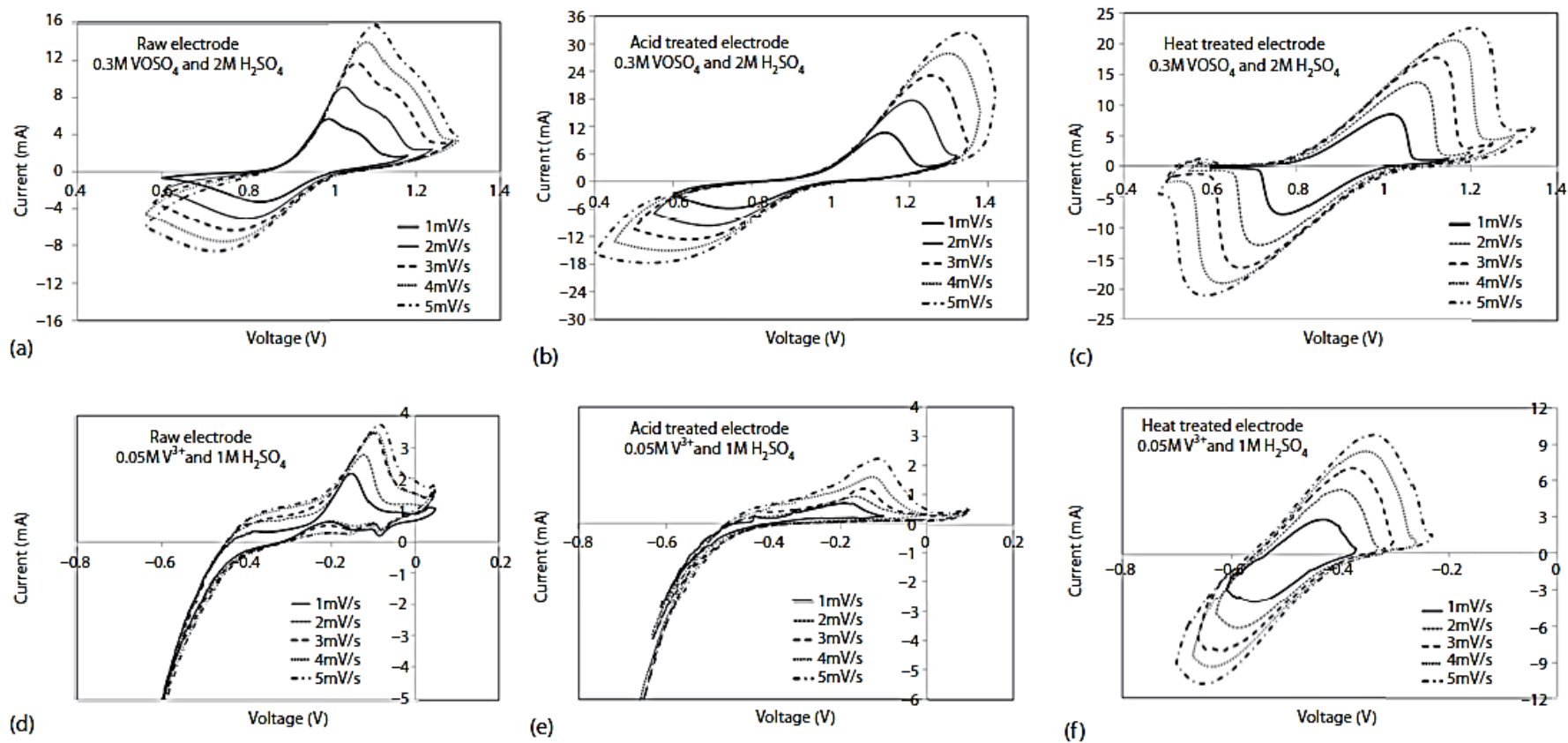
^۳ Buoyancy



شکل ۳-۷۶: (a) قرارگیری DHE در یک VFB، (b) منحنی پلاریزاسیون با تلفات هر الکترود با استفاده از DHE از جمله تلفات IR، سینتیک و انتقال جرم و (c) سهم اجزاء در تلفات ولتاژ سیستم مورد مطالعه.



شکل ۳-۷۷: (a) شماتیک ساختار سلول تست نامتقارن؛ تجزیه و تحلیل عملکرد VFB با استفاده از ساختار الکترود نامتقارن با (b) نمونه ۱ و (c) نمونه ۲. نمونه ۱: یک الکترود تحت عملیات حرارتی قرار گرفته در نیم سلول منفی استفاده شده در حالی که الکترود مثبت متنوع است. حالت ۲: از یک الکترود تحت عملیات حرارتی قرار گرفته در نیم سلول مثبت استفاده شده، در حالی که الکترود منفی متنوع است.



شکل ۳-۷۸: منحنی‌های CV واکنش‌های (a-c) نیم سلول مثبت و (d-f) نیم سلول منفی برای CF خالص، CF اسیدی شده و CF تحت عملیات حرارتی قرار گرفته در

با نرخ اسکن متفاوت $0.3 M VOSO_4 + 2.0 M H_2SO_4$

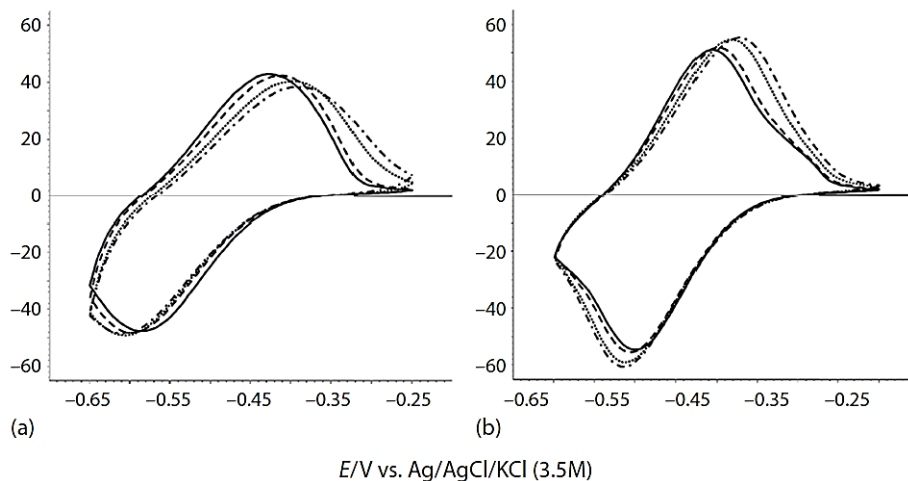
جدول ۳-۷: ثابت نرخ واکنش و ضرایب انتقال بار محاسبه شده زوج‌های VO_2^+/VO^{2+} (الکتروکد مثبت) و V^{3+}/V^{2+} (الکتروکد منفی) برای الکترودهای CF خالص، اسیدی شده و تحت عملیات حرارتی

k^0 (10^{-7} cm/s)				
VO_2^+/VO^{2+}		V^{3+}/V^{2+}		الکترودها
اکسایش	کاهش	اکسایش	کاهش	
۱/۸۳	۰/۹۹۶	۱/۵۴	NA	CF خالص
۲/۴۵	۱/۴۷	۴/۶۰	NA	CF اسیدی شده
۳/۱۲	۲/۷۹	۵/۴۷	۸/۳۸	CF تحت عملیات حرارتی قرار گرفته

به دلیل اضافه پتانسیل تولید هیدروژن زیاد برای فلزات واسطه مانند Pb، Bi، In و Sn، آنها اغلب به عنوان ماده افزودنی برای جلوگیری از واکنش تولید هیدروژن در باتری‌های ثانویه سنتی استفاده می‌شوند. به همین ترتیب، فلزات Bi و Sb بر روی سطح مواد کربن، پوشش داده شده‌اند تا بتوانند مانع از واکنش تولید هیدروژن در نیم سلول منفی یک VFB شوند. در حالت کلی، CF با نانوذرات Bi با هدف افزایش رسانایی الکتریکی و بهبود فعالیت الکتروکاتالیستی الکتروکد اصلاح می‌شود. با این حال، وانگ^۱ و همکاران دریافتند که وجود Bi تاثیر کمی بر فعالیت الکتروشیمیایی برای زوج ردوکس VO_2^+/VO^{2+} دارد اما واکنش ردوکس بین V^{3+} و V^{2+} را تسهیل می‌کند [۲۰۸]. از آن پس، از یک الکتروکد اصلاح شده Bi فقط به صورت الکتروکد منفی استفاده شد و سازوکار کاتالیستی مربوطه که از طریق Bi عملکرد نیم سلول منفی را بهبود می‌بخشد، بیشتر مورد بررسی قرار گرفت. در مقایسه با الکتروکد GF بدون Bi (نمد گرافیتی تحت عملیات حرارتی (TTGF))، GF اصلاح شده با Bi (Bi-TTGF) پاسخ جریان بزرگتر و پیک‌های ردوکس متقارن بیشتری را نشان داد (شکل ۳-۷۹). علاوه بر این، مقادیر I_{pa}/I_{pc} نزدیک‌تر به ۱ و مقادیر کمتر ΔE_p (جدول ۳-۸) نشان دهنده یک فعالیت الکتروکاتالیستی بهتر برای Bi-TTGF در نیم سلول منفی می‌باشد. با در نظر گرفتن پیک کاهش مختل نشده V^{3+} و همچنین اضافه پتانسیل تولید هیدروژن زیاد Bi، به راحتی می‌توان دریافت که واکنش تولید هیدروژن در Bi-TTGF مهار شده است. با این حال، نتایج ولتاموگرام روبش خطی (LSV) نشان می‌دهد که اضافه پتانسیل Bi-TTGF کمتر از TTGF است و جریان مربوطه در کل محدوده پتانسیلی که واکنش منفی در آن رخ می‌دهد، به وضوح بالاتر از TTGF است (شکل ۳-۸۰). با توجه به این نتایج می‌توان گفت که عملکرد بهبود یافته Bi-TTGF مربوط به افزایش اضافه پتانسیل تولید هیدروژن نیست. در این ارتباط سازوکار پیچیده‌تری مرتبط با نمک‌های وانادیوم برای توضیح برگشت‌پذیری بالای فرایند واکنش منفی در Bi-TTGF پیشنهاد شده است (شکل ۳-۸۱). به عبارت دیگر، دو سطح مختلف وجود دارد که به صورت مکان‌های فعال در Bi-TTGF رقابت می‌کنند: سطح کربن و سطح فلزی Bi. کاهش الکتروشیمیایی V^{3+} عمدتاً روی سطح کربن صورت می‌گیرد، در حالی که محصولات میانی ترکیبات BiH_3 یا BiH_x (غیر استوکیومتری) هنگامی

^۱ Wang^۲ Linear Sweep Voltammogram

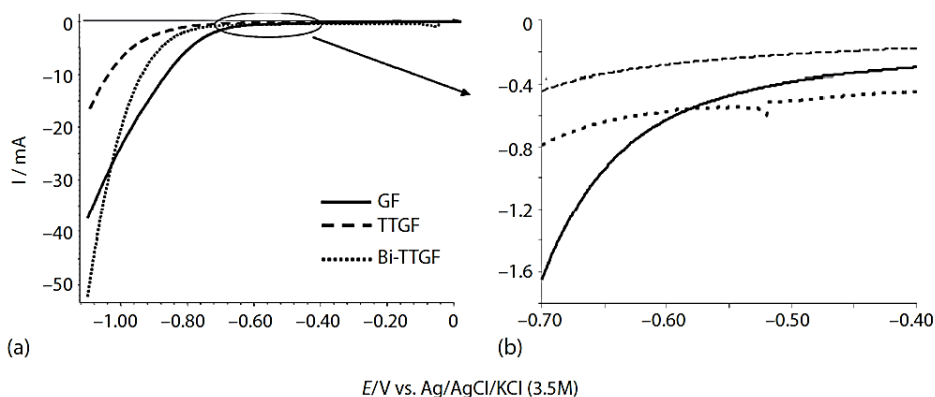
تشکیل می‌شوند که ذرات Bi فلزی تحت پتانسیل‌های بسیار منفی قرار بگیرند و این گونه‌های BiH_x می‌توانند به عنوان عوامل کاهنده قوی عمل کنند و با یون‌های V^{3+} در محلول واکنش داده و V^{2+} را تشکیل دهند. Bi فلزی نیز به طور همزمان بازتولید می‌شود.



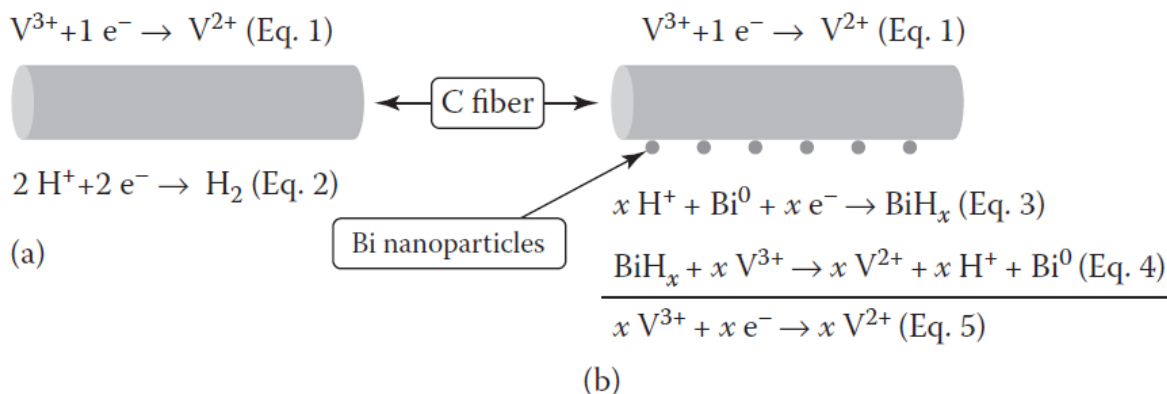
شکل ۳-۷۹: منحنی‌های CV واکنش منفی بر (a) TTGF و (b) Bi-TTGF با تعداد سیکل‌های مختلف، ثبت شده در محلول $0.05 M VOSO_4 + 1.0 M H_2SO_4$ در نرخ اسکن ۲ میلی‌ولت بر ثانیه.

جدول ۳-۸: پارامترهای الکتروشیمیایی کلیدی اندازه‌گیری شده به وسیله تعداد سیکل برای TTGF و Bi-TTGF

Bi-TTGF		TTGF		تعداد سیکل
Ipa/-Ipc	ΔE_p (mV)	Ipa/-Ipc	ΔE_p (mV)	
۰/۹۰۵	۰/۰۹۸	۰/۸۳۷	۰/۱۶۵	۲۰
۰/۸۸۶	۰/۱۰۵	۰/۸۰۸	۰/۱۹۲	۱۰۰
۰/۸۲	۰/۱۳۵	۰/۷۸۲	۰/۲۱۴	۳۰۰

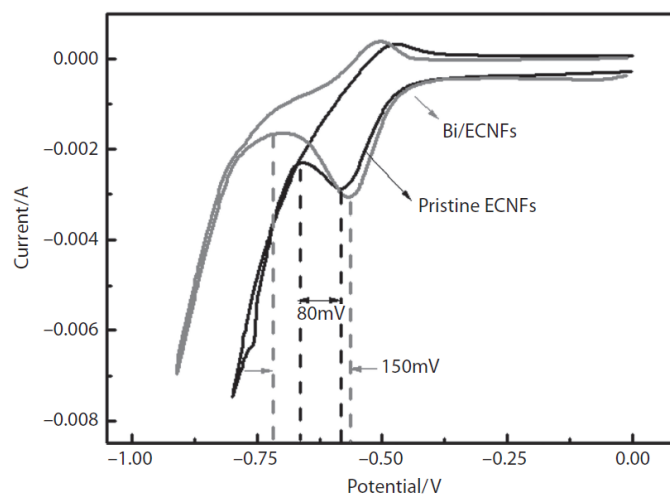


شکل ۳-۸۰: LSV ثبت شده برای مواد GF مختلف در محلول $1.0 M H_2SO_4$ در نرخ اسکن ۲ میلی‌ولت بر ثانیه



شکل ۳-۸۱: طرحی از واکنش‌های رخ داده در نیم سلول منفی VFB: (a) در سطح کربن، (b) در حضور نانوذرات Bi

فن^۱ و همکاران خصوصیات الکتروشیمیایی ECNFهای اصلاح شده با Bi (Bi-ECNF) در الکترولیت وانادیوم را بررسی کردند و دریافتند که اضافه پتانسیل تولید هیدروژن Bi-ECNF در مقایسه با ECNFهای خالص تا حدی افزایش می‌یابد (شکل ۳-۸۲) [۱۱۶]. همچنین آزمایش‌های شارژ و دشارژ نشان دادند که عملکرد VFBها با Bi-ECNF به عنوان الکتروکد منفی، بسیار بهبود می‌یابد. بر این اساس، تصور می‌شود که اضافه پتانسیل تولید هیدروژن بالا در Bi-ECNF مانع از واکنش‌های جانبی می‌شود و به همین دلیل موجب بهبود بیشتری در عملکرد باتری می‌گردد.



شکل ۳-۸۲: منحنی‌های CV برای زوج V^{3+}/V^{2+} در الکترودهای ECNF خالص و Bi-ECNF ثبت شده با نرخ اسکن ۲

میلی‌ولت بر ثانیه در محلول $0.1 M VOSO_4 + 2.0 M H_2SO_4$

^۱ Fan

به منظور تکمیل تحقیقات، لیو^۱ و همکاران یون‌های آنتیموان^۲ را به الکترولیت منفی وارد نموده و تاثیر آنها بر عملکرد الکتروشیمیایی VFB ها را بررسی کردند [۲۳۷]. نتایج نشان داد هنگامی که سلول‌های جریان با استفاده از الکترولیت با یون‌های Sb^{3+} کار می‌کنند، ذرات Sb همزمان بر روی سطح GF ترسیب الکتریکی می‌شوند. سپس کاتالیست فعالیت و برگشت‌پذیری زوج ردوکس V^{3+}/V^{2+} را بهبود می‌بخشد. بهبود قابل توجه در عملکرد الکتروشیمیایی VFB به دلیل اثر کاتالیتیک عالی ذرات Sb برای زوج ردوکس V^{3+}/V^{2+} است. علاوه بر این، یون‌های آنتیموان و ایندیم نیز به عنوان مانع تولید هیدروژن در نیم‌سلول‌های منفی VFB استفاده می‌شوند و هر دو ماده افزودنی تا حدی اضافه پتانسیل تولید هیدروژن را افزایش می‌دهند. افزودن Sb^{3+} به طور خاص فعالیت الکتروکاتالیستی را برای زوج ردوکس VO_2^+/VO^{2+} بهبود می‌بخشد. علاوه بر این، با در نظر گرفتن نقش مهم الکترولیت وانادیوم، به ویژه برای آنولیت در عملکرد VFB ها، اثرات والانس الکترولیت وانادیوم و نسبت حجم آنولیت و کاتولیت بر رفتار الکتروشیمیایی VFB ها توسط فن^۳ و همکاران بررسی شد [۲۳۸]. در واقع، الکترولیت با والانس بالا ($+3.5 >$) یا با نسبت حجم زیادی از آنولیت و کاتولیت ($1 >$) منجر به افزایش واکنش دهنده‌های فعال منفی می‌شود که موجب کاهش پلاریزاسیون غلظت فرایند منفی در مرحله پایانی آزمایش شارژ و دشارژ می‌گردد. نتایج نشان داده که افزایش حجم آنولیت می‌تواند نسبت استفاده از کاتولیت را بهبود بخشد اما تاثیر کمتری بر راندمان تبدیل انرژی باتری دارد. علاوه بر این، هر دو ظرفیت دشارژ و بارده تبدیل انرژی در ابتدا افزایش می‌یابند و سپس با افزایش والانس الکترولیت، مطابق قانون سهمی وار^۴ کاهش می‌یابد. ظرفیت دشارژ پایدارتر و بارده تبدیل انرژی بالاتر الکترولیت‌ها با والانس ۳/۵۷ نشان می‌دهد که فقط افزایش مناسب در ظرفیت الکترولیت برای بهبود عملکرد VFB مفید خواهد بود. به طور خلاصه، افزایش حجم والانس آنولیت و الکترولیت منجر به افزایش واکنش دهنده‌های فعال منفی می‌شود و مورد دوم تاثیر قابل توجهی بر عملکرد VFB ها دارد.

۳-۳- مواد کلیدی الکترولیت‌های باتری‌های جریانی وانادیوم

تعریف معیارهای عملکردی اولین قدم برای طراحی الکترولیت‌های بهینه برای فناوری VRFB است. به ویژه توجه دقیق به خصوصیات فیزیکی شیمیایی الکترولیت مانند حلالیت، پایداری، رسانایی یونی و گرانش^۵ ضروری است. لازم به ذکر است که همه این الزامات جدا از یکدیگر نیستند بلکه بسیار وابسته هستند و برای دستیابی به الکترولیت بهینه باید به طور همزمان برآورده شوند. به عنوان مثال، پایداری شیمیایی گونه‌های بسیار اکسیدکننده V^{5+} باید بسیار افزایش یابد تا

^۱ Liu

^۲ Antimony

^۳ Fan

^۴ Parabolic Law

^۵ Viscosity

از واکنش‌های پارازیتی با اجزای سلول و ته‌نشینی حرارتی^۱ کند V_2O_5 جلوگیری شود. اگرچه با افزایش غلظت اسیدسولفوریک ($> 6 M$) می‌توان پایداری V^{5+} را به طرز چشمگیری افزایش داد، این امر می‌تواند حلالیت گونه‌های V^{3+} ، V^{2+} و V^{4+} را به دلیل اثر یونی مشترک، کاهش دهد. از این‌رو، هرگونه تلاش برای افزایش حلالیت وانادیوم باید تاثیر همزمان بر پایداری شیمیایی کلی الکترولیت را نیز در نظر بگیرد. به همین ترتیب، غلظت وانادیوم بالاتر می‌تواند مانع رسانایی یونی شود و گرانیروی محلول را افزایش دهد، در نتیجه بر بازده کولمبیک کلی سیستم VRFB تاثیر منفی می‌گذارد. اسکایلاس-کازاکاس^۲ و همکاران در مورد اثر گرانیروی محلول‌های غلیظ وانادیوم و عملکرد الکتروشیمیایی VRFB گزارش داده‌اند [۲۳۹]. آنها به این نتیجه رسیدند که محلول $3.5 M V^{5+}$ در غلظت کلی $5 - 6 M$ بی‌سولفات/سولفات محدودکننده هیدرولیک ناحیه جریان است که بالاتر از آن، افزایش قابل توجه گرانیروی ممکن است بر عملکرد سلول تاثیر منفی بگذارد. گرانیروی مایعات به طور کلی با افزایش دما به دلیل حرکت مولکولی که از طریق حرارت فعال می‌شوند، کاهش می‌یابد. این حرکت حرارتی اثر متقابل الکترواستاتیک بین مولکول‌ها را کاهش می‌دهد و به دنبال آن نیروی برشی^۳ بین لایه‌ها و از این رو گرانیروی را کاهش می‌دهد. با این حال، با افزایش غلظت، فاصله موثر بین مولکول‌های متوالی به طور قابل توجهی کاهش می‌یابد که منجر به اثر متقابل بین مولکولی قوی‌تر و حتی ساختارهای مولکولی مرتبه بالاتر می‌شود (مانند دایمرها، تریمرها و غیره)، که چسبندگی آنها را بیشتر می‌کند و منجر به افزایش گرانیروی می‌گردد. اثر متقابل الکترواستاتیک بین آنیون‌های سیستم‌های حلال و کاتیون‌های وانادیوم می‌تواند منجر به یک فرایند جفت شدن یون^۴ به شرح روابط ذیل شود:



انتظار می‌رود که چنین فرایندی با پایداری شیمیایی، حلالیت، پتانسیل ردوکس و رسانایی یونی الکترولیت رابطه پیچیده‌ای داشته باشد. تیم تحقیقاتی PNNL^۵ با استفاده از طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته‌ای (NMR^۶) و مطالعات محاسباتی، در مورد تاثیر فرایند جفت شدن یون‌ها بر پایداری شیمیایی انواع الکترولیت‌های وانادیوم تحقیق نموده‌اند [۲۴۱-].

^۱ Thermal Precipitation

^۲ Skyllas Kazacos

^۳ Shear Forces

^۴ Ion-Pairing

^۵ Pacific Northwest National Laboratory

^۶ Nuclear Magnetic Resonance

۲۴۰]. علاوه بر این، میزان جفت شدن یون، که معمولاً به ثابت اتصال^۱ (روابط (۵۷-۳) و (۵۸-۳)) و غلظت یون مربوطه بستگی دارد، می‌تواند بر سینتیک و سازوکار فرایندهای ردوکس الکتروشیمیایی تاثیر بگذارد. تغییر پتانسیل اکسایش (E^0) با غلظت یون‌های مخالف^۲ (Z) و با ثابت تعادل برای تشکیل زوج یون (K_a) را می‌توان به صورت رابطه (۵۹-۳) نشان داد.

$$E^0 = E_{A/B}^0 + \frac{RT}{F} \ln(1 + K_a[Z]) \quad ۵۹-۳$$

که در رابطه فوق، $E_{A/B}^0$ نشان دهنده پتانسیل ردوکس استاندارد گونه‌های زوج A و B بدون فرایند جفت شدن یون است.

از آنجایی که جفت شدن یون با گرانشی الکترولیت ارتباط زیادی دارد، انتظار می‌رود که تاثیر زیادی بر رسانایی یونی و همچنین سینتیک الکتروود و مقاومت کلی سلول VRFB داشته باشد. فرایند جفت شدن یون در الکترولیت‌های وانادیوم مرسوم شامل آنیون‌های سولفات از سیستم حلال (یعنی اسیدسولفوریک) است که به طور مستقیم بر تعادل تفکیک اسید تاثیر می‌گذارد و به دنبال آن بر رسانایی یونی نیز تاثیرگذار است. به عنوان مثال، همان طور که یون‌های سولفات به طور فعال در واکنش‌های جفت شدن یون‌ها (روابط (۵۷-۳) و (۵۸-۳)) شرکت می‌کنند، واکنش تفکیک^۳ دوم (رابطه (۶۱-۳)) به سمت راست منتقل می‌شود و پروتون‌های اضافی را آزاد می‌کند که می‌تواند موجب افزایش رسانایی یونی کلی الکترولیت گردد.



مطابق آنچه که گفته شد، رسانایی که ظرفیت دشارژ RFB را تعیین می‌کند، وابستگی زیادی به فرایند جفت شدن یون، دما، حالت اکسایش گونه‌های فعال و گرانشی الکترولیت‌ها دارد. به عنوان مثال، رسانایی یونی الکترولیت V^{5+} بالاترین رتبه را دارد و پس از آن الکترولیت‌های V^{2+} و V^{4+} قرار دارند. نقش برجسته غلظت پروتون در رسانایی مشهود است. V^{2+} و V^{4+} غلظت‌های پروتونی مشابهی دارند و به دنبال آن رسانایی مشابه را در محدوده دمایی گسترده ثبت می‌کنند. بسیاری از تلاش‌های تحقیقاتی بر روی هدایت یونی الکترولیت‌های وانادیوم متناظر با حالت‌های مختلف شارژ (SOCs)^۴ و ترکیبات حلال متمرکز شده‌اند. علاوه بر غلظت پروتون و وانادیوم، تاثیر دما بر رسانایی نیز باید مورد تجزیه و تحلیل قرار گیرد، زیرا

^۱ Binding Constant

^۲ Counterion

^۳ Dissociation Reaction

^۴ States of Charge

عملکرد مداوم VRFB می‌تواند موجب گرادیان حرارتی داخلی به دلیل تلفات مقاومتی شود که در نهایت محلول‌های الکترولیت را گرم می‌کند [۹۱].

به طور کلی، ممکن است افزایش حلالیت وانادیوم برای طراحی الکترولیت‌های بهینه VRFB کافی نباشد. رویکردهای تجربی گسترده در تحقیقات مرتبط با الکترولیت بیشتر بر افزایش غلظت وانادیوم متمرکز شده‌اند، که می‌توانند به طور ناخواسته بر خصوصیات عملکردی مانند گرانروی، رسانایی و فرایند ردوکس الکترولیت تاثیر بگذارند. خصوصیات عملکردی یک الکترولیت به شدت به اثر متقابل بین مولکول‌های جسم حل شونده (املاح) و حلال بستگی دارد که معمولاً از آن به عنوان پدیده حلال‌پوشی^۱ یاد می‌شود. اگرچه پدیده حلال‌پوشی شامل کاتیون‌های وانادیوم در آب خالص و تمیز به خوبی قابل درک است، اما یک سیستم الکترولیت واقعی حاوی حالت‌های مختلف اکسایش جسم حل شونده وانادیوم (تحت SOCهای مختلف) با مخلوطی از حلال‌ها، چالش‌های اضافی را ایجاد می‌کند. به طور خاص، تنظیم مجدد حلال انتخابی در اطراف املاح مختلف وانادیوم می‌تواند فرایند جفت شدن یون بین کاتیون‌های وانادیوم و یون‌های مخالف را تسهیل نماید که موجب تعاملات بسیار وابسته و دینامیکی می‌شود. چنین اثرات متقابل بسیار وابسته و دینامیک در پدیده‌های حلال‌پوشی معمولاً به صورت خصوصیات عملکردی الکترولیت‌های وانادیوم پدیدار می‌شوند. بنابراین، درک سطح مولکولی از ساختار حلال‌پوشی وانادیوم برای طراحی منطقی الکترولیت‌ها برای کاربردهای RFB ضروری است. برخلاف روش مرسوم آزمون و خطا، تیم باتری‌های جریان‌ی PNNL یک روش جامع را برای توسعه الکترولیت‌های پیشرفته مبتنی بر درک سطح مولکولی شیمی حلال‌پوشی که یک مطالعه چند مدلی شامل مدلسازی محاسبات اولیه و اعتبارسنجی تجربی است را به کار گرفت [۹۱].

۳-۳-۱- شیمی حلال‌پوشی وانادیوم در محیط الکترولیت

آب به دلیل تفاوت قابل توجه در میزان الکترونگاتیوی^۲ اکسیژن و هیدروژن، بسیار قطبی است. این ماده یک حلال کارآمد برای نمک‌های یونی است و به طور طبیعی به عنوان یک حلال مشترک برای الکترولیت‌ها ظاهر شده است. هر دو املاح کاتیونی و آنیونی می‌توانند به طور موثری با مولکول‌های آب تعامل داشته باشند (اگرچه با مقاومت متقابل مختلف) و منجر به ایجاد یک ساختار حلال‌پوشی گسترده شوند که معمولاً به عنوان هیدراسیون^۳ یا آب‌پوشی یونی شناخته می‌شود. کاتیون‌های فلز واسطه (M^{n+}) به صورت املاح می‌توانند الکترون‌های جفت تنها را از اتم‌های اکسیژن مولکول‌های آب جذب کرده و پس از تجزیه یک غلاف^۴ حلال‌پوشی تشکیل دهند. مولکول‌های آبی که مستقیماً با یون‌های فلزی پیوند

^۱ Solvation Phenomena

^۲ Electronegativity

^۳ Hydration

^۴ Sheath

می‌دهند از طریق پیوند دینامیک هیدروژن با مولکول‌های آب اطراف ارتباط برقرار می‌کنند و فضای^۱ حلال‌پوشی ثانویه را شکل می‌دهند. ترکیب ساختار حلال‌پوشی- یعنی تعداد مولکول‌های آب قرار گرفته در حلال‌پوشی اول و دوم- به ساختار الکترونی کاتیون فلز و آنیون مخالف^۲ بستگی دارد. چنین ساختار حلال‌پوشی گسترده‌ای می‌تواند خواص پخش (به ویژه در غلظت املاح بالاتر) را تغییر داده و بر رسانایی کلی الکترولیت تاثیر منفی بگذارد. از این‌رو، پروتون‌های اضافی (معمولاً به شکل اسیدها) برای بهبود رسانایی یونی و قابلیت حل اضافه می‌شوند. با ورود اسیدها، ساختارهای محلول الکترولیت‌های آبی به دلیل اثر متقابل بین پروتون‌های اضافی H_3O^+ ، بازهای آمیخته^۳ (OH^-) ، آنیون‌های مخالف پروتون از اجزای اسیدی (مانند CL^- ، SO_4^{2-}) و کاتیون‌های فلزات واسطه پیچیده‌تر می‌شود. به طور معمول، پایداری و خصوصیات عملکردی الکترولیت توسط این ساختار پیچیده حلال‌پوشی و فرایند دینامیکی مرتبط مشخص می‌شود.

روش‌های آزمایش مستقیم به منظور بررسی ساختار حلال‌پوشی و دینامیک الکترولیت‌های VRFB از طریق طیف‌سنجی جذب اشعه ایکس (XAS^4)، رزونانس مغناطیسی هسته‌ای (NMR^5) و طیف‌سنجی رزونانس اسپین الکترون (ESR^6) انجام می‌شود. $XANES^7$ به دلیل حساسیت ساختاری بالاتر در نواحی کم انرژی طیف XAS ، ساختارهای حلال‌پوشی مرتبط اولیه را با دقت بالا تعیین می‌کند. برعکس، $EXAFS^8$ در نواحی با انرژی بالاتر ابزاری کارآمد است که می‌تواند اطلاعات دقیق در مورد فواصل پیوند و تشکیل جفت یون را ارائه دهد. NMR ، جایجایی شیمیایی و عرض خط هسته‌های خاص را در محلول جستجو می‌کند، که به طور معمول نشان دهنده محیط شیمیایی موجود و دینامیک مربوطه است. به طور مشابه ESR ، ثابت‌های کوپلینگ هایپر فاین^۹ (A) و شیفت- g را جستجو می‌نماید که می‌تواند ساختار الکترونی مولکول‌های پارامغناطیس به ویژه درجه اثر متقابل بین الکترون (های) جفت نشده در مرکز فلز و هسته‌های پیوند را آشکار سازد [۹۱]. علاوه بر این روش‌های آزمایشی خاص، استفاده از طیف‌سنجی‌های معمول مانند نوری و ارتعاشی به طور گسترده‌ای گزارش شده است [۲۴۲]. اگرچه این روش‌های طیف‌سنجی می‌توانند نمای قابل توجهی از ساختار حلال‌پوشی سطح مولکولی را ارائه نمایند، اما تفسیر داده‌های آنها از لحاظ تئوری پیچیده است و بنابراین اغلب به اطلاعات مکمل مدل‌های محاسباتی متکی است تا خصوصیات ساختاری و مشخصات پخش گونه‌های فعال ردوکس را مشخص نماید. تیم

^۱ Sphere^۲ Counteranion^۳ Conjugate Bases^۴ X-ray Absorption Spectroscopy^۵ Nuclear Magnetic Resonance^۶ Electron Spin Resonance^۷ X-ray Absorption Near-Edge Structure^۸ Extended X-ray Absorption Fine Structure^۹ Hyperfine Coupling Constant

تحقیقاتی PNNL تلاش نمودند تا از یک روش چند مدله برای درک ساختار حلال‌پوشی یون از طریق طیف‌سنجی تجربی ترکیبی و یک روش مبتنی بر DFT^۱ استفاده نمایند [۲۴۴-۲۴۳ و ۲۴۰]. بر اساس مطالعات مختلف، کاتیون‌های وانادیوم در الکترولیت‌های VRFB اولین ساختار حلال‌پوشی را به صورت یک کاتیون هگزاآکوا با ساختار هشت ضلعی (مانند $[V^{Z+}O_y(H_2O)_{6-y}]^{Z-2y}$; $Z = 4 +$ یا یک کاتیون Oxoqua (مانند $[V^{Z+}(H_2O)_6]^{Z+}$; $z = 2 +$ یا $3 +$ یا $5 +$) نشان می‌دهند (شکل ۳-۸۳) [۲۴۷-۲۴۵].

گونه‌های V^{5+} دیامغناطیسی بسته به سطح pH، غلظت یون و دما، ساختارهای کوئوردیناسیون^۲ متفاوتی دارند. در محلول‌های خنثی و قلیایی، این گونه‌ها به صورت آنیون‌های وانادات^۳ چهارضلعی (به عنوان مثال $(H_nVO_4^{(3-n)-})$) وجود دارد، در حالی که شرایط اسیدی ضعیف ($2 \leq pH \leq 6$) می‌تواند منجر به گونه‌های دکاوانادات^۴ ($V_{10}O_{28}$) شود. با این حال، الکترولیت‌های VRFB دارای pH بسیار کمی (< 1) هستند و می‌توان انتظار داشت که منجر به ایجاد کاتیون‌های Oxovanadium هیدراته با ساختار هشت ضلعی و عدد کوئوردیناسیون^۶ ۶ شوند که در آن دو اتم اکسیژن در ساختار ورسو^۵ با چهار مولکول آب هماهنگ می‌شوند (مثل $[VO_2(H_2O)_4]^+$). اخیراً مطالعات AIMD^۶ و DFT نشان داده که با دفع یک مولکول آب در موقعیت ترانس^۷ به یکی از پیوندهای اکسیژن وانادیک ($V=O$)، ساختار مطلوب پرانرژی^۸ ($\sim 8 \text{ Kcal/mol}$) شکل گرفته و در ادامه ساختار دو هرمی مثلثی با کوئوردیناسیون^۵ ۵ ($[VO_2(H_2O)_3]^+$) شکل می‌گیرد که در شکل ۳-۸۳ نشان داده شده است [۲۴۸ و ۲۴۳]. با در نظر گرفتن موانع با انرژی کم بین ساختارهای دو هرمی و هشت ضلعی، در محلول‌های الکترولیت واقعی توزیع هر دو ساختار وجود خواهد داشت. توزیع ساختار مولکولی این ساختارهای کاتیونی V^{5+} هیدراته نیز به غلظت وانادیوم و مقدار pH محلول بستگی دارد. به عنوان مثال، مادیک^۹ و همکاران گزارش دادند که اسیدیته بالا و غلظت‌های بالای یون وانادیوم می‌توانند منجر به تشکیل یک کاتیون دوهسته‌ای ($[V_2O_3 \cdot 8H_2O]^{4+}$) شوند [۲۴۹]. شکل‌گیری این ساختار دو هسته‌ای با افزایش غلظت وانادیوم معمولاً به صورت تغییر رنگ قابل مشاهده در محلول‌های V^{5+} از زرد به قرمز است. بدیهی است در غلظت‌های بالاتر وانادیوم ($> 1.75 \text{ M}$)، رنگ محلول الکترولیت به قرمز تیره تبدیل می‌شود که نشان دهنده ساختار دایمر^{۱۰} احتمالی است.

^۱ Density Functional Theory

^۲ Coordination

^۳ Vanadate

^۴ Decavanadate

^۵ Cis

^۶ Ab Initio Molecular Dynamics

^۷ Trans

^۸ Energetically

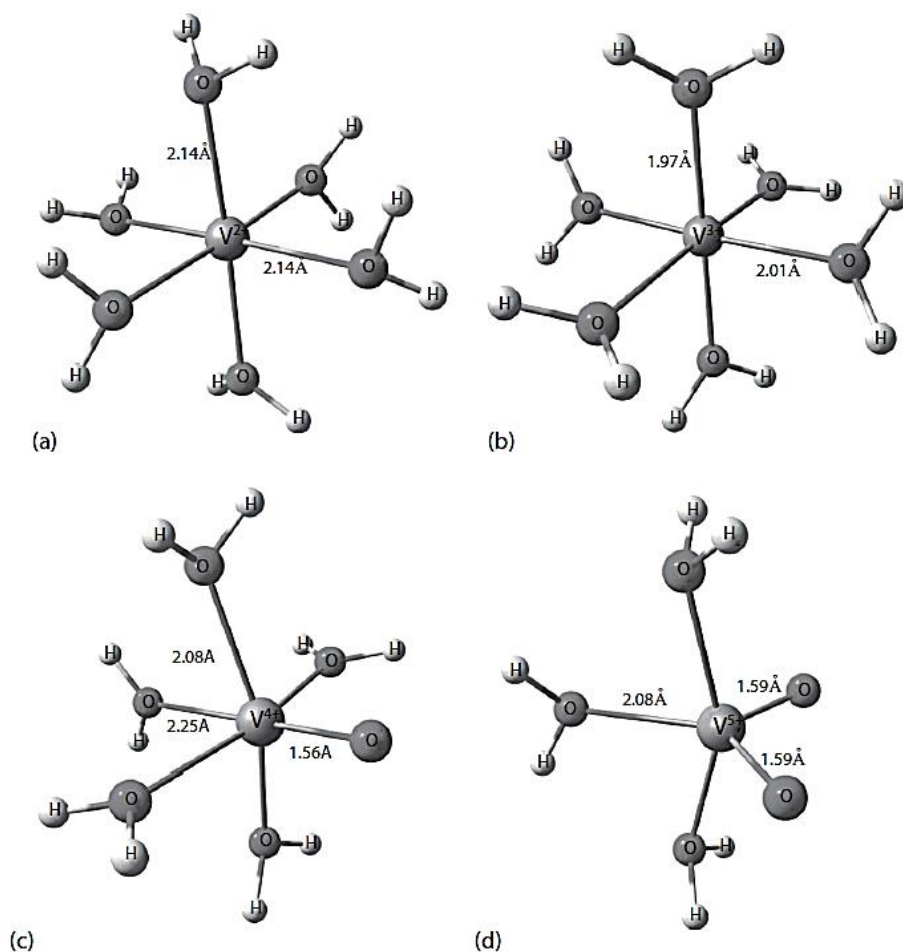
^۹ Madic

^{۱۰} Dimer Structure

شکل هیدراته از گونه‌های V^{4+} (معروف به یون وانادیل^۱) دارای یک مولکول اکسیژن وانادیل (یعنی $V=O$) در موقعیت محوری و پنج مولکول آب در بقیه موقعیت‌های هشت وجهی نامرتب است که در بخش (b) شکل ۳-۸۳ نشان داده شده است. پیوند $V=O$ در یون وانادیل بسیار قوی است و طی واکنش‌های شیمیایی دست نخورده باقی می‌ماند. این نکته پایداری شیمیایی بالاتر را به همراه دارد. یون وانادیل به دلیل الکترون جفت نشده ($d^1, S = 1/2$) در مرکز فلز یک نوع پارامغناطیس است و تجزیه و تحلیل NMR بسیاری از خصوصیات ساختاری و دینامیکی یون‌های وانادیل را نشان داده است [۲۵۰]. یون‌های فلزی وانادیل حاوی الکترون‌های جفت نشده در اوربیتال‌های d در t_{2g} نوع π و e_g نوع σ است. بنابراین دو نوع پیوند (مثل σ و π) در طی شکل‌گیری پیچیده بین یون‌های وانادیل و مولکول‌های آب امکان‌پذیر است. تغییر مثبت مشاهده شده در آزمایش‌های O^{17} برای تمام غلظت‌های وانادیل به وضوح نشان دهنده وجود پیوند π بین وانادیوم و اکسیژن مولکول آب است [۲۵۱-۲۵۲].

گونه‌های V^{3+} به عنوان کاتیون‌های هگزا آکوا با ساختار هشت ضلعی $[V^{3+}6(H_2O)]^{3+}$ در محلول‌های الکترولیت VRFB وجود دارند که در شکل ۳-۸۳ نشان داده شده است. اگرچه گونه‌های V^{3+} به دلیل وجود الکترون‌های جفت نشده، پارامغناطیس هستند اما بررسی دقیق قرارگیری ساختارهای الکترونی با استفاده از NMR و ESR با توجه به عدد صحیح اسپین^۲ بالاتر، چالش برانگیز است ($d^2, S = 1$). با این وجود ساختار مولکولی و الکترونی موجود برای کاتیون‌های V^{3+} هیدراته قبلاً با استفاده از تکنیک‌های مختلفی همچون روش‌های محاسباتی گزارش شده است [۲۵۳-۲۵۵]. کاتیون V^{2+} (یک نوع پارامغناطیس با الکترون جفت نشده ($d^3, S = 3/2$))، دارای یک فضای حلال‌پوشی مشابه با ساختار هشت ضلعی هگزا آکوا شبیه به کاتیون V^{3+} است.

^۱ Vanadyl^۲ Spin



شکل ۳-۸: ساختار حلال‌پوشی سطح مولکولی کاتیون‌های مختلف وانادیوم محاسبه شده با استفاده از روش **DFT**. (a) کاتیون V^{2+} به صورت ساختار هشت ضلعی **hexa-aqua**. (b) کاتیون V^{3+} به صورت ساختار هشت ضلعی **hexa-aqua**. (c) کاتیون V^{4+} به صورت ساختار هشت ضلعی نامرتب، (d) کاتیون V^{5+} به صورت ساختار دو هرمی^۱ با کوئوردیناسیون ۵

مولکول‌های حلال از اولین حلال‌پوشی گونه‌های وانادیوم می‌توانند به طور ذاتی با مولکول‌های حلال مجاور (به صورت بخشی از فضای حلال‌پوشی ثانویه) از طریق پدیده‌های تبادل لیگاند^۲ مبادله شوند. سرعت فرایند تبادل لیگاند عمدتاً به بار کاتیون وانادیوم بستگی دارد و می‌تواند از $10^2 S^{-1}$ تا $10^4 S^{-1}$ متفاوت باشد [۲۵۶-۲۵۷]. در طی فرایند تبادل لیگاند، مولکول آب حلال در غلاف حلال‌پوشی ثانویه می‌تواند با آنیون‌های مخالف از مولکول‌های حلال / افزودنی جایگزین شود که منجر به ایجاد یک ^3CIP شود. احتمال تشکیل CIP معمولاً به الکترون‌گاتیوی یون‌های وانادیوم و همچنین ماهیت و غلظت آنیون مخالف بستگی دارد. به طور خاص، این امر به نسبت مولی مولکول‌های حلال آزاد به آنیون‌های مخالف،

^۱ Trigonal Bipyramidal

^۲ Ligand Exchange Phenomena

^۳ Contact Ion Pair

بستگی خواهد داشت. برای الکترولیت‌های VRFB، نسبت مولکول‌های آب آزاد به آنیون‌ها (λ) در فضای حلال‌پوشی ثانویه را می‌توان با استفاده از رابطه (۳-۶۲) بدست آورد [۲۴۴].

$$\lambda = \frac{55.5 - f_w M_v}{M_{CA}} \quad ۳-۶۲$$

که در رابطه فوق f_w تعداد مولکول‌های آب در اولین فضای کوئوردیناسیون (به عنوان مثال 4, 5, 6 برای کاتیون‌های V^{5+} , V^{4+} , $V^{2+/3+}$) و M_v و M_{CA} به ترتیب مقدار مولی وانادیوم و آنیون‌های مخالف می‌باشند. این نسبت، ترکیب فضای کوئوردیناسیون را در اطراف کاتیون‌های وانادیوم تعریف می‌نماید. بر اساس شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی تعداد کل مولکول‌های آب در غلاف حلال‌پوشی ثانویه برای کاتیون‌های وانادیوم حدود ۱۲ تخمین زده می‌شود [۲۵۸]. بنابراین برای یک نسبت حلال به آنیون بالاتر (مثلاً $\lambda > 12$)، فضای کوئوردیناسیون ثانویه بیشتر توسط مولکول‌های آب اشغال^۱ می‌شود و احتمالاً روند تبادل لیگاند برای آنیون‌های مخالف حداقل خواهد بود. متناوباً با افزایش غلظت، آنیون‌های مورد نظر می‌توانند در فضای کوئوردیناسیون ثانویه جای بگیرند و در نتیجه موجب شکل‌گیری CIP شوند.

۳-۳-۲- الکترولیت‌های پشتیبان^۲

الکترولیت‌های پشتیبان با افزایش قابلیت حل^۳ وانادیوم و رسانایی یونی به افزایش ذخیره انرژی و ظرفیت سیکل VRFB‌ها کمک می‌کند. اسید سولفوریک، یک الکترولیت پشتیبان با استفاده گسترده است که قابلیت حل مناسب ($\sim 1.6 M$) برای همه گونه‌های وانادیوم در دماهای عملکردی ($15^\circ C - 40^\circ C$) تجهیزات معمول را فراهم می‌نماید. مطالعات دقیق قابلیت حل یون‌های وانادیوم مربوطه در اسید سولفوریک در طیف وسیعی از دما و غلظت اسید توسط اسکایلاس-کازاکاس و همکاران انجام شده است [۲۳۹]. مطالعات آنها نشان داده که قابلیت حل گونه‌های V^{2+} , V^{3+} و V^{4+} در اسید سولفوریک با افزایش دما و کاهش غلظت اسید، افزایش می‌یابد. برعکس پایداری V^{5+} با افزایش دما و کاهش غلظت اسید، کاهش می‌یابد. به عنوان مثال، در غلظت‌های بالاتر وانادیوم (2 M) و اسید سولفوریک (5 M)، یون‌های V^{2+} ، V^{3+} و V^{4+} در دماهای پایین (کمتر از ۱۰ درجه سانتیگراد) رسوب می‌کنند، در حالی که یون‌های V^{5+} به صورت V_2O_5 در دمای بالا (بیشتر از ۳۰ درجه سانتیگراد) رسوب می‌کنند. بدیهی است که قابلیت حل شدن یون وانادیوم و پایداری دما بسته به حالت اکسایش گونه‌های وانادیوم و ترکیب الکترولیت پشتیبان تغییر می‌کند. مشخصه قابلیت حل شدن الکترولیت‌های مبتنی بر اسید سولفوریک معمولی، چگالی انرژی ($< 25 kWh$) و همچنین دمای عملکردی ($-10^\circ C$)

^۱ Populated

^۲ Supporting Electrolyte

^۳ Solubility

VRFB (40°C) ها را محدود می‌کند. برای عملکرد قابل اطمینان‌تر، غلظت وانادیوم معمولاً در کاربردهای عملی VRFB به 1.5 M کاهش می‌یابد.

بنابراین، برای یک نسبت حلال به آنیون بالاتر (به عنوان مثال $\lambda > 12$)، فضای کوئوردیناسیون ثانویه بیشتر توسط مولکول‌های آب جمع می‌شود و احتمال روند تبادل لیگاند با یون‌های مخالف حداقل می‌گردد. به دنبال آن، با افزایش غلظت، آنیون‌های موردنظر می‌توانند در فضای کوئوردیناسیون ثانویه قرار بگیرند و در نتیجه موجب شکل‌گیری CIP شوند. تغییر در غلظت اولیه H_2SO_4 اساساً موجب تغییر غلظت یون‌های H^+ ، HSO_4^- و SO_4^{2-} می‌شود که با گونه‌های وانادیوم در محلول و پدیده‌های ته‌نشینی^۱ آنها تعامل مستقیمی دارد.

از این‌رو، درک شکل‌گیری CIP، جایی که کاتیون وانادیوم و آنیون مخالف با جایگزینی یک مولکول آب از ساختار حلال‌پوشی اول، لیگاند تشکیل می‌دهند بسیار مهم است. یون وانادیل (V^{4+}) پیوندهای قوی لیگاند با اتم‌های دهنده بسیار الکترونگاتیو، مانند F، Cl، O یا N تشکیل می‌دهد. با این حال، پیوند آن با آنیون‌های سولفات هنوز مشخص نیست [۲۵۹]. تشکیل CIP بین کاتیون‌های وانادیوم و آنیون‌های سولفات را می‌توان به صورت رابطه (۳-۶۳) نشان داد.



علاوه بر این، $VO(SO_4)_2$ و $VOHSO_4$ نیز فرض شده‌اند، البته با ثابت تعادل کم ($K < 100$). تیم PNNL مرجع [۹۱] تجزیه و تحلیل گسترده ^1H NMR و ^{17}O را بر روی محلول الکترولیت V^{4+} انجام داده و ساختار حلال‌پوشی و دینامیک‌های یون‌های وانادیل هیدراته $[VO(H_2O)_5]^{2+}$ را مشخص نموده‌اند. ساختار وانادیل هیدراته در غلظت‌های وانادیوم از 0.1 تا 3 M و در محدوده دمایی ۲۴۰-۳۴۰ K پایدار است. نتایج ^{17}O NMR نشان می‌دهد که یون وانادیل توسط آنیون‌های سولفات پیوند ضعیف (HSO_4^{1-} یا SO_4^{2-}) احاطه شده، جایی که احتمالاً وجه‌های هرمی یون وانادیل هشت ضلعی را اشغال می‌کند. این آنیون‌های سولفات همراه با مولکول‌های آب، فضای کوئوردیناسیون ثانویه یون‌های وانادیل هیدراته را تشکیل می‌دهند، همان‌طور که در شکل ۳-۸۴ نشان داده شده است.

افزایش غلظت اسید سولفوریک می‌تواند منجر به افزایش احتمال آنیون مخالف (مانند SO_4^{2-}) در فضای حلال‌پوشی ثانویه شود و به دنبال آن انرژی فعال‌سازی را برای جهت‌گیری مجدد مولکولی یون‌های وانادیل افزایش دهد [۲۴۱]. به طور خاص، در دماهای پایین، جلوگیری از تغییر جهت مجدد مولکولی وانادیل به دلیل ممانعت فضایی^۲ ناشی از آنیون‌های سولفات مجاور می‌تواند موجب تقویت هسته و رشد شود و در نتیجه موجب ته‌نشینی $VOSO_4$ گردد. به طور مشابه، ته‌نشینی الکترولیت‌های منفی [V(III) و V(II)] در دمای کمتر از ۱۰ درجه سانتیگراد به تشکیل CIP با آنیون‌های سولفات مرتبط است، همان‌طور که با تجزیه و تحلیل DFT و NMR پیش‌بینی شده بود [۲۴۴-۲۴۵]. در این میان، این

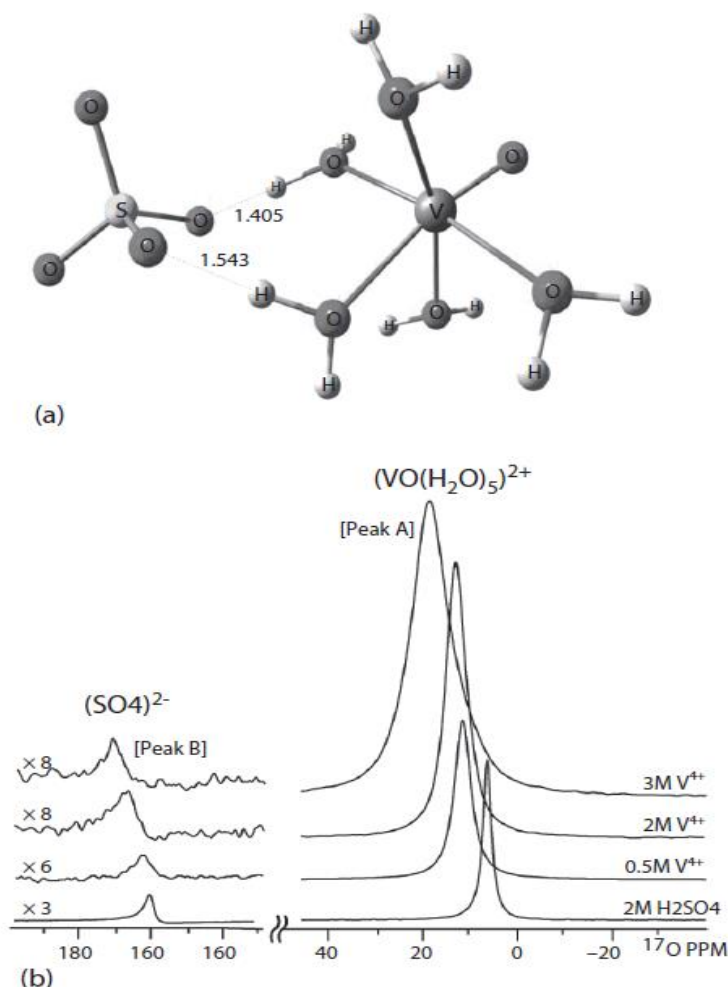
^۱ Precipitation

^۲ Steric Hindrance

رسوبات به صورت نمک‌های سولفات با استفاده از یک روش گرمایش ساده، برگشت‌پذیر هستند. با این حال، V^{5+} به صورت نمک‌های سولفات ته‌نشین نمی‌شود بلکه یک فرایند ته‌نشینی برگشت‌پذیر فعال، منجر به ته‌نشینی V_2O_5 در دمای بالا (بیشتر از ۳۰ درجه سانتیگراد) را دارد. با وجود مطالعات متعدد برای بهبود پایداری شیمیایی از طریق یک رویکرد تجربی، ته‌نشینی V^{5+} همچنان مسیر اصلی در دستیابی به یک VRFB از نظر شیمیایی قابل اطمینان و از نظر اقتصادی مناسب است.

تیم PNNL در مرجع [۲۶۰] با استفاده از طیف‌سنجی NMR چند هسته‌ای و مدل‌سازی محاسباتی مبتنی بر DFT، دوباره شیمی محلول الکترولیت V^{5+} را بررسی نمودند. طیف‌سنجی با دمای متغیر ^{17}O NMR و ^{51}V NMR تغییرات برگشت‌ناپذیر را در انتقال شیمیایی در دمای بالا ($> 335 K$) ثبت کردن که نشان دهنده یک انتقال ساختاری به دلیل واکنش گرمازا است. این مساله در شکل ۳-۸۵ نشان داده شده است [۲۴۲]. پس از آن تخمین منتج از مدل‌سازی مبتنی بر DFT نشان داد که یون‌های وانادیک هیدراته (به عنوان مثال $[VO_2(H_2O)_3]^{1+a}$) می‌توانند با غلبه بر یک مانع انرژی ($1/25 eV$) به مولکول‌های مبتنی بر هیدروکسو $[VO(OH)_3]^0$ منتقل شوند و منجر به ته‌نشینی احتمالی V_2O_5 گردند که در روابط (۳-۶۴) و (۳-۶۵) نشان داده شده است.





شکل ۳-۸۴: (a) ساختار حلال‌پوشی یون‌های وانادیل $[VO(H_2O)_5]^{2+}$ با آنیون‌های سولفات به صورت بخشی از فضای حلال‌پوشی ثانویه. (b) دمای متغیر تجزیه و تحلیل تغییر شیمیایی ^{17}O NMR یک محلول الکترولیت اندازه‌گیری شده در میدان مغناطیسی ۱۱ T

اگرچه تغییرات شیمیایی ^{51}V و ^{17}O پیش‌بینی شده توسط DFT در انتقال ساختاری مولکولی متناسب با نتایج تجربی است، وجود گونه‌های هیدروکسو^۱ در محلول الکترولیت VRFB بسیار اسیدی ($pH < 1$) عجیب است. این تشکیل گونه‌های هیدروکسو را می‌توان با اسیدیته لوویس^۲ کاتیون‌های فلزی آبی توضیح داد. مولکول‌های آب پیوند داده با کاتیون‌های فلزی در محلول‌های آبی به دلیل اثرات متقابل الکترواستاتیک با مرکز فلز، به از دست دادن پروتون‌ها تمایل دارند. الکترون‌گاتیو بالاتر کاتیون فلزی، چگالی الکترون را از اوربیتال‌های مولکولی مولکول‌های آب به اوربیتال‌های خالی کاتیون فلزی می‌کشاند [۲۴۲]. این انتقال بار پیوند هیدروژن (O-H) در مولکول‌های آب متصل به فلز را ضعیف نموده و آن را اسیدی‌تر

^۱ Hydroxo

^۲ Lewis

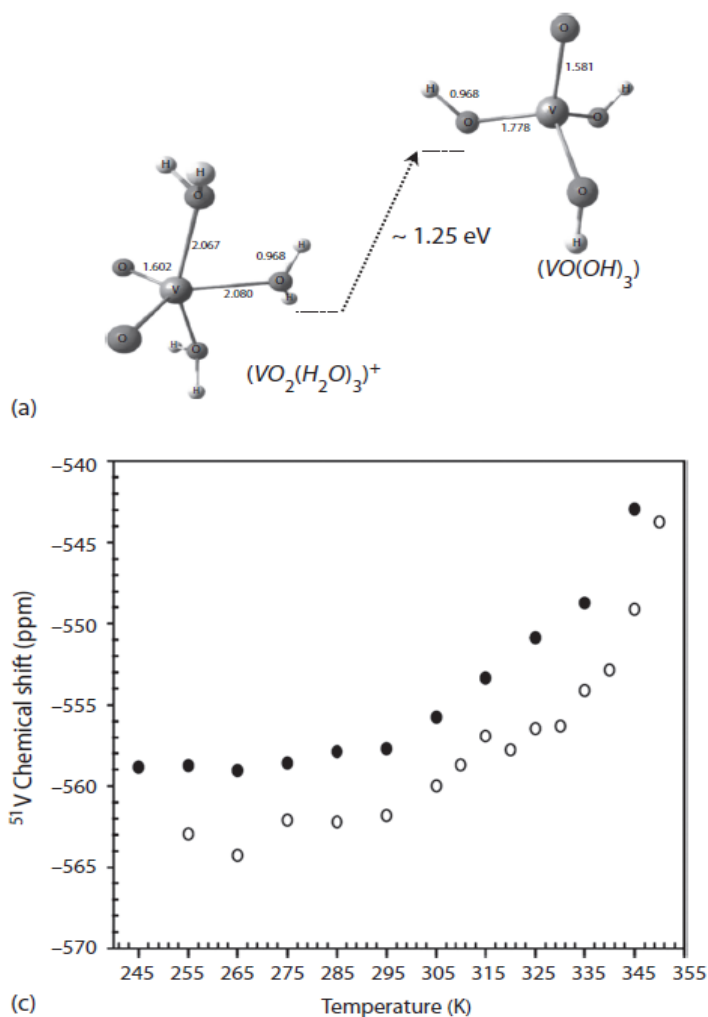
می نماید و منجر به از دست دادن پروتون می شود. این از دست دادن پروتون می تواند منجر به گونه های Hydroxo-aqua شود ($[M^{Z+}(H_2O)_{x-1}(OH)]^{(Z-1)+}$) و سپس یک شبکه oxo-bridge بین یون های فلزی مجاور ($(H_2O)_{x-1}M^{Z+} -$) $[M^{Z+}(H_2O)_{x-1}]^{2(Z-1)+}$ از طریق واکنش های پلیمریزاسیون مبتنی بر هیدرولیز ایجاد می شود. به طور معمول چنین شبکه ای با Oxo-Bridge، مولکول دانه^۱ برای تشکیل اکسید فلزی $[M_xO_y]$ است که به میزان کمی در سیستم های حلال آبی قابل حل است. اگرچه از دست دادن پروتون با دما و pH سیستم حلال قابل کنترل است، کاتیون های با بار بالاتر ($Z \geq 4$) هنوز مستعد از دست دادن پروتون و به دنبال آن پلیمریزاسیون مبتنی بر هیدرولیز هستند. تعداد پروتون هایی (P) که می توانند خود به خود از اولین ساختار حلال پوشی کاتیون فلزی آبی خارج شوند از رابطه (۳-۶۶) تعیین می گردد [۲۶۳-۲۶۱].

$$P = 1.45 Z - 0.45 C_N - \frac{1.07(2.71 - \chi_M)}{\sqrt{\chi_M}} \quad ۶۶-۳$$

که در رابطه فوق Z نشان دهنده بار مشخص فلز، C_N تعداد کوئوردیناسیون (برای یون وانادات $C_N = 5$) و χ_M مقدار الکترون گاتیو فلز (برای وانادیوم ۱/۶۳) می باشد.

برای کاتیون V^{5+} ، از دست دادن پروتون پیش بینی شده قابل توجه است ($P \sim 3.5$) که عمدتاً به دلیل بار بیشتر آن ($Z=5$) و تعداد کوئوردیناسیون کمتر ($C_N = 5$) است. لازم به ذکر است که این از دست دادن پروتون (رابطه (۳-۶۶)) برای یک سیستم حلال آبی خنثی در دمای اتاق است. دما و pH سیستم حلال پشتیبان با میزان از دست دادن پروتون ارتباط مستقیم دارد. میزان از دست دادن پروتون در دماهای بالا می تواند حتی بیشتر باشد و موجب تشکیل $[VO(OH)_3]$ شود. ماده حاصل از طریق واکنش هیدرولیز (روابط (۳-۶۴) و (۳-۶۵)) پلیمریزه می شود تا رسوب V_2O_5 شکل گیرد. بر اساس طیف NMR که با محاسبات DFT اعتبارسنجی شده، مشخص گردیده که کاتیون های V^{5+} به صورت گونه های هیدروکسو در الکترولیت اسید سولفوریک خالص وجود دارند که به ته نشینی (رسوب) ناشی از فرایند هیدرولیز بعدی بسیار حساس می باشند. سیستم اسید سولفوریک معمول به طور مشخص مانع از ته نشینی V^{5+} در غلظت بالاتر وانادیوم می شود. از این رو لازم است که با از دست دادن اولیه پروتون V^{5+} ، از طریق پروتون اضافی یا افزایش چگالی الکترون در مرکز فلز (با استفاده از کوئوردیناسیون آنیون مخالف از الکترولیت های پشتیبان) مقابله شود.

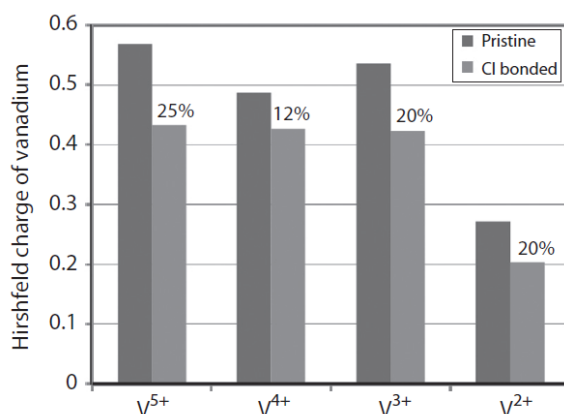
^۱ Seed Molecule



شکل ۳-۸۵: (a) هندسه‌های بهینه یون‌های وانادات $[VO_2(H_2O)_3]^+$ همراه با موانع انرژی در مولکول‌های مبتنی بر هیدروکسو $[VO(OH)_3]$ با استفاده از روش DFT. موانع انرژی با استفاده از اختلاف انرژی پیوند مولکول‌های فرآورده و واکنش دهنده محاسبه می‌شود. (b) آنالیز انتقال شیمیایی ^{51}V NMR دما متغیر برای $VO_2(H_2O)_3^+$ در محلول الکترولیت اسیدسولفوریک معمول اندازه‌گیری شده با میدان مغناطیسی 11/7 T. دایره‌های توخالی و دایره‌های توپر به ترتیب نشان دهنده تغییر شیمیایی مشاهده شده در طول سیکل‌های گرمایی و سیکل‌های سرمایی است.

یک الکترولیت پشتیبان بهینه باید بتواند یک آنیون مخالف فراهم کند تا بتواند با مولکول‌های آب هماهنگ مبادله شود و الکترون‌ها را به طور مستقیم به مرکز فلز وانادیوم منتقل نماید. جایگزینی یک مولکول آب پیوند داده به مرکز فلز وانادیوم با یک آنیون مخالف می‌تواند با یک فرایند تبادل لیگاند حاصل شود که از نظر ترمودینامیکی مطلوب است. چالش طراحی الکترولیت‌های پشتیبان بهینه، توانایی پیش‌بینی اثرات متقابل آنها با انواع کاتیون‌های وانادیوم در محدوده دمایی گسترده است. بر خلاف آنیون مخالف سولفات SO_4^{2-} الکترولیت‌های VRFB مرسوم، آنیون‌های هالید تک اتمی (مانند F^- , Cl^- , Br^-) به طور موثر با مرکز فلز وانادیوم هماهنگ می‌شود [۲۶۴]. به طور خاص، آنیون کلرید که می‌تواند به

سادگی به صورت اسید هیدروکلریک معرفی شود، یک الکترولیت پشتیبان مقرون به صرفه است که با وانادیوم به صورت V-CL پیوند می‌دهد (VCL_3 , $VOCL_3$) [۲۶۵]. در سیستم اسید مخلوط، افزودن موفق اسید هیدروکلریک به عنوان یک الکترولیت پشتیبان، آنیون کلرید را به ساختار حلال‌پوشی وانادیوم وارد می‌کند. به طور خاص اثرات متقابل الکترواستاتیک آنیون کلرید با کاتیون وانادیوم از نظر ساختار مولکولی و پایداری بسیار مهم است. اثر متقابل الکترواستاتیک از طریق انتقال بار بین آنیون کلرید و مرکز فلز وانادیوم را می‌توان با استفاده از یک بار هیرشفلد^۱ مبتنی بر DFT تحلیل نمود [۲۶۶-۲۶۷]. شکل ۳-۸۶ بار هیرشفلد را در کاتیون‌های وانادیوم مختلف قبل و بعد از فرایند پیوند کلرین^۲ را نشان می‌دهد.



شکل ۳-۸۶: بارهای هیرشفلد قبل و بعد از فرایند تبادل لیگاند کلرید در مرکز فلز وانادیوم. کاهش کامل بار الکترونیکی وانادیوم (به درصد) ناشی از پیوند کلرید برای هر مولکول کاتیون مشخص شده است. بار هیرشفلد در مرکز وانادیوم از ساختار بهینه DFT با استفاده از بسته ADF^3 حاصل شده است.

جایگزینی برخی از مولکول‌های آنیون سولفات با آنیون‌های کلرید در الکترولیت منجر به تبادل لیگاند با کاتیون‌های $[VO_2(H_2O)_3]^{1+}$ می‌شود و گونه‌های پیچیده کلرید را شکل می‌دهد که در شکل ۳-۸۷ نشان داده شده است. بدیهی است که این گونه‌های V^{5+} پیوند داده با کلرید به طور قابل توجهی بار مثبت در مرکز فلز وانادیوم را کاهش می‌دهند. با توجه به چگالی الکترون افزایش یافته، اثر متقابل بین مولکول‌های آب و کاتیون V^{5+} تضعیف شده و در نهایت میزان از دست دادن پروتون کاهش می‌یابد. تشکیل لیگاند کلرید با ^{35}CL و ^{51}V ترکیب شده (بخش (b) شکل ۳-۸۷) با آنالیز مبتنی بر DFT تایید می‌شود [۲۴۰ و ۲۴۴]. شکل ۳-۸۷ به ترتیب شماتیک سازوکار از دست دادن پروتون در گونه‌های خالص و گونه‌های V^{5+} پیوند داده شده با کلرید را به صورت بخشی از سیستم الکترولیت VRFB معمولی و اسید مخلوط نشان می‌دهد.

^۱ Hirshfeld

^۲ Chlorine

^۳ Amsterdam Density Functional

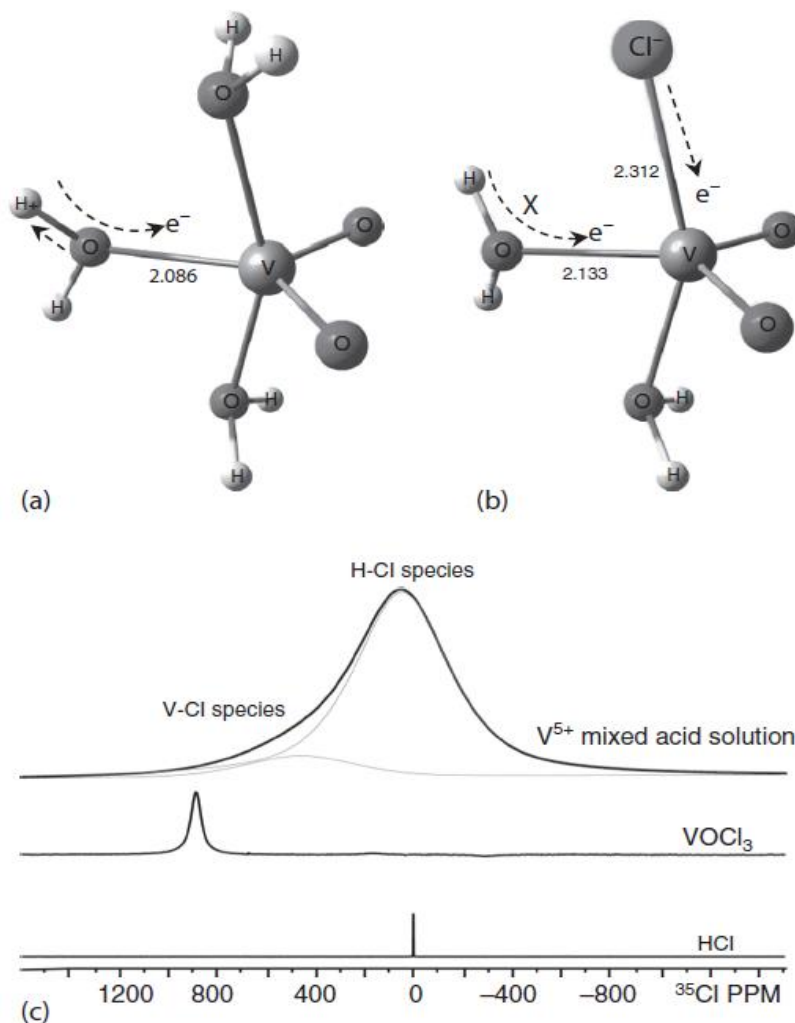
اسید هیدروکلریک به عنوان الکترولیت پشتیبان نیاز به غلظت بالاتر اسید سولفوریک را که معمولاً در الکترولیت‌های مرسوم مشاهده می‌شود کاهش می‌دهد و همزمان پایداری یون‌های V^{4+} را در دمای پایین افزایش می‌دهد. تغییرات نسبتاً کوچک در بار الکترونیکی کاتیون‌های V^{4+} نشان می‌دهد که پیوند آنیون کلرید با مولکول‌های آب حلال، موفق نیست. این مساله با محاسبات انرژی پیوند مبتنی بر DFT مطابقت دارد که کاتیون‌های V^{4+} انرژی پیوند کم (0.1 eV) را ثبت می‌کنند. به طور خاص مقدار g مشابه مشاهده شده مبتنی بر اندازه‌گیری ESR مولکول‌های پیوند کلرید و وانادیل خالص، ساختار الکترونی مشابه آنها را نشان می‌دهد و تایید می‌کند که پیوند کلرید، چگالی الکترون قابل توجهی را به مرکز فلزی V^{4+} ارائه نمی‌کند. با این وجود، با جایگزینی بیشتر آنیون سولفات از فضای حلال‌پوشی اول V^{4+} ، آنیون‌های کلرید می‌توانند از ته‌نشینی $VOSO_4$ که در الکترولیت‌های مرسوم در شرایط دمایی پایین مشاهده می‌شود ممانعت بعمل آورند. در مقابل، کاتیون V^{3+} تغییر مشخصی در بار الکترونیکی آن نشان می‌دهد که بیانگر میل شدید به گونه‌های کمپلکس-کلرید است، همان طور که توسط مشخصه گرمایی در محاسبات انرژی پیوند پیش‌بینی شده بود (0.45 eV). تقدم تشکیل CIP می‌تواند از طریق تبادل لیگاند ساده آنیون‌های کلرید با مولکول‌های آب در کاتیون V^{3+} هگزا آکوا صورت پذیرد [۲۴۵].



بدیهی است که گونه‌های کاتیونی V^{3+} در سیستم مخلوط اسید، رسوبی از نوع ژل را با قرار گرفتن طولانی مدت (بیشتر از ۱۰ روز) در دمای پایین (< 270 K) تشکیل می‌دهند که با عملیات‌های حرارتی، بسیار برگشت‌پذیر است. با توجه به میل شدید آن به آنیون‌های کلرید، گونه‌های V^{3+} ممکن است یک روند هسته‌زایی^۱ و واکنش رسوبی بعدی را در دمای پایین تسهیل کنند. دینامیک فرایند تبادل لیگاند کلرین در مولکول V^{3+} کمپلکس-کلرین با استفاده از اندازه‌گیری ^{35}Cl NMR مطالعه شده است [۲۴۵]. متوسط طول عمر کلرین (حدود 10^{-5} ثانیه) در ساختارهای حلال‌پوشی V(III) شبیه کاتیون‌های وانادیوم (II) در دمای اتاق است اما بسیار کمتر از زمان تبادل آب (حدود 10^{-3} ثانیه) $[V^{3+}6(H_2O)]^{3+}$ خالص می‌باشد. ظاهراً در دماهای پایین (< 280 K)، نرخ تبادل لیگاند به طور نمایی کاهش می‌یابد و این نشان دهنده موانع ناشی از دینامیک حلال‌پوشی و به دنبال آن شروع فرایند هسته‌زایی است که منجر به رسوب نوع ژل می‌شود. بر خلاف V^{3+} ، انرژی پیوند کاتیون V^{2+} برای تشکیل CIP با آنیون‌های کلرین که می‌تواند منجر به $[V.Cl.5(H_2O)]^{1+}$ شود، به طور قابل توجهی پایین‌تر است (0.1 eV). علاوه بر این، نرخ تبادل برای شکل‌گیری CIP در یک محدوده دمایی گسترده (240 – 320 K) تقریباً ثابت می‌ماند که نشان می‌دهد کلرین می‌تواند به راحتی با مولکول‌های آب حلال جایگزین شود و مولکول‌های خالص $[V^{2+}6(H_2O)]^{2+}$ تولید گردد. این با پایداری نسبتاً بالاتر کاتیون V^{2+} مشاهده شده در سیستم مخلوط اسید در دمای پایین مطابقت دارد. اگرچه ماهیت پیوند آنیون‌های کلرید بر روی پایداری مولکولی بررسی شده اما

^۱ Nucleation

هنوز هم باید یک درک عمیق از نقش آنیون مخالف در خصوصیات عملکردی الکترولیت‌ها به دست آورد. تجزیه و تحلیل اشعه ایکس و NMR چند حالتی همراه با محاسبات مبتنی بر دینامیک مولکولی می‌تواند یک دیدگاه جامع در مورد نقش الکترولیت‌های پشتیبان و روند تبادل لیگاند مربوطه بر پایداری الکترولیت‌ها فراهم نماید.



شکل ۳-۸۷: (a) شماییک واکنش دپروتوناسیون در مولکول خالص $[VO_2(H_2O)_3]^{1+}$ در الکترولیت مبتنی بر اسید سولفوریک رایج و (b) فرایند دپروتوناسیون کاهش یافته در مولکول کمپلکس-کلرین $[VO_2(CL)^-(H_2O)_2]$ منجر به پایداری حرارتی بالاتر در الکترولیت اسید مخلوط می‌شود، (c) طیف ^{35}Cl NMR از $2 M V^{5+}$ در محلول الکترولیت اسید مخلوط همراه با محلول‌های HCL و $VOCL_3$ که با میدان مغناطیسی $11 T$ اندازه‌گیری شده است.

۳-۳-۳- افزودنی‌های الکترولیت

مطالعات زیادی بر اساس رویکرد تجربی برای شناسایی مواد افزودنی بهینه وجود دارد [۲۶۸-۲۷۰]. این مطالعات بیشتر به دو دسته با عنوان افزودنی‌های آلی یا غیرآلی (معدنی) تقسیم می‌شوند که هدف اصلی آنها ایجاد پایداری در کاتیون‌های

V^{5+} در دما و غلظت بالا است. تعدادی از نمک‌های غیرآلی به عنوان مواد افزودنی برای پایداری محلول‌های وانادیوم انتخاب می‌شوند که غالباً آنیون‌های مخالفی مانند سولفات‌ها، فسفات‌ها و نیترات‌ها را به همراه کاتیون‌های مرسوم مانند K^+ ، Li^+ و Na^+ به سیستم الکترولیت وارد می‌کنند [۲۷۱].

در بین آنیون‌های متداول، سولفات‌ها و نیترات‌ها از نظر پایداری کاتیون‌های V^{5+} در دمای بالا موثر نیستند. به عنوان مثال، ۳ درصد وزنی K_2SO_4 به عنوان ماده افزودنی اثر نامطلوبی بر پایداری محلول V^{5+} نشان می‌دهد بگونه‌ای که سرعت فرایند رسوب (تقریباً ۱۸ ساعت) از الکترولیت مبتنی بر سولفوریک اسید (تقریباً ۹۵ ساعت) بیشتر می‌شود. تسریع رسوب در محدوده دمایی وسیعی ($-5^\circ C - 40^\circ C$) مشاهده شد و آنالیزهای ساختار آنها، تشکیل هیدرات سولفات وانادیوم پتاسیم ($KVSO_6 \cdot 3H_2O$) را نشان داده است [۲۷۲]. فرایند رسوب تسریع شده نه تنها شامل از دست دادن پروتون (ذکر شده در بخش قبل) است، بلکه همچنین با تعامل شیمیایی K^+ و SO_4^{2-} با مولکول‌های V^{5+} ناسازگار (مخالف) است. جالب است که سایر نمک‌های پایه سولفات مانند Na_2SO_4 و $Al_2(SO_4)_3$ در مقایسه با الکترولیت‌های معمولی، پایداری قابل قبولی (۷۰-۱۲۰ ساعت) را نشان می‌دهند. از میان نمک‌های مختلف مبتنی بر سولفات، سولفات آمونیوم ($(NH_4)_2SO_4$) نتایج امیدوارکننده‌تری را در پایداری V^{5+} ۳ M در ۵۰ درجه سانتیگراد برای چند روز نشان داده است [۲۷۳]. با این وجود، بیشتر نمک‌های مبتنی بر سولفات قادر به ایجاد پایداری در مولکول‌های V^{5+} در دماهای بالا (بیشتر از ۴۰ درجه سانتیگراد) برای مدت طولانی (بیشتر از ۱۴ روز) در غلظت‌های بالای وانادیوم ($\geq 2 M$) که برای فناوری VRFB ضروری است، نیستند.

نمک‌های مبتنی بر فسفات در مقایسه با نمونه‌های سولفات بهبودهای قابل قبولی را در پایداری V^{5+} نشان می‌دهند. محلول‌های الکترولیت متداول با اسید سولفوریک به عنوان الکترولیت پشتیبان، پس از ۳ روز برای V^{5+} ۳ M و ۵ M غلظت سولفات کل در ۳۰ درجه سانتیگراد، رسوب گرمایی دارند. با اضافه کردن افزودنی ۱ درصد وزنی H_3PO_4 ، زمان لازم برای رسوب به بیش از ۴۷ روز افزایش می‌یابد، در حالی که در دمای ۳۰ درجه سانتیگراد نگه شود. به طور مشابه، ۱ درصد وزنی پنتاپلی فسفات سدیم^۱، ۱ درصد وزنی k_3PO_4 و ۲ درصد وزنی $(NH_4)_2SO_4$ + ۱ درصد وزنی H_3PO_4 دارای پایداری گسترده (تقریباً ۳۲ روز) با غلظت V(V) تقریباً ۲.۶ M است [۲۷۳]. به همین ترتیب، استفاده از تترابازیک پیروفسفات سدیم^۲ به صورت یک افزودنی موجب افزایش قابل توجهی در پایداری الکترولیت‌های V^{5+} می‌شود [۲۷۴]. با این حال، درک سطح مولکولی از پایداری نسبتاً بالاتر بدست آمده از آنیون‌های مخالف فسفات هنوز روشن نیست. به طور کلی این فرض وجود دارد که تشکیل CIP با آنیون‌های فسفات می‌تواند مرحله واکنش پلیمریزاسیون را در فرایند رسوب V^{5+} کاهش دهد. مولکول‌های آلی فلزی مبتنی بر V^{5+} با یک لیگاند پلساز^۳ HPO_4^{2-} هستند که از تشکیل CIP در محلول‌های

^۱ Pentapolyphosphate

^۲ Sodium Pyrophosphate Tetrabasic

^۳ Bridging

الکترولیت پشتیبانی می‌کنند [۲۷۵-۲۷۷]. پلی فسفات‌ها مانند پنتاپلی فسفات سدیم به افزایش پایداری الکترولیت V^{5+} تمایل دارند. با این حال، غلظت مولی آنیون‌های فسفات که به صورت مواد افزودنی استفاده می‌شوند، به طور قابل توجهی کمتر از غلظت کاتیون‌های وانادیوم در محلول می‌باشد. از این رو، سازوکار تشکیل CIP ممکن است اثرات پایداری را به طور کامل توضیح ندهد که نشان دهنده سهم سایر فرایندها در مهار رسوب است.

اسکایلاس-کازاکاس و همکاران عقیده دارند که پروتون‌های اضافی موجود در H_3PO_4 می‌تواند دلیل اصلی پایداری بالاتر الکترولیت‌های V^{5+} باشد [۲۷۳]. با این حال، مشخص نیست که چگونه یک افزایش حاشیه‌ای در غلظت پروتون ($\sim 0.15 M H_3PO_4$) می‌تواند به طور قابل توجهی پایداری V^{5+} (از ۳ روز به ۳۲ روز در غلظت 3M) را افزایش دهد. اسیدهای غیرآلی مختلف مانند اسید متان سولفونیک، اسید بوریک، اسید هیدروکلریک، هیدروژن بروماید، هیدروژن فلوراید، اسید تنگستوسیلیسیک^۱ و اسید فسفوتونگستیک^۲ هر کدام با ثابت‌های تجزیه پروتون متفاوت، به منظور پایداری الکترولیت V^{5+} مورد آزمایش قرار گرفتند [۲۷۸]. نتایج هیچ ارتباط آشکاری بین غلظت پروتون اضافی مواد افزودنی (۰/۱۵ درصد وزنی) و پایداری الکترولیت‌ها نشان نمی‌دهد. از این رو، طیف‌سنجی سطح مولکولی و مطالعات محاسباتی برای تعیین سازوکار غلظت پروتون و نقش مواد افزودنی در پایداری الکترولیت‌های V^{5+} لازم است.

طیف گسترده‌ای از مواد افزودنی آلی به صورت موانع رسوب برای الکترولیت‌های وانادیوم فوق اشباع مورد بررسی قرار گرفته‌اند، اگرچه بیشتر آنها در حضور گونه‌های بسیار اکسید کننده V^{5+} ناپایدار بودند [۲۷۰ و ۲۷۹-۲۸۱]. در طول اکسایش مولکول‌های آلی، گونه‌های V^{5+} به V^{4+} کاهش می‌یابند و به طور بالقوه موجب دشارژ خودی در طی عملکرد VRFB می‌شوند. اسیدهای مبتنی بر گروه کربوکسیل مانند اسید مالیک^۳ و EDTA^۴ با تولید گاز CO_2 به آرامی در محلول‌های V^{5+} اکسید می‌شوند. مشخص شده که اگزالات آمونیوم^۵ علی‌رغم خاصیت شناخته شده‌ای که در تشکیل رسوبات نامحلول با بسیاری از یون‌های فلزی دارد، نسبتاً آهسته اکسید می‌شود. گلیسرول^۶ (یک ترکیب پلیول)، بسته به غلظت آن پایداری V^{5+} را با اکسایش آهسته، افزایش می‌دهد. فرض بر این است که الکل‌های دوم و سوم پلی‌هیدریک^۷ یا ترکیبات حلقه‌ای یا زنجیره‌ای، بیشترین مقاومت را در برابر اکسایش توسط گونه‌های V^{5+} دارند. به عنوان مثال، اینوزیتول^۸ به دلیل ساختار حلقه‌ای خود، به عنوان یک افزودنی مناسب پیشنهاد شده است که پایداری بهتری را برای

^۱ Tungstosilicic Acid^۲ Phosphotungstic Acid^۳ Malic Acid^۴ Ethylenediaminetetraacetic Acid^۵ Ammonium Oxalate^۶ Glycerol^۷ Polyhydric^۸ Inositol

محلول‌های V^{5+} فراهم می‌نماید [۲۷۳]. در مرجع [۲۸۲] بیان شده که اینوزیتول و اسید فیتیک^۱ موجب بهبود پایداری و برگشت‌پذیری الکتروشیمیایی گونه‌های V^{5+} می‌شوند، اما پایداری طولانی مدت مشخص نیست. به طور مشابه مولکول‌های آلی با گروه‌های دوم و سوم SH- یا NH_2 - نیز به عنوان افزودنی‌های مناسب برای محلول‌های بسیار غلیظ وانادیوم پیشنهاد شده‌اند.

کربوهیدرات‌های متداول مانند گلوکز^۲، ساکاروز^۳، فروکتوز^۴ و همچنین الکل‌های قندی مانند سوربیتول^۵ و مانیتول^۶ نیز به عنوان مواد افزودنی مورد آزمایش قرار گرفته و برای مدت کوتاه (کمتر از ۲ روز) دارای پایداری قابل قبولی بوده‌اند اما در نهایت توسط گونه‌های V^{5+} اکسید شده‌اند [۲۸۱]. علی‌رغم اثر حاشیه‌ای آنها در پایداری محلول‌های الکترولیت V^{5+} ، گروه OH- حاوی مولکول‌های آلی تمایل به افزایش قابل توجه در سینتیک ردوکس وانادیوم دارد. همچنین بیان شده که کاتیون‌های وانادیوم در یون‌های هیدروژن در گروه‌های OH- تبادل یون می‌کنند و موفق به واکنش ردوکس می‌شوند. بنابراین، مواد افزودنی آلی با گروه‌های OH- می‌توانند به طور بالقوه به عنوان مکان‌های فعال برای انتقال الکترون عمل نمایند و بدین ترتیب می‌توانند سینتیک‌های واکنش ردوکس را بیشتر تسهیل نمایند.

ترکیبی از مواد افزودنی آلی و غیرآلی مانند ۱ درصد وزنی گلیسرین با ۲ درصد وزنی سولفات آمونیوم، قادر به پایداری غلظت‌های بسیار بالای وانادیوم (3.6 M) برای مدت کوتاهی هستند. آزمون‌های پایداری طولانی مدت نشان داده که بیشتر مواد افزودنی آلی در نهایت توسط یون‌های V^{5+} در نیم سلول مثبت الکترولیت به طور کامل اکسید می‌شوند. با توجه به واکنش‌های پارازیتی بین مواد افزودنی آلی و گونه‌های V^{5+} ، چانگ^۷ و همکاران پراکندگی‌های آلی را به عنوان موانع رسوب گزارش نموده‌اند [۲۸۳]. آنها از Coulter Dispersant IIIA (بر اساس ترکیبات آمین روغن نارگیل با گروه‌های اکسید اتیلن ۱۵) به عنوان مواد افزودنی استفاده کرده که منجر به افزایش پایداری حرارتی در الکترولیت‌ها می‌شود. به نظر می‌رسد اضافه شدن مقدار کمی از این ماده پراکنده‌ساز تغییری در والانس و پتانسیل ردوکس الکترولیت مثبت ایجاد نمی‌کند. از آنجا که ماده پراکنده‌ساز حاوی اجزای فعال سطحی^۸ کاتیونی است، می‌تواند روند هسته‌سازی را به هم بزند و در نتیجه از تراکم بذر هسته V_2O_5 از الکترولیت‌های V^{5+} جلوگیری کند. با وجود تجزیه و تحلیل طیف وسیعی از مواد افزودنی آلی و غیرآلی، تثبیت پایداری شیمیایی همچنان چالش اصلی در فناوری VRFB است.

^۱ Phytic Acid

^۲ Glucose

^۳ Sucrose

^۴ Fructose

^۵ Sorbitol

^۶ Monnitol

^۷ Chang

^۸ Surfactant

۳-۴- مواد کلیدی غشای رسانای یونی باتری‌های جریان و انادیوم

یک غشای ایده‌آل باید دارای مشخصاتی همچون هدایت یونی خوب، انتخاب یونی بالا و پایداری شیمیایی زیاد باشد. هدایت یونی خوب به این دلیل لازم است که غشاها باید مدار انتقال را با انتقال یون‌ها تکمیل نمایند. بنابراین برای به حداقل رساندن تلفات اهمی و افزایش یا حفظ بازده ولتاژ این مشخصه لازم است. ویژگی انتخاب یونی مناسب موجب به حداقل رسیدن دشارژ خودی ناشی از واکنش‌های جانبی می‌گردد. پایداری شیمیایی بالا نیز برای اطمینان از عمر چرخه باتری لازم است [۹۱].

۳-۴-۱- انواع غشاهای رسانای یونی

در حال حاضر بر اساس ساختارهای شیمیایی مواد غشا، به طور عمده دو نوع غشا برای کاربردهای VFB استفاده می‌شود. با توجه به گروه‌های تبادل یونی، غشاها را می‌توان به دو دسته تبادل یونی گروه‌های تبادل کاتیون یا گروه‌های تبادل آنیون (که مسئولیت اصلی آنها انتقال یون است) و غشاهای یونی متخلخل بدون گروه‌های تبادل یونی که یون‌ها را از طریق اندازه منافذ منتقل می‌کنند، تقسیم نمود. با توجه به این واقعیت که شعاع استوکس^۱ یون‌های وانادیوم بسیار بزرگتر از H_3O^+ است و تراکم بار یون‌های وانادیوم ($V[IV]$, $V[II]$, $V[III]$) بسیار بیشتر از پروتون‌هاست، بنابراین می‌توان با استفاده از غشاهای متخلخل، یون‌های وانادیوم را از پروتون‌ها جدا نمود.

غشاهای تبادل یونی بر اساس گروه‌های تبادل یونی شامل $CEMs$ ^۲ و $AEMs$ ^۳ می‌باشند [۲۸۴-۲۸۵]. به طور معمول، CEMها دارای گروه‌های ثابت با بار منفی می‌باشند (مانند COO^- , SO_3^-)، در حالی که گروه‌های ثابت با بار مثبت مانند TMA^+ ^۴ و تری اتیل آمونیوم به AEMها متصل هستند [۲۸۶-۲۸۷]. در یک VFB اثرات متقابل بین گروه‌های بار منفی بر روی CEMها و یون‌های وانادیوم و پروتون‌ها برای بهبود هدایت پروتونی غشاها مفید است. دافعه بین گروه‌های ثابت بار مثبت بر روی AEMها و یون‌های وانادیوم می‌تواند انتخاب غشا را بهبود بخشد.

غشاهای نانوفیلتراسیون^۵ متخلخل بر اساس ایده جداسازی یون‌های وانادیوم از پروتون‌ها با حذف اندازه منافذ، در VFBها با موفقیت پیشنهاد و استفاده شده‌اند. این ایده با موفقیت بر محدودیت‌های ناشی از گروه‌های تبادل یونی غلبه نموده و راهی جدید برای ساخت جداکننده‌های غشای VFB با کارایی بالا فراهم کرده است.

^۱ Stokes

^۲ Cation Exchange Membrane

^۳ Anion Exchange Membrane

^۴ Quaternary Bezytrimethylammonium

^۵ Nanofiltration

۳-۴-۲- مشخصات غشا

ویژگی‌های اساسی غشاهای رسانی یونی مانند جذب آب^۱، تورم، IEC^۲ و رسانایی یونی را می‌توان با روش‌های مشابهی که برای غشای تبادل پروتونی گزارش شده، مشخص نمود [۲۹۲-۲۸۸]. در ادامه برخی از این روشها بررسی می‌شوند.

۳-۴-۲-۱- نفوذپذیری^۳ وانادیوم

نفوذپذیری یون‌های وانادیوم از طریق غشای رسانی یونی را می‌توان از طریق روش سلول پخش جداشده با یک غشا تعیین نمود. سلول‌های چپ و راست به ترتیب با یک $1.5\text{ M }VO_4$ و $3\text{ M }H_2SO_4$ آبی در محلول آبی $1.5\text{ M }MgSO_4$ در محلول آبی $3\text{ M }H_2SO_4$ پر می‌شوند [۲۹۳]. محلول‌ها در هر دو نیم سلول به شدت همزده می‌شوند تا از پلاریزاسیون غلظت جلوگیری شود. یک نمونه حجم ثابت محلول از سلول سمت راست در فواصل زمانی منظم جمع‌آوری می‌شود، سپس محلول $MgSO_4$ تازه به سلول سمت راست اضافه می‌شود تا حجم محلول ثابت باقی بماند. غلظت وانادیوم نمونه‌ها با UV-Vis^۴ مشخص می‌شود. نفوذپذیری وانادیوم با استفاده از قانون نفوذ فیک^۵ از رابطه (۳-۶۸) محاسبه می‌گردد.

$$V_B \frac{dC_B}{dt} = A \frac{p}{L} (C_A - C_B(t)) \quad ۶۸-۳$$

که در رابطه فوق، V_B حجم محلول در مخزن راست، C_B غلظت VO^{2+} در سلول سمت راست به صورت تابعی از زمان، A و L به ترتیب سطح موثر و ضخامت غشا، P نفوذپذیری VO^{2+} و C_A غلظت سلول سمت چپ می‌باشد.

۳-۴-۲-۲- مقاومت سطح

مقاومت سطح یک غشای رسانی یونی با یک سلول رسانی تشخیص داده می‌شود که این سلول نیز با یک غشا جدا می‌شود. هر نیم سلول با $0.5\text{ M }H_2SO_4$ پر می‌شوند و از طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) برای اندازه‌گیری مقاومت سلول با و بدون غشا استفاده می‌شود [۲۹۴]. مقاومت سطح R با رابطه (۳-۶۹) محاسبه می‌شود.

$$R = (R_1 - R_2) \times S \quad ۶۹-۳$$

که در رابطه فوق، R_1 و R_2 مقاومت سلول با و بدون غشا و S سطح موثر غشا می‌باشد.

^۱ Water uptake

^۲ Ion Exchange Capacity

^۳ Permeability

^۴ Ultraviolet-Visible Spectrometry

^۵ Fick's Diffusion Law

۳-۲-۴-۳- پایداری اکسایش

یک فاکتور محدود کننده اصلی در طول عمر مورد انتظار یک VRB، پایداری اکسایش غشاهای رسانای یونی است [۲۹۵-۲۹۶]. بیشتر غشاهای پلیمری نمی‌توانند در برابر اکسیدانت‌های قوی VO^{2+} و اسید سولفوریک مقاومت کنند. به طور معمول، از روش‌های مختلفی برای توصیف پایداری اکسیدانتیو غشاهای رسانای یونی در VFB استفاده می‌شود که می‌توان آنها را به دو روش درون‌جا^۱ و دگرجا^۲ تقسیم نمود.

- **آزمایش پایداری اکسایش دگرجا:** به منظور بررسی پایداری اکسایش غشاهای رسانای یونی، غشاهای با اندازه ثابت در غلظت‌های مشخصی از VO^{2+} در سولفات کل 3 M در ویال‌های^۳ کوچک درزگیری شده در دمای ۴۰ درجه سانتیگراد خیس می‌شوند. در طول آزمایش از هر ویال در فواصل زمانی منظم، یک مقدار ثابت الکترولیت جمع می‌شود و غلظت VO^{2+} در نمونه‌های الکترولیت توسط UV-VIS تشخیص داده می‌شود. برای تسریع در آزمون پایداری اکسایش، می‌توان از محلول VO^{2+} غلیظ ($1.5 M VO_2^+$) یا بالاتر در کل سولفات (3 M) استفاده نمود.

- **آزمایش عمر سیکل VFB درون‌جا یا آنلین:** برای مقایسه، یک آزمایش عمر سیکل آنلین از طریق یک سلول VFB بر روی غشای رسانای یونی انجام می‌شود. اطلاعات دقیق در مورد مونتاژ VFB در مرجع [۲۹۷] وجود دارد. مقاومت داخلی سلول و نفوذپذیری و انادیوم از طریق غشا در فواصل زمانی مشخص آزمایش می‌شود. مقاومت داخلی کمتر یا نفوذپذیری و انادیوم بالاتر از علائم تخریب غشا می‌باشند.

در آزمایش پایداری اکسایش دگرجا، رفتار تخریب غشا احتمالاً از روند تخریب عملی در VFB منحرف می‌شود، زیرا فاکتورهای دینامیکی زیادی (غلظت مختلف VO^{2+} ، جابجایی یونی ناشی از میدان الکتریکی و غیره) نادیده گرفته می‌شوند. فقط بر اساس نتایج این آزمایش، تعیین این که غشای رسانای یونی برای کاربردهای VFB واجد شرایط است، دشوار است. در ضمن، آزمایش عمر سیکل VFB درون‌جا، نسبتاً وقت‌گیر است. از این‌رو، یافتن روشی موثر و قابل اعتماد برای توصیف پایداری اکسایش غشاهای رسانای یونی کاملاً چالش‌برانگیز است.

۳-۲-۴-۳- آزمون دشارژ خودی

به منظور بررسی انتقال یون‌های و انادیوم از طریق یک غشای رسانای یونی معمولاً از یک روش دشارژ خودی استفاده می‌شود. دشارژ خودی به طور معمول بر روی یک سلول VFB منفرد انجام می‌شود. دشارژ خودی با حالت شارژ (SOC) ۵۰٪ شروع می‌شود. وقتی ولتاژ مدار باز (OCV) کمتر از ۰/۸ ولت باشد، این روش متوقف می‌گردد [۹۱].

^۱ In Situ^۲ Ex Situ^۳ Vials

۳-۴-۲-۵- انتقال آب و وانادیوم

رفتار انتقال آب و وانادیوم در طول آزمایش سیکل بررسی می‌شوند. حجم الکترولیت‌های مثبت و منفی در یک مقدار ثابت نگه داشته می‌شود. باتری با یک غشای با سطح ثابت مونتاژ می‌شود و با چگالی جریان 80 Macm^{-2} وارد سیکل می‌شود. تغییر حجم نیم سلول‌های مثبت و منفی بعد از هر سیکل اندازه‌گیری می‌شود. غلظت وانادیوم الکترولیت‌های مثبت و منفی با استفاده از تیتراسیون پتانسیومتری تشخیص داده می‌شود.

۳-۴-۲-۶- بهره‌وری یا کارایی

کارایی با مونتاژ یک سلول یا یک باتری با غشا ارزیابی می‌شود. به طور معمول، یک سلول VFB منفرد از طریق پیچاندن یک غشا با دو الکترود نمدی کربن که توسط دو صفحه قطبی گرافیتی محکم می‌شوند، مونتاژ می‌شود. تمام اجزاء بین دو صفحه ضدزنگ ثابت می‌شوند. غلظت‌های خاصی از V^{2+}/V^{3+} و VO_2^{2+}/VO_2^+ در محلول $3 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ به ترتیب به عنوان الکترولیت‌های مثبت و منفی استفاده می‌شوند. الکترولیت‌ها با استفاده از لوله‌های هوادهی گردش می‌کنند. کارایی شارژ و دشارژ با چگالی جریان ثابت تشخیص داده می‌شود. ولتاژ قطع برای دشارژ و شارژ به ترتیب در $1/0$ و $1/55$ ولت تنظیم می‌شود تا از خوردگی نندهای کربن و صفحات قطبی گرافیتی جلوگیری شود [۹۱].

۳-۴-۳- غشاهای تبادل یونی پرفلوئور شده^۱

معمولاً در VFBها از غشاهای مبتنی بر پلیمر اسید سولفونیک^۲ پرفلوئور شده (مانند نافیون دوپانت^۳) که متشکل از یک ستون اصلی پرفلوئور شده آب‌دوست انعطاف‌پذیر و یک زنجیره جانبی با گروه‌های اسید سولفونیک بسیار آب‌دوست است ($-SO_3H$) (بخش (a) شکل ۳-۸۸)، استفاده می‌شود [۲۹۸-۲۹۹]. در ساختار نافیون، ستون اصلی تفلون آب‌گریز، پایداری مکانیکی و شیمیایی بسیار خوبی را ایجاد می‌کند، در حالی که سطح آب‌دوست (شکل گرفته از مونتاژ گروه‌های سولفونات شده^۴)، غشاهای با رسانایی یونی بالا فراهم می‌نماید. زنجیره یونی جانبی انعطاف‌پذیر و ستون اصلی پرفلوئور شده نافیون به آن اجازه می‌دهد تا ساختار آب‌دوست و آب‌گریز از هم جدا شوند و شبکه‌های کانال‌های یونی را ایجاد نماید. همان طور که در بخش (b) شکل ۳-۸۸ نشان داده شده، مدل شبکه خوشه‌ای کلاسیک، سازوکار انتقال یون‌ها در نافیون را توصیف می‌نماید. در این ساختار، یک توزیع مساوی از خوشه‌های یونی سولفونات شده با قطر ۴۰ آنگستروم (۴ نانومتر)

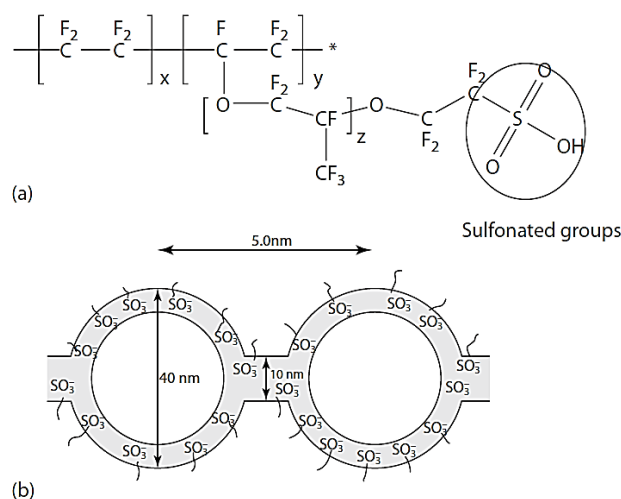
^۱ Perfluorinated

^۲ Sulfonic Acid

^۳ Dupant's Nafion

^۴ Sulfonated

در یک شبکه فلوئور کربن پیوسته ایجاد شده که این خوشه‌ها توسط کانال‌های ۱۰ آنگستروم (۱ نانومتر) برای انتقال پروتون به هم متصل می‌شوند.



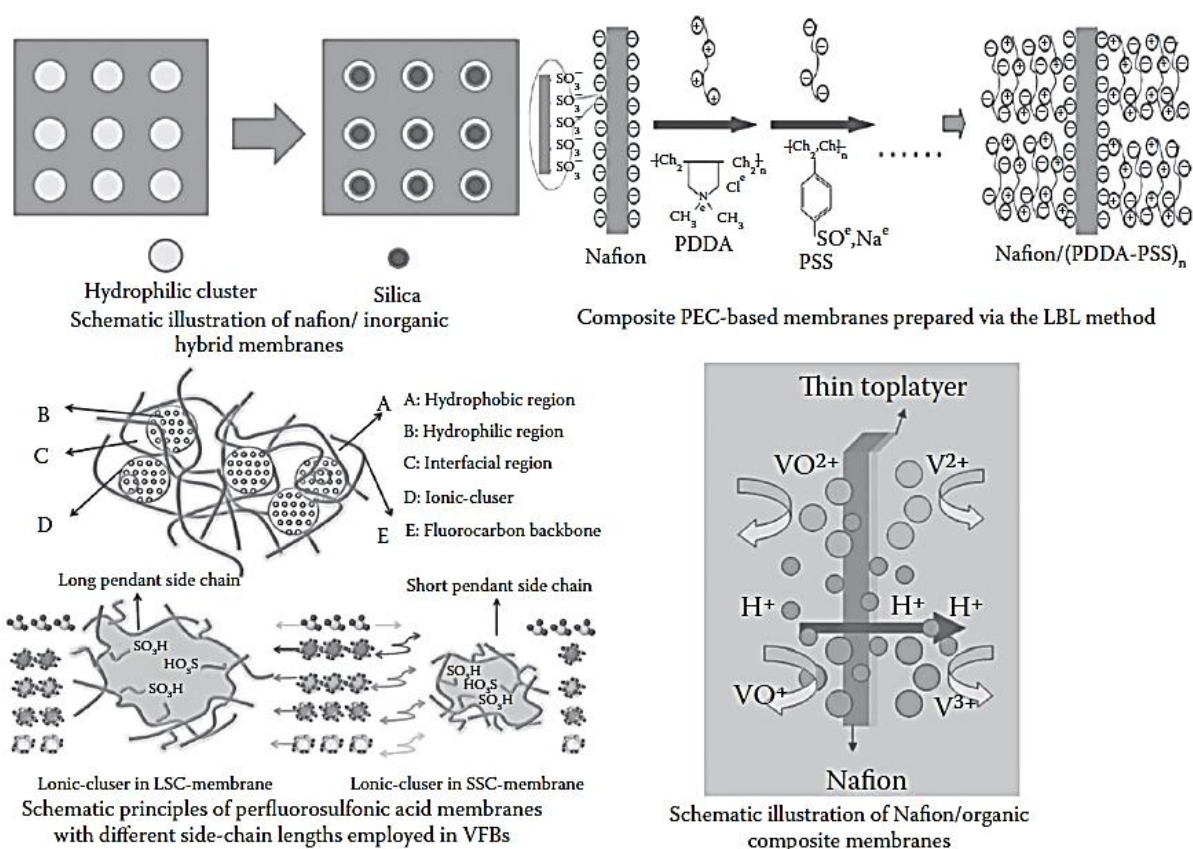
شکل ۳-۸۸: (a) ساختار شیمیایی نافین، (b) مدل خوشه‌ای نافین

اگرچه غشاهای نافین، رسانایی پروتون و پایداری شیمیایی بالایی را در VFB‌ها نشان می‌دهند، اما هزینه بسیار بالا و انتخاب یونی کم (همگذری یون وانادیوم زیاد) این غشاها مانع تجاری‌سازی بیشتر آنها در VFB گردیده است. بنابراین، اصلاحات مختلفی همچون مسدود کردن خوشه‌های آب دوست با معرفی فعل و انفعالات ویژه بین اجزای آلی یا غیر آلی و گروه‌های اسید سولفونیک نافین، معرفی یک لایه مقاوم خیلی نازک در برابر وانادیوم برای پشتیبانی از نافین یا ساخت پلیمرهای فلوئور شده با زنجیره‌های جانبی کوتاه (شکل ۳-۸۹) به منظور بهبود انتخاب یون بر نافین‌ها انجام شده است [۳۰۲-۳۰۳]. در این میان، مسدود کردن خوشه‌های آب دوست با اجازه به فعل و انفعالات ویژه بین اجزای آلی یا غیر آلی و گروه‌های اسید سولفونیک نافین موثرترین روش است. به عنوان مثال، نانوذرات غیر آلی مانند SiO_2 ، TiO_2 و ZrP می‌توانند به نافین وارد شوند تا با مسدود نمودن خوشه‌های آب دوست، همان طور که در شکل ۳-۸۹ نشان داده شده، انتخاب غشا را افزایش دهند. نانوذرات SiO_2 را می‌توان با استفاده از روش سل-ژل^۱ به نافین وارد نمود. غشاهای نافین- SiO_2 اصلاح شده می‌توانند به طور موثری همگذری وانادیوم را کاهش دهند، زیرا خوشه‌های قطبی یا منافذ نافین اصلی با نانوذرات SiO_2 در طی واکنش سل-ژل^۲ TEOS^۲ پر می‌شوند. یک VFB مونتاژ شده با غشای ترکیبی نافین- SiO_2 ، بازده انرژی (CE) و بالاتری را نسبت به نافین خالص نشان می‌دهد. علاوه بر مسدود کردن خوشه‌های آب دوست، افزودن یک لایه مقاوم وانادیوم خیلی نازک بر روی غشاها می‌تواند انتخاب دیگری باشد. به عنوان

^۱ Sol-Gel

^۲ Tetraethyl Orthosilicate

مثال، یک لایه نازک از یک پلیمر با بار مثبت مانند PEI^۱ می‌تواند بر روی سطح غشای نافئون ترسیب شود تا انتخاب یونی افزایش یابد. با این حال، لایه PEI می‌تواند به مقاومت سطح بیشتری منجر شود که به نوبه خود منجر به VE پایین‌تر از نافئون اصلاح نشده شود. به غیر از PEI، پلیمرهای دیگری مانند پلی‌پیرول یا پلی‌آنیلین نیز می‌توانند در سطح نافئون وارد شوند. اگرچه اصلاح نافئون روشی موثر برای بهبود انتخاب یون است، اما هنوز هزینه بسیار بالای ماتریس غشا کاربرد بیشتر آن را محدود می‌نماید.



شکل ۳-۸۹: روش‌های مختلف برای بهبود انتخاب یون غشای نافئون

۳-۴-۴- غشاهای رسانای یونی غیر پرفلوئور شده^۲

به عنوان یک جایگزین برای غشاهای پرفلوئور شده، غشاهای مبتنی بر هیدروکربن غیر پرفلوئور شده به دلیل ویژگی‌های جذاب مانند انتخاب بالا، هزینه کم و رسانایی قابل تنظیم مورد توجه قرار گرفته‌اند. با توجه به ماهیت گروه‌های تبادل یونی ثابت، این غشاها را می‌توان به طور عمده به دو دسته CEM و AEM تقسیم نمود.

^۱ Polyethylenimine

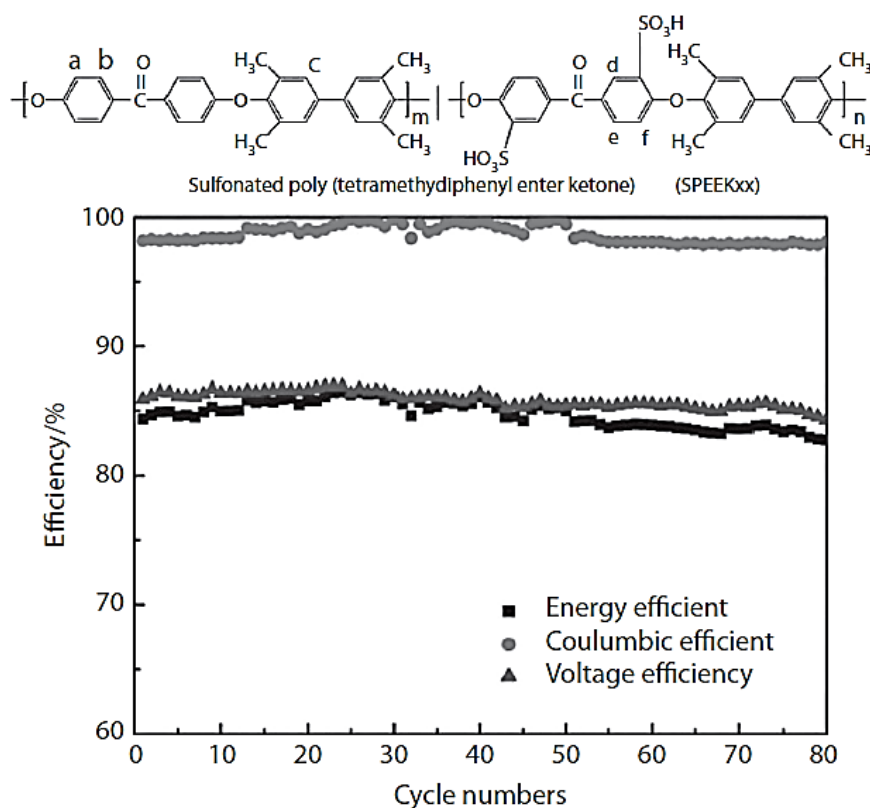
^۲ Nonperfluorinated

اولین CEM‌هایی که در VFB‌ها مورد بررسی قرار گرفتند پلی‌اتیلن سولفونات شده^۱ و پلی‌استایرن سولفونات شده^۲ بودند [۱۳۹ و ۹۹]. باتری‌های مونتاژ شده با این غشاها ولتاژ مدار باز بالا را نشان دادند با این حال، پلاریزاسیون اهمی بالا منجر به VE نسبتاً کم شد. بعدها، با الهام از تحقیقات گسترده در مورد غشاهای پیل سوختی، پلیمرهای آروماتیک^۳ سولفونات شده مانند پلی (اتر اتر کتون) و پلی (آریل اتر سولفون) به طور گسترده در VFB‌ها مورد بررسی قرار گرفتند. همه این غشاها دارای زنجیره‌های اصلی پلیمری آروماتیک و سخت هستند که پایداری شیمیایی و مکانیکی بالایی را فراهم می‌کنند، در حالی که گروه‌های سولفونات شده در زنجیره‌های پلیمری، غشایی با هدایت یونی بالا را فراهم می‌نمایند. در مقایسه با غشاهای پرفلوئور شده، ماهیت سخت و کم آب‌گریز این پلیمرها موجب ایجاد درجه پایین‌تری از جداسازی فاز آب‌دوستی/آب‌گریزی می‌شود و در نتیجه منجر به انتخاب یونی بالاتر در VFB می‌گردد [۲۹۰ و ۲۹۷ و ۳۰۳]. غشاهای CEM مانند غشاهای SPEEK^۴ توسط مرجع [۲۹۷] مورد بررسی قرار گرفته و در VFB‌ها استفاده شده است. تک سلول‌هایی که با غشاهای SPEEK مونتاژ می‌شوند عملکرد بهتری نسبت به نافیون در همان شرایط عملیاتی دارند. سلول‌های VFB منفرد با غشاهای SPEEK، EE بیشتر از ۸۴٪ که قابل مقایسه با نافیون است را نشان دادند. همچنین CE بسیار بالاتر (بیشتر از ۹۷٪) در چگالی جریان 50 mA cm^{-2} و نفوذپذیری VO^{2+} بسیار کمتر از نافیون برای سلول‌های مذکور حادث شد. این غشاها بعد از اینکه به طور مداوم برای ۸۰ سیکل کار کنند، پایدار باقی می‌مانند (شکل ۳-۹۰).

اگرچه غشاهای SPEEK نسبت به غشاهای نافیون در شرایط عملیاتی یکسان، انتخاب یونی بسیار بالاتر و عملکرد بهتری دارند، اما پایداری و طول عمر این غشاها به خصوص برای غشاهای با درجه سولفوناسیون (DS) بالاتر باید بیشتر بهبود یابد. تورم زیاد آنها که ناشی از محتوای گروه‌های تبادل یونی بالاست، پایداری شیمیایی و مکانیکی آنها را کاهش می‌دهد. بنابراین کاهش تورم غشا می‌تواند یک روش موثر برای بهبود پایداری غشا باشد. روش تقویت PTFE^۵ یکی از ساده‌ترین روش‌ها برای جلوگیری از تورم غشا می‌باشد (بخش (a) شکل ۳-۹۱) [۳۰۴-۳۰۵]. ساختار سخت ماتریس PTFE می‌تواند مانع از تورم پلی‌الکترولیت شود. همان طور که انتظار می‌رود، VFB‌هایی که با غشاهای SPEEK تقویت شده با PTFE مونتاژ می‌شوند، CE و EE بسیار بالاتر از غشاهای SPEEK خالص فراهم می‌نمایند و غشاهای PTFE-SPEEK پایداری بسیار بهتری را نشان می‌دهند. از همه مهم‌تر، PTFE می‌تواند به طور موثری غشاها را تقویت کند تا پایداری شیمیایی و مکانیکی آنها در شرایط عملکردی VFB بهبود یابد [۳۰۶]. اتصال عرضی^۶ یکی دیگر از روش‌های موثر برای بهبود پایداری شیمیایی و مکانیکی غشا است [۳۰۷]. اتصال عرضی می‌تواند با تشکیل شبکه‌هایی بین زنجیره‌های پلیمری،

^۱ Sulfonated Polyethylene^۲ Sulfonated Polystyrene^۳ Aromatic^۴ Sulfonated Poly Tetramethyldiphenyl Ether Ether Ketone^۵ Poly Tetrafluoroethylene^۶ Cross-Linking

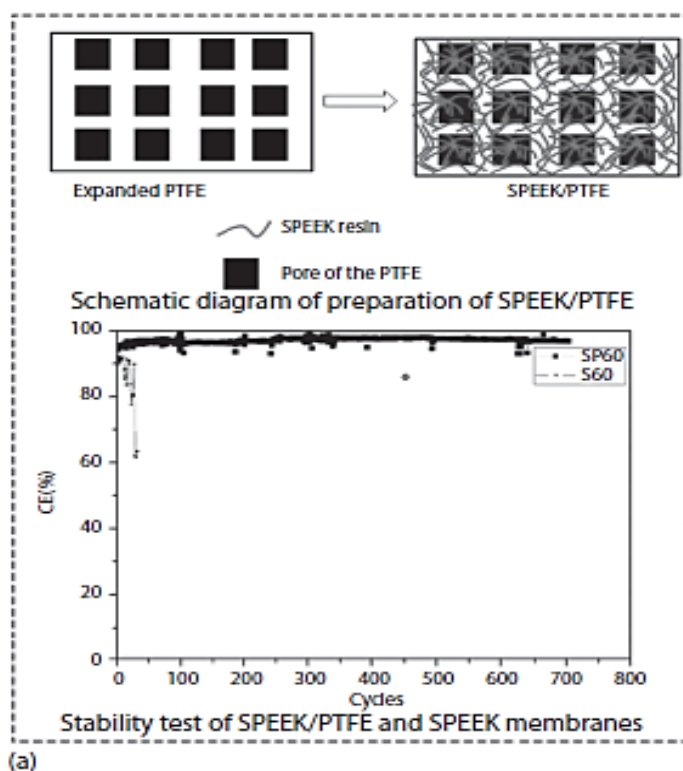
پلیمرها را تقویت کند و همچنین می‌تواند از طریق مهار تورم غشا، حملات اکسیدان‌ها را کاهش دهد (بخش (b) شکل ۳-۹۱). SDPEEK^۱ با افزودن یک گروه دی‌آلیل بیسفنول ای^۲ کراس-لینکینگ به زنجیره اصلی SPEEK طراحی شده است. VFBها با غشاهای SDPEEK متصل عرضی، عملکرد پایداری را پس از آزمایش شارژ-دشارژ ۹۰۰ ساعته نشان می‌دهند که حکایت از آن دارد که این نوع غشاها کاندید امیدوارکننده‌ای برای کاربردهای VFB می‌باشند.



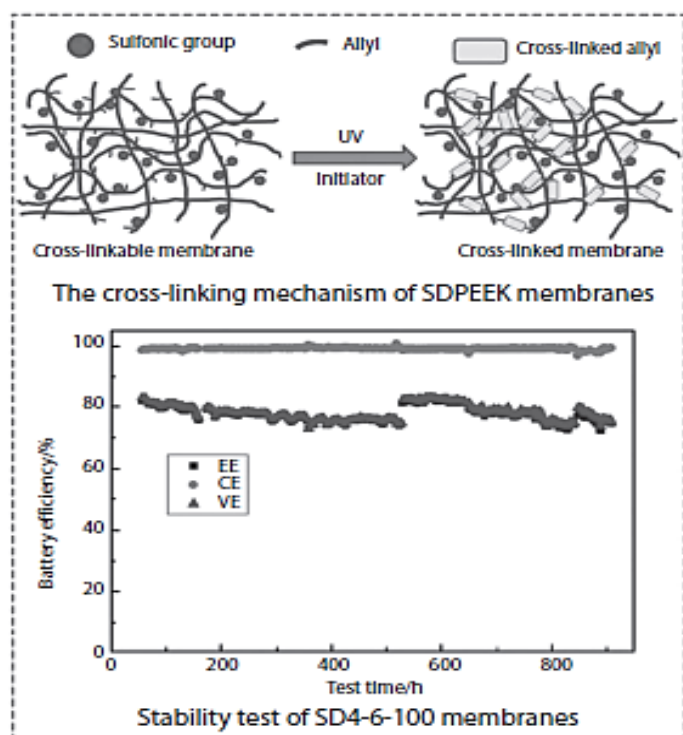
شکل ۳-۹۰: پلیمریزاسیون SPEEK و عملکرد سیکل شارژ و دشارژ VFB با SPEEK در چگالی جریان 60 mAcm^{-2}

^۱ Sulfonated Poly Diallyl-Bisphenol Ether Ether Ketone

^۲ Diallyl Bisphenol A



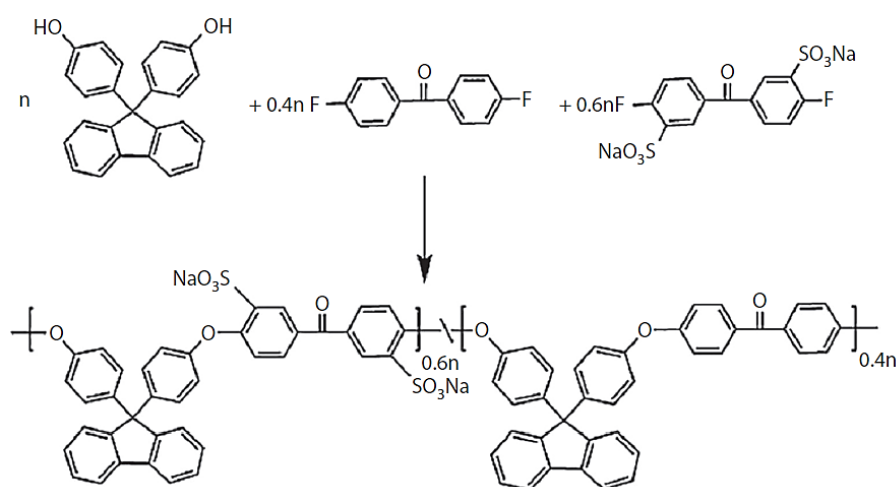
(a)



(b)

شکل ۳-۹۱: روش‌های ساده و موثر برای جلوگیری از تورم غشایی (a) روش تقویت PTFE متخلخل و (b) روش اتصال عرضی

برای توسعه بیشتر غشاهای جدید برای VFB ها با نرخ دشارژ خودی کم و هزینه پایین، چن دی^۱ و همکاران به طور مستقیم SPFEK^۲ (شکل ۳-۹۲) را از طریق پلیمریزاسیون تراکمی^۳ هسته دوست^۴ آروماتیک بیسفنول^۵ فلوئورن با دی‌فلوئوروبنزوفنون^۶ سولفونات شده و دی‌فلوئوروبنزوفنون سنتز نمودند [۳۰۸]. غشای SPFEK نفوذپذیری یون وانادیوم بسیار کمتری را نشان می‌دهد. OCV نشان داد که غشای SPFEK در آزمایش دشارژ خودی از غشای نافینون ۱۱۷ برتر است. VFB مونتاژ شده با غشای SPFEK، EE و چگالی توان بالاتری را نسبت به غشای نافینون ۱۱۷ در چگالی جریان عملکردی مشابه نشان می‌دهد که نشان دهنده این موضوع است که غشاهای SPFEK غشاهای تبادل یونی امیدوار کننده برای VFB ها در آینده خواهند بود.



شکل ۳-۹۲: سنتز SPFEK

AEM ها به دلیل تاثیر دافعه بر یون‌های وانادیوم مثبت توجه زیادی را به خود جلب کردند و به نظر می‌رسد برای به حداقل رساندن همگذری یون وانادیوم مفید می‌باشند [۳۰۹-۳۱۰]. به عنوان مثال، AEM های کوآرترنیزه^۷ پلی (فتالازینون)^۸ اتر کتون (شکل ۳-۹۳) از غشاهای پلی هیروسیکلیک برم شده (آریل اتر کتون) حاوی دی‌متیل فتالازینون ۳ و ۵

^۱ Chen D

^۲ Sulfonated Poly Fuorenyl Ether Ketone

^۳ Polycondensation

^۴ Nucleophilic

^۵ Bisphenol

^۶ Difluorobenzophenone

^۷ Quaternized

^۸ Phthalazinone

(BPPEK)^۱ با تری‌متیل‌آمین به صورت معرف آمیناسیون^۲ تهیه می‌شوند. در مقایسه با غشاهای نافون ۱۱۷، غشاهای QBPPEK^۳ نفوذپذیری و انادیوم بسیار کمتری را نشان می‌دهند. یک VFB با غشای QBPPEK نسبت به غشای نافون ۱۱۷ در محدوده چگالی جریان از 20 mAcm^{-2} تا 80 mAcm^{-2} CE بسیار بالاتری را نشان داد که بیانگر این است که AEMهای QBPPEK می‌توانند در کاربردهای VFB استفاده شوند [۳۱۱].

Li et al. AEMهایی با پایداری عالی و هدایت یونی بالا از طریق تشکیل شبکه‌های متصل عرضی ساخته‌اند [۳۱۲]. شبکه‌های داخلی از واکنش بی‌پیریدین^۴ با 4,4'-CMPSF^۵ ساخته می‌شوند. گروه‌های بی‌پیریدین همزمان به عنوان رسانای یونی و متصل‌کننده عرضی در این سیستم عمل می‌کنند (شکل ۳-۹۴). عملکرد غشا با کنترل محتوای بی‌پیریدین 4,4 در ریخته‌گری محلول^۶ تنظیم می‌شود. غشاهای تهیه شده در شرایط اسیدی، پایداری شیمیایی عالی و هدایت یونی بالا را نشان می‌دهند. این غشاها عملکرد امیدوارکننده‌ای برای کاربردهای VFB نشان داده و دارای CE برابر با ۹۹/۲٪ و EE برابر با ۸۱/۸٪ در چگالی جریان 140 mAcm^{-2} می‌باشند. باتری نمونه ساخته شده با غشای آماده شده مونتاژ شده بر اساس این روش، عملکرد پایداری را در بیش از ۱۶۰۰ سیکل نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد که AEMها با ساختارهای متصل عرضی داخلی کاندید امیدوارکننده‌ای برای سیستم‌های باتری و حتی پیل‌های سوختی هستند.

اگرچه غشاهای مبتنی بر هیدروکربن غیر فلئوئور شده می‌توانند خواص انتخاب یونی بالا و هزینه کم را با هم ترکیب کنند اما این پلیمرهای هیدروکربن به طور معمول پایداری کمی در محیط VFB دارند که این امر بیشتر بر کاربردهای آنها در VFB تاثیر می‌گذارد. سازوکار تخریب غشاهای تبادل یونی هیدروکربن خیلی واضح نیست، زیرا محیط VFB بسیار پیچیده است. هیکنر^۷ و همکاران سازوکار رفتار تخریبی S-Radel در محلول VO_2^+ (گونه‌های واکنشگر ابتدا با وارد کردن گروه‌های هیدروکسیل به ستون پلیمر به S-Radel حمله کرده و سپس آنها را به عملگرهای کینون^۸ اکسید می‌کنند) را مورد مطالعه قرار دادند [۳۱۳]. با هدف درک تخریب غشاهای تبادل یونی هیدروکربن، Li et al. پایداری شیمیایی غشاهای SPEEK (شکل ۳-۹۵) و AEMهای مبتنی بر PSF^۹ با IECهای مختلف را بررسی نمودند و مشخص شد که تخریب با افزایش محتوای گروه تبادل یونی تسریع می‌شود [۳۱۴-۳۱۵].

^۱ Brominated Herocyclic Pols Containin 3, 5 dimethyle Phthalazinone Moieties

^۲ Amination Reagent

^۳ Quaternized BPPEK

^۴ Bipyridine

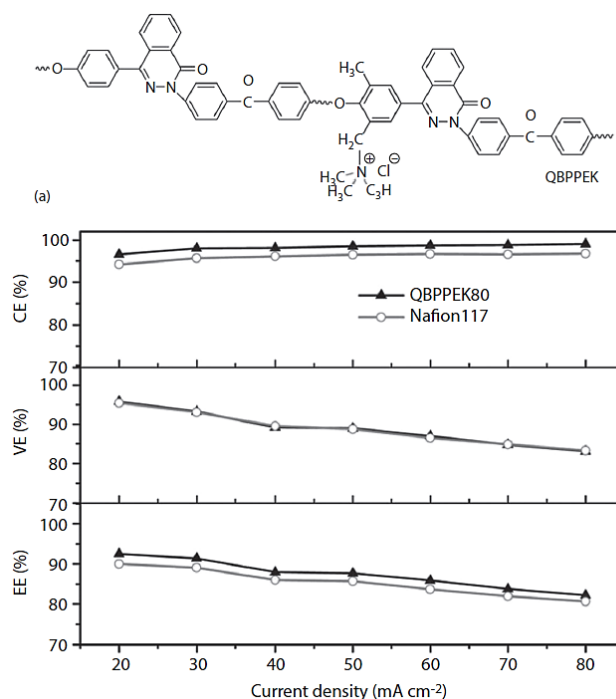
^۵ Chloromethylated Polysulfone

^۶ Casting Solution

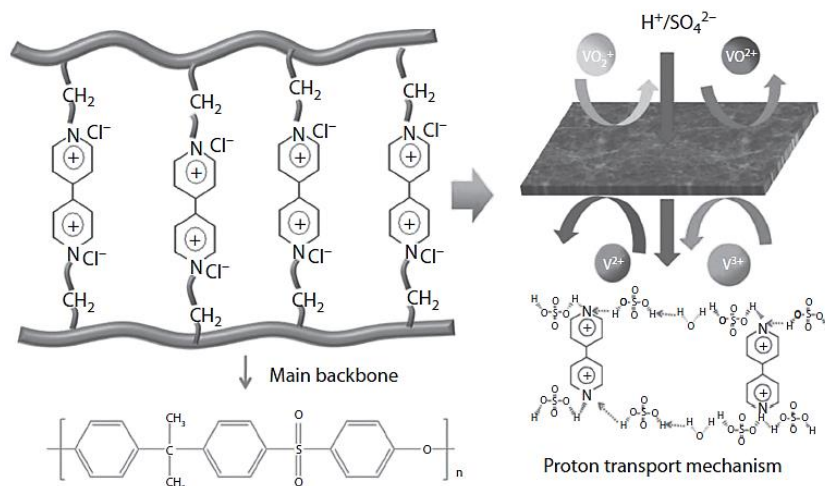
^۷ Hickner

^۸ Quinone

^۹ Polysulfone



شکل ۳-۹۳: (a) ساختار شیمیایی QBPPEK، (b) عملکرد سلول VRB با غشاهای QBPPEK 80 و نافیون ۱۱۷ تحت چگالی‌های جریان مختلف



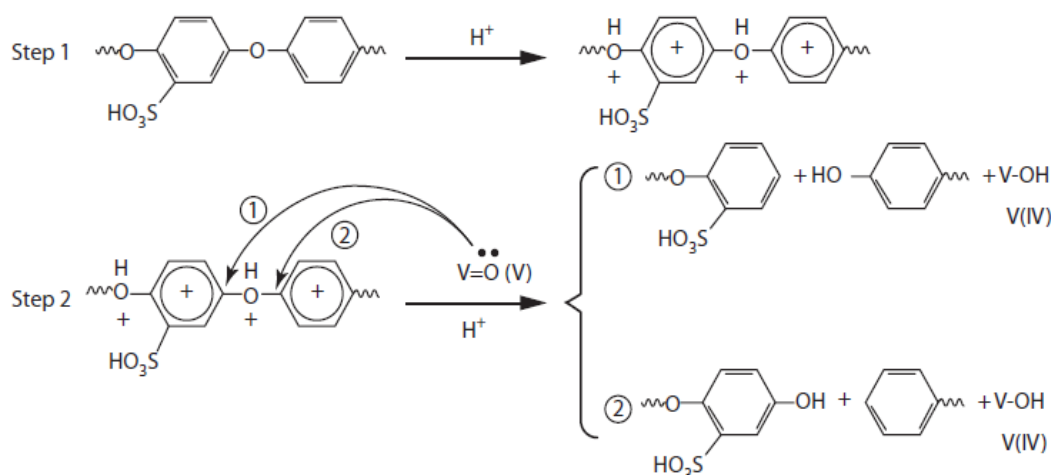
شکل ۳-۹۴: شماتیک غشا با شبکه‌های متصل عرضی داخلی

سازوکار تخریب غشاهای SPEEK را می‌توان همان‌طور که در شکل ۳-۹۵ نشان داده شده است ارائه نمود. در شرایط اسیدی قوی، اتم‌های اکسیژن اتری^۱ در SPEEK می‌توانند به راحتی پروتون‌دار شده و به گروه‌های قوی گیرنده الکترون^۲

^۱ Etheral

^۲ Electron-Withdrawing

تبدیل شوند. عملکرد اتر پروتون‌دار همراه با گروه گیرنده الکترون قوی اسید سولفونیک، یک مرکز کربن الکترون‌دوست قوی روی حلقه بنزن ایجاد می‌کند که می‌تواند توسط جفت الکترون تنها در گونه‌های اکسیژن وانادیوم به راحتی مورد حمله قرار گیرد.



شکل ۳-۹۵: سازوکار تخریب غشای SPEEK در محیط VFB

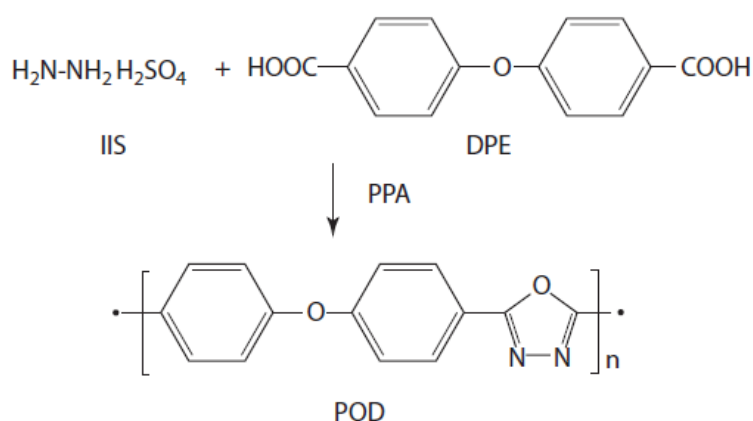
برای روشن شدن بیشتر نقش پروتون‌دهی^۱، نوع جدیدی از غشا متشکل از POD^۲ به دلیل توانایی آنها در انتقال پروتون‌ها در محیط اسیدی از طریق اکسیژن و نیتروژن پروتون‌دار شده در حلقه‌های POD (شکل ۳-۹۶)، طراحی و ساخته شده‌اند. [۳۱۶]. یک سلول VFB منفرد مجهز به غشای POD نسبت به غشای نافینون ۱۱۵ تحت شرایط عملکردی یکسان، CE (۹۶/۸۷٪) و EE (۸۳/۲۹٪) بالاتر را نشان می‌دهند. با این حال، عملکرد VFB پس از کار مداوم برای تقریباً ۶۰ سیکل، ناگهان کاهش می‌یابد که نشان دهنده پایداری کم غشا می‌باشد. در این ارتباط، پایداری شیمیایی POD مورد بررسی قرار گرفت و محصولات تخریب توسط طیف‌سنجی UV-Vis، NMR و ATR-FTIR^۳ مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند. ساختار شیمیایی محصول تخریب نیز مشخص (شکل ۳-۹۷) و سازوکار تخریب نیز پیشنهاد شد که نشان داد حلقه اگزادیازول^۴ در غشای POD به دلیل اتم اکسیژن اتری پروتون‌دار شده و اتم‌های نیتروژن بسیار الکترون‌گاتیو در شرایط اسیدی قوی به یک مرکز الکترون‌دوست قوی تبدیل می‌گردد. در مرحله بعد، مرکز الکترون‌دوست توسط جفت الکترون تنه‌های گونه‌های اکسیژن-وانادیوم مورد حمله قرار می‌گیرد.

^۱ Protonation

^۲ Poly 4,4'-Diphenylether-1,3,4-Oxadiazole

^۳ Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy

^۴ Oxadiazole

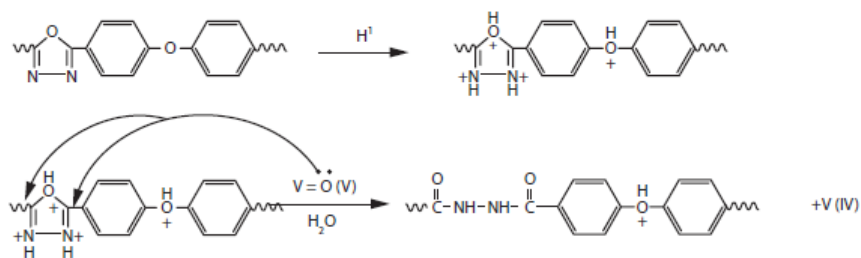


شکل ۳-۹۶: روش سنتز POD

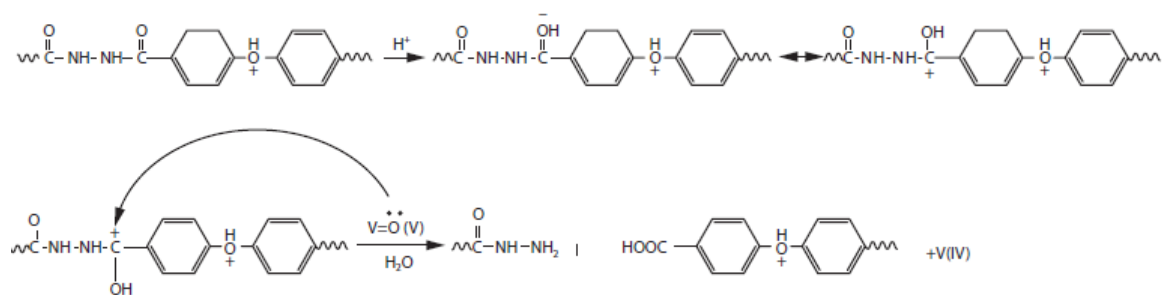
برای حل مشکلات موجود، ابتدا غشاهای متخلخل در VFBها بر اساس ایده جداسازی یون‌های وانادیوم از پروتون‌ها از طریق حذف اندازه منافذ مطرح شد (شکل ۳-۹۸). با الهام از نانوفیلتراسیون (^1NF) که یک فرایند غشایی است می‌توان یون‌ها را در اندازه‌ها و چگالی‌های بار مختلف با تنظیم اندازه منافذ و توزیع اندازه منافذ غشا جدا کرد. بنابر این یون‌های وانادیوم و پروتون‌ها در VFBها را می‌توان با کنترل ریخت‌شناسی غشا جدا نمود.

^۱ Nanofiltration

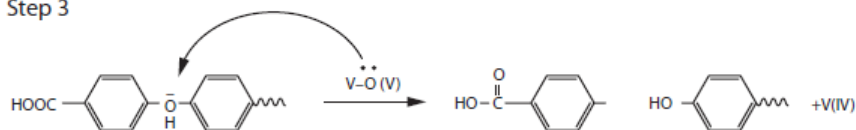
Step 1



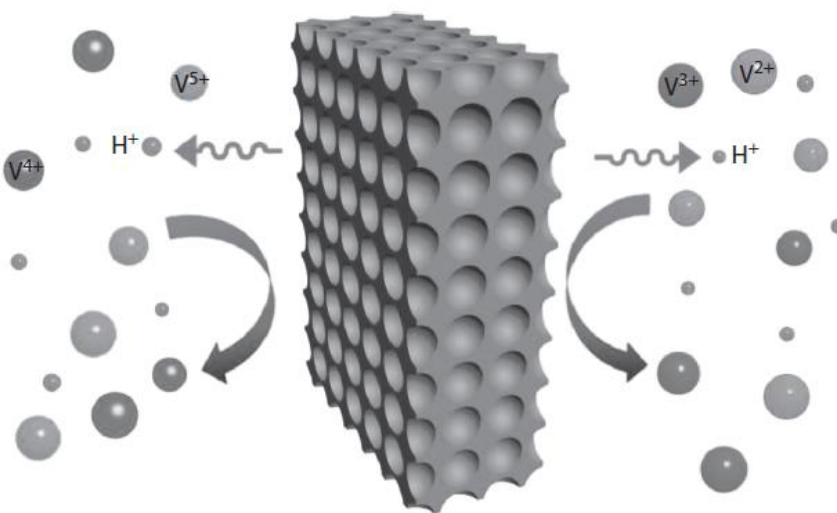
Step 2



Step 3

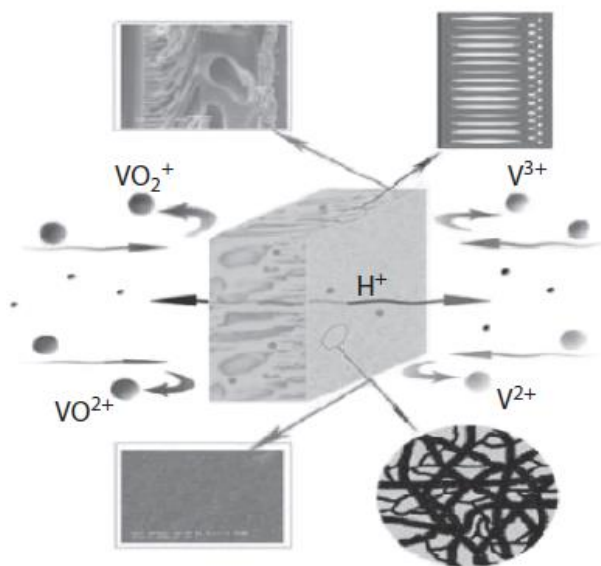


شکل ۳-۹۷: سازوکار تخریب غشای POD در محیط VFB



شکل ۳-۹۸: شماتیک اصول عملکردی غشای متخلخل در VFB

اولین غشای متخلخل NF، از PAN-H^۱ ساخته شد [۳۱۷]. نتایج نشان داد که یک غشای PAN-H به دلیل تفاوت در شعاع و چگالی بار و فعل و انفعالات خاص آن با الکترولیت‌ها و غشاها، می‌تواند یون‌های وانادیوم را با موفقیت از پروتون‌ها جدا نماید (شکل ۳-۹۹). غشاهای PAN-H پتانسیل بسیار خوبی را در VFB‌ها نشان داده و در چگالی جریان 80 mAc^{-2} به CE ۹۵٪ و EE ۷۶٪ دست یافته‌اند.



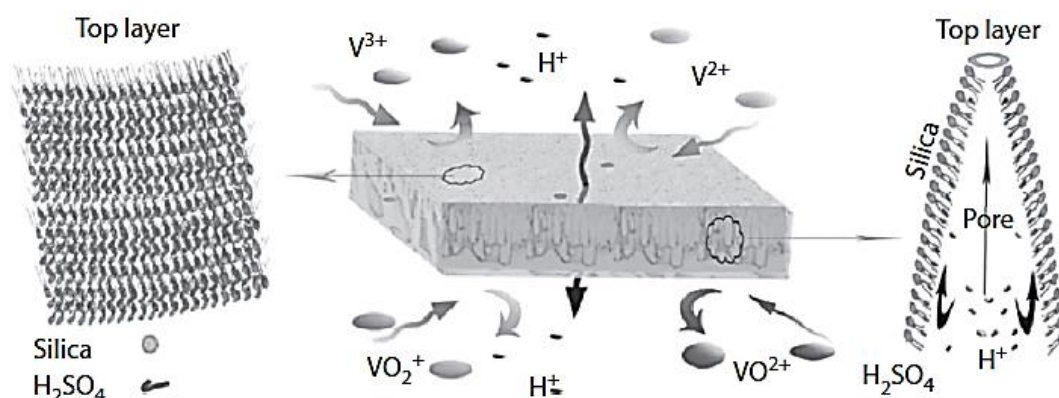
شکل ۳-۹۹: غشاهای متخلخل جداساز VFB

به منظور بهبود بیشتر انتخاب وانادیوم/پروتون در یک غشای متخلخل، می‌توان منافذ غشای متخلخل را از طریق هیدرولیز درون‌جای TEOS^۲ اصلاح نمود (شکل ۳-۱۰۰). در واقع کاهش اندازه منافذ ناشی از افزودن سیلیکا می‌تواند کارایی انتخاب غشا را افزایش دهد، در حالی که نانوذرات سیلیکا مونتاژ شده می‌توانند با اسید سولفونیک در محیط عملکردی VFB که انتقال پروتون را تسهیل می‌کند، تعامل داشته باشند [۳۱۸]. در نتیجه غشاهای اصلاح شده با سیلیکا V/H ^۳ انتخاب یونی بسیار بالاتر و همچنین CE و EE بالاتری دارند. غشایی با بالاترین انتخاب V/H در چگالی جریان 80 mAc^{-2} ، CE برابر با ۹۸٪ و EE برابر با ۷۹٪ را داراست.

^۱ Hydrolyzed Poly Acrylonitrile

^۲ Tetraethyl Orthosilicate

^۳ Ratio between H⁺ Permeation Rate and VO₂⁺ Permeation Rate



شکل ۳-۱۰: شماتیک غشای متخلخل اصلاح شده با سیلیکا در VFB

بعد از سیستم‌های NF متخلخل PAN-H، غشاهای تهیه شده از پلیمرهای دیگری همچون PES، PSF^۱ و PVDF^۲ مورد J, I قرار گرفتند. یک غشای PVDF متخلخل آب‌گریز در یک VFB بررسی شد و عملکرد بسیار چشمگیر و پایداری برجسته‌ای را نشان داد. باتری‌های مونتاژ شده با غشای PVDF بسیار پایدار بودند. همچنین توانستند در بیش از ۱۰۰۰ چرخه به طور مداوم کار کنند (شکل ۳-۱۰) و تقریباً به EE، ۸۰٪ و CE، ۹۵٪ رسیدند [۳۱۹]. غشاهای متخلخل PES با ریخت‌شناسی قابل تنظیم تهیه شده‌اند. ریخت‌شناسی آنها با معرفی PVP^۳ آب‌دوست در محلول ریخته‌گری PES تنظیم می‌شود (شکل ۳-۱۰). بنابراین غشاهای با عملکرد کنترل شده در VFB‌ها را می‌توان با تنظیم ریخت‌شناسی آنها تحقق بخشید. همچنین یک روش موثر برای بهینه‌سازی پارامترهای ساخت غشای متخلخل برای کاربردهای VFB فراهم می‌گردد.

اگرچه غشاهای متخلخل چشم‌انداز خوبی در VFB‌ها نشان دادند اما هدایت یونی آنها به دلیل ماهیت آب‌گریز پلیمرهایی مانند PVDF یا PSF، به ویژه برای غشاهای با منافذ کوچکتر، نسبتاً کم است. بنابراین بهبود سازگاری بین الکترولیت‌ها و غشاهای متخلخل به منظور افزایش رسانایی پروتون آنها ضروری است. به عنوان مثال، می‌توان با پیوند سدیم p-استایرن سولفونات^۴ بر روی غشای PSF متخلخل از طریق پلیمریزاسیون وینیل مونومر^۵ با اشعه UV، یک غشای PSF متخلخل آب‌دوست تولید نمود [۳۲۰]. رسانایی پروتون پس از پیوند سدیم p-استایرن سولفونات به طرز چشمگیری بهبود می‌یابد (بخش (b) شکل ۳-۱۰). با تنظیم درجه پیوند می‌توان VE برابر با ۸/۸٪ را در چگالی جریان 80 mA cm^{-2} بدست آورد. این اصلاح پیوند بیشتر در سطح غشا اتفاق می‌افتد و تشکیل مناطق آب‌دوست ماندگار دشوار است. بنابراین،

^۱ Polysulfone

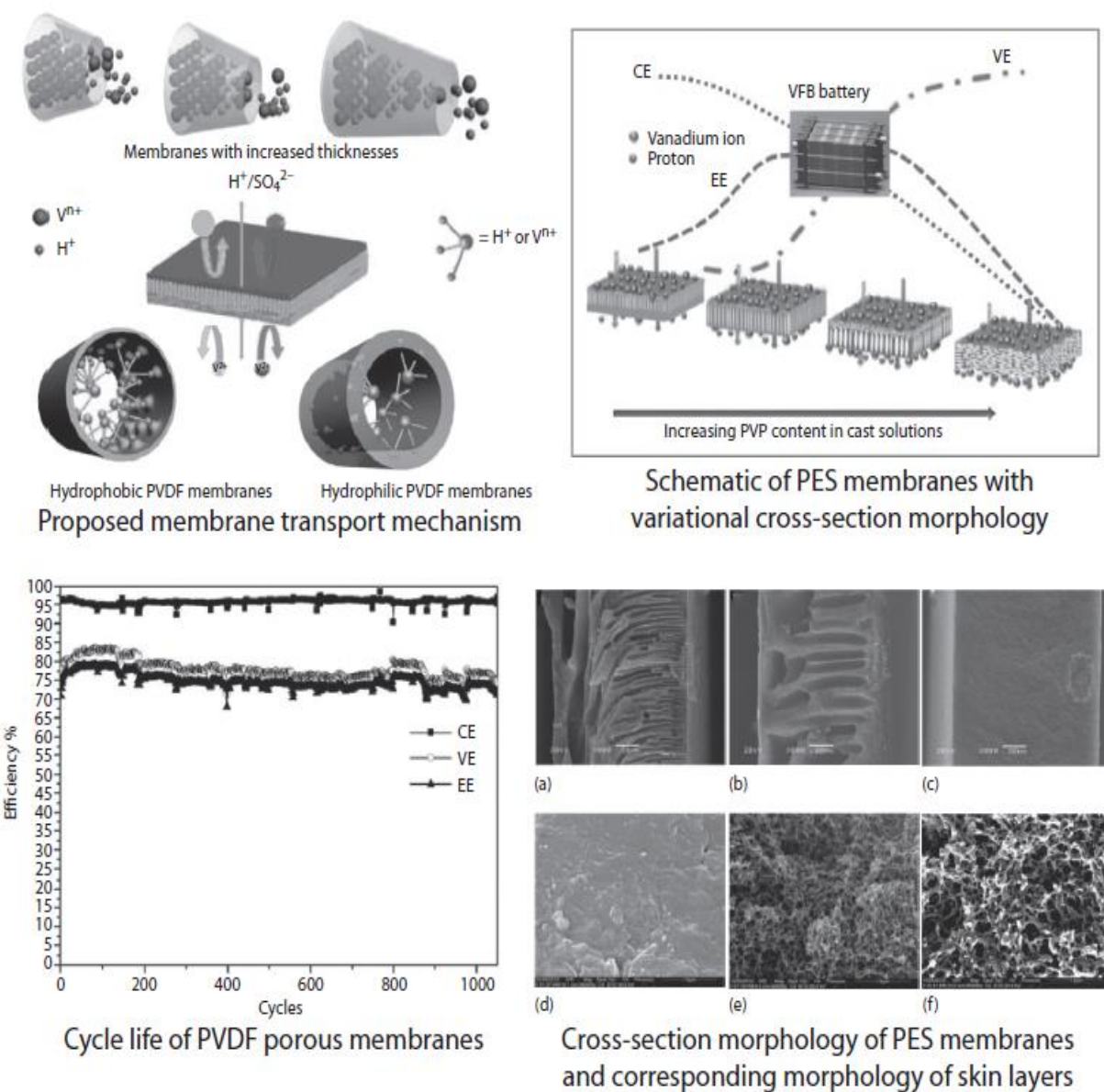
^۲ Poly Vinylidene Fluoride

^۳ Poly Vinyl Pyrrolidone

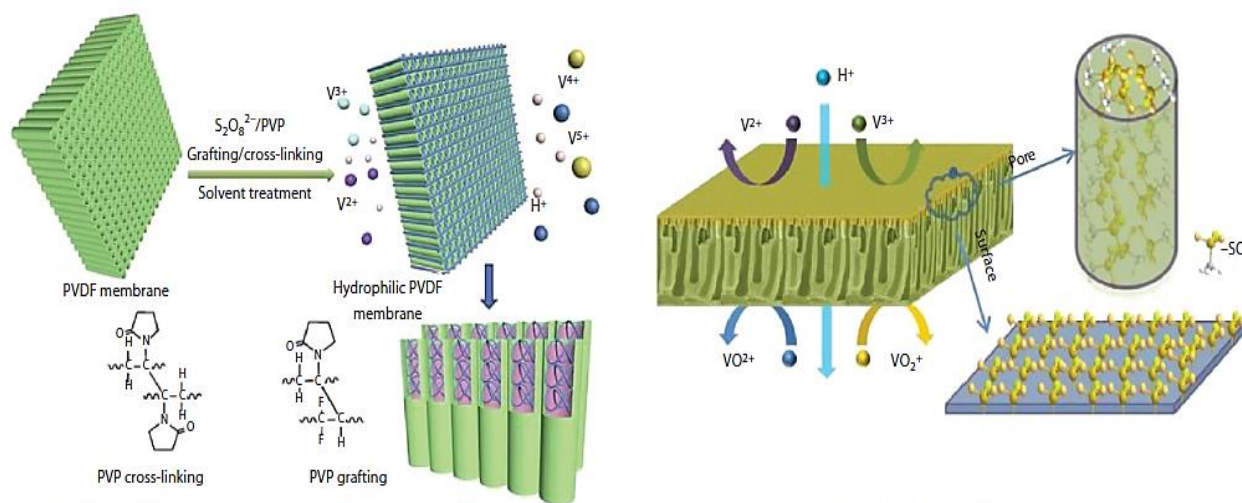
^۴ Sodium P-Styrene Sulfonate

^۵ Vinyl Monomer Polymerization

افزودن گروه‌های آب‌دوست در منافذ و روی سطح غشاهای آب‌گریز می‌تواند شبکه‌های انتقال متصل را تشکیل دهد و عملکرد آنها در یک VFB را بیشتر کند. بر اساس این ایده، یک غشای PVDF رسانای پروتون و بسیار آب‌دوست از طریق واکنش‌های اتصال عرضی PVP و پلیمریزاسیون پیوند، طراحی و ساخته شد (بخش (a) شکل ۳-۱۰۲). عملکرد یک VFB مونتاژ شده با غشای متخلخل PVDF اصلاح شده، CE، ۹۴٪/۳، EE، ۸۸٪/۳ را در چگالی جریان 80 mAcm^{-2} نشان داد که بالاتر از غشای نافون ۱۱۵ تجاری است. علاوه بر این، غشای PVDF اصلاح شده پس از ۳۰۰ سیکل، عملکرد پایداری را از خود نشان می‌دهد [۳۲۱].



شکل ۳-۱۰۱: غشای PVDF متخلخل و غشای PES با ریخت‌شناسی قابل تنظیم برای کاربردهای VFB



Hydrophilic ions transport networks and the chemical reaction between PVP and PVDF by $K_2S_2O_8$ radical initiation

(a)

Schematic of modified PSF membranes utilized in VFB

(b)

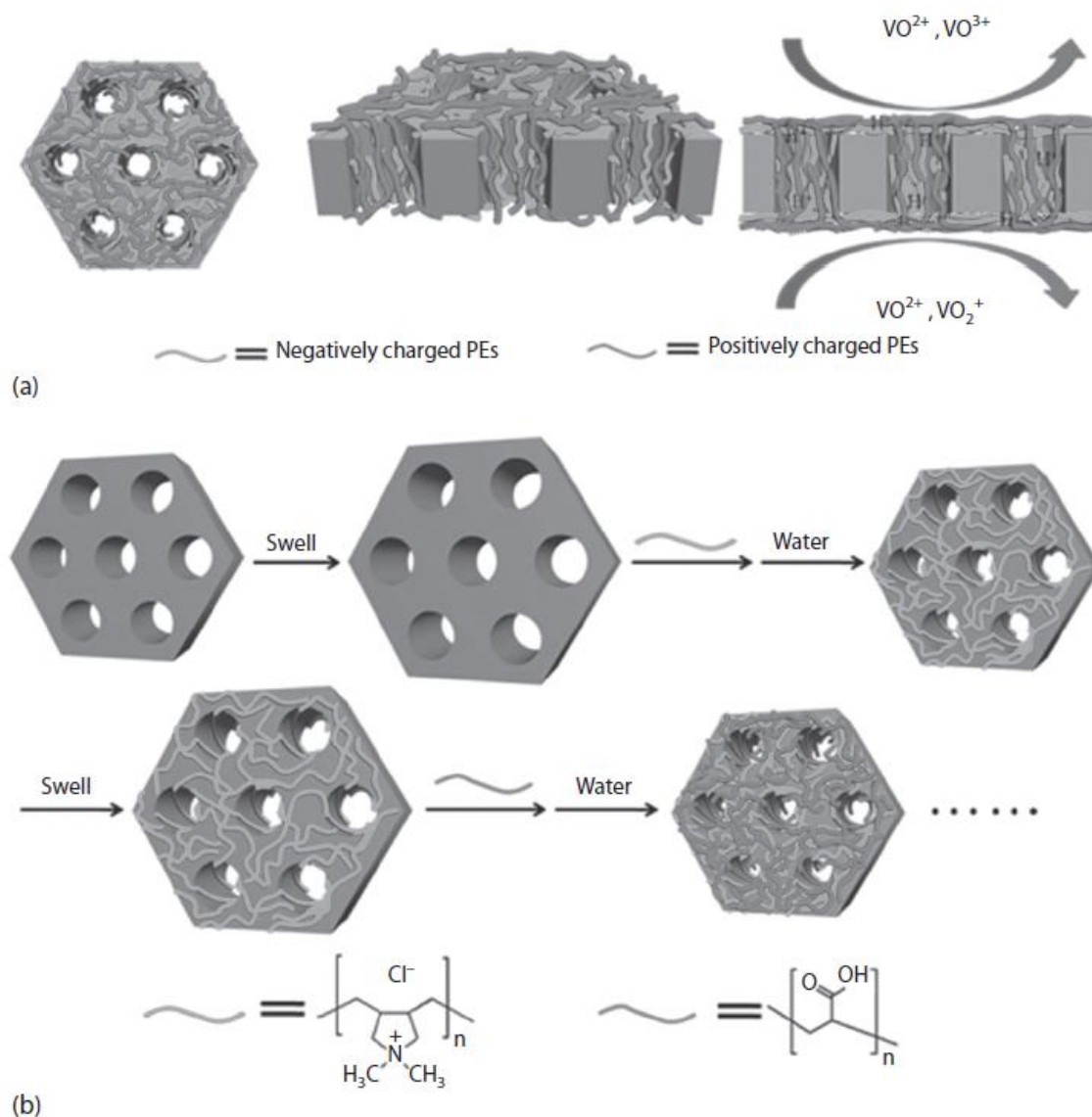
شکل ۳-۱۰: غشای متخلخل آب‌دوست (a) PVDF و (b) اصلاح شده با روش‌های مختلف PSF

اگر چه با بهینه‌سازی مواد غشایی و ریخت‌شناسی، پیشرفت چشمگیری حاصل شده اما ناسازگاری بین هدایت یونی و انتخاب یونی هنوز به خوبی حل نشده است. به طور معمول، منافذ بزرگ در غشاها برای اطمینان از هدایت یونی، ترجیح داده می‌شوند در حالی که غشاهای با منافذ کوچکتر برای جلوگیری از نفوذپذیری یون وانادیوم برتری دارند. بنابراین بهبود انتخاب یونی در حالی که رسانایی حفظ شود به یکی از ضروری‌ترین کارها تبدیل شده است. به منظور رفع این مشکل، اصلاحات متفاوت غشا بر اساس مونتاژ و طرح‌های ساختاری انجام شده است. به عنوان مثال، مونتاژ SR-LBL^۱ برای ساخت غشاهای مجهز به کانال انتقال یونی مشخص برای کاربردهای VFB انجام شده است [۲۹۴]. برای تشکیل کانال‌های انتقال یونی با شعاع تنظیم شده، مجموعه‌های PDPA^۲ و PAA^۳ بر روی سطح و دیواره‌های منافذ داخلی غشای متخلخل SPEEK/پلی (اتر سولفون) اضافه شدند (شکل ۳-۱۰). غشاهای متخلخل تهیه شده، هر دو ویژگی انتخاب یونی عالی که عمدتاً به کاهش اندازه منافذ ناشی از ورود لایه‌های پلی‌الکترولیت به دیواره منافذ داخلی نسبت داده می‌شود و هدایت یونی بالا که به طور عمده به بهبود آب‌دوستی غشا نسبت داده می‌شود، را نشان می‌دهند. در نتیجه، VFB‌های مونتاژ شده با این نوع غشاها عملکرد برجسته‌ای را در یک محدوده چگالی جریان گسترده نشان می‌دهند که بسیار بیشتر از VFB‌های دارای غشای نافون ۱۱۵ است.

^۱ Solvent-Responsive Layer-by-Layer

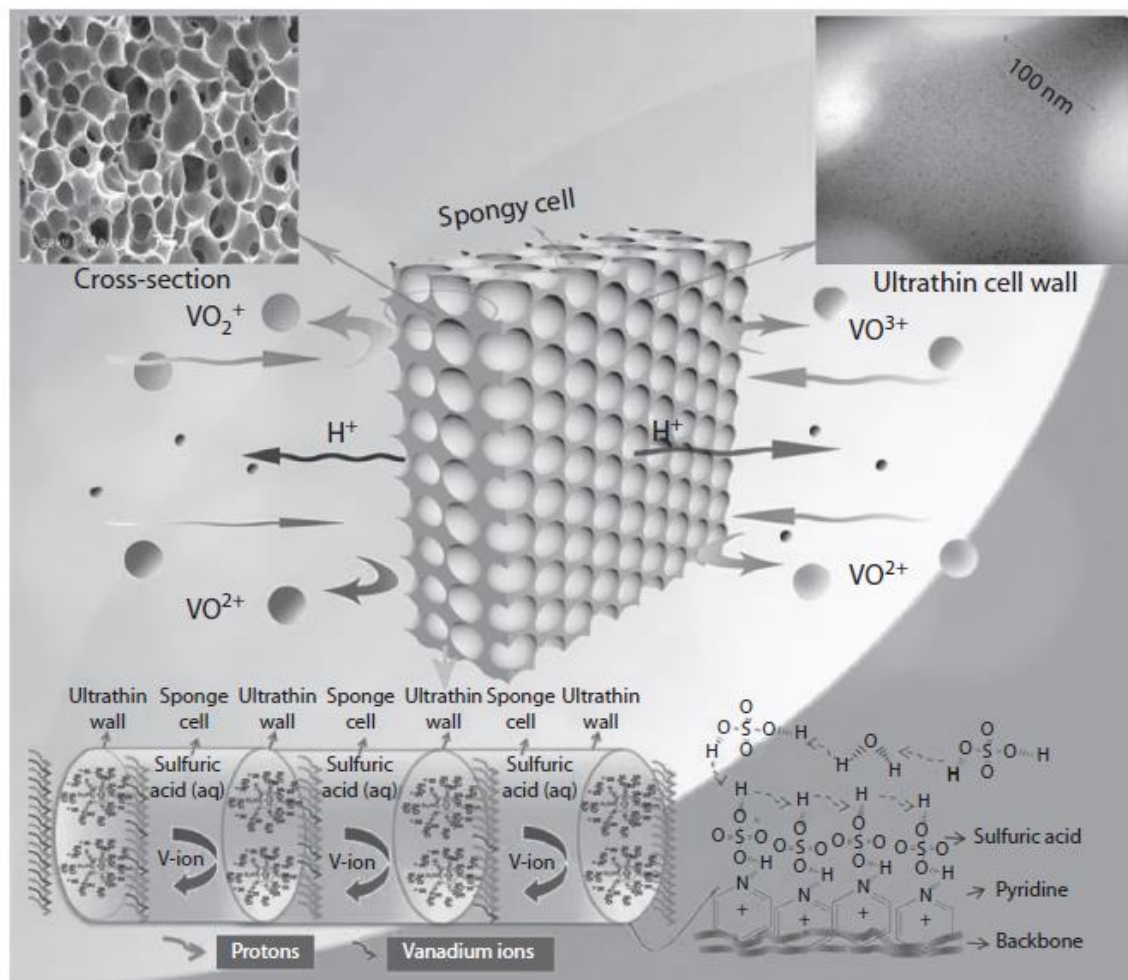
^۲ Poly Diallyldimethylammonium Chloride

^۳ Poly Acrylic Acid



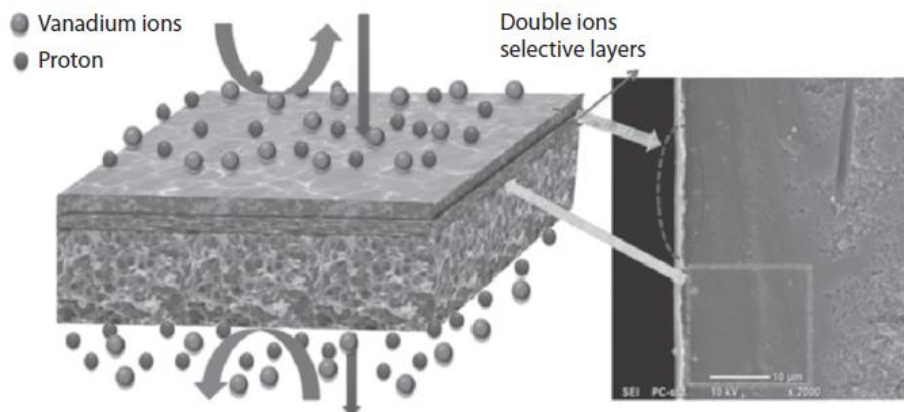
شکل ۳-۱۰: (a) شماتیک غشاها با کانال‌های انتقال یونی کاملاً مشخص، (b) شماتیک فرایند مونتاژ SR-LBL

طراحی ساختاری روش موثر دیگری برای رفع ناسازگاری بین هدایت یونی و انتخاب یونی است. بدین منظور، غشاهای باردار با ساختار اسفنجی بسیار متقارن برای کاربردهای VFB طراحی شده‌اند (شکل ۳-۱۰). این غشاهای متخلخل بسیار متقارن دارای دیواره‌های منافذ دارای بار مثبت و ساختارهای اسفنجی هستند که مسئول نفوذپذیری کم وانادیوم و رسانایی بالای پروتون هستند. VFB با استفاده از این نوع غشاها، EE بیش از ۸۱٪ را در چگالی جریان 120 mAcm^{-2} نشان می‌دهد که بسیار بالاتر از غشای نافون ۱۱۵ است [۳۲۲].



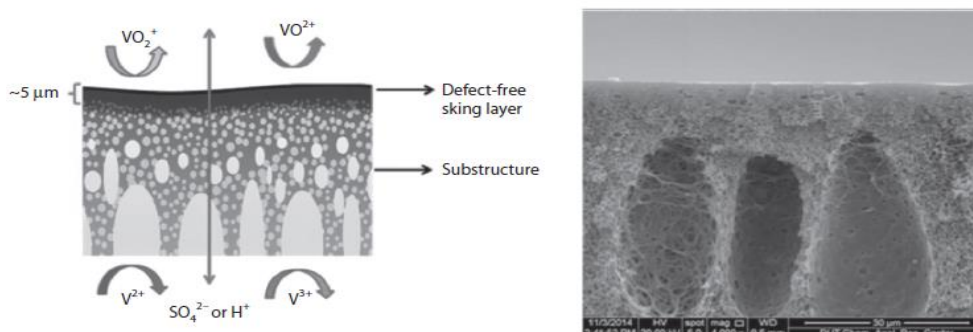
شکل ۳-۱۰۴: شماتیک انتقال انتخابی یون‌های وانادیوم و پروتون‌ها

غشاهای کامپوزیتی نوع دیگری از غشا با ساختار متفاوت هستند که می‌توانند رسانایی و انتخاب را افزایش دهند. به عنوان مثال، افزودن یک فیلم نافینون خیلی نازک بر بستر متخلخل می‌تواند به عنوان یک روش مناسب برای رفع ناسازگاری بین هدایت یونی و انتخاب یونی برای کاربردهای VFB در نظر گرفته شود (شکل ۳-۱۰۵). در این طرح، منافذ لایه پوستی برای اطمینان از رسانایی غشا، نسبتاً بزرگ نگه داشته می‌شوند، در حالی که لایه نازک نافینون، انتخاب را تضمین می‌نماید و رسانایی یونی حفظ می‌شود [۳۲۳]. یک سلول VFB منفرد با غشای بهینه شده CE، ۹۸/۵٪ و EE، ۸۶/۵٪ را نشان می‌دهد که بسیار بالاتر از سلول‌های VFB با غشای نافینون ۱۱۵ است.



شکل ۳-۱۰۵: غشای کامپوزیتی در یک VFB

معمولا غشاهای نامتقارن را می‌توان از طریق روش غوطه‌وری وارونگی فاز^۱ بدست آورد. فرایند مخلوط کردن مایع-مایع در محلول‌های پلیمری در حین شکل‌گیری غشا ممکن است با دو سازوکار مختلف اتفاق بیفتد که به صورت مخلوط‌سازی فوری^۲ و مخلوط‌سازی تاخیری^۳ شناخته می‌شوند. وجود ترکیبی از هر دو سازوکار برای ساخت غشای نامتقارن پوست-نازک کاملاً مطلوب است (شکل ۳-۱۰۶)، به این صورت که افزایش غلظت پلیمر در طی یک دوره کوتاه و در حین فرایند مخلوط‌سازی با تاخیر به منظور بدست آوردن یک لایه پوستی متراکم و به دنبال آن مخلوط‌سازی فوری برای ایجاد یک زیرلایه به هم پیوسته انجام می‌شود [۳۲۴]. هی^۴ و همکاران غشایی با ساختار نامتقارن پوست نازک طراحی نمودند. یک سلول VFB منفرد با غشای مذکور عملکردهای الکتروشیمیایی بسیار خوبی را نشان می‌دهد. علاوه بر این، یک VFB با غشای مذکور ظرفیت دشارژ قابل مقایسه‌ای با نافیون ۲۱۲ و ظرفیت دشارژ بزرگتری از Fumasep FAP-450 نشان می‌دهد که موجب ایجاد نگرشی جدید در طراحی و ساخت غشاهای VFB شده است.



شکل ۳-۱۰۶: شماتیک برش مقطعی از یک AEM نامتقارن پوست نازک و تصویر برش مقطعی از غشای تهیه شده

^۱ Phase Inversion Immersion Technique

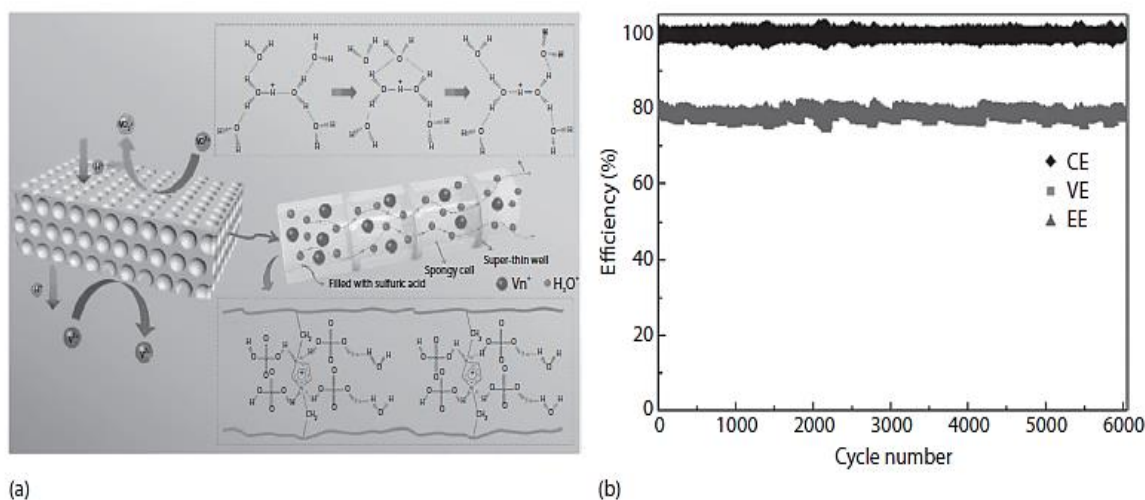
^۲ Instantaneous Demixing

^۳ Delayed Demixing

^۴ He

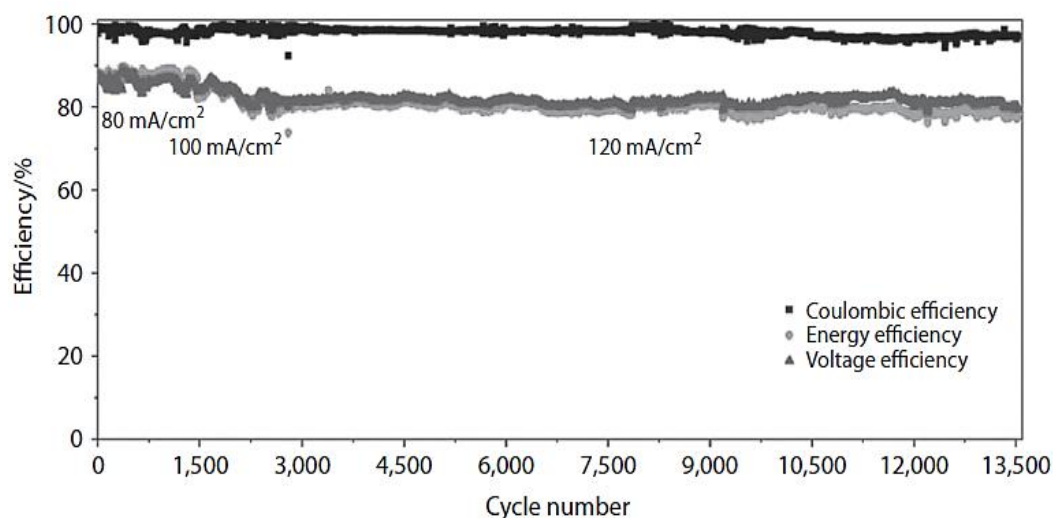
اگر چه غشاهای متخلخل مذکور پیشرفت چشمگیری داشته‌اند، اما پایداری طولانی مدت آنها به ندرت گزارش شده است. مطالعات نشان داده است که ایجاد یک شبکه متصل عرضی داخلی می‌تواند به طور چشمگیری پایداری و انتخاب یک غشا را بهبود بخشد. بر این اساس با افزودن بیشتر یک ساختار متصل عرضی داخلی که به یک غشای رسانای یونی متخلخل به خوبی متصل شده می‌توان انتظار داشت که پایداری غشا بهبود یابد (بخش (a) شکل ۳-۱۰۷).

غشای متخلخل طراحی شده با ساخت شبکه‌های متصل عرضی با بار مثبت بر روی دیواره‌های منافذ غشاهای PSF ساخته می‌شود. دیواره‌های منافذ دارای بار مثبت می‌توانند یون‌های وانادیوم را از طریق حذف دونان^۱ حفظ کنند، از این رو انتخاب بسیار بالا حفظ می‌شود، در حالی که شبکه متصل عرضی به طور موثر پایداری غشا را افزایش می‌دهد [۳۲۵]. VFB مونتاژ شده با غشای متخلخل تهیه شده CE، ۹۹٪ و EE، ۸۶٪ را در چگالی جریان 80 mAcm^{-2} نشان می‌دهد که بسیار بالاتر از نافئون ۱۱۵ است. همچنین این غشا عملکرد پایدار در بیش از ۶۰۰۰ سیکل را فراهم می‌نماید که تایید کننده پایداری عالی است. به منظور بهبود بیشتر عملکرد باتری ضمن حفظ پایداری بالا، نوعی غشای رسانای یونی غیرفلوئور شده با هدایت و انتخاب بالا و هزینه کم نیز از طریق طراحی ساختاری ایجاد شده است. یک باتری مونتاژ شده با این غشای متخلخل EE بیش از ۹۰٪ را در چگالی جریان 80 mAcm^{-2} نشان می‌دهد که بالاترین مقدار گزارش شده می‌باشد. علاوه بر این، یک باتری با این غشا، در بیش از ۱۳۰۰۰ چرخه شارژ و دشارژ دارای عملکرد پایدار می‌باشد (شکل ۳-۱۰۸) که طولانی‌ترین عمر سیکل گزارش شده تا کنون است [۳۲۶]. بنابراین در حال حاضر غشاهای هدایت یونی غیر فلوئور شده توسعه یافته، با قاطعیت امیدوار کننده‌ترین کاندید برای VFB می‌باشند.



شکل ۳-۱۰۷: (a) غشای پیشرفته شبه اسفنجی شارژ شده با شبکه متصل عرضی داخلی که در VFB اعمال شده است، (b) عملکرد سیکل غشای تهیه شده

^۱ Donan Exclusion

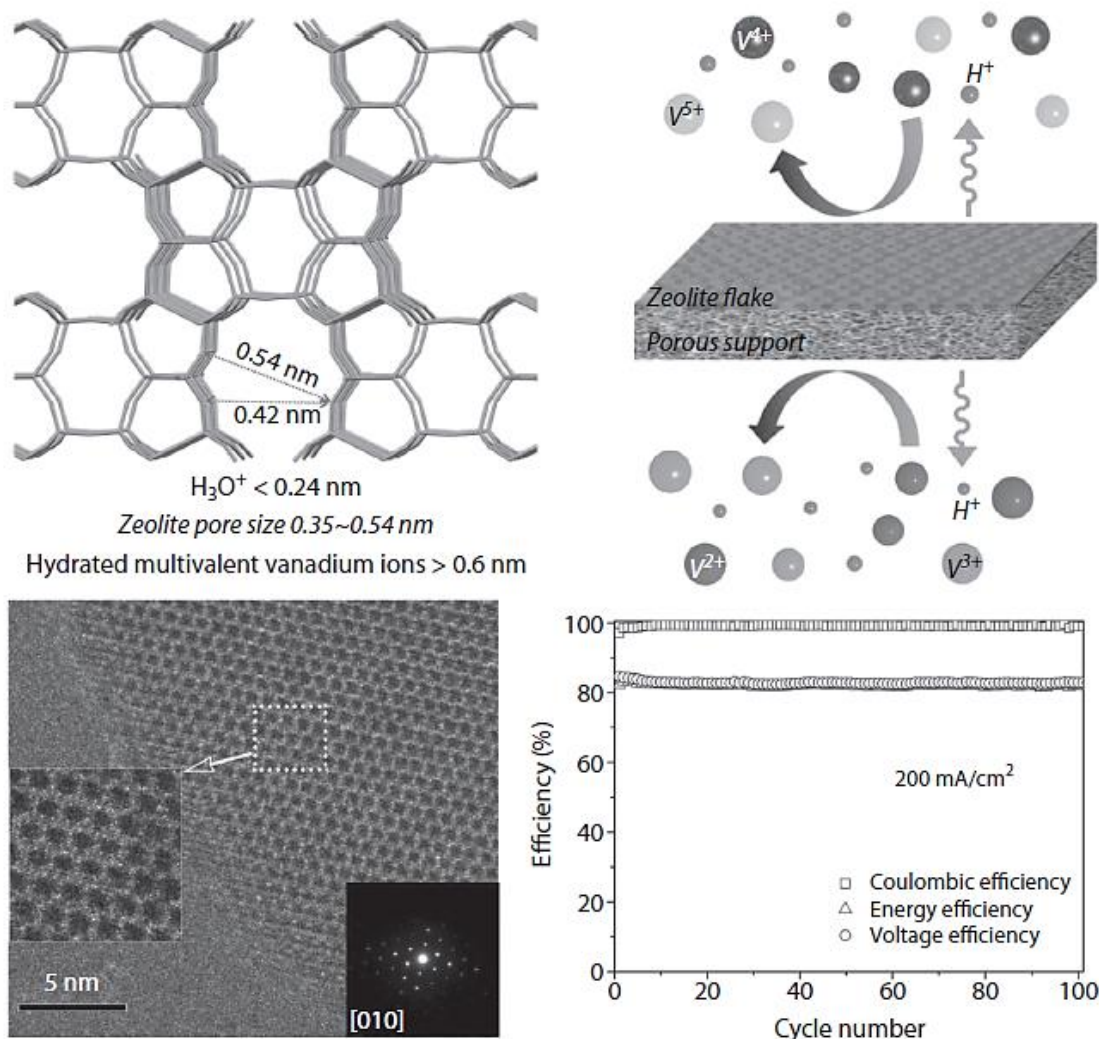


شکل ۳-۱۰: آزمون پایداری طولانی مدت یک VFB مونتاژ شده با غشای هدایت یونی غیرفلوئور شده توسعه یافته

سازوکار انتقال یون‌ها از طریق غشا موضوع چالش برانگیز دیگری است، زیرا منافذ غشاهای مورد بررسی معمولاً نامتقارن، منحنی و با اتصال ضعیف هستند که حذف مستقیم اندازه منافذ را دشوار می‌کند. بنابراین، چگونگی تهیه غشاهای با اندازه منافذ مناسب بین پروتون‌ها ($H_3O^+ < 0.24 \text{ nm}$) و یون‌های وانادیوم ($> 0.6 \text{ nm}$) بسیار مهم است. زئولیت^۱ ZSM-35، دسته‌ای از آلومینوسیلیکات‌های^۲ کریستالی دارای اندازه منافذ مناسب است که در محدوده شعاع استوکس از پروتون‌ها و یون‌های وانادیوم چند ظرفیتی هیدراته است. بنابراین برای کاربردهای باتری جریانی مناسب می‌باشد (شکل ۳-۱۰). یک باتری مونتاژ شده با این غشای زئولیت/متخلخل دارای EE بیشتر از ۸۱٪ در چگالی جریان 200 mA cm^{-2} می‌باشد که برای فناوری VFB و همچنین برای حوزه فناوری غشا از اهمیت خاصی برخوردار است [۳۲۷].

^۱ Zeolite

^۲ Aluminosilicates

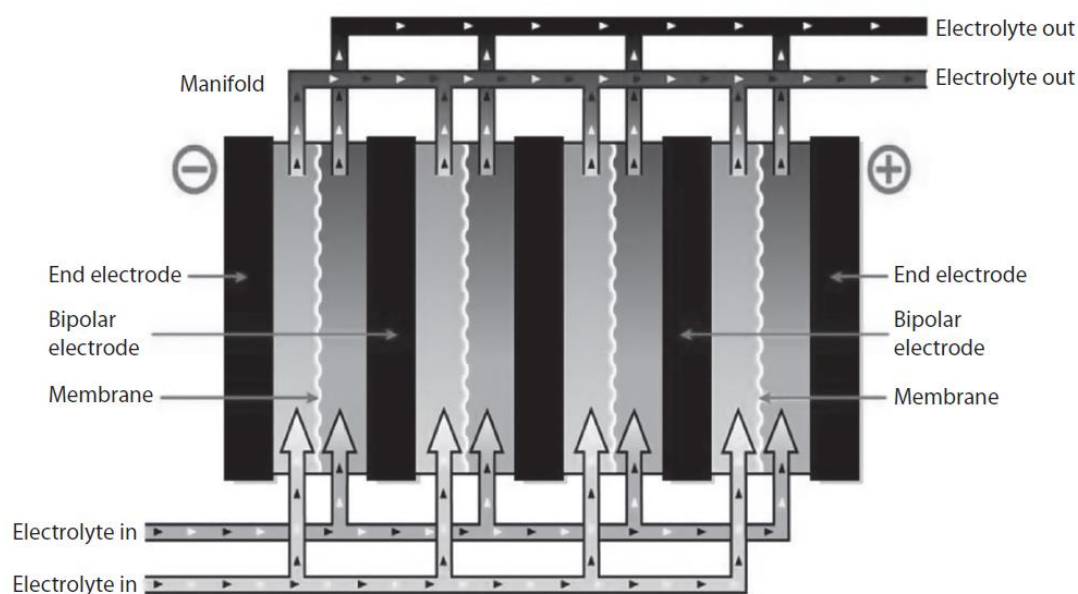


شکل ۳-۱۰: غشای متخلخل طراحی شده با یک لایه پوسته زئولیت در یک VFB و عملکرد سیکل شارژ و دشارژ یک VFB با یک غشا با پوشش زئولیت در 200 mA cm^{-2}

۳-۵- پشته‌ها و سیستم‌های باتری‌های جریان و انادایوم

پشته VFB از تعدادی سلول منفرد تشکیل شده است. میزان توان پشته با توجه به تعداد و سطح سلول‌های منفرد تعیین می‌گردد. یک سلول منفرد در پشته باتری جریانی متشکل از دو صفحه دوقطبی، دو نمد کربن و یک غشای تبادل یونی می‌باشد. بین دو سلول منفرد متوالی یک صفحه دو قطبی قرار دارد، دیافراگمی که از یک طرف متصل به الکترود مثبت (کاتد) یک سلول و از طرف دیگر به الکترود منفی (آند) سلول مجاور متصل است. الکترولیت‌های مثبت و منفی (کاتولیت و آنولیت) به ترتیب از طریق کاتد و آند برای واکنش ردوکس جریان می‌یابند و یک پشته باتری جریانی با درجه ولتاژ مشخص را شکل می‌دهند. جریان کاری پشته تابع مشخصات الکترود و چگالی جریان کار پشته است. در این میان، توان پشته توسط تعداد سلول‌های متصل شده به صورت سری تعیین می‌گردد (شکل ۳-۱۰).

شکل ۳-۱۱۱ یک پشته ۲۲ کیلوواتی را نشان می‌دهد که توسط Dalian Rongke Power طراحی شده و شامل ۵۰ سلول، اجزا درزگیر، الکترودهای ثابت، قاب‌های الکتروود، صفحات ورودی، چندراهه^۱، کلکتورها، صفحات انتهایی و اتصال دهنده‌ها می‌باشد [۹۱].



شکل ۳-۱۱۰: پشته کوچک باتری جریان‌ی شامل چهار سلول



شکل ۳-۱۱۱: یک پشته باتری جریان‌ی و انادیومی ۲۲ کیلوواتی

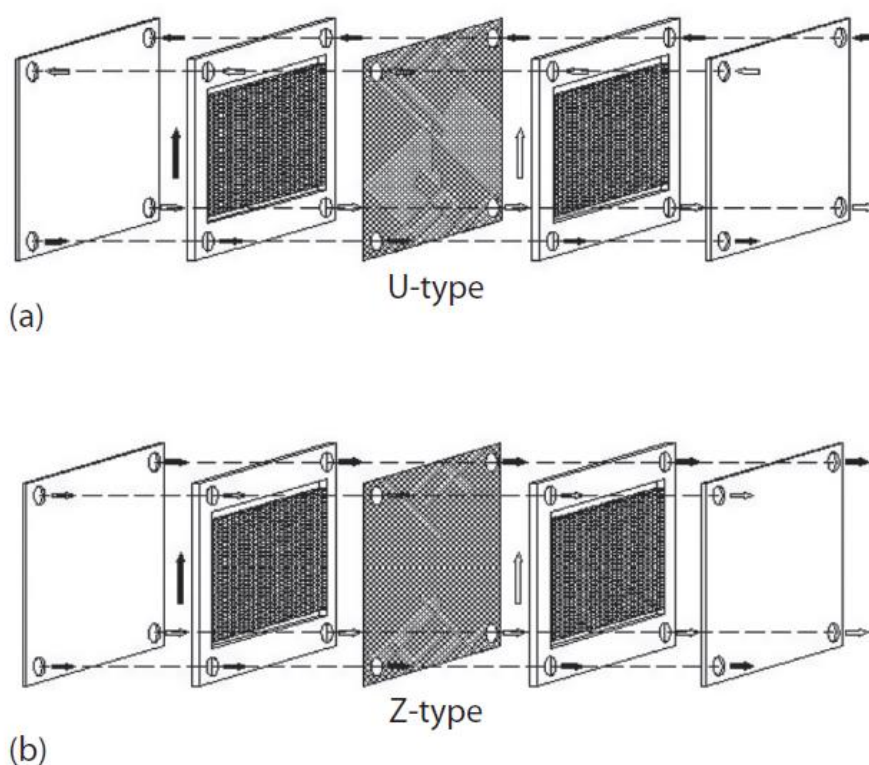
^۱ Manifold

۳-۵-۱- ساختار و طراحی پشته‌های VFB

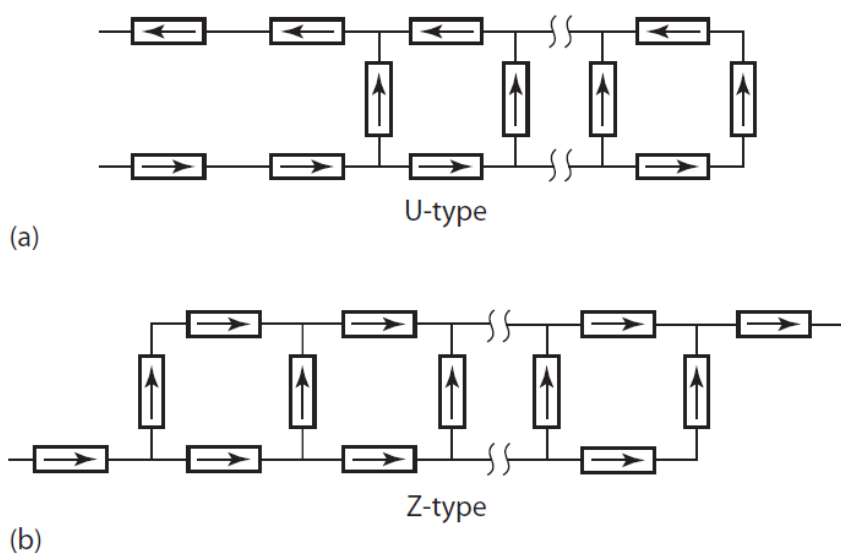
۳-۵-۱-۱- ساختار پشته‌های VFB

۳-۵-۱-۱-۱- جریان الکترولیت در چندراهه

شکل ۳-۱۱۲ دو حالت جریان الکترولیت در سیستم لوله پشته باتری‌های جریانی نوع U و نوع Z را نشان می‌دهد که مکانیک سیالات آن در شکل ۳-۱۱۳ نشان داده شده است. الکترولیت از طریق چندراهه جریان می‌یابد و به صورت جداگانه وارد سلول‌های منفرد می‌شود. مشخصات پشته مانند بهره‌وری انرژی، جریان کار، طول عمر عملکردی و غیره، به طور قابل توجهی تحت تاثیر توزیع الکترولیت یکنواخت در هر سلول قرار دارد [۹۱].



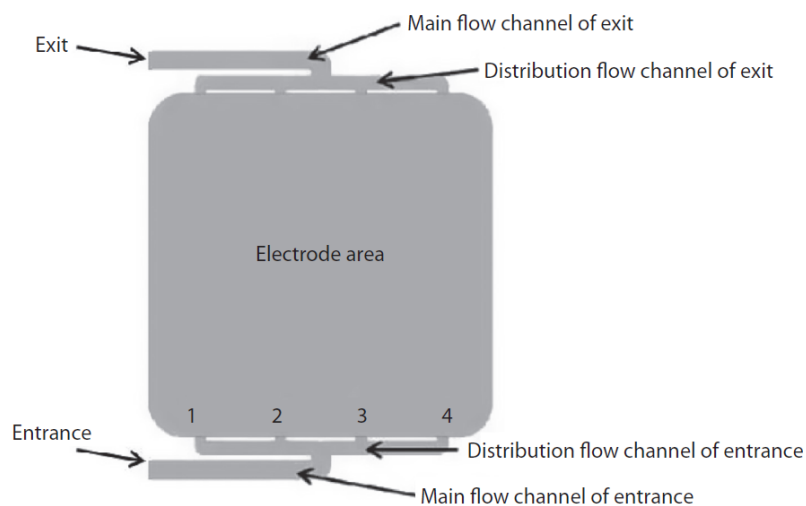
شکل ۳-۱۱۲: حالت‌های جریان الکترولیت در سیستم لوله پشته باتری جریانی



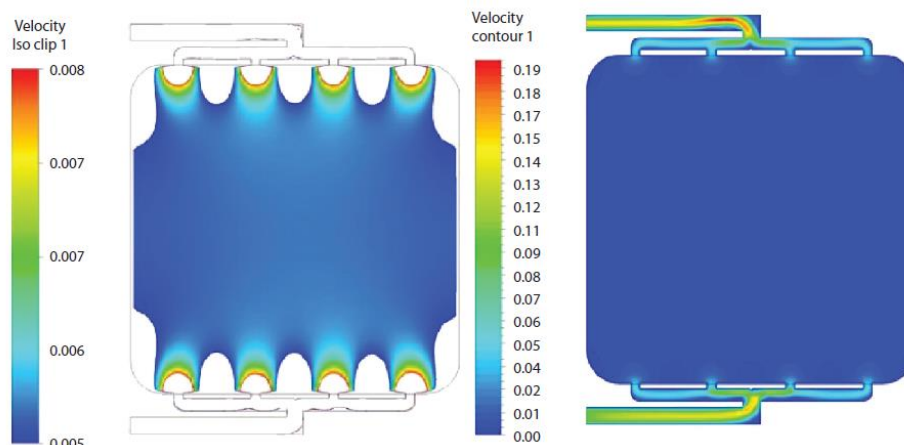
شکل ۳-۱۱۳: شماتیک معادل مکانیک سیالات برای باتری‌های جریان‌ی نوع U و Z

۳-۵-۱-۱-۲- ساختار میدان جریان

ساختار پشته باتری جریان‌ی یکی از فاکتورهای مهمی است که بر عملکرد آن تاثیر می‌گذارد، به ویژه میدان جریان (شکل ۳-۱۱۴) که از کانال‌های ورودی و خروجی برای الکترولیت و یک دروازه توزیع تشکیل شده است. توزیع الکترولیت در میدان جریان (الکتروود) در شکل ۳-۱۱۵ نشان داده شده است [۹۱].



شکل ۳-۱۱۴: ساختار میدان جریان باتری جریان‌ی



شکل ۳-۱۵: شبیه‌سازی ساختار میدان جریان یک باتری جریانی

ساختار میدان جریان، توزیع الکترولیت درون نمد گرافیت کربن را تعیین می‌کند که تاثیر قابل توجهی بر برخی از ویژگی‌های مهم پشته مانند سرعت انتقال جرم الکترولیت، توزیع جریان، توزیع اضافه پتانسیل و غیره دارد. توزیع غیریکنواخت چگالی جریان و پتانسیل زیاد نه تنها می‌تواند عملکرد باتری را کاهش دهد، بلکه موجب خوردگی برخی از مواد اصلی می‌شود و طول عمر VFB را کوتاه می‌نماید.

۳-۱-۵-۳- ساختار درزگیر VFB

درزگیر پشته باتری جریانی به منظور جلوگیری از نشت داخلی و خارجی پشته استفاده می‌شود. نشت‌های داخلی تاثیر زیادی بر روی کارایی کولمبیک و ذخیره انرژی پشته دارند و حتی توانایی جلوگیری از فرایندهای شارژ و دشارژ را نیز دارند. نشت‌های خارجی مانع عملکرد صحیح پشته می‌شوند. ساختار درزگیر برای نشت داخلی بسیار مهم است زیرا عملکرد و طول عمر سیستم باتری می‌تواند به دلیل مخلوط الکترولیت ناشی از نشت به طور قابل توجهی تخریب شده و کاهش یابد. علاوه بر این یافتن نشت داخلی به دلیل استفاده از چندراهه بسیار دشوار است. در این میان پیدا کردن نشت‌های خارجی بسیار آسان‌تر می‌باشد.

درزگیر واشری^۱ و درزگیر خطی دو روش اصلی برای درزگیری پشته باتری جریانی هستند. استفاده از درزگیر واشری فشار مونتاژ پشته را افزایش می‌دهد. در این روش، هنگامی که از مواد درزگیر الاستومر^۲ استفاده می‌شود، اجزای درزگیری با عملکرد طولانی مدت باتری پیر شده و تغییر شکل می‌دهند. بنابراین به منظور افزایش عملکرد درزگیر پشته، لازم است تجهیزات خود محکم شوند^۳ اضافه شوند، در حالی که استفاده از درزگیر خطی موجب کاهش فشار مونتاژ می‌گردد. علاوه

^۱ Gasket

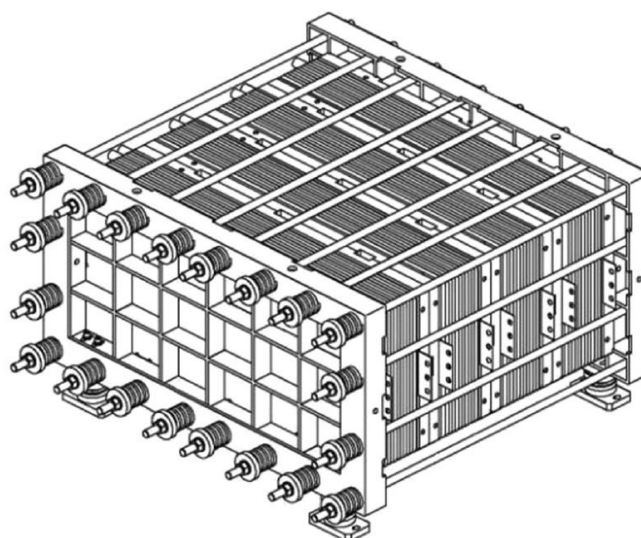
^۲ Elastomer

^۳ Self-Tightening

بر این، با توجه به میزان تغییر شکل کمتر اجزای درزگیر، می‌توان تجهیزات خود محکم شونده را حذف نمود، که به طور قابل توجهی موجب ساده شدن ساختار کل پشته می‌گردد. با این حال، عملیاتی شدن درزگیر خطی به دلیل نیازهای اکید آنها به درستی سایر مواد کاربردی، دشوار است [۹۱].

۳-۵-۱-۴- صفحه انتهایی

شکل ۳-۱۱۱ جزء کلیدی در کناره پشته باتری جریانی (صفحه انتهایی) را نشان می‌دهد که عمدتاً از آلومینیوم یا آهن ساخته می‌شود و عملکرد آن سفت کردن پشته است. صافی بیشتر و میزان تغییر شکل کمتر برای صفحه انتهایی لازم است. در غیر این صورت، تغییر شکل موجب اثرات منفی بر تغییر شکل فشرده‌سازی الکتروود می‌شود و نمی‌توان از یکنواختی پایین الکتروولیت در الکتروود جلوگیری نمود، به این معنی که عملکرد کل پشته به طور قابل توجهی تخریب می‌شود. به طور کلی، افزایش ضخامت بهترین راه برای افزایش کیفیت صفحات انتهایی است. همچنین می‌توان سخت کننده‌های تقویت شده را به سطح صفحه انتهایی اضافه کرد تا وزن و میزان تغییر شکل به صورت همزمان کاهش یابد، همان‌طور که در شکل ۳-۱۱۶ نشان داده شده است [۹۱].



شکل ۳-۱۱۶: پشته باتری جریانی نمونه

۳-۵-۱-۵- مونتاژ پشته

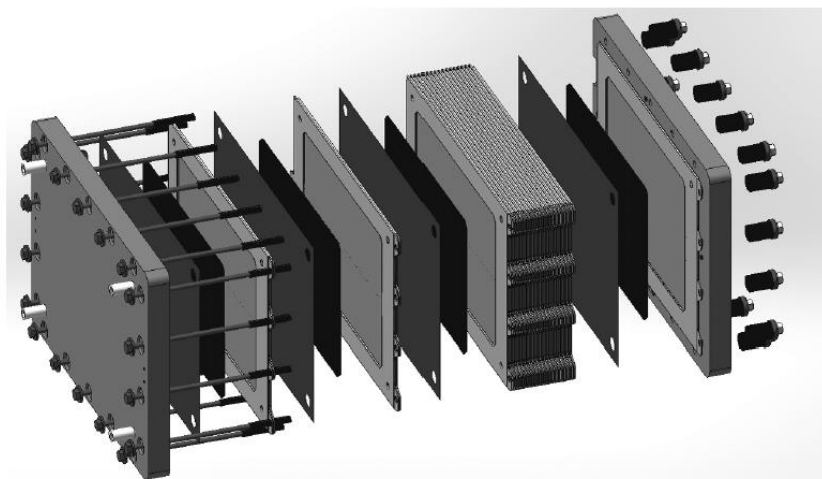
یک نقشه دیاگرامی مونتاژ برای یک باتری جریانی نوع U در شکل ۳-۱۱۷ نشان داده شده است. پشته باید به ترتیب زیر در ساختار فیلتر فشار مونتاژ شود:

۱- صفحه انتهایی

۲- کلکتور

- ۳- واشر
- ۴- قاب جریان
- ۵- الکتروود
- ۶- واشر
- ۷- غشا
- ۸- واشر
- ۹- الکتروود
- ۱۰- قاب جریان
- ۱۱- واشر
- ۱۲- صفحه دوقطبی
- ۱۳- کلکتور
- ۱۴- صفحه انتهایی

صفحات انتهایی از دورآلومین^۱، اجزای درزگیری از مواد لاستیکی-فلوئور^۲، صفحات دو قطبی از مواد گرافیتی یا پلاستیک کربن، غشای تبادل یون از فلوئور-سولفونیک، الکتروود از گرافیت یا نمک کربن، قاب الکتروود از HDPE^۳ یا UPVC^۴ و کلکتور از مس قرمز ساخته شده‌اند [۹۱].



شکل ۳-۱۱۷: نقشه دیاگرامی مونتاژ یک پشته باتری جریانی نوع U

^۱ Duralumin

^۲ Fluorine-Rubber

^۳ High-Density Polyethylene

^۴ Unplasticized Polyvinyl Chloride

۳-۵-۱-۲- طراحی پشته‌های VFB

۳-۵-۱-۲-۱- خروجی و بهره‌وری انرژی پشته

دو پارامتر فنی مهم برای پشته‌ها، یکی توان نامی و دیگری بهره‌وری انرژی در توان نامی است. با توجه به این که برای یک پشته موجود، چگالی جریان کار و بهره‌وری انرژی تحت توان‌های مختلف خروجی متفاوت می‌باشند. بنابراین، توان خروجی، چگالی جریان و بهره‌وری انرژی باید همزمان در نظر گرفته شوند تا عملکرد دقیق پشته را نشان دهند. تحت چگالی‌های جریان کار متفاوت، توان خروجی یک پشته را می‌توان به صورت زیر بیان نمود [۹۱].

$$\text{توان خروجی} = \text{چگالی جریان کار} \times \text{سطح الکترود} \times \text{میانگین ولتاژ} \times \text{تعداد سلول‌ها}$$

توان خروجی پشته را می‌توان با افزایش سطح الکترود و تعداد سلول افزایش داد. با این حال، با استفاده از مواد بیشتر، هزینه پشته افزایش می‌یابد. در حقیقت یک روش موثر برای افزایش توان خروجی و کاهش هزینه‌های پشته، افزایش چگالی جریان کار در حالی است که بهره‌وری انرژی ثابت می‌ماند. به طور کلی افزایش توان خروجی موجب کاهش بهره‌وری انرژی پشته می‌شود. بهره‌وری انرژی پشته را می‌توان به صورت حاصلضرب بهره‌وری کولمبیک و بهره‌وری ولتاژ به صورت زیر بیان نمود [۹۱].

$$\text{بهره‌وری انرژی} = \text{بهره‌وری کولمبیک} \times \text{بهره‌وری ولتاژ}$$

بهره‌وری ولتاژ پشته را می‌توان با کاهش مقاومت داخلی (افزایش رسانایی غشا، کاهش مقاومت تماس بین الکترود مجاور و صفحه دوقطبی) بهبود بخشید. با افزایش انتخاب غشا و کاهش دشارژ خودی، می‌توان بهره‌وری کولمبیک را افزایش داد.

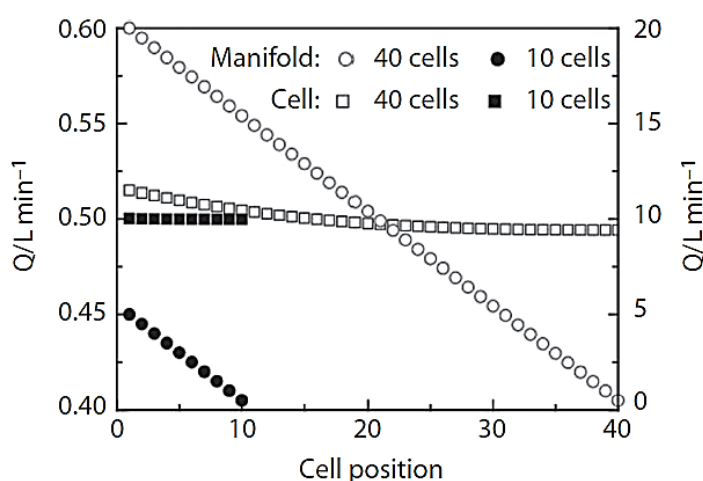
به صورت کلی سه روش برای افزایش چگالی جریان کار یا توان خروجی بدون هیچ تغییری در بهره‌وری انرژی پشته وجود دارد. اولین مورد، کاهش مقاومت داخلی پشته است. مورد دوم، افزایش رسانایی الکتریکی و انتخاب یون غشاست و مورد سوم افزایش یکنواختی توزیع الکترولیت بین سلول‌ها و یا داخل سلول منفرد می‌باشد. این اصول برای طراحی و جمع‌بندی پشته مهم می‌باشند.

۳-۵-۱-۲-۱- ساختار و شکل خطوط لوله عمومی^۱

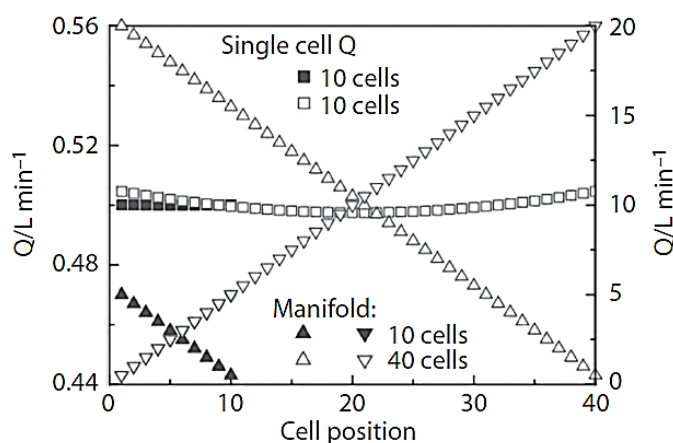
در مورد پشته‌های U شکل، میزان جریان الکترولیت در یک سلول منفرد و سیستم لوله به تدریج از خارج به داخل کاهش می‌یابد. برای پشته‌های نوع Z (میزان جریان الکترولیت در مرکز یک سلول منفرد کمترین و در هر دو انتها بیشتر

^۱ Public Pipelines

است) توزیع متقارن در امتداد مرکز در ورودی و خروجی چندراهه است. توزیع نامتقارن جریان الکترولیت به معنای غیریکنواخت بودن انتقال جرم است که منجر به (الف) توزیع غیریکنواخت ولتاژ سلول منفرد در حین فرایند شارژ (SOC برابر با ۱۰۰٪) یا دشارژ (SOC برابر با ۰٪) باتری می‌شود و (ب) سلول منفرد با حداقل سرعت جریان الکترولیت وارد ناحیه کاهش سریع ولتاژ دشارژ در طی فرایند دشارژ می‌شود. بنابراین بهینه‌سازی ساختار چندراهه برای توزیع یکنواخت سرعت جریان الکترولیت در بین سلول‌های منفرد درون پشته بسیار مهم است. شکل ۳-۱۱۸ و شکل ۳-۱۱۹ به ترتیب توزیع مایعات پشته‌های نوع U و نوع Z را نشان می‌دهند [۹۱].



شکل ۳-۱۱۸: توزیع مایع پشته‌های نوع U



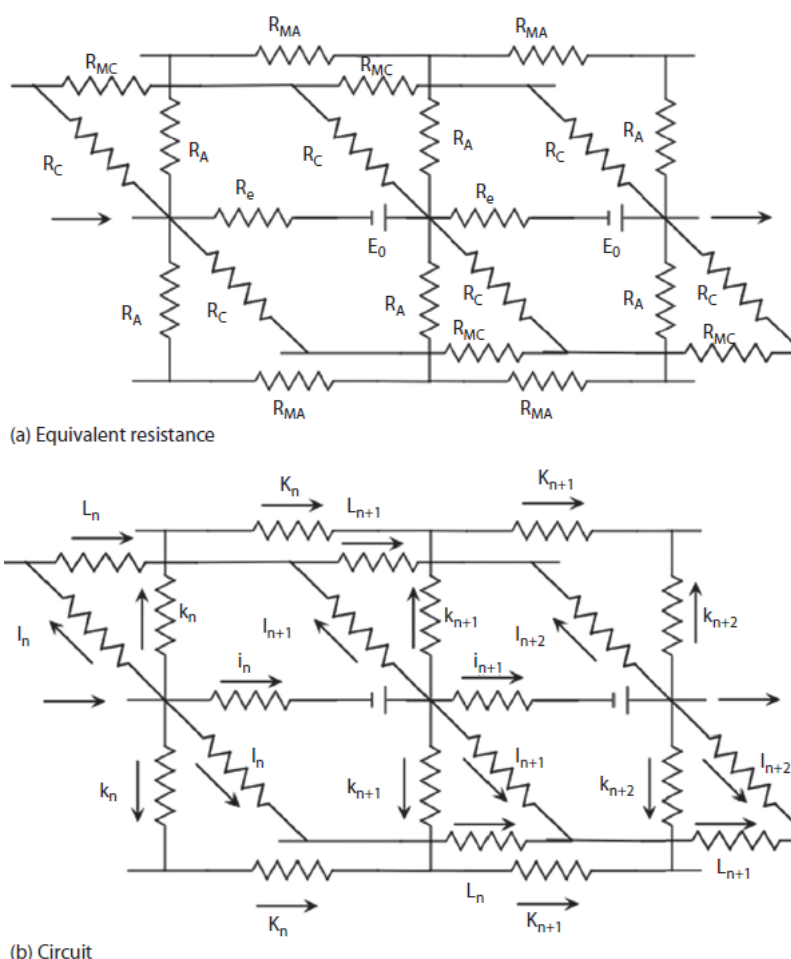
شکل ۳-۱۱۹: توزیع مایع پشته‌های نوع Z

اختلاف توزیع سرعت جریان الکترولیت در چندراهه خیلی قابل توجه نیست زیرا افت فشار ناشی از جریان الکترولیت در مقایسه با افت فشار ناشی از الکتروود نسبتاً کم است. با این حال، هنگامی که ویژگی‌هایی مانند تخلخل الکتروود، سطح

ویژه و غیره به طور قابل توجهی بین سلول‌ها متفاوت باشد، اختلاف نسبتاً زیادی در سرعت جریان الکترولیت ایجاد خواهد شد. بنابراین، یکی از پیش‌شرط‌های عملکرد بالا، اطمینان از توزیع یکنواخت الکترولیت در هر سلول است.

۳-۵-۱-۲-۳- جریان نشتی

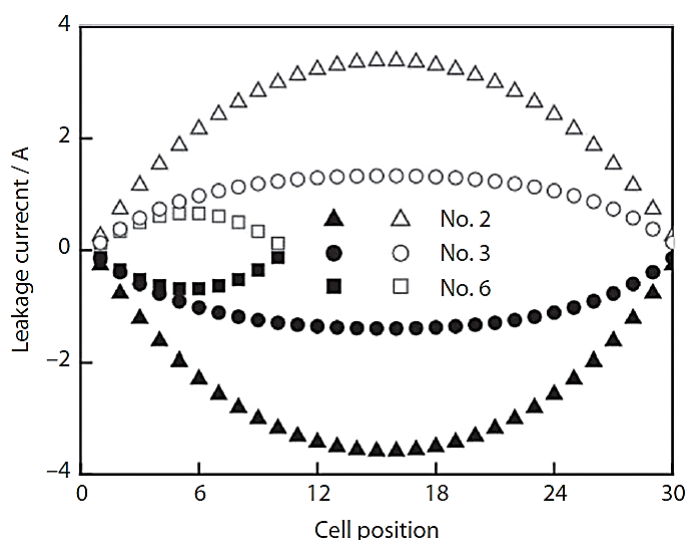
الکترولیت از چندراهه و کانال اصلی و پورت توزیع میدان جریان عبور کرده و وارد باتری می‌شود. به دلیل اتصال سری، کانال‌های الکترونی و یونی بین باتری‌ها وجود دارد. هنگامی که آنها یک حلقه بسته تشکیل می‌دهند، یک جریان نشتی بدون عبور از بار کاری^۱ مفید تولید می‌شود. شکل ۳-۱۲۰ مقاومت معادل و مدار جریان نشتی در پشته‌ها را نشان می‌دهد که در آن مقاومت داخلی یک سلول منفرد مقداری ثابت است که توسط ولتاژ تولید می‌شود و به طور خطی با جریان تغییر می‌کند، در حالی که E_0 (ولتاژ مدار باز سلول) با تغییر زمان تغییر می‌کند. برای پشته‌ای که از چندین سلول منفرد به صورت سری تشکیل شده، جریان نشتی برای محاسبه بر اساس قانون کیرشهف در دسترس است [۹۱].



شکل ۳-۱۲۰: مقاومت معادل و مدار جریان نشتی در پشته‌ها

^۱ Workload

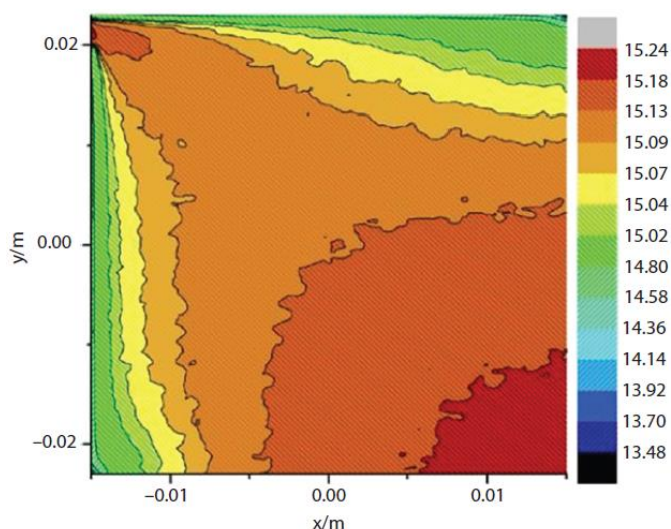
شکل ۳-۱۲۱ توزیع جریان نشتی سه نوع پشته در هر سلول را نشان می‌دهد. به طور کلی، منیفولد، شاخه‌ها و جریان نشتی کل به طور متقارن توزیع می‌شوند و جریان نشتی هر شاخه در مرکز حداقل است، در حالی که کل جریان نشتی الکترولیت در همان موقعیت حداکثر است. در هنگام شارژ، جریان نشتی کل منفی است، به این معنا که بخشی از جریان ورودی از طریق سیستم لوله‌کشی الکترولیت موجب دشارژ خودی می‌شود به جای این که برای واکنش الکتروشیمیایی استفاده شود. هنگام دشارژ جریان نشتی مثبت است، به این معنا که جریان خروجی واقعی کمتر از جریان دشارژ پشته است و بخشی از آن نیز با دشارژ خودی مصرف می‌شود. همان طور که در شکل ۳-۱۲۱ نشان داده شده، هنگامی که پشته در حال طراحی است، لازم است این مساله که جریان نشتی هم به مقاومت داخلی و هم به تعداد سلول‌های منفرد سری مربوط می‌باشد، در نظر گرفته شود [۹۱].



شکل ۳-۱۲۱: توزیع جریان نشتی کل الکترولیت

۳-۵-۱-۲-۴- ساختار کانال جریان

شکل کانال اصلی و پورت توزیع در میدان جریان، یکنواختی توزیع الکترولیت در الکترود را تعیین می‌کنند، به این معنا که به صورت مستقیم یکنواختی توزیع چگالی جریان را تعیین می‌کنند. وقتی چگالی جریان محلی خیلی زیاد یا خیلی کم باشد، عملکرد کلی پشته به طور قابل توجهی تحت تاثیر قرار می‌گیرد. شکل ۳-۱۲۲ نشان می‌دهد که چگالی جریان در داخل باتری به طور یکنواخت توزیع نشده است. این بدان معناست که توزیع چگالی جریان از تغییر ساختار کانال مشترک تاثیر می‌پذیرد. بنابر این بهینه‌سازی طراحی در کانال مشترک برای توزیع یکنواخت چگالی جریان بسیار مهم است و همچنین یک مسیر تحقیقاتی مهم برای بهبود عملکرد کلی و طول عمر عملیاتی باتری‌های جریان است.



شکل ۳-۱۲۲: نتایج شبیه‌سازی چگالی جریان ساختارهای میدان جریانی متفاوت در داخل باتری‌ها

۳-۵-۱-۵-۲-۵- تخلل و ضخامت الکترودها

به طور کلی، تخلل مواد برای الکترودها به خود ماده بستگی دارد. با این حال، هنگامی که از آن به عنوان الکترود استفاده می‌شود، تخلل واقعی به درجه فشرده‌سازی در فرایند مونتاژ پشته بستگی دارد. تخلل با افزایش نسبت فشرده‌سازی کاهش می‌یابد. درجه تخلل بر توزیع اضافه پتانسیل و چگالی جریان در الکترود تاثیر می‌گذارد، در حالی که اندازه مقاومت داخلی با ضخامت الکترود تعیین می‌شود. بنابراین لازم است که به دلیل تاثیر قابل توجه تخلل و ضخامت الکترود بر عملکرد کلی پشته، الکترودهای مناسب انتخاب شوند [۹۱].

۳-۵-۱-۵-۲-۶- الزامات ایمنی

به عنوان تجهیزات منبع تغذیه، پشته باتری جریانی نباید در حین شارژ و یا دشارژ در شرایط آتش‌سوزی، برخورد، صاعقه، اتصال کوتاه، شارژ یا دشارژ بیش از حد و غیره منفجر شود. علاوه بر این، حداقل فاصله خزشی الکتریکی، مقاومت عایقی و غیره باید مطابق با الزامات GB/T19826-2005 " مشخصات عمومی و الزامات ایمنی تجهیزات منبع تغذیه DC در مهندسی برق" باشد [۹۱].

۳-۵-۲- شبیه‌سازی ساختار

در سال‌های اخیر، محققان مواد مهم باتری‌ها مانند الکترولیت‌ها، غشای تبادل یونی، صفحات دو قطبی، مواد الکترود و غیره را بررسی نموده و به همین واسطه، پیشرفت‌های چشمگیری در این زمینه صورت گرفته است. با این حال، سیستم باتری جریانی یک سیستم پیچیده همراه با چندین فرایند فیزیکی و شیمیایی است و ساختار یک باتری تاثیر خیلی زیادی بر واکنش‌های داخلی، انتقال جرم و توزیع الکترولیت دارد. بنابراین علاوه بر امکان‌سنجی مواد، لازم است فاکتورهای مختلف

دیگری از قبیل کانال مشترک در پشته، شکل و ابعاد خروجی الکترولیت، ساختار لوله‌های شاخه و ضخامت و تخلخل الکترودها در نظر گرفته شود. در طی یک قرن، فناوری کامپیوتری به سرعت توسعه پیدا کرده و در انواع مختلف رشته‌ها به صورت گسترده مورد استفاده قرار گرفته است بگونه‌ای که شبیه‌سازی به یک روش مهم در تحقیقات علمی تبدیل شده است. با استفاده از تجزیه و تحلیل مدل، این امکان برای محققان وجود دارد که انتقال جرم درون باتری و روند واکنش را به راحتی درک کنند، اصول فیزیکی و شیمیایی و فعل و انفعالات را مشخص نموده و به طور شهودی برخی از پارامترهایی که اندازه‌گیری آنها در آزمایش دشوار است را بدست آورند. در همین حال، استفاده از شبیه‌سازی‌ها به محققان در انعطاف‌پذیری طراحی، بهینه‌سازی پارامترهای مربوطه و پیش‌بینی عملکرد باتری و سیستم در شرایط مختلف آزمایش کمک می‌کند و در نهایت راهنمای تئوری برای طراحی ساختاری و بهینه‌سازی عملکرد پشته‌ها و سیستم‌های باتری را فراهم می‌نماید. بر این اساس، شبیه‌سازی نه تنها یک روش مفید برای تحقیقات تئوری است بلکه یک روش موثر برای کاهش هزینه و زمان انجام آزمایش‌ها نیز هست.

معادلات مدلسازی باتری‌های جریانی یک سری معادلات پایستگی شار، شامل پایستگی جرم (معادلات پیوستگی)، پایستگی تکانه^۱، پایستگی انرژی، پایستگی بار و معادلات انتقال مولفه‌ها می‌باشند. در ادامه داده‌های لازم در معادله الکتروشیمیایی برای کوپلینگ آورده می‌شوند (معادله بوتلر-ولمر^۲) و با اضافه کردن شرایط مرزی و شرایط اولیه، خروجی‌های مورد نیاز محاسبه می‌شوند. روابط خاص به صورت ذیل می‌باشند [۹۱]:

رابطه (۷۰-۳) رابطه پایستگی تکانه و پایستگی جرم را نشان می‌دهند.

$$\vec{v} = -\frac{d_f^2}{K\mu} \frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)^2} \nabla P \quad ۷۰-۳$$

$$\nabla \cdot \vec{v} = 0$$

رابطه (۷۱-۳) پایستگی انرژی را بیان می‌کند.

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \bar{C}_p T) + \nabla \cdot (\vec{v} \rho_l C_l T) - \bar{\lambda} \nabla^2 T = \sum_k Q_k \quad ۷۱-۳$$

رابطه (۷۲-۳)، رابطه پایستگی بار است.

^۱ Momentum

^۲ The Butler-Volmer Equation

$$\nabla \vec{l}_s + \nabla \vec{l}_l = 0$$

$$\nabla i_s = -\sigma_s^{eff} \nabla^2 \Phi_s \quad ۷۲-۳$$

$$\nabla i_l = -K_l^{eff} \nabla^2 \Phi_l - F \sum_i z_i D_i^{eff} \nabla C_i$$

رابطه انتقال اجزاء نیز به صورت رابطه (۷۳-۳) است.

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon c_i) + \nabla \cdot \left(-\varepsilon^{\frac{3}{2}} D_i \nabla c_i - \frac{z_i c_i \varepsilon^{\frac{3}{2}} D_i}{RT} F \nabla \Phi + \vec{v} c_i \right) = -S_i \quad ۷۳-۳$$

روابط الکتروشیمیایی به صورت روابط (۷۴-۳) و (۷۵-۳) می‌باشند.

$$j_1: \text{مثبت} \quad j_1 = i_1^0 \left[\frac{C_5^s}{C_5} \exp \left(-\frac{\alpha_{1,c} F \eta_1}{RT} \right) - \frac{C_4^s}{C_4} \exp \left(-\frac{\alpha_{1,a} F \eta_1}{RT} \right) \right] \quad ۷۴-۳$$

$$j_2: \text{منفی} \quad j_2 = i_2^0 \left[\frac{C_3^s}{C_3} \exp \left(-\frac{\alpha_{2,c} F \eta_2}{RT} \right) - \frac{C_2^s}{C_2} \exp \left(-\frac{\alpha_{2,a} F \eta_2}{RT} \right) \right] \quad ۷۵-۳$$

که در روابط مذکور:

C_i : غلظت یون جزء i

C_i^s : غلظت یون جزء i روی سطح الکتروود؛

Φ_s و Φ_l : به ترتیب پتانسیل یونی و پتانسیل الکترونی؛

ε : تخلخل؛

d_f : قطر فیبر الکتروود؛

ρ : چگالی آب؛

C_l : ظرفیت گرمایی ویژه آب؛

$\bar{\lambda}$: رسانایی گرمایی؛

Q_k : سه نوع منبع حرارت (حرارت واکنش شیمیایی، حرارت اهمی، حرارت فعال سازی)؛

D_i : ضریب پخش جزء i ام؛

Z_i : تعداد بار جزء i ام؛

F : ثابت فارادی؛

R: ثابت جهانی گاز؛

T: دمای الکترولیت؛

$\vec{v}$: حجم الکترولیت؛

S_i : منبع روابط اجزاء؛

μ : گرانش دینامیکی الکترولیت؛

K: با استفاده از رابطه کارمن-کوزنی^۱ محاسبه می‌گردد؛

P: فشار؛

σ_s^{eff} : رسانایی موثر الکتروود جامد؛

K_l^{eff} : رسانایی یونی موثر؛

i_1^0 : چگالی جریان مبادله شده؛

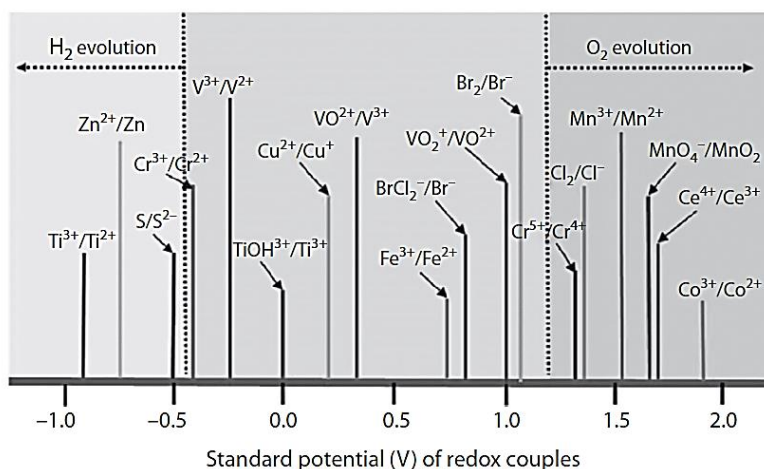
$\alpha_{1,a}, \alpha_{1,c}$: ضریب انتقال واکنش کاتد؛

$\alpha_{2,a}, \alpha_{2,c}$: ضریب انتقال واکنش آند؛

η_1, η_2 : به ترتیب اضافه پتانسیل کاتد و آند بوده که می‌توانند با رابطه پتانسیل الکترونی، پتانسیل یونی و پتانسیل نرنست محاسبه شوند.

تمام باتری‌های جریان معمول- باتری‌های جریان ردوکس آهن-کروم، باتری جریان روی-بروم و باتری‌های VFB بر اساس روابط بالا می‌باشند. شرایط مختلف عملکردی، مانند توسعه مناسب و کامل ساده‌سازی، مدل میکرو که مشخصات توزیع فیزیکی داخلی باتری را منعکس می‌کند و مدل ماکرو که عملکرد سیستم باتری و پشته را منعکس می‌کند برای دستیابی به تاثیر پارامترهای عملکردی و ساختاری بر عملکرد پشته و سیستم باتری تنظیم می‌شوند. این نکته برای بهینه‌سازی ساختار سلول و وضعیت عملکرد بسیار مهم می‌باشد (شکل ۳-۱۲۳) [۹۱].

^۱ Carman-Kozeny



شکل ۳-۱۲۳: واکنش‌های احتمالی الکترود برای باتری‌های جریان‌ی ردوکس

۳-۵-۲-۱- مطالعات شبیه‌سازی باتری‌های جریان‌ی آهن-کروم^۱

در سال ۱۹۸۴، فدکیو^۲ و همکاران برای آنالیز تاثیر واکنش تولید هیدروژن بر عملکرد باتری جریان‌ی در سمت الکترود کروم، یک مدل همدما^۳ دوبعدی از باتری جریان‌ی آهن-کروم ارائه دادند [۳۲۸]. این مدل بر اساس تئوری الکترودهای متخلخل، از جمله رابطه تکانه، رابطه انتقال اجزاء و قانون اهم همراه با معادله الکتروشیمیایی بنا نهاده شده بود. نتایج شبیه‌سازی نشان داد که عملکرد باتری تحت تاثیر ساختار اندازه الکترود قرار می‌گیرد و می‌توان با بهینه‌سازی ضخامت الکترود، ولتاژ باتری و میزان جریان الکترولیت، بازده جریان را به حداکثر رساند. افزایش دمای عملکردی باتری می‌تواند سرعت واکنش، رسانایی الکترولیت و غشای تبادل یونی و بازده انرژی را بهبود بخشد و زمان شارژ را کوتاه نماید. این مدل نه تنها قادر به پیش‌بینی عملکرد باتری بود بلکه روشی عملی برای بهینه‌سازی طراحی، مقیاس‌پذیری و همچنین تنظیم شرایط کارکرد باتری ارائه می‌داد.



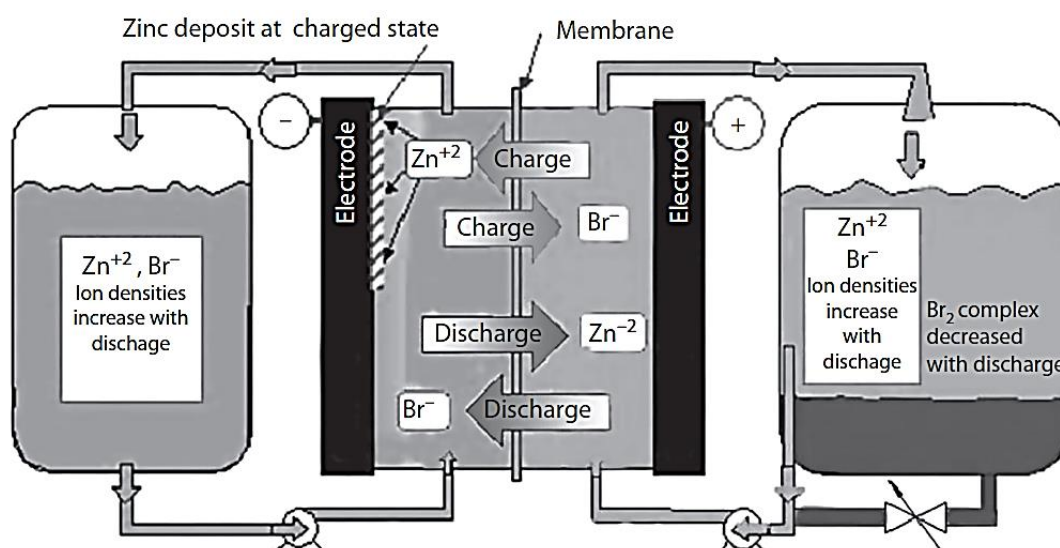
^۱ Iron-Chromium

^۲ Fedkiw

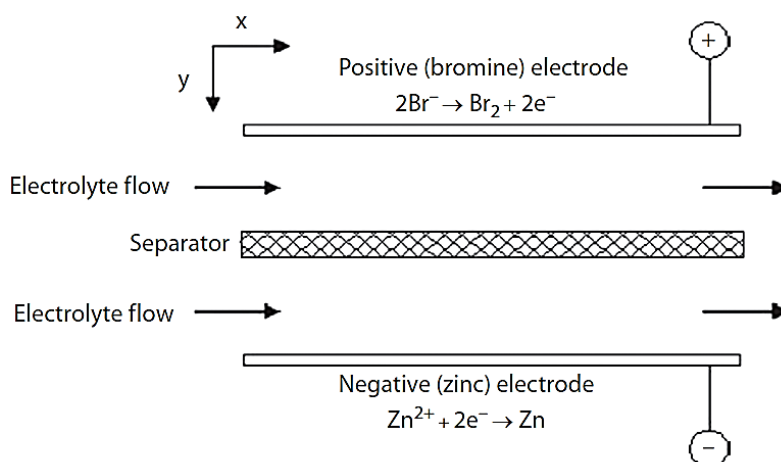
^۳ Isothermal

۳-۲-۵-۲- مطالعات شبیه‌سازی باتری‌های جریانی روی- برومید

شکل ۳-۱۲۴ ساختار نمونه باتری جریانی روی- برومید را نشان می‌دهد. ون زی^۱ و همکاران یک مدل ساده تک بعدی از باتری جریانی روی- برومید ایجاد کردند که مصرف پمپ و تلفات جریان نشستی را در بر داشت. از این روش اغلب برای بهینه‌سازی پارامترها به منظور کاهش اتلاف انرژی کل سیستم استفاده شد (شکل ۳-۱۲۵) [۳۲۹]. در این مدل به محض تعیین ابعاد هندسی و خصوصیات فیزیکی، تعیین عملکرد و کارایی سیستم بر اساس مقاومت داخلی الکترولیت و عرض کانال جریان امکانپذیر خواهد بود. در مدل مذکور تاثیر واکنش الکتروشیمیایی و تغییر مقاومت داخلی الکترولیت با تغییر دما نادیده گرفته شده است.



شکل ۳-۱۲۴: شماتیک باتری جریانی روی- برومید



شکل ۳-۱۲۵: شماتیک باتری جریانی روی- برومید ساخته شده توسط زی و همکاران

^۱ Van Zee

بر اساس تئوری شبیه‌سازی وضعیت پایدار دوبعدی، معادله انتقال اجزاء، سینتیک الکتروشیمیایی، رابطه بوتلر-ولمر، پارامترهای هندسی و شرایط عملیاتی انواع مختلفی از مدل‌های ریاضی برای توصیف باتری جریان‌ی روی-برومید ارائه شده‌اند که به کمک آنها ساختار بهینه باطری و اجزاء با در نظر گرفتن مقدار مناسب و قابل قبول برای بهره‌وری قابل انتخاب خواهد بود. نمایندگان پذیرفته شده این مدلها، مدل پخش لایه نازک و مدل ایوانس^۱ و همکاران هستند.

مدل پخش لایه نازک مشابه تئوری لایه مرزی است، در این مدل فرض بر آن است که واکنش‌های شیمیایی فقط در یک لایه مرزی نازک نزدیک به الکتروود می‌توانند رخ دهند و مدل زمانی منطقی است که سرعت تبدیل واکنش دهنده و جریان دشارژ هر دو کم باشد [۳۳۰]. این مدل می‌تواند توزیع چگالی جریان را بر روی سطح الکتروود به طور دقیق پیش‌بینی نماید. با این حال، هنگام شارژ، یک کریستال توسط ترسیب مکرر روی در سمت الکتروود روی ظاهر می‌شود که ممکن است منجر به انسداد کانال، سوراخ شدن غشا، افزایش دشارژ خودی و حتی اتصال کوتاه شود. همه این پدیده‌ها ناشی از توزیع غیریکنواخت چگالی جریان بر روی الکتروود روی است.

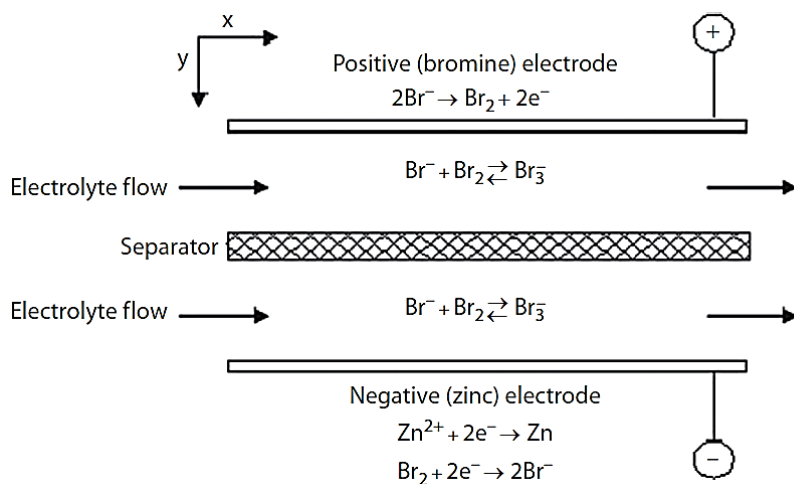
به منظور بهبود یکنواختی توزیع چگالی جریان در الکتروودهای کاتدی، پوت^۲ پارامترهای طراحی را برای مدل پخش لایه با کاهش غلظت روی و برومید، افزایش عرض کانال و ضخامت الکتروود و کاهش پارامترهای سینتیک الکتروود و ضریب انتشار جرم، بهینه نمود. علاوه بر این، پوت، لی^۳ و همکاران با در نظر گرفتن تاثیر غشا و مقاومت ترمینال بر عملکرد باتری و همچنین پیش‌بینی تاثیر میزان خوردگی، مدل مذکور را بهبود بخشیدند [۳۳۱]. پس از آن، لی مدل را توسعه داد و زمان مورد نیاز که توزیع چگالی جریان بر روی الکتروودها در طی آن تغییر می‌کند را بدست آورد. همچنین با ترکیب مدل ماکرو و مدل میکرو با یکدیگر توصیف قابل قبولی از رفتار باتری و پدیده دندریت روی ارائه داد و سرانجام موفق به شبیه‌سازی رشد بلور و ارائه روش‌هایی برای کاهش تشکیل بلور گردید [۳۳۲]. اگرچه از تئوری پخش لایه نازک به صورت گسترده استفاده شده است اما به دلیل عدم محاسبه نرخ تبدیل واکنش دهنده‌ها، این تئوری اشکالات واضحی دارد. در نتیجه نمی‌توان پارامترهای مربوط به عملکرد باتری مانند بهره‌وری انرژی و غیره را با استفاده از تئوری پخش لایه نازک بدست آورد.

مدر^۴ و همکاران یک مدل دو بعدی از باتری جریان‌ی روی-برومید در مقایسه با مدل پخش لایه نازک ارائه دادند [۳۳۳]. این مدل برای تجزیه و تحلیل تاثیر روابط بین پارامترهای مختلف بر عملکرد باتری، رابطه انتقال اجزاء در شرایط خنثی، رابطه دینامیک الکتروشیمیایی و واکنش سمت برومید را بر روی الکتروود را با یکدیگر ترکیب نموده است. شبیه‌سازی با مدل مذکور نشان داد که اگرچه ممکن است با افزایش ضخامت غشا در ابتدای شارژ، بازده انرژی کاهش یابد اما با ادامه

^۱ Evans^۲ Putt^۳ Lee^۴ Mader

روند شارژ، بازده افزایش می‌یابد. با این حال، این نوع از مدل فقط می‌تواند فرایند شارژ را شبیه‌سازی کند. علاوه بر این، تاثیر الکتروود برومید متخلخل نیز در آن در نظر گرفته نشده است.

ایوانس و همکاران مدل مدر را توسعه دادند و منحنی کامل شارژ-دشارژ را به منظور بررسی تاثیر الکتروود برومید متخلخل بر عملکرد باتری شبیه‌سازی نمودند. شکل ۳-۱۲۶ مدل ریاضی باتری جریانی روی- برومید ساخته شده توسط ایوانس و همکاران را نشان می‌دهد [۳۳۰]. با کمک این مدل تاثیر زمان ماندن الکتروولیت در باتری، عرض کانال و بسیاری از پارامترهای دیگر بر روی عملکرد باتری قابل بررسی و تجزیه و تحلیل است. این مدل نشان داد که با افزایش ضخامت الکتروود متخلخل می‌توان بازده باتری را بهبود بخشید و اثبات می‌کند که بهره‌وری انرژی باتری روی- برومید در هنگام شارژ و دشارژ به ۷۰٪ می‌رسد. این مدل به ویژه برای آنالیز تاثیر پارامترهای متعدد بر عملکرد باتری مناسب است و همچنین برای درک سازوکارهای عملکرد داخلی باتری نیز بسیار مفید می‌باشد.



شکل ۳-۱۲۶: مدل باتری جریانی روی- برومید ساخته شده توسط ایوانس

۳-۲-۵-۳ مطالعات شبیه‌سازی و مدلسازی VFBها

چندین دسته‌بندی مختلف برای مدل‌های VFB وجود دارد. با توجه به سازوکار، مدل‌ها را می‌توان به مدل پایه یک باتری، مدل غیر گرمایی، مدل واکنش جانبی، مدل نفوذپذیری غشا، مدل دشارژ خودی و مدل جریان نشتی طبقه‌بندی نمود. از جنبه ساختاری، مدل‌ها را می‌توان به مدل صفر-بعدی، مدل یک-بعدی، مدل دو-بعدی و مدل سه-بعدی تقسیم نمود. بر اساس عملکرد، مدل را می‌توان به مدل پشته، مدل سیستم باتری و مدل سیستم پشته طبقه‌بندی نمود. از نظر اندازه مدل را می‌توان به ماکرومدل که بر اساس کل سیستم یک باتری است و میکرومدل که بر اساس رفتار و تغییرات هر نقطه مجزا درون باتری است، طبقه‌بندی نمود. در ادامه به شبیه‌سازی VFB بر اساس مدل‌های ماکرو و میکرو پرداخته می‌شود [۹۱].

۳-۵-۲-۳-۱- ماکرومدل

ماکرومدل VFB عمدتاً برای تحقیق و انعکاس رفتار گذرای پارامترهای مهم (غلظت محلول الکترولیت، دما، ظرفیت باتری، ولتاژ باتری و جریان ناشی) استفاده می‌شود و به صورت جامع اثرات دشارژ خودی، واکنش‌های جانبی، جریان‌های ناشی و غیره ناشی از نفوذپذیری غشا و گرما در عملکرد باتری را در نظر می‌گیرد. به طور کلی، این مدل‌ها صفر یا یک بعدی هستند.

ماکرومدل سیستم باتری با تحقیق در مورد رفتار گذرای الکترولیت مرتبط با غلظت آن آغاز شد. در نخستین گام، مدل مدار معادل VFB توسط انوموتو^۱ و همکاران بر اساس اصل پاسخ مدار ایجاد شد [۳۳۴]. در این مدل، باتری جریانی به صورت یک جزء خاص در مدار در نظر گرفته می‌شود تا رابطه بین رفتار گذرا و واکنش‌های الکتروشیمیایی باتری با استفاده از تئوری پاسخ گذرای مدار قابل تشریح باشد. همچنین رابطه بین مقاومت معادل باتری و غلظت الکترولیت (در هنگام شارژ) نیز در این مدل قابل بررسی و تجزیه و تحلیل است.

لی^۲ و همکاران یک مدل دینامیکی برای بررسی تاثیر غلظت بر رفتار گذرای VFB ساختند [۳۳۵]. شکل ۳-۱۲۷ شماتیک مدل مذکور را نشان می‌دهد.

لی و همکاران تصور می‌نمودند که تغییرات غلظت ناشی از واکنش‌های شیمیایی و جریان الکترولیت است و بنابر این تغییرات غلظت الکترولیت را با استفاده از روش اجزای محدود^۳ محاسبه نمودند [۳۳۵]. در این روش، سرعت واکنش شیمیایی با جریان خارجی ترکیب شد. همچنین معادله تغییرات غلظت یون وانادیوم در مخزن ذخیره‌سازی با معادله نرنست (به منظور بدست آوردن معادلات گذرای سیستم) به یکدیگر کوپل شدند. نتایج شبیه‌سازی به خوبی بر نتایج تجربی منطبق شد و هر دو نشان دادند که تغییر غلظت یون وانادیوم عامل اصلی موثر بر ویژگی‌های دینامیکی باتری است. هنگامی که سرعت جریان الکترولیت با سیستم مطابقت دارد، با افزایش زمان شارژ، ظرفیت افزایش می‌یابد. پاسخ فرکانسی سیستم به نسبت حجم باتری به مخزن ذخیره الکترولیت بستگی دارد.

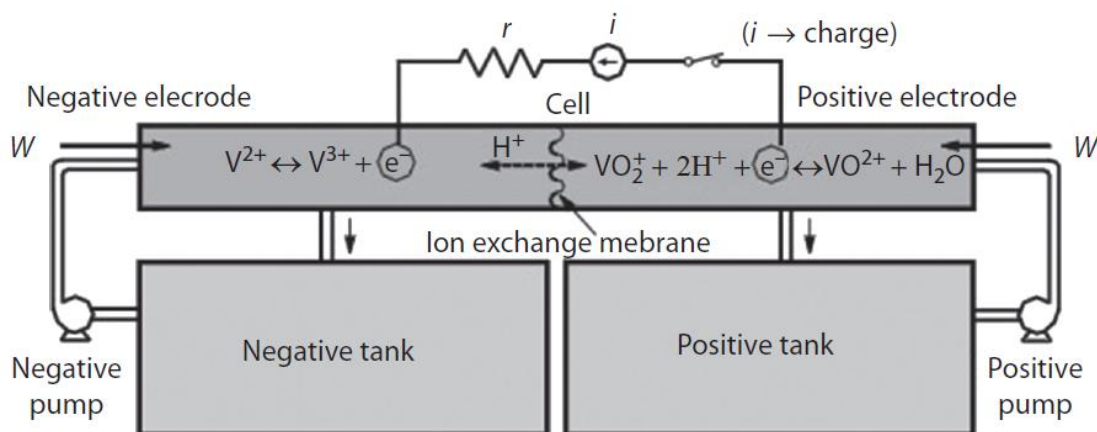
شاه^۴ و همکاران با نگاهی به کاربردهای کنترل سیستم و با در نظر گرفتن مقاومت، معادلات الکتروشیمیایی و مشخصات سیکلی سیستم، یک مدل دینامیکی سلول منفرد را ارائه داده‌اند که می‌تواند به سرعت حل شود و منحنی‌های تغییر غلظت الکترولیت در الکترودهای مثبت و منفی و مخزن را در طول زمان بدست آورد [۳۳۶]. بر اساس مدل دوبعدی ساخته شده در مراجع [۳۳۶] و [۳۳۷] مجموعه‌ای از معادلات (بر اساس رابطه پخش گذرای یک بعدی) ایجاد شده که به طور قابل توجهی موجب تسریع و ساده‌سازی شبیه‌سازی می‌شوند.

^۱ Enomoto

^۲ Li

^۳ Lumped Element Model

^۴ Shah



شکل ۳-۱۲۷: شماتیک شبیه‌سازی دینامیکی بر اساس مدل لی و همکاران

کنترل دمای ایمن برای عملکرد سیستم باتری بسیار مهم است. تانگ^۱ و همکاران بر اساس قانون پایستگی انرژی، مدل کنترل دمای یک سیستم باتری را برای بررسی این مساله که دمای باتری و الکترولیت در شرایط مختلف عملکردی و ساختارهای مختلف چگونه تغییر می‌کند، پیشنهاد نمودند [۳۳۸]. این مدل می‌تواند به صورت یک سیستم کنترل دما استفاده شود که یک روش موثر برای کنترل محدوده دمای ایمن برای نیازهای مختلف است. نفوذ^۲ یون‌های وانادیوم در حالت‌های مختلف والانس در کاتولیت و آنولیت از طریق غشا منجر به دشارژ خودی باتری می‌شود و موجب کاهش ظرفیت باتری و کارایی کلون^۳ می‌شود. با توجه به این مسئله، معادله جرم توسط تانگ و همکاران به مدل کنترل دما وارد شد و با معادله انرژی برای مطالعه مدل دینامیکی نفوذپذیری یون‌های وانادیوم بین دو طرف غشا و اثر دشارژ خودی کوپل شد [۳۳۹]. نتایج نشان داد که وقتی سیستم پشته در حالت آماده به کار باشد، افزایش دمای الکترولیت به طور قابل توجهی تحت تاثیر گرمای واکنش دشارژ خودی قرار می‌گیرد در حالی که در حالت هنگام شارژ شارژ و دشارژ امپدانس حرارتی پشته تاثیر زیادی دارد و تاثیر دشارژ خودی را می‌توان نادیده گرفت. با آنالیز تلفات ظرفیت VFBها در طولانی مدت، توابع تلفات ظرفیت که با گذشت زمان تغییر می‌کنند با موفقیت به دست آمد. آنالیز مذکور نشان داد که هرچه ضریب پخش یون‌های وانادیوم در غشا بالاتر باشد، ظرفیت سریع‌تر به پایداری می‌رسد.

یو^۴ و همکاران در مورد فرایند دشارژ خودی پشته کیلوواتی در SOCهای اولیه مختلف تحقیق نمودند و اشاره نمودند که میزان انتشار یون‌های وانادیوم به ضریب پخش، ضریب توزیع بدون بعد و گرادیان غلظت یون‌های وانادیوم در کاتد و آند وابسته است [۳۴۰]. اسکایلاس-کازاکاس همچنین در یک مطالعه تجمع یون‌های وانادیوم در الکتروود مثبت و تغییر

^۱ Tang

^۲ Interpenetration

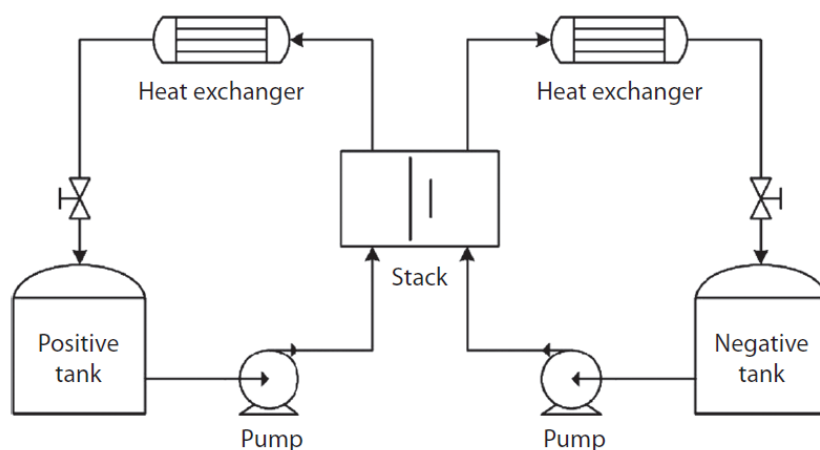
^۳ Kulun

^۴ You

ظرفیت با زمان را شبیه‌سازی نمودند [۳۴۱]. این نوع مدل برای بهینه‌سازی نظارت بر ظرفیت و کنترل سیستم باتری در طولانی مدت اهمیت اساسی دارد.

جلوگیری از واکنش‌های جانبی به طور موثر برای بهبود عملکرد سیستم باتری مهم است. تانگ و همکاران یک مدل دینامیکی در مورد واکنش‌های جانبی ارائه نمودند که موفق به آنالیز تاثیر واکنش‌های جانبی بر کاهش ظرفیت شد و بر اهمیت جلوگیری از واکنش‌های جانبی نیز تاکید نمود [۳۴۲].

مدل جریان نشتی سیستم باتری یک مدل مدار معادل بر اساس قانون کیرشهف و قانون اهم است. با توجه به تغییرات ولتاژ و نشت جریان در باتری‌ها در طول زمان، یو و همکاران منحنی‌های شبیه‌سازی ولتاژهای شارژ و دشارژ، جریان‌های نشتی و توزیع آنها را به دست آوردند و نتیجه گرفتند که می‌توان تلفات جریان نشتی را با کاهش اضافه پتانسیل باتری، تخمین تلفات ظرفیت باتری و سپس تجزیه و تحلیل فاکتورهای بحرانی که در بهره‌وری کولمبیک نقش دارند، کاهش داد [۳۴۳]. بر این اساس، تحقیق در مورد مدل جریان نشتی، مبانی نظری برای کاهش یا حذف جریان نشتی را فراهم کرد. همان طور که در شکل ۳-۱۲۸ و شکل ۳-۱۲۹ نشان داده شده است، یک مدل الکتروترمال دینامیکی از یک VFB با استراتژی‌های خنک کننده الزامی توسط وی^۱ و همکاران ارائه شده است [۳۴۴]. یک شبکه فاستر^۲ مبدل‌های حرارتی را برای کنترل دینامیک تابش حرارتی VFB بکار برده و پارامترها را با متناسب‌سازی پاسخ پله به نتایج محاسبات خطی دینامیک سیالات (CFD^۳) بدست می‌آورد. بنابراین، کل مدل الکتروترمال از مدل تولید گرما، شبکه فاستر و مدل الکتریکی تشکیل شده است.

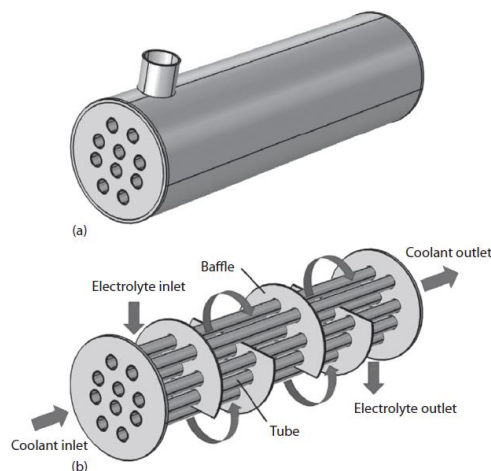


شکل ۳-۱۲۸: شماتیک سیستم VFB با مبدل‌های حرارتی

^۱ Wei

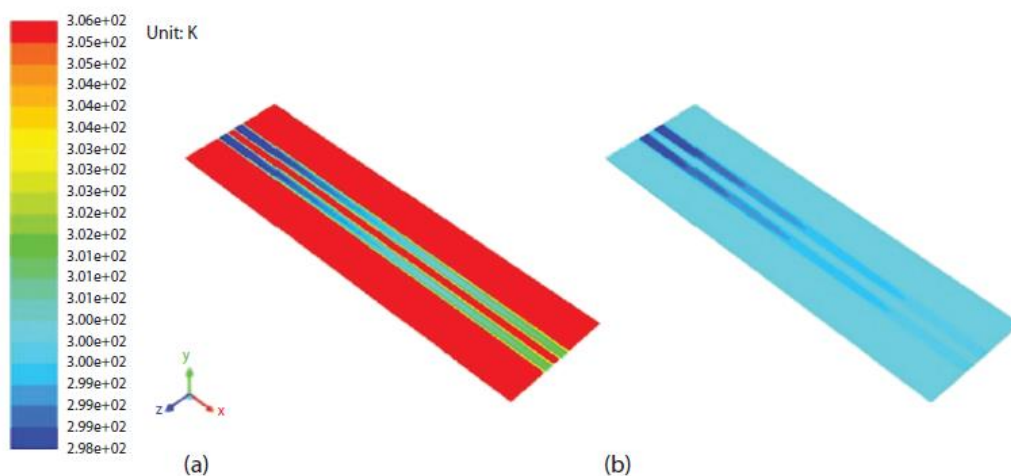
^۲ Foster

^۳ Linearized Computational Fluid Dynamics



شکل ۳-۱۲۹: ساختار یک مبدل حرارتی پوسته و لوله: (a) شکل کلی، (b) ساختار داخلی و مسیرهای جریان الکترولیت و خنک کننده

شایان ذکر است، دقت مدل ایجاد شده در پیش‌بینی دمای الکترولیت، تقریباً مشابه مدل CFD غیرخطی است، اما بازده محاسباتی به طرز چشمگیری بهبود یافته است. ولتاژ ترمینال شبیه‌سازی شده نیز با داده‌های تجربی تحت چگالی‌های جریان مختلف ارزیابی شده‌اند. این ارزیابی نشان می‌دهد که دبی خنک کننده تاثیر قابل توجهی در دمای الکترولیت دارد. در مقایسه، بر خلاف تاثیر عادی دبی الکترولیت در دمای آن، دبی الکترولیت تاثیر خیلی زیادی بر افت فشار سیستم و بازده باتری دارد. هر چه دبی الکترولیت بالاتر باشد، بازده کولمبیک، بازده ولتاژ و بازده انرژی بیشتر خواهد بود. با این حال، یک پمپ با توان بالاتر نیز مورد نیاز است. بنابراین، میزان جریان برای به حداکثر رساندن بازده سیستم برای هر شرایط عملیاتی باید بهینه می‌شود (شکل ۳-۱۳۰). ماکرومدل به جای توصیف ساز و کار داخلی باتری برای توسعه و طراحی سیستم باتری مناسب است.

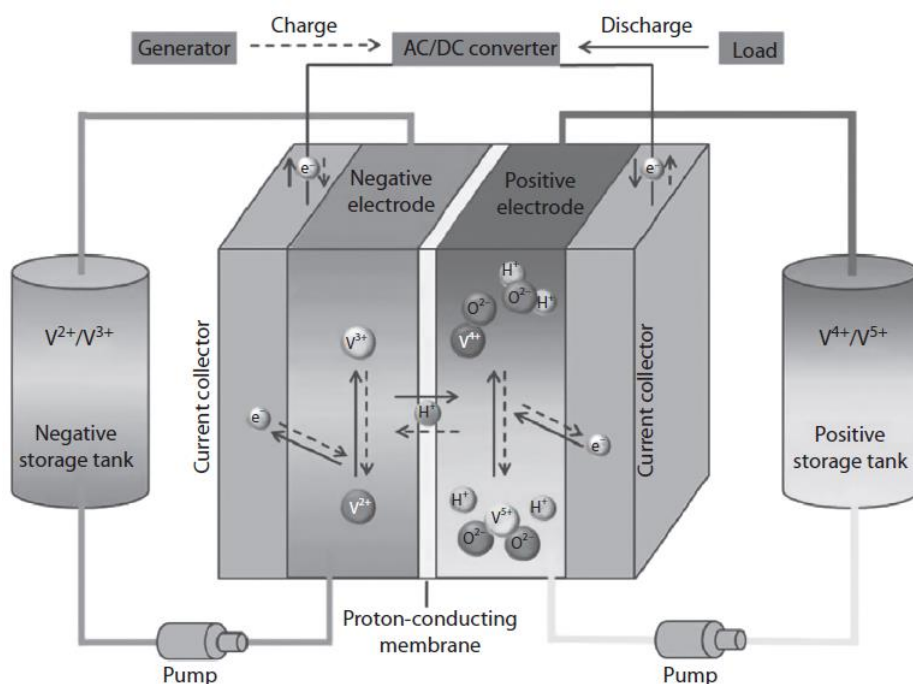


شکل ۳-۱۳۰: توزیع دما در سطح مقطع مبدل حرارتی: (a) سناریوی خنک کننده هوا، (b) سناریوی خنک کننده آب. دما بر حسب کلونین می‌باشد.

۳-۵-۲-۳-۲- میکرومدل

میکرومدل VFB معمولاً ویژگی‌های توزیع در حالت پایدار و تغییرات گذرای خصوصیات فیزیکی داخل باتری را، با در نظر گرفتن اثرات گرما، واکنش‌های جانبی و نفوذپذیری غشا توصیف می‌کند. معمولاً، میکرومدل‌ها مدل‌های دو و سه بعدی هستند.

مدلی که فرایند انتقال در VFB را منعکس می‌کند، بر اساس مدل گذرای دو بعدی توسط شاه^۱ و همکاران پیشنهاد شده که پایه و اساس شبیه‌سازی‌های VFB را ایجاد نموده است [۳۴۵]. ساختار این مدل از الکترودهای متخلخل مثبت و منفی، صفحات کلکتور جریان و غشای تبادل یونی تشکیل شده که در شکل ۳-۱۳۱ نشان داده شده است. این مدل با رابطه دارسی^۲، رابطه انتقال اجزاء و رابطه پایستگی بار با استفاده از رابطه بوتلر-ولمر همراه شده است. نتایج مطالعات نشان می‌دهد که افزایش دبی الکترولیت برای کاهش سرعت واکنش و بهبود کارایی کلون مفید است. کاهش تخلخل الکترودها می‌تواند توزیع اضافه پتانسیل و چگالی جریان در الکترودها را بیشتر کند. به صورت برعکس، احتمال واکنش‌های جانبی بیشتر است.



شکل ۳-۱۳۱: اصول کاری VFB

^۱ Shah

^۲ Darcy Equation

یو^۱ و همکاران با استفاده از روش بی‌بعد همراه با تئوری الکترومد متخلخل، یک مدل دو بعدی از الکترومد متخلخل پیشنهاد نمودند [۳۴۶]. نتایج نشان داد که این مدل در بهبود یکنواختی توزیع چگالی جریان و کاهش ضخامت لایه واکنش از طریق افزایش جرم همرفتی، افزایش رسانایی الکترولیت و کاهش مقاومت پخش، موثر است. با ساده‌سازی مدل ریاضی ایجاد شده توسط شاه و همکاران و با استفاده از SOC الکترولیت برای تعریف غلظت واکنش دهنده‌ها و محصولات در الکترولیت، یو و همکاران مدل حالت گذرا را به مدل حالت پایدار تبدیل نمودند. به منظور محاسبه غلظت یون وانادیوم بر روی سطح الکترومد، ضریب انتقال جرم در سطح الکترولیت معرفی شد که مقاومت در برابر انتقال جرم از محلول انبوه به سطح را توصیف می‌کند و به صورت رابطه (۷۹-۳) می‌باشد.

$$K_m = a \times u^b \quad 79-3$$

در رابطه (۷۹-۳) متغیرهای a و b به دو فاکتور بستگی دارند. عامل اول ساختار منافذ و نفوذپذیری مواد است. عامل دوم زوج ردوکس در واکنش می‌باشد. متغیر u سرعت خطی واکنش دهنده‌ای است که در الکترومد جریان دارد. با استفاده از این مدل، در زمان محاسبه بدون تاثیر بر دقت محاسبه، صرفه‌جویی می‌شود. نتایج محاسبه شده با نتایج تجربی مطابقت دارد و میانگین خطای نسبی کمتر از ۱۱٪ است و اثرات چگالی جریان، SOC الکترولیت، تخلخل الکترولیت و تغییر ضریب انتقال جرم در سطح الکترومد به خوبی توصیف شده است. نتایج شبیه‌سازی نشان می‌دهد که سرعت واکنش الکترومد متناسب با چگالی جریان است. اضافه پتانسیل با افزایش SOC ابتدا تمایل به کاهش دارد و سپس افزایش می‌یابد و به حداقل مقدار معادل ۵۰٪ SOC می‌رسد. در جریان ثابت، افزایش تخلخل الکترومد موجب افزایش تلفات واکنش دهنده می‌شود و احتمال واکنش‌های جانبی نیز افزایش می‌یابد، در حالی که انتقال جرم بر روی سطح الکترومد به جای تاثیر بر توزیع اضافه پتانسیل تنها می‌تواند بر مقدار آن تاثیر بگذارد و افزایش ضریب انتقال جرم سطح ممکن است پلاریزاسیون الکترومد را کاهش دهد.

شکل ۳-۱۳۲ توزیع اضافه پتانسیل و چگالی جریان در طول ضخامت باتری تحت چگالی‌های جریان مختلف در ۵۰٪ شارژ را نشان می‌دهد.

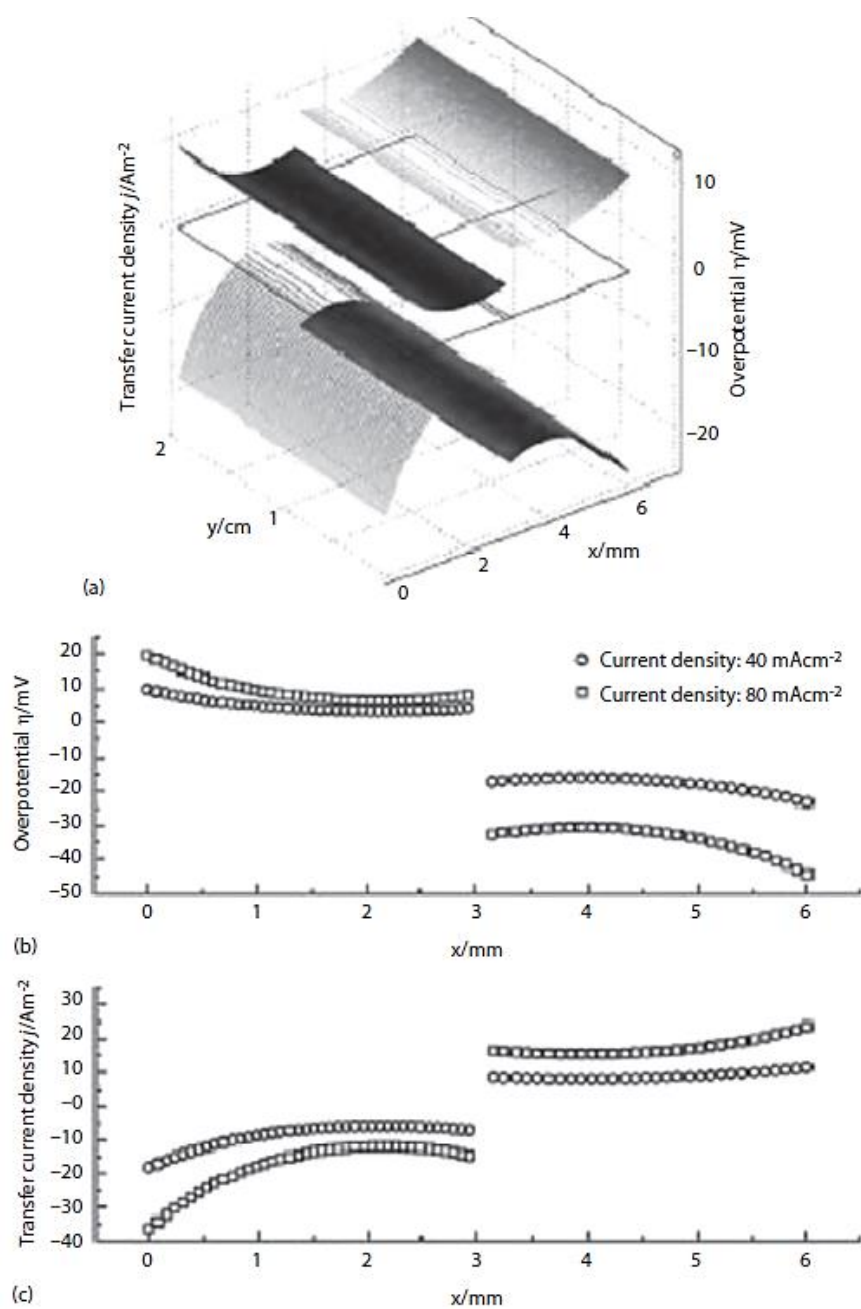
تولید گرما در حین کار باتری اتفاق می‌افتد. در این بین مشخص شده که عملکرد باتری در دمای خیلی بالا یا خیلی پایین تحت تاثیر قرار می‌گیرد. محققان در مرجع [۳۴۷] تاثیر توزیع دمای داخلی و تغییرات دما را بر خصوصیات مواد و پارامترهای الکتروشیمیایی باتری بررسی نموده‌اند. در مدل، بخش منبع حرارت باتری شامل گرمای تلفات فعال‌سازی، گرمای واکنش الکتروشیمیایی و گرمای اهمی است. نتایج شبیه‌سازی نشان داده که یک تجهیز تابش حرارتی با عملکرد بالا بسیار ضروری است، زیرا درجه حرارت بالا در باتری نه تنها می‌تواند به غشای تبادل یونی آسیب برساند بلکه موجب

^۱ You

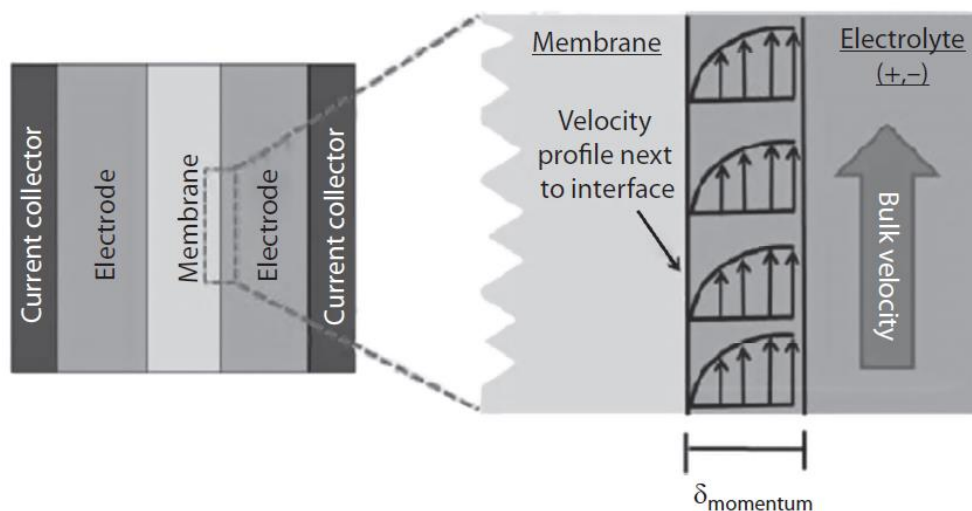
خوردگی صفحه کلکتور و افزایش سرعت واکنش‌های جانبی در شرایط بارگذاری زیاد و دمای بالا می‌شود. افزایش جریان الکترولیت به یکنواختی توزیع دما در باتری، کاهش سطح دما بالا و بهبود کارایی کولمبیک کمک می‌کند و جریان شارژ و دشارژ تاثیر قابل توجهی بر حجم و زمان تولید گرما دارند.

فعل و انفعالات یون‌های وانادیوم در حالت‌های مختلف والانس در غشای تبادل یونی، قابلیت ذخیره انرژی را کاهش می‌دهد که یکی از مشکلات اساسی استفاده از باتری‌های جریانی است که باید حل شود. بنابراین لازم است سازوکار اثرات متقابل یون‌های وانادیوم در حالت‌های مختلف والانس یا آب در غشای تبادل یونی مورد مطالعه قرار گیرد. مطالعه نفوذ و جابجایی آب ناشی از همرفت، پخش و جابجایی الکترون در دو طرف غشا در مراجع [۳۴۸-۳۴۹] انجام شده است. نتایج نشان داده که اصلی‌ترین عاملی که موجب نفوذ می‌شود، اختلاف فشار و جابجایی الکترون است. علاوه بر این، گرانش الکترولیت تاثیر قابل توجهی در جهت و مقدار نفوذ دارد. مطابق تحقیقات انجام شده، یک روش موثر برای کاهش تلفات ظرفیت، اطمینان از برابر بودن فشار در دو طرف غشاست (که با تنظیم دبی الکترولیت روی کاتد و آنود تحقق می‌یابد). تغییرات حجم کاتولیت و آنولیت ناشی از جابجایی آب نیز مورد بررسی قرار گرفته است. بر اساس اصل برابری شار و جریان در دو طرف غشا، ضخامت موثر قابل تعیین است. همان‌طور که در شکل ۳-۱۳۳ نشان داده شده است، تئوری لایه مرزی در دو طرف غشا ایجاد شده و پتانسیل دونان^۱ به معادله نرنست وارد می‌شوند که به طور چشمگیری دقت نتایج شبیه‌سازی را بهبود می‌بخشد.

^۱ Donan

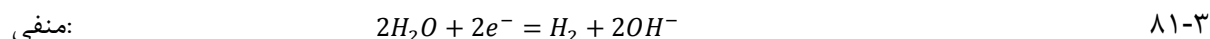
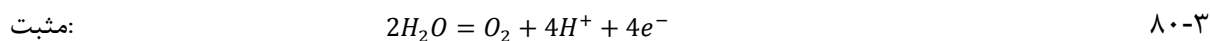


شکل ۳-۱۳: مدل با شارژ ۵۰٪ ساخته شده توسط یو و همکاران با توزیع اضافه پتانسیل و چگالی جریان در طول ضخامت باتری در چگالی‌های جریان مختلف



شکل ۳-۱۳۳: مدل لایه مرزی تکانه ساخته شده در مرجع [۳۴۸-۳۴۹]

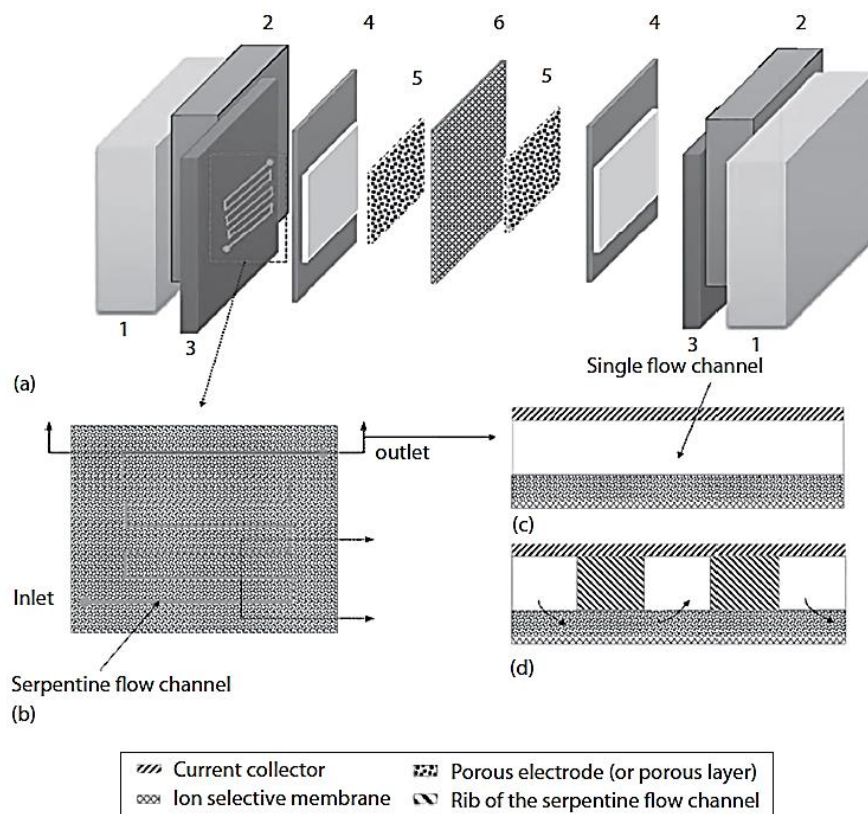
اثر واکنش‌های جانبی بر عملکرد باتری را نمی‌توان نادیده گرفت. بنابراین، شاه^۱ و همکاران دو نوع واکنش جانبی مشتمل بر واکنش تولید هیدروژن و واکنش تولید اکسیژن را در مدل انتقال اساسی باتری معرفی نمودند [۳۳۳-۳۳۲] (روابط (۳-۸۰) و (۳-۸۱)).



مدل CFD جریان دو فاز گاز-مایع به این مدل وارد شده و روابط انتقال حباب را افزایش می‌دهد، در حالی که فازهای گاز و مایع با معرفی سرعت لغزش به یکدیگر کوپل می‌شوند. این مدل، با در نظر گرفتن اثر چگالی جریان اضافی منتقل شده و دمای محیط بر عملکرد باتری، روند انتقال فازهای مایع و گاز در الکتروود را توصیف می‌کند که این مسالخ موجب غنی شدن مدل ریاضی اصلی می‌شود. نتایج نشان می‌دهد که گاز تولید شده توسط واکنش‌های جانبی نه تنها سطح فعال واکنش الکتروشیمیایی را کاهش می‌دهد بلکه بر توزیع میدان جریان نیز تاثیر گذاشته و در نتیجه منجر به کاهش سرعت انتقال جرم، رسانایی الکتریکی و رسانایی حرارتی می‌شود. این نتایج بر عملکرد باتری تاثیر گذاشته و موجب افزایش جریان، زمان شارژ و دشارژ می‌شود. علاوه بر موارد گفته شده، اثرات دبی الکتروولیت، قطر bubble حباب و دمای محیط بر واکنش‌های جانبی نیز توسط این مدل ارائه شده است.

^۱ Shah

کی^۱ و همکاران یک مدل تحلیلی ساده از یک کانال جریان منفرد بر روی الکتروود متخلخل در یک VFB که بر روی آن کانال‌های جریان مارپیچ وجود دارند، ارائه دادند. این مدل در شکل ۳-۱۳۴ نشان داده شده است [۳۵۰]. مدل تحلیلی مذکور از حرکت ناوییر-استوکس^۲ در کانال جریان و مدل دارسی-برینکمن^۳ در لایه متخلخل مشتق شده است.



شکل ۳-۱۳۴: (a) معماری سلول جریان: (۱) صفحات انتهایی، (۲) کلکتور جریان، (۳) صفحات گرافیت با کانال‌های جریان مارپیچ، (۴) واشرها، (۵) الکتروودهای کاغذی فیبر کربن، (۶) غشای انتخاب یون (b) کانال جریان مارپیچ با الکتروود کاغذ فیبر کربن، (c) یک عبور از کانال جریان مارپیچ، یک برش عرضی (b)، (d) مسیرهای جریان مجاور، یک برش عرضی از (b)

پیوستگی‌های سرعت جریان و تنش نرمال در واسط بین کانال جریان و لایه متخلخل در نظر گرفته می‌شوند. اثرات میزان دبی حجمی ورودی، ضخامت کانال جریان و ضخامت لایه متخلخل کاغذ فیبر کربن بر میزان دبی حجمی درون این لایه متخلخل مورد مطالعه قرار گرفته است. حداکثر چگالی جریان بر اساس میزان دبی حجمی الکتروولیت پیش‌بینی شده و مطابق با شبیه‌سازی محاسباتی گزارش شده است. برای میانگین سرعت جریان ورودی 3.33 cm s^{-1} ، حداکثر چگالی

^۱ Ke

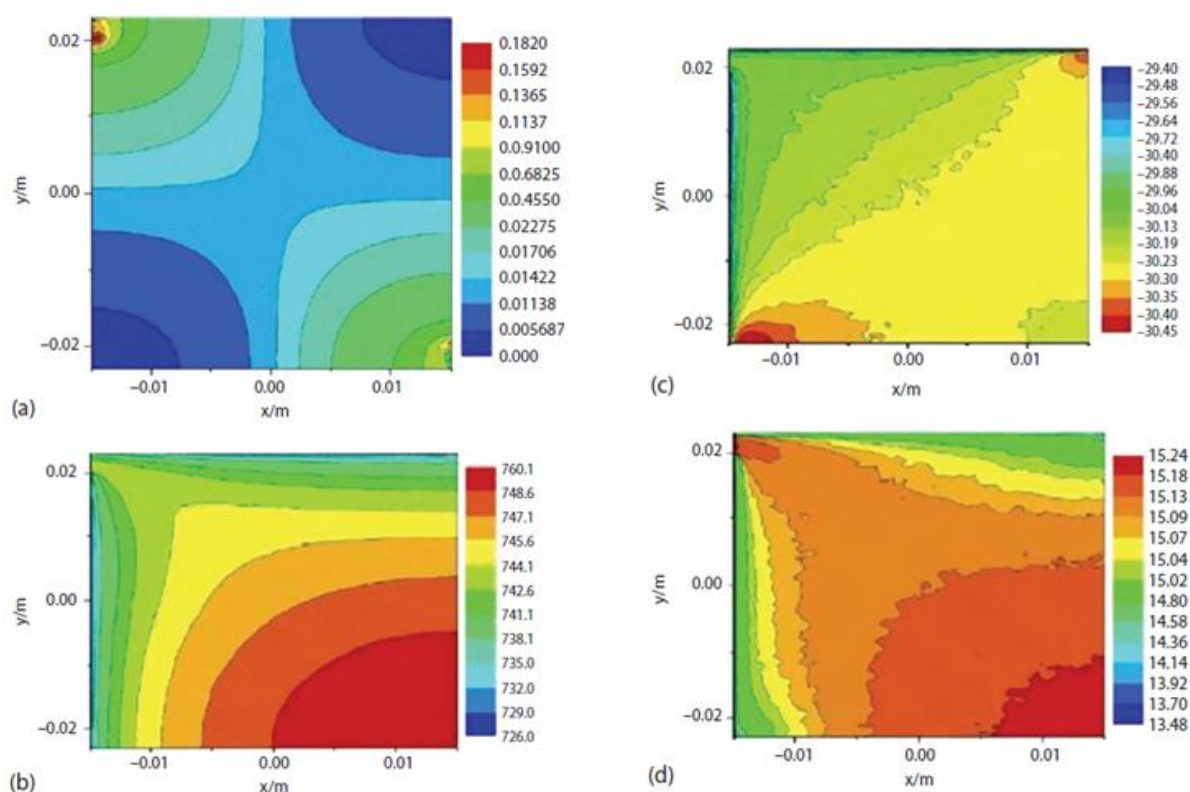
^۲ Navier-Stokes

^۳ Darcy-Brinkman

جریان تحلیلی تخمین زده شده برابر با 377 mAcm^{-2} است که با نتایج آزمایش گزارش شده 400 mAcm^{-2} مقایسه شده است.

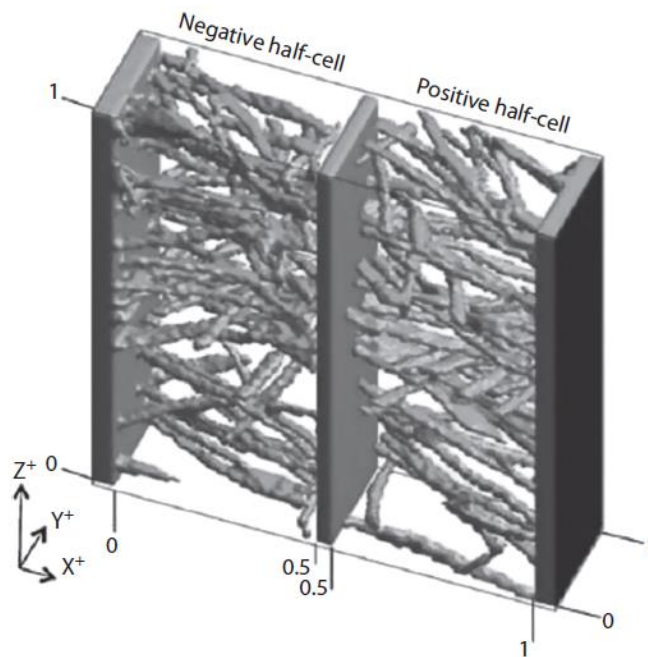
همه مدل‌های میکروسکوپی فوق‌الذکر مدل‌های دو بعدی هستند. به طور کلی، در مدل دو بعدی فرض می‌شود که تغییر مقدار فیزیکی عمود بر جهت جریان بسیار کمتر از تغییرات در جهت آن است. بنابراین تغییر در جهت عمودی نادیده گرفته می‌شود و بر توصیف کیفی باتری تمرکز می‌شود. با این حال، میکرومدل سه بعدی به واقعیت نزدیک‌تر است و قادر به توصیف دقیق‌تر ویژگی‌های توزیع کمیت‌های فیزیکی در سه بعد می‌باشد.

اولین مدل سه بعدی VFB بر اساس ساختار الکتروود توسط ما^۱ و همکاران ارائه شد [۳۵۱]. گروه مذکور با استفاده از مدل مربوطه اثرات ساختار سلول، اندازه الکتروود، میدان جریان و کانال جریان بر عملکرد باتری را مورد مطالعه قرار داد. همچنین، توزیع سیال، غلظت، چگالی جریان و اضافه پتانسیل در فضای سه بعدی و توزیع پارامترهای موازی و عمود بر جهت جریان کار به طور جامع بررسی شد. شکل ۳-۱۳۵ توزیع سرعت جریان، غلظت، اضافه پتانسیل و چگالی جریان در واسط بین صفحه دوقطبی و الکتروود را نشان می‌دهد.



شکل ۳-۱۳۵: (a) توزیع سرعت، (b) غلظت، (c) اضافه پتانسیل و (d) چگالی جریان در واسط بین صفحه دوقطبی و الکتروود در مرجع [۳۵۱]

یک میکرو مدل سه بعدی در مقیاس منفذ^۱ VFB بر مبنای ساختار واقعی یک میکرو ناحیه جزئی از الکتروود توسط کیو^۲ و همکاران تهیه شد [۳۵۲-۳۵۳]. شکل ۳-۱۳۶ یک مدل سه بعدی هندسی است. برای بدست آوردن ویژگی‌های مقیاس-منفذ از توموگرافی رایانه‌ای با اشعه ایکس^۳ استفاده شد و روش حجم محدود^۴ و روش بولتزمن شبکه‌ای^۵ برای حل معادلات انتقال، معادلات بار و معادلات الکتروشیمیایی استفاده شد. با استفاده از این نوع مدل، توزیع فضایی منحنی‌های شارژ-دشارژ، غلظت، اضافه پتانسیل و چگالی جریان در مقیاس منفذ بدست آمده است. اطلاعات بدست آمده از اطلاعات مدل سه بعدی در مقیاس الکتروود معتبرتر است.



شکل ۳-۱۳۶: مدل هندسی VFB

محققان مرجع [۳۵۴] یک مطالعه تطبیقی از سازوکار جابجایی و پخش گونه‌ها در VFB انجام دادند. در این مطالعه، یک مدل گذرای سه بعدی توسعه داده شد که به صورت دقیق سازوکار پخش و جابجایی گونه‌های باردار همچون V^{2+} ، V^{3+} ، VO^{2+} و VO_2^+ و H^+ را شامل می‌شد (هندسه سلول و حوزه‌های محاسباتی در شکل ۳-۱۳۷ آورده شده است). مدل VFB به پنج اصل پایستگی متکی است: جرم، تکانه، گونه‌ها، بار الکتریکی و انرژی گرمایی. با توجه به فرم کلی معادلات پایستگی هر دو اثر جابجایی گونه‌ها بر انتقال گونه‌ها و اثرات پخش گونه‌ها در انتقال بار در بخش‌های اصلی معادلات مدل

^۱ Pore-Scale

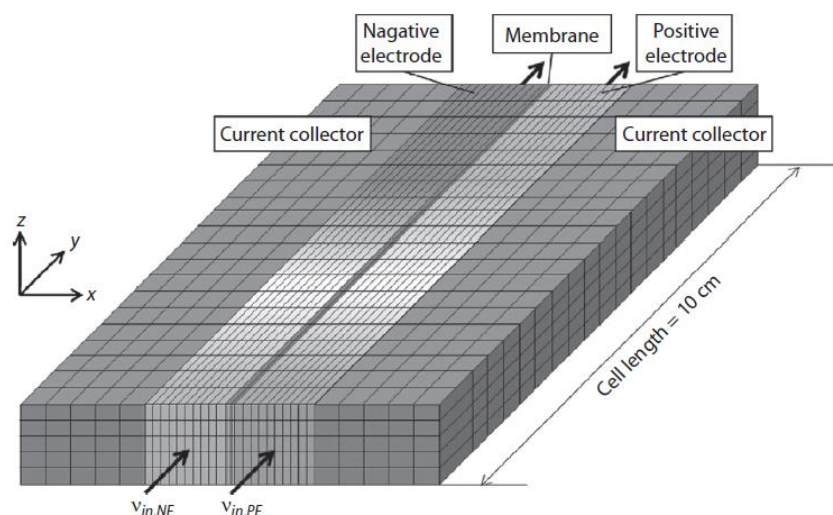
^۲ Qiu

^۳ X-ray Computed Tomography

^۴ Finite Volume Method

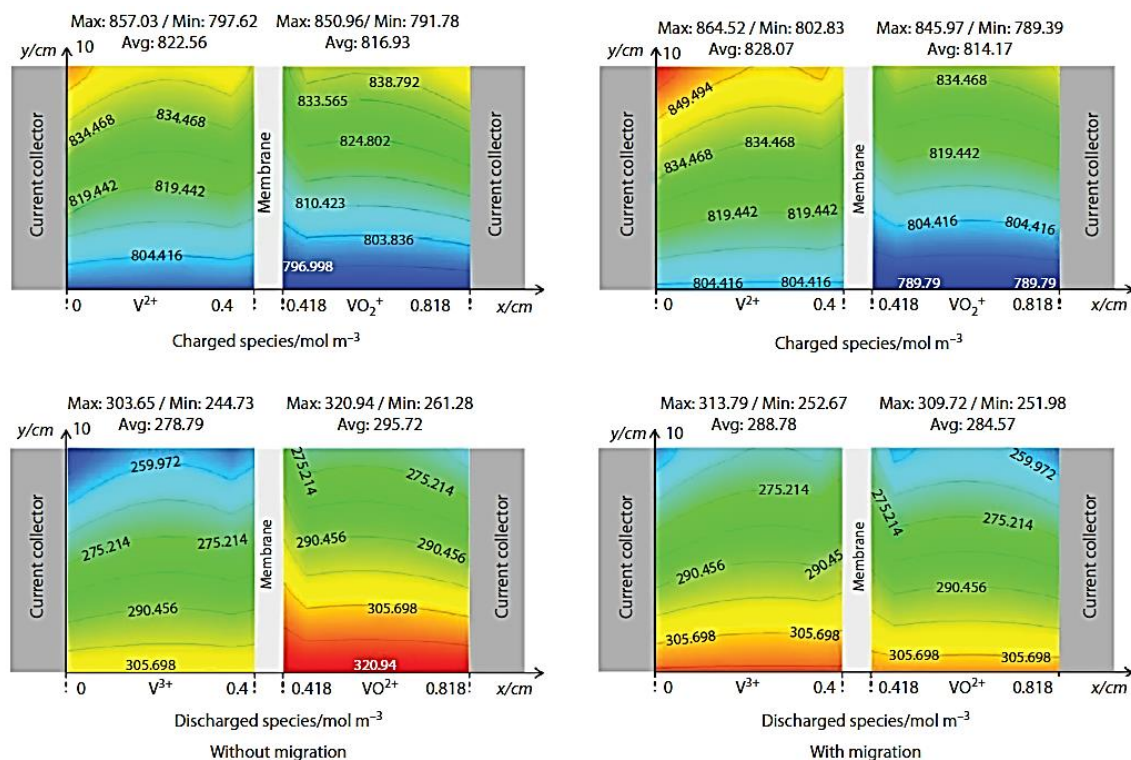
^۵ Lattice Boltzmann Method

در نظر گرفته شده است. مدل مذکور شار جابجایی و پخش گونه‌ها را از طریق غشا محاسبه می‌کند و اندازه‌های نسبی آنها در مراحل مختلف شارژ و دشارژ را مقایسه می‌کند. مرجع [۳۵۴] به وضوح نقش جابجایی گونه‌ها در همگذری وانادیوم و به دنبال آن تلفات ظرفیت را روشن کرده و نشان می‌دهد که مدل VFB فراهم شده ابزاری ارزشمند به منظور بهینه‌سازی طراحی و کارایی VFB‌هاست.

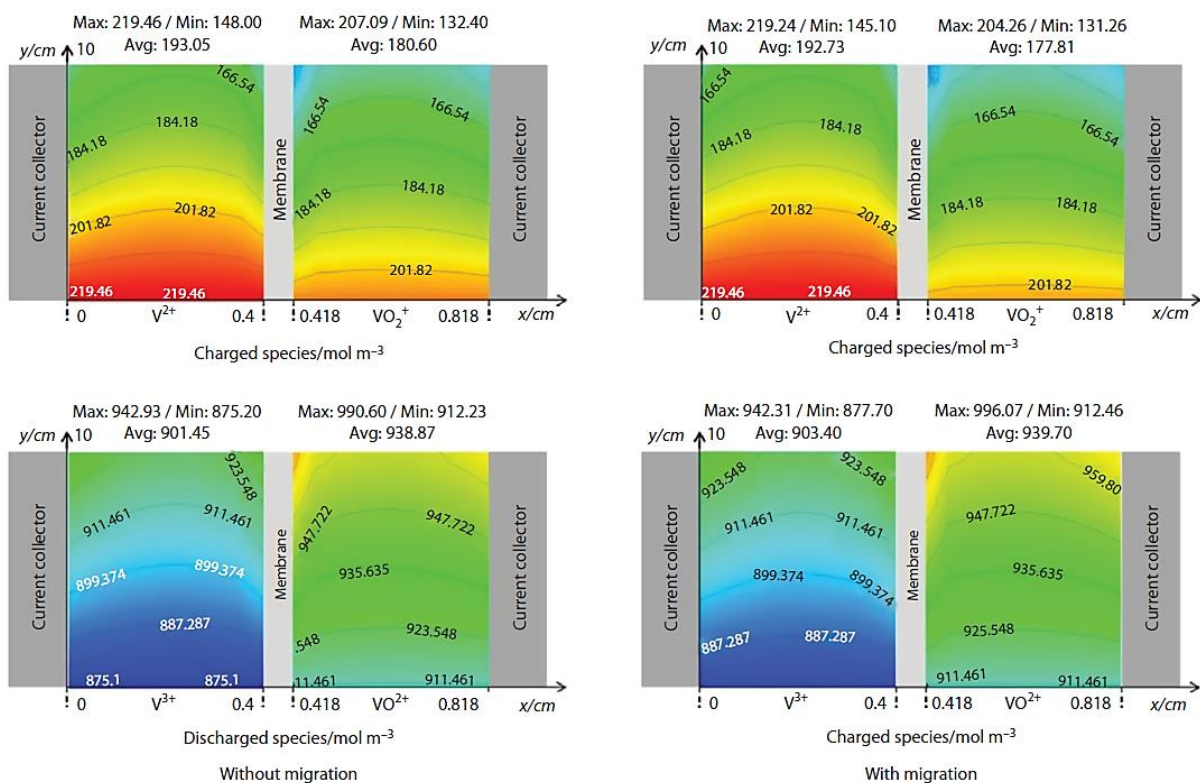


شکل ۳-۱۳۷: حوزه محاسباتی و پیکربندی مش VFB

نتایج شبیه‌سازی (شکل ۳-۱۳۸ و شکل ۳-۱۳۹) اختلاف سطح همگذری وانادیوم و واکنش‌های جانبی را هنگامی که جابجایی در نظر گرفته شود، به وضوح نشان می‌دهد و نشانگر این است که سازوکار جابجایی تاثیر اساسی بر انتقال گونه‌های وانادیوم و پدیده همگذری دارد. با توجه به شارهای جابجایی مخالف بین شارژ و دشارژ، غلظت کلی وانادیوم در الکتروود منفی ($V^{2+} + V^{3+}$) روندهای افزایش و کاهش را در طی یک سیکل شارژ و دشارژ نشان می‌دهد. این روند برای یون‌های وانادیوم در الکتروود مثبت معکوس می‌شود ($VO^{2+} + VO_2^+$). از همه مهم‌تر، منحنی‌های تولید گونه‌های وانادیوم در حین شارژ و دشارژ نشان می‌دهند که تلفات ظرفیت را می‌توان با کنترل حداقل SOC (یا ولتاژ قطع) در هنگام دشارژ، کاهش داد. مقدار حداقل آستانه SOC و ولتاژ قطع بهینه عمدتاً تحت تاثیر سطح همگذری وانادیوم و واکنش‌های جانبی قرار می‌گیرند که به نوبه خود توسط چندین طرح سلول و پارامترهای عملکردی تعیین می‌شوند. بنابراین، مدل پیشنهادی می‌تواند به صورت ابزاری ارزشمند برای یافتن استراتژی عملکردی بهینه VFB‌ها به منظور حداقل نمودن تلفات ظرفیت آنها عمل نماید.



شکل ۳-۱۳۸: کانتورهای غلظت وانادیوم در کاتد و آنود در حین شارژ با 0.1 A/cm^2 در ۷۴٪ SOC

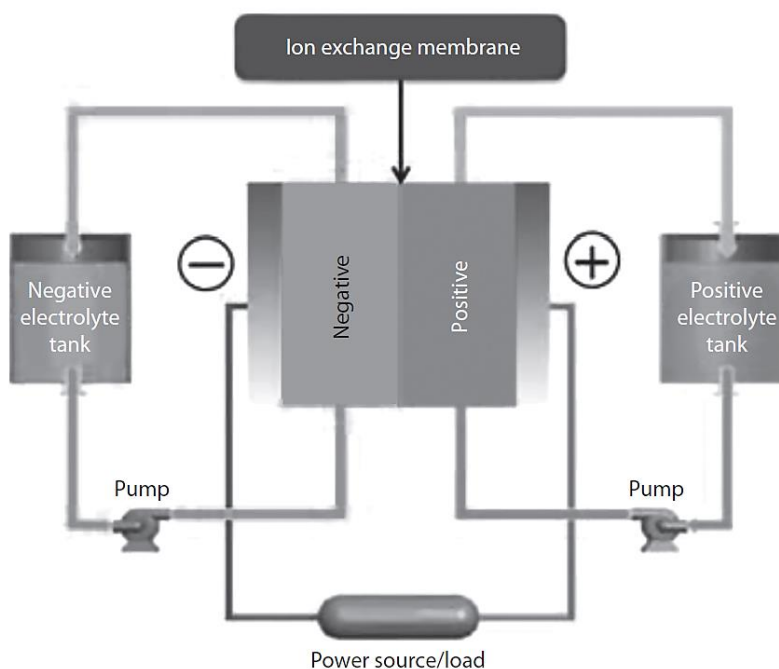


شکل ۳-۱۳۹: کانتورهای غلظت وانادیوم در کاتد و آنود در حین دشارژ با 0.1 A/cm^2 در ۱۷٪ SOC

باتری جریانی یک سیستم پیچیده با چندین فرایند فیزیکی و شیمیایی مشتمل بر انتقال گرما، انتقال جرم، واکنش الکتروشیمیایی و جریان سیال محیط متخلخل است. علاوه بر فرایندهای فیزیکی و شیمیایی فوق‌الذکر، ساختار الکترود و شکل کانال جریان الکترولیت نیز از عوامل ضروری در آنالیز مدل ریاضی هستند. شبیه‌سازی‌های سه بعدی مقیاس ماکرو و میکرو ضمن تاکید بر مطالعات بیشتر در زمینه توزیع سیال، غلظت محلول الکترولیت، چگالی جریان و اضافه پتانسیل در فضای سه بعدی، راهنمای تئوری برای بهینه‌سازی توزیع چگالی جریان در باتری و دستیابی به بازده بالا در چگالی جریان بالا را فراهم می‌نمایند. با توسعه سریع صنعتی شدن باتری‌های جریانی، تحقیقات بیشتر در فرایندهای فیزیکی و شیمیایی داخل سلول و ایجاد یک مدل جامع از سیستم باتری و پشته ضروری به نظر می‌رسد.

۳-۵-۳- معرفی کلی سیستم‌های VFB

یک سیستم باتری جریانی شامل پشته‌ها، الکترولیت‌ها، مخازن، پمپ‌ها، چندراهه، تجهیزات کمکی، تجهیزات نظارتی و تجهیزات حفاظتی است. با توجه به قابلیت اکسایش و کاهش قوی باتری جریانی، کلیه تجهیزات و ابزارهای سیستم باید در برابر خوردگی مقاوم باشند و معمولاً از مواد پلاستیکی و دارای پوشش ضد خوردگی استفاده می‌شود (شکل ۳-۱۴۰) [۹۱].



شکل ۳-۱۴۰: اجزاء یک سیستم باتری جریانی

مخازن برای ذخیره الکترولیت‌ها استفاده می‌شوند. برای اطمینان از ایمنی و قابلیت اطمینان مخازن معمولاً از پلی‌پروپیلن (PP)^۱، پلی‌وینیل کلراید (PVC)^۲ و پلی‌اتیلن (PE)^۳ استفاده می‌گردد. در صورت شدید بودن نشت، حوادث ناشی از آن منجر به از بین رفتن الکترولیت و حتی آلودگی محیط زیست می‌شود.

پمپ‌ها توان لازم برای گردش الکترولیت را فراهم می‌کنند و موجب انتقال الکترولیت به پشته‌ها می‌شوند تا فرایند شارژ و دشارژ تکمیل گردد. از آنجا که سیستم باتری جریانی در شرایط خطای پمپ نمی‌تواند کار کند بنابراین پایداری و قابلیت اطمینان پمپ‌ها برای سیستم‌های باتری جریانی بسیار مهم است. مواد مورد استفاده معمولاً PP یا PTFE^۴ است. پمپ‌های سانتریفیوژی^۵ و پمپ‌های محرک مغناطیسی^۶ برای چنین سیستم‌هایی مناسب هستند.

تجهیزات کمکی شامل فیلترها، سنسورهای جریان، سنسورهای فشار و مبدل‌های حرارتی هستند. مبدل حرارتی یکی دیگر از تجهیزات مهم در سیستم باتری جریانی است. VFBها با دیگر باتری‌ها تفاوت دارند زیرا الکترولیت گرما را از پشته‌ها به مخازن می‌رساند و می‌توان الکترولیت را با استفاده از یک محیط خنک کننده، سرد نمود. بنابراین کنترل دمای عملکرد نسبتاً ساده است. به همین دلیل می‌توان از باتری‌های جریانی برای پروژه‌های ذخیره‌سازی انرژی در مقیاس بزرگ استفاده نمود. برای سیستم‌های مذکور معمولاً از مبدل‌های حرارتی خنک شونده با آب و مبدل‌های خنک شونده با هوا ساخته شده از PE، PP و PTFE استفاده می‌شود.

موسسه شیمی فیزیک دالیان^۷، موسسه تحقیقات فلز^۸، دانشگاه تسینگ هوا^۹، دانشگاه جنوب مرکزی^{۱۰} و آکادمی فیزیکی مهندسی چین^{۱۱} توسعه پشته‌های VFB بالاتر از کلاس کیلووات را گزارش نموده‌اند. دالیان رونگکه پاور^{۱۲} و بخش تحقیقات فناوری ذخیره انرژی در موسسه شیمی فیزیک دالیان یک مازول باتری جریانی و انادیوم ۳۵۲ کیلووات را با همکاری هم توسعه دادند. یک سیستم باتری جریانی و انادیومی 200 kW/800kWh توسط دالیان رونگکه پاور ساخته شد و در اتصال

^۱ Polypropylene

^۲ Polyvinylchloride

^۳ Polyethylene

^۴ Polytetrafluoroethylene

^۵ Centrifugal Pumps

^۶ Magnetic Drive Pump

^۷ Dalian Institute of Chemical Physics

^۸ Institute of Metal Research

^۹ Tsing Hua University

^{۱۰} Central South University

^{۱۱} China Academy of Engineering Physics

^{۱۲} Dalian Rongke Power

به شبکه عملکرد موفق داشت. HEST^۱ یک ایستگاه ذخیره انرژی 500 kW/1000 kWh در مزرعه بادی Meiyaoshan بدون مشخص نمودن چگالی جریان عملکردی و بهره‌وری انرژی ساخته است. یک سیستم VFB کلاس ۱۰ کیلووات ساخته شده توسط موسسه شیمی فیزیک دالیان دارای توان خروجی بیشتر از ۱۰/۰۵ کیلووات است و در زمانی که چگالی جریان عملکردی آن 85 mA/cm^2 است حداکثر بهره‌وری انرژی آن بیشتر از ۸۰٪ می‌باشد. یک پشته باتری جریان ۲۵ کیلووات نیز توسط موسسه تحقیقات فلز مونتاژ شد که دارای بهره‌وری انرژی بیش از ۷۵٪ است. دانشگاه تسینگ هوا پشته‌هایی با بهره‌وری انرژی تا ۸۲٪ را که در چگالی جریان 40 A/cm^2 کار می‌کنند، مونتاژ نموده است. پشته‌های کلاس کیلووات دانشگاه جنوب مرکزی دارای بهره‌وری انرژی ۷۲٪ در همان چگالی جریان 40 A/cm^2 می‌باشند. پشته‌هایی که توسط آکادمی فیزیک مهندسی چین تولید شده‌اند، هنگامی که چگالی جریان آنها حدود $120 - 128 \text{ A/cm}^2$ است، دارای راندمان کولمبیک خیلی کم ۸۰٪ هستند، اما بهره‌وری انرژی و توان تجهیز این محصولات منتشر نشده است. دالیان رونگکه پاور یک سیستم باتری جریان واندیوم $350 \text{ kW}/700 \text{ kWh}$ را طراحی نموده و ساخته است. یک پروژه ذخیره‌ساز انرژی $5 \text{ MW}/10 \text{ MWh}$ متشکل از ۱۵ سیستم $350 \text{ kW}/700 \text{ kWh}$ از باتری مذکور در اتصال به شبکه مزرعه بادی woniushi عملکرد موفق داشته است [۹۱].

سامیتومو الکتریک^۲ از اوایل دهه ۱۹۸۰ در حال بررسی و مطالعه باتری‌های جریان است. آنها در اواخر دهه ۱۹۹۰ سیستم 450 کیلوواتی ساخته‌اند. در سال ۲۰۰۵، سامیتومو الکتریک یک سیستم باتری جریان $4 \text{ MW}/6 \text{ MWh}$ را در هوکایدو^۳ ژاپن تکمیل نمود تا نیاز نیروگاه بادی $30/6$ مگاواتی را برآورده سازد. همچنین در سال ۲۰۱۱، یک سیستم $1 \text{ MW}/5 \text{ MWh}$ با فناوری جدید توسط شرکت مذکور در یوکوهاما^۴ ژاپن ساخته شد. در سال ۲۰۱۳، آنها اعلام نمودند که با هدف ساختن یک سیستم باتری جریان واندیومی $15 \text{ MW}/60 \text{ MWh}$ در هوکایدو^۵ برای افزایش نسبت منابع جدید انرژی متصل به شبکه قرارداد بسته‌اند. VRB پاور کانادا یک سیستم باتری جریان واندیوم $200 \text{ kW}/800 \text{ kWh}$ را مطابق با نیاز نیروگاه‌های بادی در سال ۲۰۰۳ توسعه داد و یک سیستم باتری جریان $250 \text{ kW}/2 \text{ MWh}$ را در سال ۲۰۰۴ به همین منظور ساخت. گیلدمیستر^۶ در اتریش از سال ۲۰۰۲ شروع به تحقیق در مورد VFB‌ها نمود و محصولات اصلی آن یک سیستم $10 \text{ kW}/100 \text{ kWh}$ و $200 \text{ kW}/400 \text{ kWh}$ بودند. سیستم‌های آنها عمدتاً به عنوان منبع پشتیبان به منظور استفاده از انرژی خورشیدی در سیستم‌های کنترل از راه دور، ایستگاه‌های شارژ وسایل نقلیه الکتریکی، ارتباطات و منابع تغذیه رزرو استفاده می‌شوند [۹۱].

^۱ Huading Energy Storage Technology

^۲ Sumitomo Electric

^۳ Hokkaido

^۴ Yokohama

^۵ Hokkaido

^۶ Gildemeister

۳-۵-۴- طراحی و تجمیع سیستم‌ها

۳-۵-۴-۱- طراحی سیستم‌های باتری جریانی

به طور کلی مفاهیم مقیاس^۱ و مقیاس‌پذیری در سیستم باتری جریانی در ارتباط با توان و ظرفیت معنی پیدا می‌کند. عملکرد نیز با بهره‌وری تبدیل انرژی اندازه‌گیری می‌شود.

سیستم باتری جریانی، توان و ولتاژ مدار خود را با پشته‌هایی که به صورت سری یا موازی به هم متصل شده‌اند، متناسب با نیاز ایجاد می‌کند. برای باتری‌های جریانی این امکان وجود دارد که ولتاژ مدار با الزامات کلاس ولتاژ که معمولاً شامل ۴۸ ولت، ۱۱۰ ولت، ۲۲۰ ولت، ۳۸۰ ولت و غیره هستند، تنظیم شود [۹۱].

توان و ظرفیت باتری جریانی را می‌توان به صورت مستقل طراحی نمود. توان تأثیری در ظرفیت ندارد، که این مساله نشان می‌دهد باطری جریانی در مقایسه با انواع دیگر باتری‌ها نسبتاً انعطاف‌پذیر است. ظرفیت را می‌توان به سادگی با افزایش یا کاهش حجم الکترولیت، تنظیم نمود.

بازده تبدیل انرژی سیستم باتری جریانی، نسبت ظرفیت دشارژ و ظرفیت شارژ است. هر چه بهره‌وری انرژی بیشتر باشد، اتلاف انرژی نیز کمتر است.

۳-۵-۴-۲- پارامترهای کنترل عملکرد

۳-۵-۴-۱-۲- ولتاژ قطع^۲ شارژ و دشارژ

محدوده ولتاژ مناسب برای یک سلول باتری جریانی منفرد $1/60 - 1/0$ ولت است. ولتاژ قطع شارژ باید کاملاً محدود باشد، در غیر این صورت احتمال واکنش‌های جانبی مانند تولید هیدروژن را افزایش می‌دهد. واکنش‌های جانبی ممکن است به مواد اصلی آسیب برساند و موجب کاهش عمر پشته باتری شود.

۳-۵-۴-۲-۲- دمای الکترولیت

محدوده دمای عملکردی الکترولیت‌ها ۰ تا ۵۰ درجه سانتیگراد و محدوده مناسب ۲۰ تا ۵۰ درجه سانتیگراد است. سیستم باتری جریانی با کارایی مناسب در دمای مناسب، بهترین عملکرد را خواهد داشت. وانادیوم (V) در کاتولیت اگر درجه حرارت بیش از حد بالا باشد، جدا می‌شود و منجر به انسداد لوله می‌گردد که عملکرد سیستم را به شدت کاهش می‌دهد. اگر دمای کار از پایین‌ترین حد عبور کند، وانادیوم (II) در آنولیت جدا می‌شود. طبق استاندارد صنعتی باتری جریانی چینی "مشخصات فنی عمومی" بازده تبدیل انرژی نباید کمتر از ۷۵٪ باشد. بر اساس قانون پایداری انرژی،

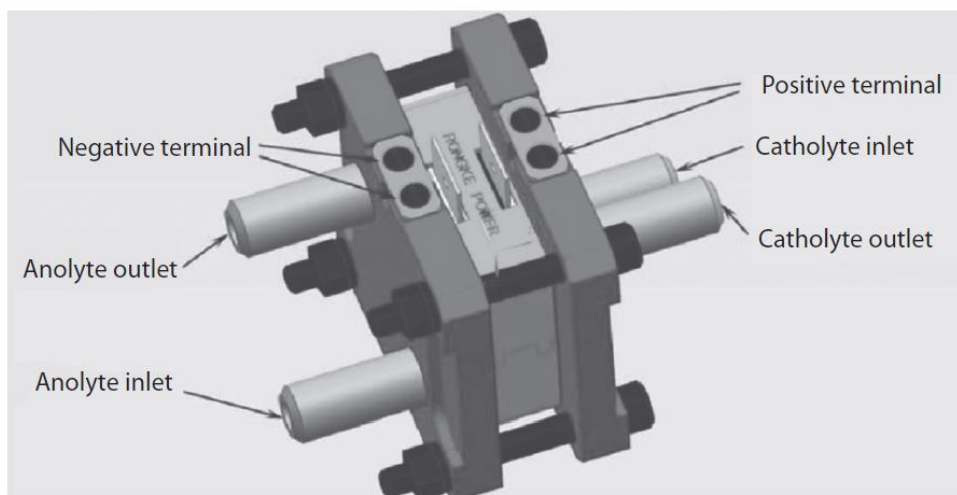
^۱ Scale

^۲ Cutoff

بیشترین تلفات انرژی به صورت گرما آزاد می‌شود. گرما موجب می‌شود که دمای الکترولیت به صورت دائم افزایش یابد. که در این صورت باید از کاهش دهنده حرارت اجباری استفاده شود تا دمای الکترولیت در محدوده مناسب قرار گیرد، زیرا خنک کننده طبیعی الزامات را برآورده نمی‌کند [۹۱].

۳-۴-۵-۳- کنترل وضعیت شارژ^۱

نظارت زمان واقعی SOC الکترولیت یکی از مهم‌ترین مشخصات باتری جریانی است. SOC را می‌توان در محدوده مشخصی حفظ نمود، به همین دلیل باتری‌های جریانی از کاربرد بالایی برخوردار هستند. همچنین SOC نقش مهمی در بهبود پایداری و قابلیت اطمینان سیستم باتری جریانی و همچنین برنامه تولید برق دارد. سیستم باتری جریانی معمولاً به یک سلول باتری مجهز است که از لحاظ ساختاری با سلول‌های پشته تفاوتی ندارد اما از نظر مقیاس کوچک‌تر است. به این سلول SOC گفته می‌شود. به طور کلی، سطح الکتروود سلول SOC برابر با $5 - 100 \text{ cm}^2$ است. سلول SOC به خط لوله گردشی متصل است. وقتی الکترولیت از درون پشته‌ها عبور می‌کند، از سلول SOC نیز جریان می‌یابد. هیچ منبع توان خارجی متصل به SOC وجود ندارد. بنابراین، ولتاژ سلول یک ولتاژ مدار باز است که نشان دهنده شرایط والانس یونی در آنولیت و کاتولیت است. SOC را می‌توان بر اساس قانون پایستگی جرم و قانون فارادی محاسبه نمود. به طور کلی، SOC باتری جریانی (۰-۱۰۰) با ولتاژ مدار باز (۱/۲-۱/۵ ولت) مطابقت دارد. سیستم مدیریت باتری (BMS)^۲ برای اطمینان از عملکرد سیستم باتری جریانی در محدوده SOC مشخص، نظارت زمان واقعی را انجام می‌دهد (شکل ۳-۱۴۱).



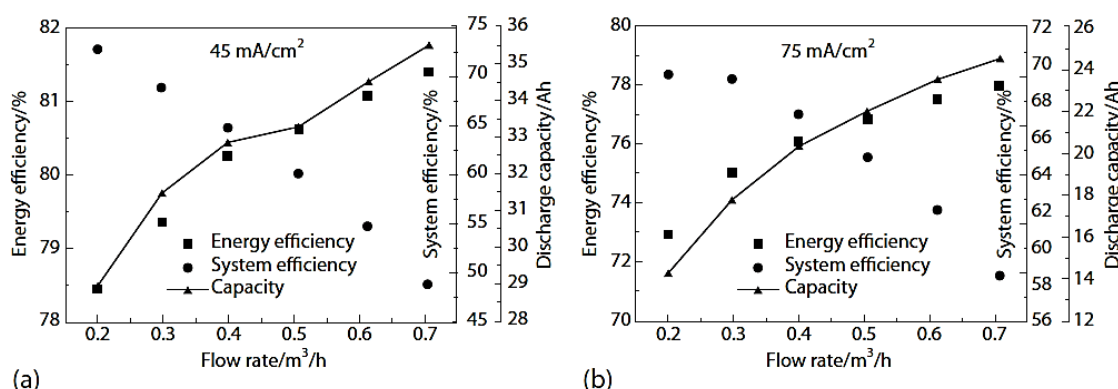
شکل ۳-۱۴۱: ساختار یک سلول SOC

^۱ State-of-Charge Control

^۲ Battery Management System

۳-۵-۴- فناوری کمکی مصرف توان کم^۱

میزان جریان الکترولیت در مورد توان پمپ تصمیم می‌گیرد و به صورت مستقیم بر بازده انرژی و ظرفیت سیستم باتری جریانی تاثیر می‌گذارد. علاوه بر این، میزان جریان با تاثیر بر توزیع الکترولیت در پشته، بر عملکردهای دیگر سیستم باتری جریانی نیز اثر می‌گذارد. همان طور که در شکل ۳-۱۴۲ نشان داده شده است، برای کاهش توان پمپ و افزایش بازده ترکیبی سیستم باتری جریانی بدون کاهش بازده انرژی و ظرفیت، میزان جریان کم انتخاب می‌شود [۹۱].



شکل ۳-۱۴۲: رابطه بین بازده انرژی، کارایی سیستم و ظرفیت تحت میزان جریان‌های مختلف الکترولیت

۳-۵-۴- مدیریت گرمای سیستم باتری جریانی

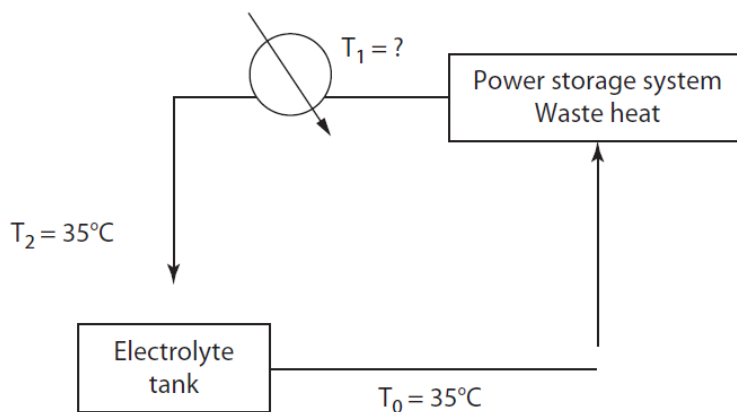
همان طور که قبلاً ذکر شد، بازده تبدیل انرژی حدود ۸۰٪-۷۰٪ است، به این معنا که حدود ۳۰٪-۲۰٪ انرژی به گرما تبدیل می‌شود که باید آزاد شود تا دمای الکترولیت در محدوده مناسب حفظ شود. شکل ۳-۱۴۳ تعادل گرمایی یک سیستم باتری جریانی را نشان می‌دهد. دمای الکترولیت با عبور از پشته‌ها افزایش می‌یابد. یک مبدل حرارتی موجب می‌شود تا گرما آزاد شود و دما نزدیک به مقدار تعیین شده یعنی ۳۵ درجه سانتیگراد حفظ شود. دمای الکترولیت در ورودی مبدل حرارتی را می‌توان بر اساس رابطه پایستگی انرژی و رابطه تعادل گرمایی از رابطه (۳-۸۲) محاسبه نمود [۹۱].

$$Q = M \times C_{ph} \times \Delta T$$

۸۲-۳

$$Q = m_h \times C_{ph} \times (T_1 - T_0)$$

^۱ Low-Power Consumption-Assistive Technology



شکل ۳-۱۴۳: تعادل گرمایی سیستم باتری جریانی

از هر دو مبدل‌های حرارتی خنک شونده با آب و خنک شونده با هوا می‌توان استفاده نمود. الکترولیت سیستم باتری جریانی یک محلول سولفوریک اسید آبی از یون‌های وانادیوم است. یون‌های وانادیوم ۵ ظرفیتی با قابلیت اکسایش زیاد در کاتولیت وجود دارد و آنولیت حاوی یون‌های وانادیوم سه ظرفیتی با قابلیت کاهش زیاد است. بنابراین الکترولیت‌های VFB دارای خاصیت خوردگی اسیدی و ردوکس قوی هستند. مواد مبدل حرارتی باید در برابر خوردگی مقاوم باشند.

۳-۵-۴-۶- فناوری تعادل سطح کاتولیت و آنالویت

در حین کار سیستم باتری جریانی، یون‌ها و آب از طریق غشا منتقل می‌شوند. عملکرد طولانی مدت منجر به عدم تعادل حجم، چگالی و ترکیبات الکترولیت می‌شود. معمولاً کاتولیت و آنولیت پس از مدت طولانی برای بازیابی سیستم مخلوط می‌شوند و برای مخلوط کردن به مقداری کار دستی و انرژی اضافی نیاز است. اختراع US6764789 دو روش جایگزین را ارائه می‌دهد:

۱- روش تنظیم مایع دسته‌ای

۲- روش سرریز

روش تنظیم مایع دسته‌ای برای انتقال بخشی از الکترولیت از یک مخزن مایع سطح بالا به یک مخزن سطح پایین از طریق پمپ پس از چندین سیکل شارژ و دشارژ (به عنوان مثال ۵۰۰ سیکل) است. روش سرریز اجازه می‌دهد تا الکترولیت از طریق یک لوله سرریز که مخازن کاتولیت و آنولیت را به هم متصل می‌کند، جریان یابد. ارتفاع از سطح نرمال مایع تا لوله سرریز از پیش تعیین شده است. اختراع US20110300417 روشی برای حفظ ارتباط بین کاتولیت و آنولیت فراهم می‌کند تا سطح مایعات را همیشه متعادل نگه دارد. در این میان، مطالعات نشان داده که اتصال طولانی مدت بین کاتد و آند منجر به جریان نشتی می‌شود و کارایی سیستم کاهش می‌یابد. به منظور دستیابی به بهترین عملکرد و پایداری ظرفیت، اختلاف سطح بهینه مایع پس از زمان‌های کاری مختلف، متفاوت است. روشی با عملکرد ساده و تلفات توان کم که می‌تواند با توجه به شرایط عملیاتی به صورت موثر تنظیم شود باید برای حل چنین مشکلاتی ارائه شود [۹۱].

۳-۵-۴-۷- فناوری ایمنی هیدروژن

مقدار کمی هیدروژن در حین عملکرد سیستم باتری جریانی در الکتروود منفی به دلیل واکنش‌های جانبی تولید می‌شود، اما با گذشت زمان و تجمع این گاز، خطرات جدی برای ایمنی ایجاد می‌گردد. برای اطمینان از عملکرد ایمن، معمولاً از گاز غیرفعال برای جایگزینی به موقع هیدروژن استفاده می‌شود. هشدار گاز قابل احتراق در اتاق باتری جریانی و همچنین تهویه طبیعی یا اجباری موردنیاز است.

معمولاً گاز نیتروژن ذخیره شده برای یک سیستم در اندازه طبیعی کافی است، اما برای یک پروژه در مقیاس بزرگ، یک سیستم لوله‌کشی نیتروژن ویژه برای تامین نیتروژن به صورت خودکار، دقیق و ایمن موردنیاز است.

۳-۵-۵- مدیریت کنترل سیستم باتری جریانی

BMS نظارت، کنترل توزیع، حفاظت از انسداد پشته‌ها، تجهیزات و ابزارها و عملکرد عادی سیستم باتری جریانی را بر عهده دارد. BMS اطمینان حاصل می‌کند که سیستم به صورت عادی کار می‌کند و از آسیب احتمالی سیستم جلوگیری می‌نماید. هوش مصنوعی، سازگاری و ایجاد قابلیت اطمینان از شاخص‌های اصلی BMS هستند [۹۱].

توابع BMS به شرح ذیل است:

۱- شروع و توقف سیستم

۲- تنظیم پارامتر: به عنوان مثال، ولتاژ قطع شارژ و دشارژ، هشدار ولتاژ بالا، هشدار جریان بالا و غیره.

۳- اندازه‌گیری آنالوگ: BMS ولتاژ هر سلول باتری، جریان شارژ و دشارژ، دمای الکترولیت، ولتاژ پشته و غیره را کنترل خواهد کرد. همچنین می‌تواند اندازه‌گیری‌های آنالوگ را مطابق با نیازهای عملکرد ایمن، قابل اعتماد و پایدار در دراز مدت انجام دهد.

۴- هشدارها: هنگام خرابی سیستم باتری جریانی، اطلاعات خطا بارگذاری می‌شوند.

۵- حفاظت: اگر ولتاژ، جریان یا دمای الکترولیت غیرطبیعی باشد، سیستم باتری جریانی عایق خواهد شد. سپس اطلاعات خطا بارگذاری می‌شود.

۶- تشخیص خودی: BMS می‌تواند شرایط ارتباط داخلی و خارجی، مجموعه مقادیر آنالوگ و توابع کنترل را بررسی نماید و نتایج را در سیستم کنترل نظارت نیروگاه بارگذاری نماید.

۷- تعادل: BMS وظیفه بهبود تعادل سیستم را برای اطمینان از عملکرد و ظرفیت پایدار بلند مدت دارد.

۸- نمایش شرایط عملیاتی محلی: BMS دارای یک صفحه نمایش برای نمایش داده‌ها، شرایط عملیاتی مانند مقادیر آنالوگ، هشدارها و اطلاعات حفاظتی است.

۹- ثبت داده‌های تاریخی و وقایع: BMS می‌تواند وقایع و داده‌های تاریخی را در حافظه محلی خود ثبت نماید.

۳-۶- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

از آنجا که باتری‌های جریان‌ی و انادیومی رایج‌ترین نوع باتری‌های جریان‌ی می‌باشد، در این فصل از ضابطه، باتری‌های جریان‌ی و انادیومی مورد مطالعه و بررسی قرار گرفتند. مباحث این فصل شامل اصول و مشخصات کلی باتری‌های جریان‌ی و انادیومی، مواد کلیدی الکتروود باتری جریان‌ی و انادیومی، مواد کلیدی الکترولیت باتری جریان‌ی و انادیومی، مواد کلیدی غشای رسانای یونی باتری جریان‌ی و انادیومی و پشته‌ها و سیستم‌های این باتری‌های بود.

فصل ۴

اصول طراحی، ساخت و بکارگیری
باتری‌های پایه نیکل

مقدمه

نیکل یکی از گزینه‌های بسیار خوب برای ذخیره انرژی در باتری می‌باشد که در چند سال اخیر، توجه بسیاری از دانشمندان را به خود منعطف کرده است. لذا در این فصل از ضابطه دو نوع باتری نیکل کادمیوم و نیکل متال هیدرید، بررسی می‌شوند و پس از معرفی هر یک از این باتری‌ها، ساختار، طراحی، روابط شیمیایی و کاربردهای این باتری‌ها تشریح می‌گردد.

۴-۱- آشنایی با باتری‌های پایه نیکل

از اواخر قرن نوزدهم، دانشمندان تحقیق در مورد انواع جدید ذخیره‌سازی الکتروشیمیایی با چگالی انرژی و قابلیت اطمینان بیشتر نسبت به باتری‌های سربی معمولی را آغاز کردند. این پیشرفت‌ها زمینه را برای باتری‌های نیکل کادمیوم و نیکل آهن هموار کرد. برخلاف باتری‌های سربی، این باتری‌ها ولتاژ نامی پایین حدود ۱/۳ ولت دارند. اگر چه ولتاژ پایین دارای اشکالاتی است، اما مزیت آن این است که در الکترولیت‌های قلیایی، فرآیندی که منجر به فرسودگی و خوردگی شود رخ نمی‌دهد. در نتیجه، این سلول‌ها دارای عمر بسیار طولانی می‌باشند. این نوع باتری‌ها حتی در صورت استفاده نادرست نیز قابلیت اطمینان بالایی دارند و همچنین اضافه شدن محفظه فولادی، این باتری‌ها را مقاوم‌تر ساخته است. غلظت بالا و تقریباً ثابت الکترولیت، این سلول‌ها را برای استفاده در دماهای بسیار پایین مناسب نموده است [۳۵۷-۳۵۵].

تعداد کمی از گزینه‌های جایگزین برای الکتروود مثبت باتری‌های قلیایی به جای نیکل هیدروکسید ساخته شده است. این گزینه‌های جایگزین شامل الکتروودهای نقره، اکسید/نقره و الکتروودهای دی‌اکسید منگنز هستند که به طور معمول در سلول‌های اولیه استفاده می‌شوند و اغلب با یک الکتروود روی ترکیب می‌شوند. معمولاً استفاده از این الکتروودها در سلول‌های اولیه محدود می‌شود زیرا قدرت بالای اکسیداسیون الکتروود نقره موجب تجزیه جداکننده می‌شود. یکی از مشکلات الکتروودهای روی این است که حلالیت بالای هیدروکسید روی باعث ایجاد رسوبات دندریت^۱ می‌شود که این مسئله منجر به انفعال و تغییر شکل الکتروود روی می‌گردد. با این وجود، این الکتروودها در باتری‌های خاص (مثلاً در کاربردهای نظامی) مورد استفاده قرار می‌گیرند [۳۵۷-۳۵۵].

الکتروودهای هوا یک نمونه خاص از الکتروود است. می‌توان از آنها در ترکیب با الکتروود روی به منظور تولید باتری‌های اولیه سبک استفاده نمود. این باتری‌ها ابتدا به عنوان باتری سمک و دوربین‌ها ساخته شدند. در دهه‌های اخیر، تلاش‌های زیادی برای طراحی نسخه قابل شارژ این باتری‌ها انجام شد که هدف از این تلاش‌ها، استفاده از چگالی انرژی بالایی بود که باتری می‌تواند بدست آورد. علاوه بر این، روی ماده‌ای سازگار با محیط زیست است و به راحتی در دسترس قرار دارد. همه این عوامل موجب تحقیقات بیشتر روی سیستم هوا- روی جهت تامین انرژی وسایل نقلیه یا استفاده به عنوان

^۱ Dendrite Deposits

باتری‌های آماده به کار^۱ شده است که البته پیچیدگی این مسئله حل نشدنی است (الکتروود هوا، رسوبات دندریت، تغییر شکل، انحراف الکتروود روی و غیره) [۳۵۵-۳۵۶].

معمولا الکتروودهای کادمیوم و روی و همچنین الکتروودهایی که از آلیاژهای ذخیره کننده هیدروژن استفاده می‌کنند به عنوان الکتروودهای منفی در الکتروولیت‌های قلیایی استفاده می‌شوند. الکتروودهای هیدروژن فشرده^۲ برای کاربردهای پیشرفته (نظیر هوافضا و نظامی) نیز مورد استفاده قرار می‌گیرند. در گذشته، الکتروودهای نیکل اکسی هیدروکسید^۳ یا نیکل هیدروکسید با الکتروودهای آهن ترکیب می‌شدند که این سلول‌های نیکل/ آهن از نظر عمر چرخه، بازده انرژی و دشارژ خودی دارای معایب جدی بودند. به همین دلایل، آنها در عمل مورد استفاده قرار نمی‌گیرند. الکتروودهای آلومینیوم نیز بسیار نادر هستند [۳۵۵-۳۶۰].

جدول ۱-۴ یک نمای کلی از مشخصات سیستم‌های مختلف باتری‌های نیکل را ارائه می‌کند. شکل ۱-۴ نیز مقایسه بین پتانسیل‌ها و واکنش‌های مربوط به شارژ بیش از حد (تشکیل هیدروژن یا اکسیژن) را برای باتری‌های نیکل نشان می‌دهد [۳۵۵].

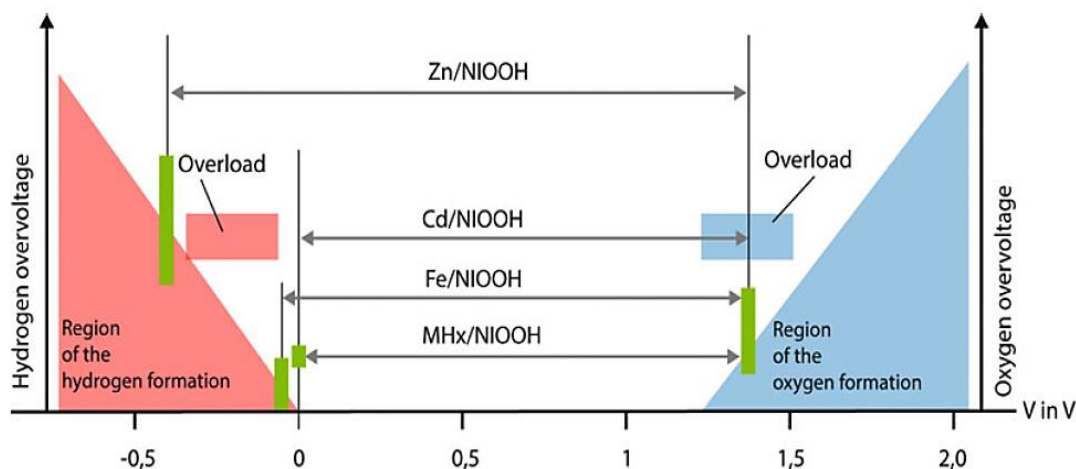
جدول ۱-۴: خلاصه‌ای از مشخصات سیستم‌های مختلف باتری‌های نیکل

سیستم	U _G (ولت)	U _H (ولت)	$\Delta H/\Delta G$ (درصد)	انرژی ویژه نظری (Wh/kg)	انرژی ویژه عملی (Wh/kg)	چگالی انرژی عملی (Wh/kg)
Ni/H ₂	۱,۳۱	۱,۵۱	۱۱۵,۳	۳۷۹	۵۰	۶۰
Ni/MeH	۱,۳۱	۱,۳۵	۱۰۳	۲۱۳	۶۰	۱۵۰
Ni/Cd	۱,۲۹	۱,۴۴	۱۱۱,۶	۲۰۹	۵۰	۱۰۰
Ni/Zn	۱,۷۲	۱,۸۸	۱۰۹	۳۲۴	۷۰	۱۳۰

^۱ Stand-by Batteries

^۲ Compressed Hydrogen Electrodes

^۳ Nickel Oxyhydroxide



شکل ۴-۱: مقایسه بین پتانسیل‌ها و واکنش‌های مربوط به شارژ بیش از حد باتری‌های پایه نیکل

پتانسیل الکتروود مثبت در محدوده جداسازی اکسیژن است، بدان معنا که به صورت یک واکنش جانبی، با فرآیند شارژ مقابله می‌کند و آزاد شدن اکسیژن از نیکل اکسی هیدروکسید از نظر ترمودینامیکی امکان‌پذیر است. با استفاده از مواد افزودنی مناسب می‌توان این اثر را کاهش داد.

ولتاژ بالاتر سلول نیکل-روی در مقایسه با سایر سیستم‌ها به دلیل پتانسیل الکتروود منفی است و این پتانسیل در محدوده جداسازی هیدروژن است. الکتروود روی تمایل زیادی به دشارژ خودی دارد که می‌بایست به صورت سینتیکی با آن مقابله شود. همین امر برای سلول‌های اولیه (سیستم قلیایی دی اکسید روی منگنز) نیز صادق است. پیش از این، مواد افزودنی رایج (نظیر جیوه) با مواد دیگر جایگزین شده‌اند تا تاثیر بر محیط زیست را به حداقل برسانند [۳۵۹ و ۳۵۵]. با توجه به موارد فوق‌الذکر می‌توان موارد ذیل را نتیجه گرفت:

- باتری‌های نیکل جهت ذخیره‌سازی الکتروشیمیایی با چگالی انرژی و قابلیت اطمینان بیشتر نسبت به باتری‌های سربی معمولی ساخته شده‌اند.
- باتری‌های نیکل دارای ولتاژ نامی کم در حدود ۱/۳ ولت می‌باشند.
- در عمل هیچ فرآیند فرسودگی و خوردگی در الکتروولیت‌های قلیایی رخ نمی‌دهد. در نتیجه، عمر این سلول‌ها طولانی است.
- باتری‌های نیکل برای استفاده در دماهای پایین مناسب هستند.
- باتری‌های نیکل انواع مختلفی دارند که رایج‌ترین آنها باتری‌های نیکل کادمیوم^۱ و نیکل متال هیبرید^۲ می‌باشند.

^۱ Nickel-Cadmium

^۲ Nickel Metal Hybrid

۲-۴- باتری‌های نیکل کادمیوم

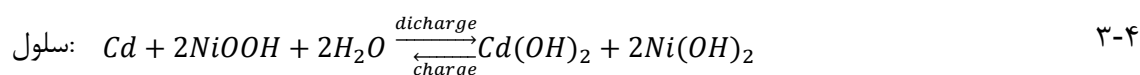
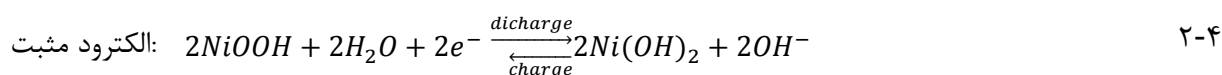
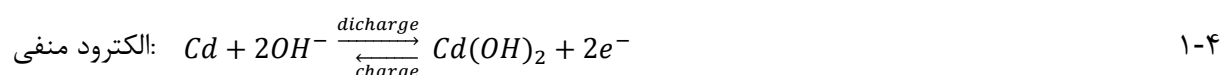
باتری‌های نیکل کادمیوم باتری‌های قلیایی هستند. انرژی با تبدیل نیکل هیدروکسید به نیکل اکسی هیدروکسید در الکتروود مثبت ذخیره می‌شود، جایی که نیکل دچار تغییر ظرفیت فلز از +2 به +3 می‌شود. در هنگام شارژ، در الکتروود منفی کادمیوم هیدروکسید (کادمیوم با ظرفیت +2) به کادمیوم فلزی (ظرفیت صفر) تبدیل می‌گردد. واکنش دهنده‌ها و محصولات واکنش در یک حالت جامد قرار دارند که به طور معمول در الکترولیت قلیایی که محلول پتاسیم هیدروکسید است، نامحلول می‌باشند. ولتاژ نامی سلول حدود ۱/۳ ولت است. ترکیب الکتروودها و الکترولیت‌ها و همچنین طراحی الکتروودها و سلول‌ها با توجه به کاربرد آنها متفاوت است [۳۵۵ و ۳۵۷].

۱-۲-۴- سلول‌ها

اجزای غیر فعال سلول به طور معمول از نیکل یا استیل نیکل اندود ساخته می‌شوند. برای محفظه سلول، علاوه بر پلاستیک‌هایی مانند پلی الفین^۱ (PE، PP)، پلی آمید^۲ و پلی اترسولفون^۳، از استیل نیز استفاده می‌شود. شکل ۲-۴ اجزای یک سلول نیکل کادمیوم فیبری^۴ را نشان می‌دهد [۳۵۵-۳۵۸].

۲-۲-۴- واکنش‌های شیمیایی

واکنش‌های شیمیایی سلول نیکل کادمیوم برای الکتروود منفی، الکتروود مثبت و سلول به صورت روابط (۱-۴) تا (۳-۴) است.

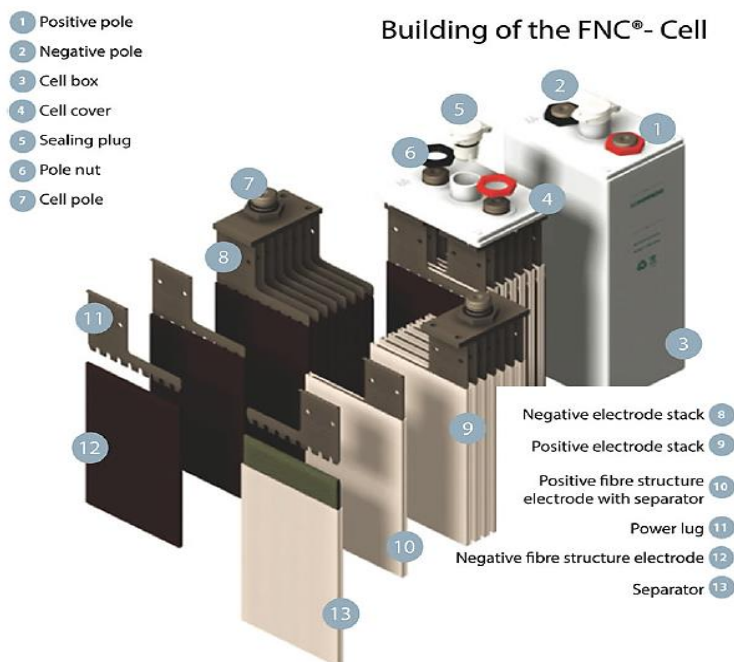


^۱ Polyolefin

^۲ Polyamide

^۳ Polyethersulfone

^۴ Fiber Nickel-Cadmium



شکل ۴-۲: اجزای تشکیل دهنده یک سلول نیکل کادمیومی فیبری

۴-۲-۳- الکتروود مثبت

واکنش‌هایی که در بخش قبلی به آنها اشاره شد، واکنش‌های ساده شده فرایندهای واقعی مربوط به سلول‌های نیکل کادمیوم است. حتی پس از گذشت بیش از صد سال از تولید این سلول‌ها، برخی از جنبه‌های مربوط به این واکنش‌ها هنوز به طور کامل قابل درک نیست.

برخلاف نیکل هیدروکسید، نیکل اکسی هیدروکسید رسانای الکتریکی است. اما این رسانایی برای اطمینان از مقاومت داخلی پایین ناکافی است. در نتیجه، مواد افزودنی رسانا در الکتروود یا مواد فعال در ساختار الکتروود مورد نیاز است. در غیر این صورت، چرخه‌های الکتروشیمیایی به لایه‌های نازک محدود می‌شود.

واکنش الکتروود نیاز به در هم آمیختگی یون هیدروژن در ساختار شبکه نیکل هیدروکسید دارد. نیکل هیدروکسید فعال همان چیزی است که از طریق اصلاح β^1 بدست می‌آید. به طور دقیق، بحث درباره برگشت پذیر بودن واکنش به در هم آمیختگی یون هیدروژن بستگی دارد [۳۵۵ و ۳۵۹]:



^۱ β -modification

نیکل هیدروکسید یک ساختار لایه‌ای ایجاد می‌کند که اجازه می‌دهد تا یون‌های دیگر در هم آمیخته شوند (شکل ۳-۴). در نتیجه، پتانسیل الکترود مثبت طبق معادله نرنست^۱ تعیین می‌شود (رابطه ۵-۴).

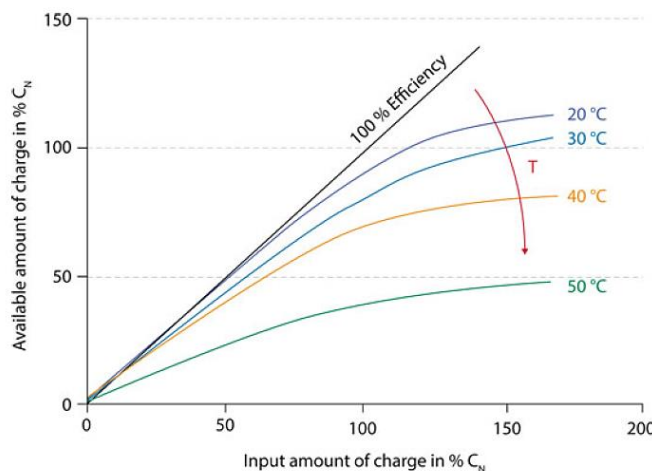
$$E = E^0 + \frac{R.T}{F} \cdot \ln\left(\frac{\alpha_{NiOOH} \cdot \alpha_{OH^-}}{\alpha_{Ni(OH)_2} \cdot \alpha_{H_2O}}\right) \quad ۵-۴$$

که در رابطه (۵-۴)، E^0 برابر با ۰/۴۹ ولت است.

از آنجا که واکنش دهنده‌ها مواد جامدی هستند که به طور جداگانه متبلور می‌شوند، پتانسیل به سطح pH الکترود بستگی دارد. علاوه بر این، از آنجا که الکترودهای منفی نیز به سطح pH وابسته هستند، تا زمانی که ساختار الکترود ثابت بماند، تاثیر سطح pH به طور عمده توسط ولتاژ سلول جبران می‌شود. ولتاژ سلول و همچنین مقاومت داخلی سلول‌های نیکل کادمیوم به شدت به وضعیت شارژ سلول بستگی دارند. این مساله یک مزیت است زیرا سلول می‌تواند در SOCهای مختلف به راحتی شارژ یا دشارژ شود [۳۵۵ و ۳۵۹].

بیشتر سلول‌های قلیایی طوری طراحی می‌شوند که ظرفیت الکترود مثبت، دشارژ کل سلول را محدود می‌کند. به اصطلاح گفته می‌شود سلول از نظر مثبت محدود است، زیرا قابلیت دشارژ (ظرفیت قابل استخراج) الکترود منفی بیش از جریان دشارژ به الکترود مثبت بستگی دارد. بنابراین وضعیت شارژ سلول برابر با وضعیت شارژ الکترود مثبت است. به دلیل اختلاف اندک بین پتانسیل الکترود تبدیل نیکل هیدروکسید و پتانسیل تشکیل اکسیژن، پوشش اکسیژن سطحی و جدایی اکسیژن قبل از کامل شدن تبدیل اتفاق می‌افتد. نتیجه این فرایندها این است که برای تبدیل نیکل هیدروکسید، کل انرژی الکتریکی بکار گرفته شده استفاده نمی‌شود. این بدان معنی است که برای دستیابی به وضعیت شارژ کامل، بسته به نوع باتری و کاربرد آن، شارژ اضافی تا ۲۰ درصد مورد نیاز است. اختلاف بین پتانسیل تبدیل نیکل هیدروکسید و پتانسیل جداسازی اکسیژن با افزایش دما کاهش می‌یابد. در دمای بالاتر از ۵۰ درجه سانتیگراد، جدایی اکسیژن رخ می‌دهد (شکل ۳-۴).

^۱ Nernst



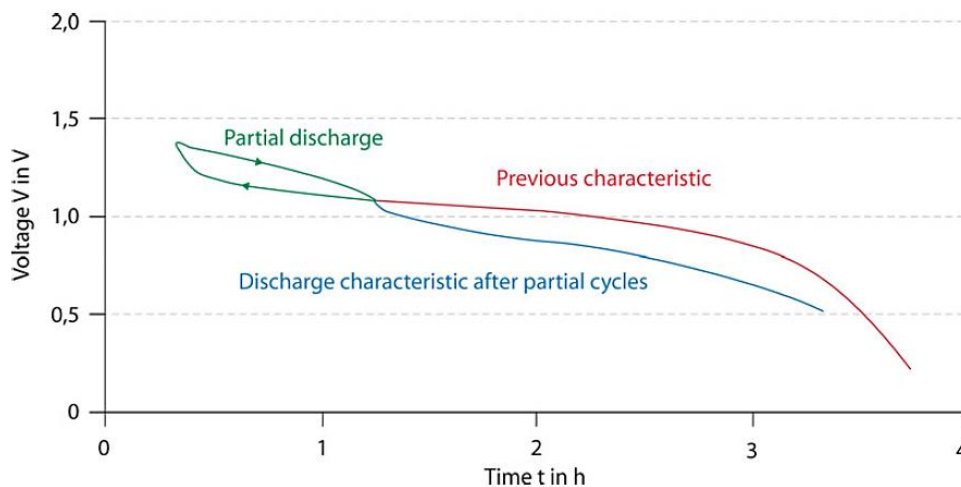
شکل ۳-۴: نمودار بازده شارژ

شایان ذکر است که شارژ اضافی، پایداری شیمیایی نیکل اکسی هیدروکسید را کاهش می‌دهد. در نتیجه، دشارژ خودی سلول به طرز چشمگیری افزایش می‌یابد. طیف وسیعی از مواد افزودنی در الکتروود مثبت و الکتروولیت می‌تواند قابلیت شارژ را بهبود بخشد. هدف در اینجا افزایش شارژی است که در عمل می‌توان به آن دست یافت. مواد افزودنی که رسانایی الکتریکی مواد الکتروود را افزایش می‌دهند (به عنوان مثال پودر نیکل و کبالت) برای این منظور مناسب هستند. با بهبود پایداری شیمیایی نیکل اکسی هیدروکسید باردار، از جداسازی اکسیژن جلوگیری می‌شود. آزاد شدن زود هنگام اکسیژن هنگام شارژ می‌تواند با افزایش ولتاژ اضافی اکسیژن مهار شود. علاوه بر این، مواد افزودنی برای کاهش مواد به کار گرفته شده در الکتروود (تغییر حجم) استفاده می‌شود. ویژگی خاص الکتروود مثبت این است که نیکل هیدروکسید ممکن است چندین تغییر بلوری با طیف وسیعی از شارژپذیری داشته باشد. با افزایش بیش از حد شارژ مداوم، قطبش (پلاریزاسیون) در حین دشارژ به طور موقت، قوی‌تر می‌شود. این نیز نتیجه تغییرات شیمیایی الکتروود مثبت (افت ولتاژ و اثر تنبلی باتری^۱) است [۳۵۵ و ۳۵۹ و ۳۶۰].

اثر حافظه^۲ پدیده‌ای مشابه است که به ویژه در سلول‌های نیکل کادمیوم قابل توجه است. به واسطه اثر حافظه، پس از دشارژ جزئی، یک افت ولتاژ در همان محل روی منحنی دشارژ در حین شارژ بعدی به وجود خواهد آمد. این مشکل را می‌توان با یک یا چند بار دشارژ کامل برطرف نمود (شکل ۴-۴). فرض بر آن است که عامل این اثر در الکتروود منفی و یا در مرز الکتروولیت و الکتروودها باشد. با وجود تحقیقات گسترده، برخی از جنبه‌های این سازوکار هنوز درک نشده است [۳۵۵].

^۱ Lazy Battery Effect

^۲ Memory Effect



شکل ۴-۴: تغییرات در نمودار دشارژ بعد از دشارژهای جزئی

۴-۲-۴- الکتروود منفی

الکتروود منفی با موازنه کادمیوم هیدروکسید/کادمیوم تعریف می‌شود. این الکتروود از نیکل با آلیاژ استیل ساخته می‌شود. پس از شارژ کامل الکتروود منفی، هیدروژن بیش از حد باردار می‌شود. جداسازی هیدروژن در سطح کادمیوم به شدت مهار شده و پتانسیل آن بیش از حد منفی می‌شود. در نتیجه، در پایان شارژ ولتاژ سلول به طرز چشمگیری افزایش می‌یابد. در سلول‌های صنعتی، این امکان وجود دارد که سلول با ولتاژ ثابت و بدون محدودیت الکترونیکی شارژ شود. با رسیدن ولتاژ به یک مقدار مشخص، جریان کاهش می‌یابد. گازهای تولید شده در هنگام شارژ در سلول‌های تهویه باز از طریق یک دریچه آزاد می‌شوند. این مسئله سبب می‌شود که با انتشار هیدروژن و اکسیژن، انرژی مازادی که توسط سلول قابل جذب نیست در هنگام شارژ اضافی، به بیرون هدایت شود. از آنجایی که مخلوط گاز حاصل شده قابل اشتعال است، گازهای آزاد شده باید هنگام کار از باتری یا محفظه باتری تخلیه شوند. به طور کلی، در صورت بارگذاری مناسب و ولتاژ کم شارژ، مقدار گاز به حداقل می‌رسد. به دلیل تجزیه الکتrolیت، تشکیل گاز مستلزم جبران اتلاف آب است. برای تخمین مقدار گاز آزاد شده، بخشی از اکسیژن تشکیل شده که در ادامه در الکتروود منفی کاهش می‌یابد نیز باید در نظر گرفته شود [۳۵۵-۳۵۷]. در سلول‌های گرد یا سلول‌های منشوری (سلول‌های بکار گرفته شده در الکترونیک و خودروسازی)، شارژ اضافی موجب ایجاد چرخه داخلی برای اکسیژن می‌شود. اکسیژن تولید شده از الکتروودهای مثبت به الکتروودهای منفی منتقل می‌شود. این انتقال با طراحی خاص باتری یا با استفاده از الکتrolیت انجام می‌شود. سپس اکسیژن در الکتروود منفی کاهش می‌یابد تا هیدروژن آزاد نشود. این مسئله فشار داخلی سلول را به حداقل می‌رساند. از آنجا که در هنگام شارژ اضافی، انرژی مازاد در سلول باقی می‌ماند، دما در پایان شارژ افزایش می‌یابد. این افزایش دما را می‌توان برای تعیین زمان شارژ کامل استفاده نمود.

الکترودها می‌توانند به گونه‌ای طراحی شوند که در دراز مدت، کاملاً مهر و موم شده و بسته باشند. در سلول‌های مهر و موم شده و بسته، به دلیل استفاده مجدد از اکسیژن (عدم تخلیه اکسیژن)، پتانسیل الکتروود در پایان شارژ منفی نخواهد بود و ولتاژ سلول در پایان شارژ فقط کمی افزایش می‌یابد. از آنجا که ولتاژ سلول در باتری نیکل کادمیوم دارای گرادیان دمایی منفی است، در واقع افزایش درجه حرارت سلول منجر به کاهش ولتاژ سلول می‌شود. بسیاری از شارژرها از نقطه عطف ولتاژ یا نقطه عطف مقاومت برای تعیین زمان شارژ کامل استفاده می‌کنند [۳۵۵-۳۵۷].

مانند تمام الکترودهای فلزی، سازوکار تبدیل شامل یک فاز محلول است. در نتیجه، فرایند جداسازی فلز تمایل دارد که در نقاط بهینه ترمودینامیکی شبکه بلوری رخ دهد. این فرایند ساختار بلوری را بزرگ می‌کند و موجب کاهش سطح مخصوص می‌شود. از مواد افزودنی جدا کننده برای کند کردن یا جلوگیری از این روند استفاده می‌شود. استفاده از حامل‌های حاوی نیکل (یا مواد افزودنی نیکل) نیز می‌تواند منجر به تشکیل فازهای بین فلزی بین کادمیوم و نیکل شود. این حامل‌ها چرخه‌پذیری باتری را کاهش می‌دهند.

۴-۲-۵- الکترولیت

در سلول‌های نیکل کادمیوم از الکترولیت قلیایی استفاده می‌کنند. این الکترولیت محلول هیدروکسید پتاسیم (KOH) است که غلظت ۲۰ درصد با چگالی قلیایی $1/19 \text{ g/cm}^3$ از آن جهت استفاده در سلول‌های نیکل کادمیوم متداول است. پتاس مایعی بسیار خورنده و قلیایی است و تماس آن با پوست منجر به سوختگی شدید شیمیایی می‌شود بنابراین هنگام کار با سلول‌های باز به تجهیزات محافظتی (نظیر عینک محافظ و دستکش) نیاز است.

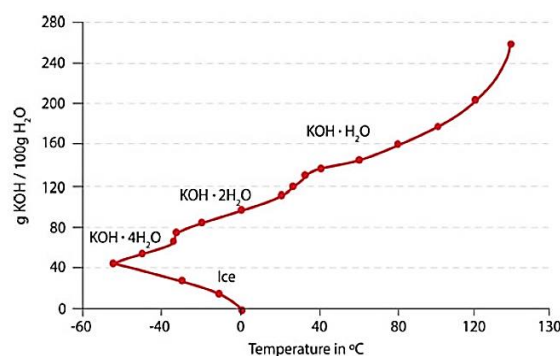
ممکن است الکترولیت در معرض هوا دی‌اکسید کربن را جذب کند که این مسئله باعث افزایش سطح کربنات، کاهش رسانایی و افزایش مقاومت سلول‌ها می‌شود. در نتیجه، سلول‌های باز به طور معمول با یک پلاگ^۱ (نوعی درپوش) بسته می‌شوند. این پلاگ به گونه‌ای طراحی شده که امکان خروج گازهای حاصل از شارژ را دارد.

از آنجایی که در حین کار با سلول باز، آب تجزیه می‌شود، بنابراین غلظت الکترولیت نیز تغییر می‌کند. برای رفع این مشکل، باید به باتری آب غیریونیزه تزریق شود که برای این منظور، این سلول‌ها پلاگ‌های قابل جابجایی یا درب لولایی دارند.

واکنش سلول، هیچ الکترولیتی مصرف نمی‌کند. بنابراین این سلول‌ها می‌توانند با مقادیر بسیار کمی از الکترولیت مورد استفاده قرار گیرند. به عنوان یک واکنش جانبی برای فرایند شارژ، تشکیل اکسیژن به شدت به دما و الکترولیت بستگی دارد. استفاده از افزودنی‌های هیدروکسید لیتیوم یا هیدروکسید سدیم شارژپذیری الکتروود مثبت را در دماهای بالاتر بهبود می‌بخشد.

^۱ Plug

از محلول‌های غلیظ الکترولیت برای کاربردهای ویژه در دماهای پایین استفاده می‌شود. بر اساس شکل ۴-۵، در عمل سلول‌ها می‌توانند تا دمای ۵۰- درجه سانتیگراد با از دست دادن مقدار کمی از ظرفیت خود مورد استفاده قرار گیرند. استفاده از غلظت‌های بالاتر الکترولیت، ظرفیت قابل استفاده را افزایش می‌دهد، اما در نهایت منجر به کاهش عمر سلول می‌شود [۳۵۵-۳۵۸].



شکل ۴-۵: استفاده از محلول الکترولیت برای کاربردهای دما پایین

۴-۲-۶- فناوری‌های ساخت باتری‌های نیکل کادمیوم

باتری‌های نیکل-کادمیوم در طرح‌های متنوعی تولید می‌شوند. مهمترین فناوری‌های مورد استفاده شامل الکترودهای Pocket-Plate، الکترودهای سینتر^۱، الکترودهای با ساختار فیبری^۲ و الکترودهای فومی شکل^۳ هستند. این الکترودها از نظر ترکیب و خصوصیات بسیار متفاوت هستند [۳۵۵-۳۵۷].

۴-۲-۶-۱- سلول‌های Pocket-Plate

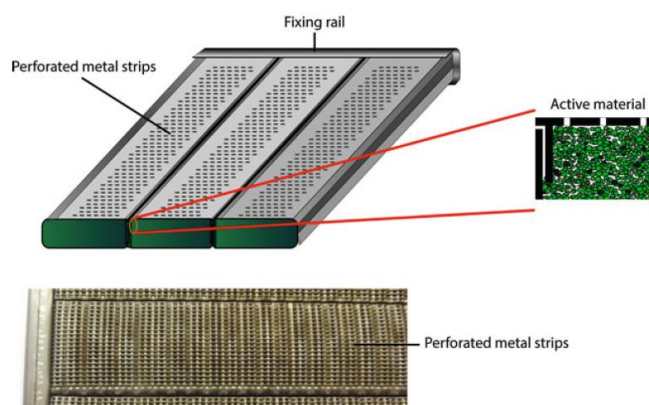
با استفاده از فناوری Pocket-Plate، مواد فعال الکترودشیمیایی بر روی نوارهای فلزی سوراخ‌دار قرار می‌گیرند. نوارها توسط ریل‌های ثابت به یکدیگر متصل می‌شوند و الکترودها را ایجاد می‌کنند. این طراحی از نظر مکانیکی محکم است و یک مزیت محسوب می‌گردد. تولید الکترودها به صورت کاملاً خودکار انجام می‌شود و به طور معمول هر دو الکترود با استفاده از این فناوری ساخته می‌شوند. الکترودها توسط جداکننده‌ها، جدا می‌شوند. ظرفیت الکترودها بسته به نوع نوار می‌تواند متفاوت باشد. برای اطمینان از تماس کافی بین اجزای فعال، باید مواد رسانای الکتریکی اضافه شوند که برای این منظور از کربن (کربن سیاه و گرافیت) و پودر نیکل استفاده می‌شود [۳۵۵-۳۵۷].

^۱ Sinter Electrodes

^۲ Fiber Electrodes

^۳ Foam Electrodes

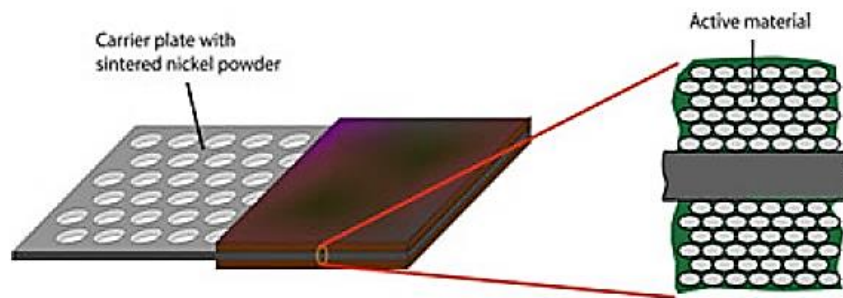
در الکتروود منفی از کربن، نیکل، آهن یا اکسید آهن استفاده می‌شود (شکل ۴-۶). عیب استفاده از کربن این است که با گذشت زمان به کربنات تبدیل می‌شود و این امر موجب کاهش رسانایی الکتروولیت می‌گردد که نیاز به تغییر محلول قلیایی می‌باشد. به دلیل ضخامت بیشتر الکتروودها، این سلول‌ها اغلب برای بارهای کم و یا متوسط استفاده می‌شوند. این سلول‌ها در کاربردهای ثابت (تامین برق اضطراری) و بخش راه‌آهن (باتری‌های استارتر و تامین برق اضطراری) بسیار رایج هستند. همچنین این سلول‌ها در محدوده دمایی وسیع، عملکرد مناسبی دارند [۳۵۵-۳۵۷].



شکل ۴-۶: شماتیک یک سلول Packet-Plate

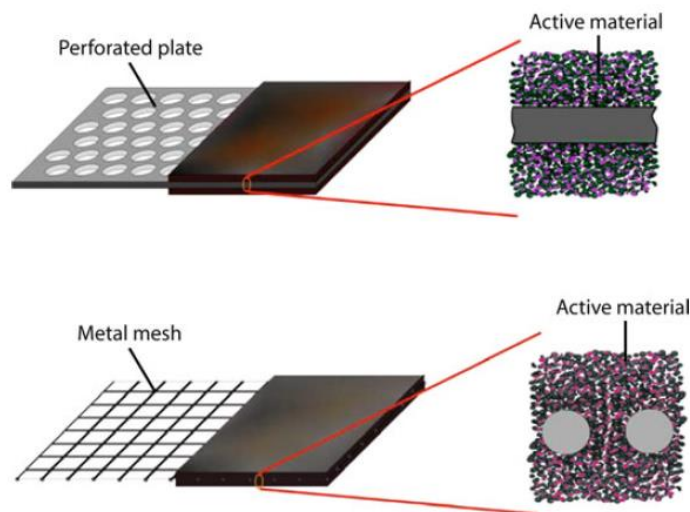
۴-۲-۶-۲- سلول‌های سینتر

در صورت اتصال بارهای بسیار خاص به سلول، نیاز به تماس عالی بین اجزای فعال سلول است. با استفاده از الکتروودهای سینتر، یک صفحه حامل (معمولاً یک صفحه سوراخ دار) که پودر نیکل در دو طرف آن آغشته شده است، تماس را تسهیل می‌کند. سپس با استفاده از فرایندهای شیمیایی و الکتروشیمیایی، این لایه فلزی سینتر با اجزای فعال پر می‌شود (به عنوان مثال نیکل هیدروکسید). این فرایند پیچیده منجر به تولید الکتروودهای قابل اطمینانی می‌گردد که در سلول‌هایی با کارایی بالا که برای طیف وسیعی از کاربردها طراحی شده‌اند، استفاده می‌گردد. علاوه بر هزینه‌های بالا، نقطه ضعف دیگر این الکتروودها حساسیت ساختار سینتر به تنش‌های مکانیکی ناشی از تغییر حجم در هنگام شارژ و دشارژ است. علاوه بر این، باقیمانده محلول نیترات ممکن است باعث دشارژ خودی سلول شود. شکل ۴-۷ نمونه‌ای از سلول‌های سینتر را نشان می‌دهد [۳۵۵-۳۵۶].



شکل ۴-۷: یک نمونه از سلول‌های سینتر

به منظور پایین نگه داشتن هزینه‌ها، امروزه در بسیاری از سلول‌ها از الکترودهای سینتر تنها به عنوان الکتروود مثبت استفاده می‌شود. الکترودهای کادمیوم به صورت الکترودهای محصور شده پلاستیکی تولید می‌شوند. با استفاده از این الکترودها، مواد الکتروود همراه با یک اتصال دهنده آلی پلیمری در یک حامل (صفحه سوراخ‌دار، مش فلزی و غیره) قرار می‌گیرند. معمولاً ضخامت الکتروود محدود است. سلول‌های سینتر-سینتر (سلول‌هایی با دو الکتروود سینتر) معمولاً برای کاربردهای هوانوردی و نظامی استفاده می‌شوند. الکترودهای پلاستیکی-سینتر نیز برای کاربردهای دیگر نظیر راه‌آهن، خودروسازی و یا کاربردهای ثابت مورد استفاده قرار می‌گیرند. شکل ۴-۸ نمونه‌ای از سلول‌های سینتر-سینتر را نشان می‌دهد [۳۵۵].

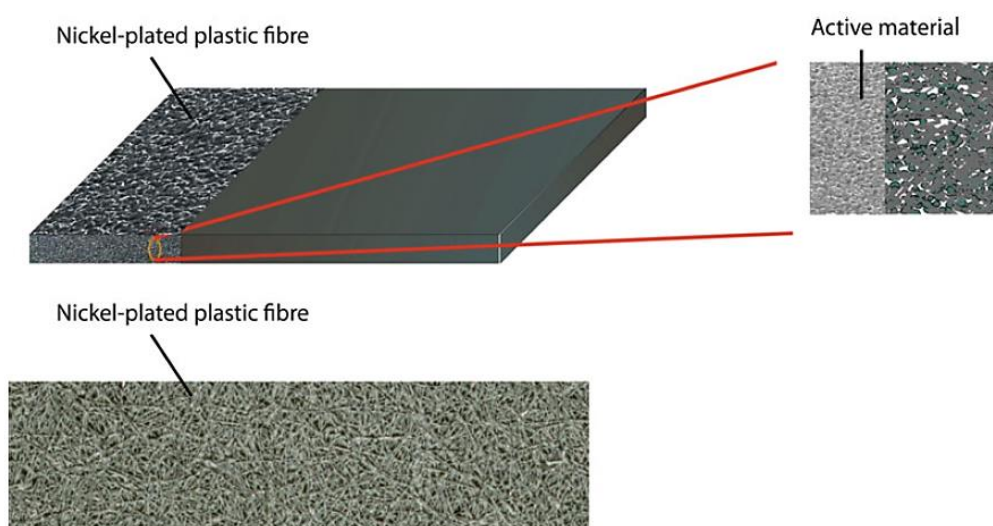


شکل ۴-۸: نمونه‌ای از سلول‌های سینتر-سینتر

۴-۲-۶-۳ الکترودها با ساختار فیبری

الکترودهای ساختار فیبری (FNC) در دهه ۱۹۸۰ به عنوان جایگزینی برای الکترودهای معمولی معرفی شدند. با استفاده از این الکترودها، ماده فعال در یک لایه رسانا ساخته شده از الیاف پلاستیک با روکش نیکل قرار می‌گیرد. این

ساختار شبیه ساختار نمد با تراکم فیبر بالا است. ساختار مذکور به شکل موثری اجزای فعال الکتروشیمیایی را تثبیت، تماس بین آنها را تسهیل و جبران تغییر حجم در حین چرخه شارژ و دشارژ را امکان‌پذیر می‌کند. بنابراین این سلول‌ها عمر مفید فوق‌العاده مناسبی دارند و برای طیف وسیعی از کاربردها قابل استفاده هستند. از آنجایی که فرم و ضخامت ساختار حامل بسیار متغیر است، می‌توان سلول‌ها را به گونه‌ای طراحی کرد که ظرفیت یا انرژی را به حداکثر برسانند و این امکان وجود دارد که سلول‌ها برای طیف گسترده‌ای از برنامه‌ها متناسب با نیازهای خاص مشتری طراحی شوند. از مزایای دیگر این سلول‌ها می‌توان به شارژ سریع و عملکرد قابل اطمینان در هر دو دمای بالا و پایین اشاره کرد. این سلول‌ها برای کاربردهای ثابت و سیار (بخش راه‌آهن و سیستم‌های حمل و نقل بدون راننده^۱) و بخش هوافضا مورد استفاده قرار می‌گیرند. شکل ۴-۹ نمونه‌ای از الکترودهای ساختار فیبری را نشان می‌دهد [۳۵۵-۳۵۶].



شکل ۴-۹: نمونه‌ای از الکترودهای ساختار فیبری

۴-۶-۲-۴- فناوری‌های سلول‌های سربسته

توسعه تجهیزات الکتریکی و الکترونیکی متحرک همراه با گسترش فناوری‌های درایو الکتریکی، تقاضا برای باتری‌های سربسته را که قابلیت کار کردن در هر موقعیتی را دارند، بیشتر نموده است. مهندسين باتری‌های قلیایی، سلول‌های Gas-Tight را با طراحی بسیار جمع و جور و مناسب برای کاربردهای با فضای محدود تولید نموده‌اند. ممکن است در سلول‌های سربسته از الکترودهای لایه پلاستیکی یا الکترودهای سینتر استفاده شود. همچنین می‌توان از فناوری ساختار فیبری در سلول‌های Gas-Tight (خودروهای الکتریکی و هوا فضا) استفاده نمود. سلول‌های Gas-Tight در دو طرح استوانه‌ای و مستطیلی ساخته می‌شوند، همچنین این سلول‌ها به صورت سلول‌های دکمه‌ای کوچک نیز طراحی می‌شوند. سلول‌های استوانه‌ای بسیار ارزان هستند و در مقادیر زیاد تولید می‌شوند. ثبات مکانیکی هندسه استوانه‌ای نیز

^۱ Driverless

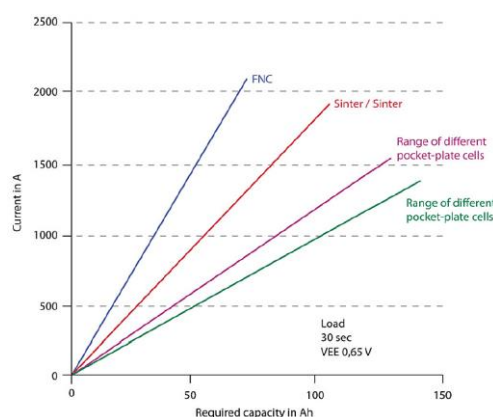
هنگامی که فشار در سلول‌ها تغییر می‌کند یک مزیت برای این سلول‌هاست. عیب این سلول‌ها این است که در بارهای زیاد، از بین رفتن گرما از طریق پوسته سلول محدود می‌شود.

در سلول‌های استوانه‌ای نسبت سطح به حجم کمتر از سلول‌های مستطیل شکل است. به دلایل زیست محیطی (بازیافت)، اخیراً سلول‌های نیکل کادمیوم با سلول‌های نیکل متال هیدرید^۱ یا لیتیوم جایگزین شده‌اند [۳۵۷-۳۵۵].

۷-۲-۴ ویژگی‌های سلول‌های نیکل کادمیوم

عمر چرخه باتری به مشخصات بار بستگی دارد (عمق چرخه و قدرت جریان) و با افزایش ظرفیت چرخه، مقدار جریان مصرفی باتری در کل طول عمر آن کاهش می‌یابد. حتی دمای محیط بر طول عمر سلول تاثیر دارد. در واقع ظرفیت توسط الکتروود مثبت محدود می‌شود و سازوکار پیری الکتروود مثبت به دما بستگی دارد (بر اساس معادله آرنیوس^۲: حدود ۸-۱۲ درجه کلون افزایش دما موجب افزایش فرسودگی با ضریب دو می‌شود). بنابر این کنترل ترموستاتیک ممکن است عمر مفید را افزایش دهد [۳۵۵].

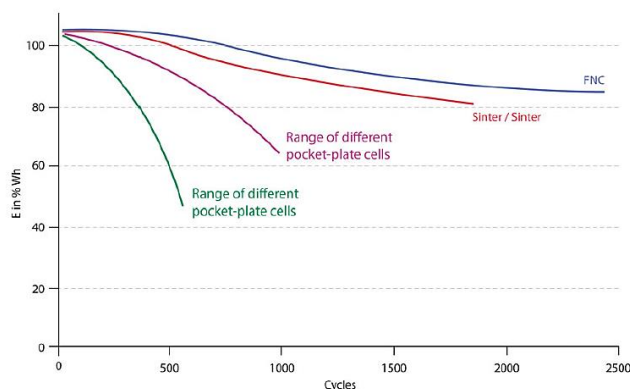
برخی فاکتورهای مختلف در انتخاب نوع سلول نقش دارند. به عنوان مثال، هدف ممکن است اندازه باتری (ظرفیت) با مشخصات خاص و مقدار زمان شارژ باشد. از آنجایی که اندازه باتری بر هزینه‌های سرمایه‌گذاری تاثیر می‌گذارد، انتخاب سیستم مناسب فرایندی دشوار است که مستلزم در نظر گرفتن هزینه‌های مختلف (وسایل جانبی، سرویس و عمر مفید) می‌باشد. شکل ۴-۱۰، ظرفیت مورد نیاز در مقایسه با ظرفیت جریان بار و نوع سلول را نشان می‌دهد. همچنین شکل ۴-۱۱ عمر چرخه را برای سلول‌های مختلف نشان می‌دهد [۳۵۵].



شکل ۴-۱۰: ظرفیت مورد نیاز در مقایسه با ظرفیت جریان بار و نوع سلول

^۱ Nickel Metal Hydride

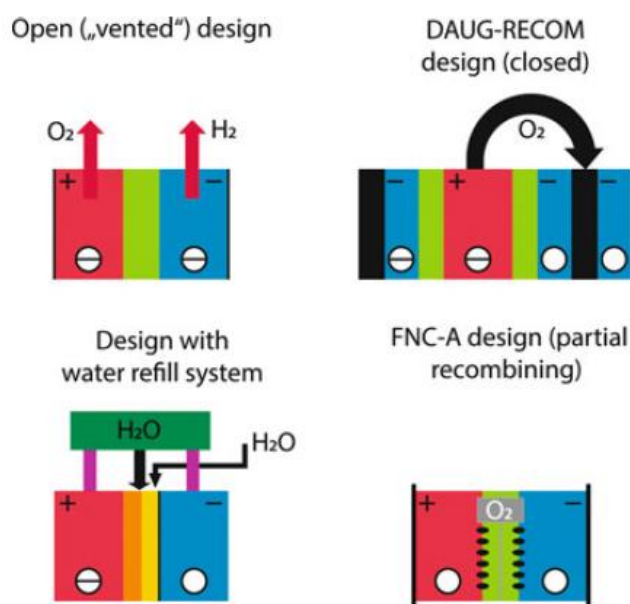
^۲ Arrhenius Equation



شکل ۴-۱۱: چرخه عمر برای سلول‌های مختلف

۴-۲-۸- طراحی و کاربردها

اکثر سلول‌های نیکل کادمیوم که امروزه استفاده می‌شوند، دارای طراحی باز هستند. با طراحی Gas-Tight، اکسیژن تشکیل شده در الکتروود منفی در هنگام شارژ، مجدداً به طور کامل در واکنش‌های سلول وارد می‌شود. همچنین راه‌حل‌های دیگری وجود دارد که فقط بخشی از اکسیژن آزاد شده در واکنش‌های سلول وارد می‌شود (شکل ۴-۱۲).

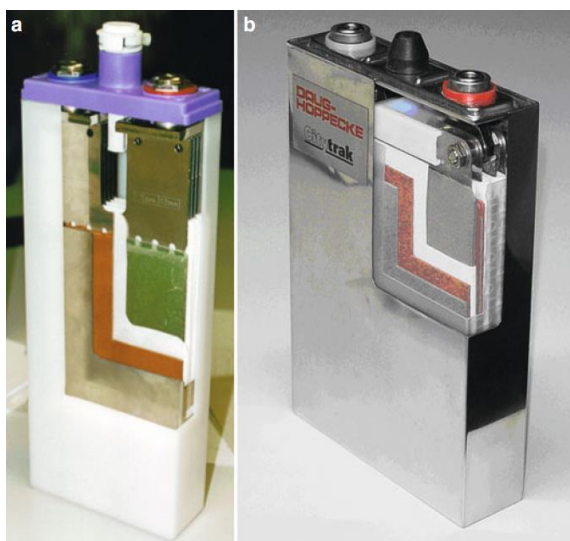


شکل ۴-۱۲: طراحی‌های متفاوت برای سلول‌های نیکل کادمیوم

جهت بهره‌برداری بدون نیاز به تعمیرات و نگهداری، به امکاناتی نظیر سیستم‌های نیمه یا تمام اتوماتیک شارژ مجدد آب در این سلول‌ها نیاز است. به طور معمول سلول‌های صنعتی در اندازه‌های مختلف از چند آمپر ساعت تا ۲۰۰۰ آمپر ساعت و در کلاس‌های بار مختلف L (کم، زمان دشارژ بیش از چند ساعت)، M (متوسط، زمان دشارژ حدود یک ساعت)،

H (زیاد، زمان دشارژ کمتر از یک ساعت) و X (بارهای شدید، کوتاه مدت با سطح جریان بسیار بالا؛ به عنوان مثال، استارترهای موتور دیزل) تولید می‌شوند [۳۵۵-۳۵۸].

بسته به نوع بار، مقاومت داخلی سلول‌ها (مقاومت پالس^۱) از ۲۰ تا ۱۰۰ میلی اهم آمپر ساعت ($m\Omega Ah$) متغیر است (به عنوان مثال، یک سلول با ظرفیت ۲۰۰ آمپر ساعت به طور معمول دارای مقاومت داخلی کمتر از یک میلی اهم است). در عمل، سلول‌های باتری را می‌توان به صورت سری یا موازی به یکدیگر متصل نمود (شکل ۴-۱۳ و شکل ۴-۱۴) [۳۵۸-۳۵۵].



شکل ۴-۱۳: سمت چپ: سلول صنعتی FNC-A، سمت راست: سلول Gas-tight نوع FNC-RECOM

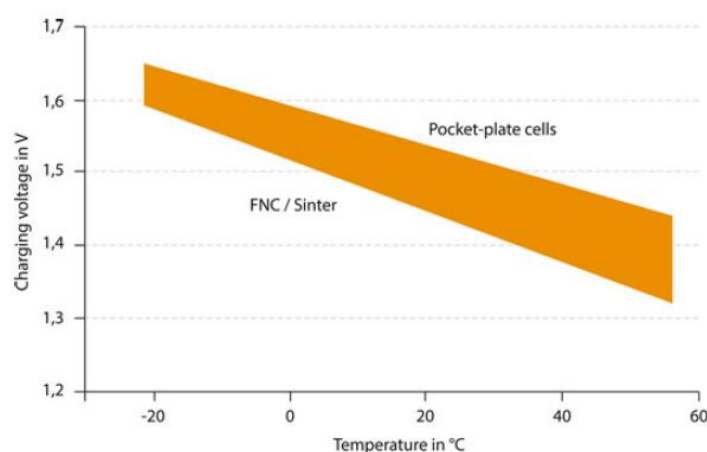


شکل ۴-۱۴: سلول‌های با ساختار فیبری (FNC) برای کاربردهای مختلف

^۱ Pulse Resistance

باتری‌های نیکل کادمیوم دارای ماندگاری و عمر چرخه طولانی و همچنین ظرفیت بالای جریان هستند و در دامنه دمایی گسترده عملکرد خوبی را از خود نشان می‌دهند. مزیت دیگر این سلول‌ها تحمل آنها در برابر اختلالات مختلف نظیر دشارژ عمیق و یا شارژ بیش از حد است. بر خلاف سایر ساختارهای باتری، باتری‌های نیکل کادمیوم را می‌توان در هر وضعیتی بدون اینکه تغییرات جبران ناپذیری در آنها ایجاد شود، شارژ نمود.

باتری‌های نیکل کادمیوم در بسیاری از کاربردها به صورت آماده به کار (استفاده ثابت، بخش راه‌آهن و غیره) مورد استفاده قرار می‌گیرند. آنها همچنین با ولتاژ ثابت شارژ می‌شوند. جهت جلوگیری از شارژ بیش از حد و خطرات ناشی از گرم شدن بیش از حد، ولتاژ شارژ معمولاً با دمای محیط تنظیم می‌شود. این تنظیمات به نوع سلول‌ها و روش استفاده از آنها بستگی دارد. به دلایل ترمودینامیکی، ولتاژ تعادل باتری نیکل کادمیوم دارای ضریب دمای منفی است. از آنجا که هنگام اعمال جریان، ممکن است دما افزایش یابد، ولتاژ ثابت شارژ در صورت اصلاح نشدن ممکن است باعث افزایش بیشتر جریان شود (شکل ۴-۱۵) [۳۵۵-۳۵۶].



شکل ۴-۱۵: ولتاژ شارژ اصلاح شده با افزایش دما

در کاربردهای آماده به کار نظیر UPS^۱، ولتاژ شارژ به گونه‌ای تنظیم می‌شود که مصرف آب در کل محدوده دمایی به حداقل برسد. اگر ولتاژ شارژ پایین بیاید یا منبع تغذیه اولیه قطع شود، باتری می‌تواند به عنوان منبع تغذیه همه مصرف کنندگان بلافاصله وارد مدار شود.

در وسایل حمل و نقل بدون راننده، باتری با مصرف مقدار مشخصی از شارژ (به عنوان مثال ۳۰ درصد از ظرفیت نامی)، باید در مدت زمان بسیار کوتاهی به طور خودکار شارژ شود (شکل ۴-۱۶). برای این منظور، از جریان‌های بسیار بالای شارژ (تا ۲/۵ برابر ظرفیت نامی (بر حسب آمپر ساعت)) استفاده می‌شود. هنگامی که جریان شارژ به زیر یک مقدار مشخصی برسد یعنی شارژ کامل انجام شده است [۳۵۵].

^۱ Uninterruptible Power Source



شکل ۴-۱۶: یک نمونه باتری نیکل کادمیوم برای وسایل حمل و نقل بدون راننده

۴-۲-۹- تجزیه آب در حین شارژ

در تجهیزات ثابت، معمولاً مقدار مشخصی شارژ اضافه در سلول‌ها وجود دارد. در صورت بار اضافه، واکنش‌های (۴-۶) و (۴-۷) رخ می‌دهند [۳۵۵ و ۳۵۹]:



این واکنش آب موجود در الکترولیت را مصرف می‌کند.



بر اساس قانون فارادی باتری با شارژ ۱ آمپر ساعت، حدود ۰/۳۳۵ میلی‌لیتر آب را تجزیه می‌کند. در دمای ۲۹۸ درجه کلوین و فشار ۰/۱۰۱ مگاپاسکال، حدود ۰/۴۴۸ لیتر هیدروژن نفوذ یافته در الکتروود منفی و ۰/۲۲۴ لیتر اکسیژن نفوذ یافته در الکتروود مثبت وجود دارد. اگر همراه با خروج گازها از سلول آب هم به صورت بخار خارج شود، مقدار آب از بین رفته ممکن است متفاوت باشد. با استفاده از مواد افزودنی و یا استفاده از سلول‌های سر بسته، می‌توان از خروج آب الکترولیت جلوگیری نمود [۳۵۵ و ۳۵۹].

۴-۳- باتری‌های نیکل متال هیدرید

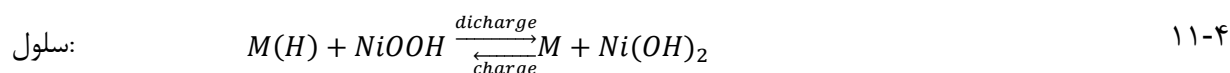
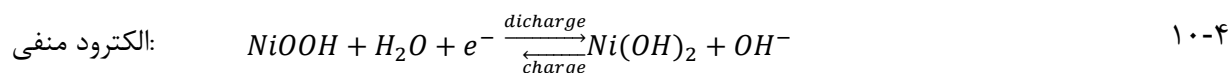
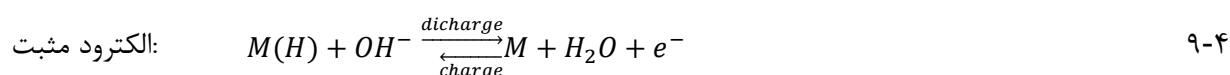
نیاز به توان بالا و چگالی انرژی بیشتر دانشمندان را بر آن داشت تا به دنبال ترکیبات جایگزین برای الکتروودها در باتری‌های نیکل کادمیوم باشند. استفاده از هیدروژن فشرده به عنوان واکنش دهنده در الکتروود منفی منجر به تولید

باتری‌های ویژه با عملکرد بالا شده است. این باتری‌ها برای کاربردهای عمومی بسیار پرهزینه هستند. شرکت فیلیپس^۱ در دهه ۱۹۶۰ تحقیق در مورد ذخیره‌سازی هیدروژن برگشت‌پذیر را با استفاده از آلیاژهای ویژه فلزات آغاز کرد. این تحقیقات منجر به تولید باتری نیکل متال هیدرید با کارایی بالا گردید. این باتری‌ها به صورت گسترده در لوازم الکترونیکی استفاده می‌شوند. همچنین از این باتری برای ذخیره انرژی در خودروی هیبریدی تویوتا پریوس^۲ استفاده می‌شود [۳۵۵-۳۶۰].

باتری‌های نیکل متال هیدرید، از بسیاری جهات مشابه باتری‌های نیکل کادمیوم Gas-Tight هستند. این شباهت‌ها شامل ولتاژ، طول عمر و قابلیت اطمینان آنها می‌باشد. الکتروود مثبت، روش جداسازی و الکتروولیت نیز یکسان هستند. مهمترین تفاوت آنها در الکتروود منفی است که هیدروژن ذخیره شده در آلیاژ تبدیل می‌شود. به زبان ساده، واکنش سلول یک سازوکار مربوط به هیدروژن است که منجر به ایجاد یک سلول بسیار فشرده و جمع و جور می‌گردد [۳۵۵-۳۶۰].

۴-۳-۱- واکنش‌های شیمیایی

واکنش‌های شیمیایی الکتروود مثبت، الکتروود منفی و سلول برای باتری‌های نیکل متال هیدرید به صورت روابط (۴-۹) تا (۴-۱۱) می‌باشد.



همچنین ولتاژ تعادل سلول در دمای اتاق ۱/۳ ولت است [۳۵۵ و ۳۵۹].

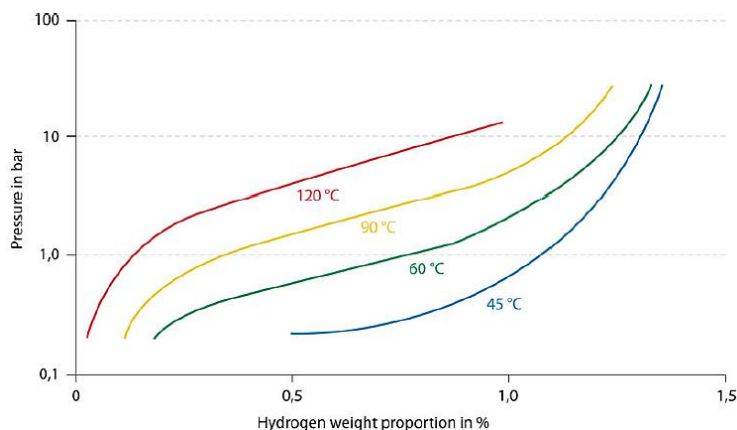
۴-۳-۲- الکتروود منفی

برخی از آلیاژها به منظور ذخیره هیدروژن برای مصارف دیگر تولید شده‌اند. جذب هیدروژن در این آلیاژها باید به عنوان یک فرایند فیزیکی-شیمیایی لحاظ گردد. تعادل ترمودینامیکی بر اساس غلظت هیدروژن موجود در شبکه فلزی و فشار هیدروژن در نواحی اطراف آلیاژ ذخیره‌سازی حاصل می‌شود. طیف وسیعی از فلزات و آلیاژها می‌توانند به عنوان آلیاژهای ذخیره‌سازی استفاده شوند، آنها از نظر ظرفیت ذخیره‌سازی (هیدروژن در واحد وزن آلیاژ) و همچنین محدوده فشار یا محدوده دمای لازم برای ذخیره‌سازی یا آزادسازی هیدروژن متفاوت هستند. فشار تعادلی هیدروژن همراه با دما و

^۱ Philips

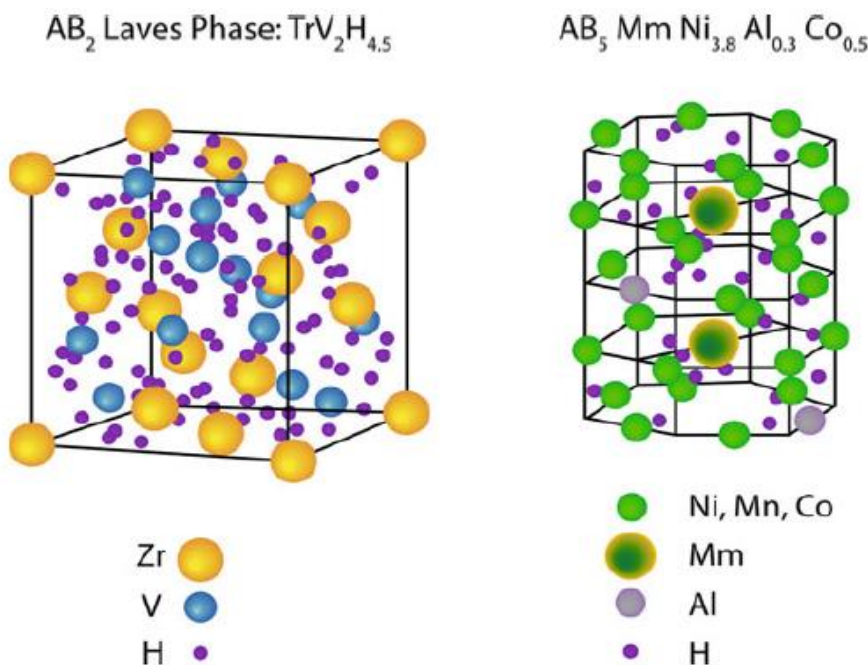
^۲ Toyota Prius

غلظت هیدروژن محلول، افزایش می‌یابد و این مسئله سبب می‌شود که فشار در سلول‌های نیکل متال هیدرید در حین چرخه تغییر کند (شکل ۴-۱۷) [۳۵۵-۳۵۷].



شکل ۴-۱۷: مشخصه همدمایی آلیاژهای ذخیره‌سازی AB_5

آلیاژهای ذخیره‌سازی در صورتی که اجازه تبادل هیدروژن در دمای کاری و فشار محیط را بدهند و این مبادله تا حد زیادی برگشت‌پذیر باشد، می‌توانند در باتری‌ها مورد استفاده قرار گیرند. این آلیاژها شامل نوع AB_2 و AB_5 آلیاژهای نیکل لانتانیم ($LaNi_5$) هستند. به جای لانتانیم خالص، از یک ترکیب فلزی که به راحتی از فلزات کمیاب استخراج می‌شود، استفاده می‌گردد (عناصر گروه لانتانیم) (شکل ۴-۱۸) [۳۵۵-۳۵۷].



شکل ۴-۱۸: آلیاژهای ذخیره‌سازی AB_5 و AB_2

ترکیب آلیاژ با توجه به ظرفیت ذخیره‌سازی، توان، محدوده دمای کاری، عمر مفید و هزینه می‌تواند متفاوت باشد. ظرفیت ذخیره‌سازی $300-350 \text{ mAh/g}$ برای آلیاژهای AB_5 در نظر گرفته شده است (این معادل ظرفیت ذخیره‌سازی یک اتم هیدروژن در هر اتم فلز در آلیاژ است). وجود اکسیژن یا پتانسیل‌های بالای الکتروود ممکن است آلیاژ را از بین ببرد. این مسئله موجب می‌گردد که لایه‌های مرزی تشکیل شود و در نتیجه قطبش (پلاریزاسیون) افزایش یابد. مواد افزودنی مانند کبالت، آلومینیوم، منگنز و غیره، ویژگی‌های آلیاژ را بهبود می‌بخشند. انتظار می‌رود در آینده با توسعه ساختارهای کریستالی و استفاده از سایر عناصر آلیاژی، چگالی انرژی بالاتری حاصل شود [۳۵۵-۳۵۸].

واکنش‌های الکتروشیمیایی در مرز بین آلیاژ ذخیره‌سازی و الکتروولیت رخ می‌دهد. در نتیجه، هنگام شارژ یا دشارژ هیدروژن باید از درون آلیاژ به سطح انتقال یابد. در دمای پایین (به ویژه زیر 10°C درجه سانتیگراد)، تحرک هیدروژن در آلیاژ بطور قابل توجهی کاهش می‌یابد. بنابراین ظرفیت بار الکتروشیمیایی الکتروودها نیز کاهش می‌یابد. همچنین اندازه این الکتروودها در مقایسه با الکتروود مثبت بزرگتر است. صفحات سوراخ‌دار، فوم‌های نیکل یا مش‌های نیکل نیز به عنوان حامل استفاده می‌شوند. سلول‌های نیکل متال هیدرید به صورت مستطیلی یا استوانه‌ای تولید می‌شوند [۳۵۵-۳۵۸].

۴-۳-۳- کاربردها

در سلول‌های اولیه نیکل متال هیدرید، دشارژ خودی زیادی وجود داشت، اما با استفاده از جدا کننده‌های خاص و ترکیبات مناسب برای الکتروود، دشارژ خودی در این سلول‌ها کاهش یافت. امروزه، این سلول‌ها از ویژگی‌های نگهداری عالی شارژ برخوردار هستند و حتی پس از مدت طولانی از زمان ذخیره‌سازی نیز شارژ را حفظ می‌کنند.

بر خلاف سلول‌های نیکل کادمیوم، پس از شارژ کامل افزایش ولتاژ قابل توجهی در این سلول‌ها وجود ندارد. این بدین دلیل است که فرایند شارژ و دشارژ بیش از حد در الکتروود منفی تغییری ایجاد نمی‌کند. از افزایش دما یا نقطه تعادل ولتاژ هنگام شارژ با جریان محدود می‌توان برای تعیین زمان شارژ کامل سلول‌ها استفاده نمود. باتری‌های بزرگ معمولاً هنگام شارژ توسط تجهیزات الکترونیکی (به خصوص از نظر حرارتی) کنترل می‌شوند.

از مزایای سلول‌های نیکل متال هیدرید می‌توان به چگالی انرژی و توان بالا، عدم استفاده از کادمیوم سمی و ولتاژ نهایی پایین شارژ برای شارژ کامل اشاره کرد. در باتری‌های بزرگ وضعیت شارژ در میان سلول‌ها را می‌توان با نظارت بر شارژ باتری متعادل نمود. از آنجایی که در عمل این سلول‌ها هیچ جزء الکتروودی محلول ندارند، خطر اتصال کوتاه دندریتیک^۱ در آنها حداقل است. در نتیجه عمر این سلول‌ها بسیار طولانی است و برای کاربردهای مختلف مناسب خواهند بود (شکل ۴-۱۹ و شکل ۴-۲۰). همانند سلول‌های نیکل کادمیوم، ظرفیت موجود بر اساس قابلیت سیکل‌پذیری الکتروود مثبت کاهش می‌یابد. علاوه بر این، آلیاژهای ذخیره‌سازی مستعد فرایندهای خوردگی هستند. در سلول‌های Gas-Tight، ممکن است تخلیه الکتروولیت در جدا کننده (افزایش تخلخل الکتروود و تجزیه آب در هنگام شارژ بیش از حد) رخ دهد [۳۵۵-۳۶۰].

^۱ Dendritic Short-Circuit



شکل ۴-۱۹: ماژول ۱۰ سلولی نیکل متال هیدرید مروط به شرکت هوپک^۱ با ظرفیت ۷۵ آمپر ساعت



شکل ۴-۲۰: یک نمونه باتری نیکل متال هیدرید مورد استفاده در اتوبوس‌های هیبریدی با ظرفیت ۲۵ کیلووات ساعت

۴-۴- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

در این فصل از ضابطه به معرفی اصول طراحی، ساخت و بکارگیری باتری‌های پایه نیکل پرداخته شد. بدین منظور دو نوع باتری نیکل کادمیوم و نیکل متال هیدرید بررسی شده و مشخصات عملکردی هر یک به صورت مجزا فراهم شد.

^۱ Hoppecke

فصل ۵

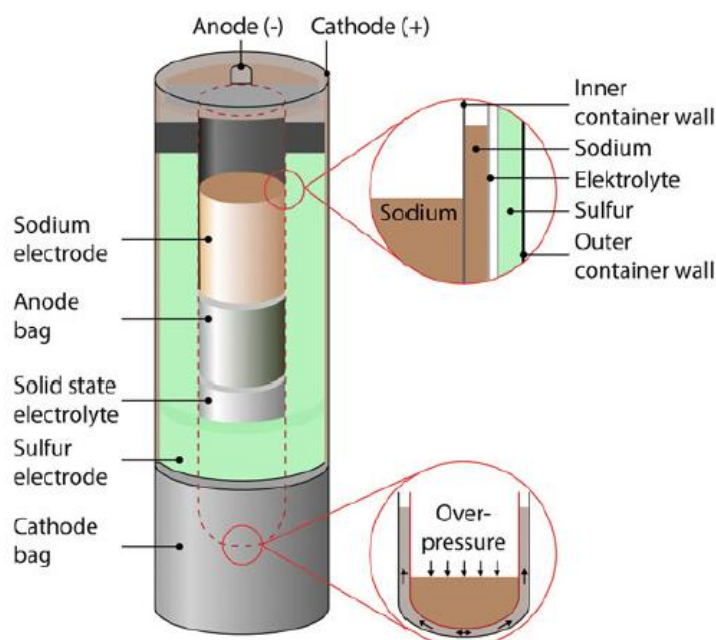
اصول طراحی، ساخت و بکارگیری
باتری‌های سدیم سولفور

مقدمه

در این فصل از ضابطه، ابتدا به معرفی باتری‌های سدیم سولفور از نظر ساختار الکترودها، جداکننده، الکتrolیت و سیستم گرمایشی مربوطه پرداخته می‌شود. سپس اشکال و ابعاد، ظرفیت، انرژی و نحوه شارژ و دشارژ این باتری‌ها تشریح می‌شود و در انتها نیز مسائل مربوط به خطرات و ایمنی مربوط به بهره‌برداری از این باتری‌ها تشریح می‌شود.

۵-۱- آشنایی با باتری‌های سدیم سولفور

باتری‌های سدیم سولفور^۱ باتری‌های دما بالا می‌باشند که در دمای بالاتر از ۳۰۰ درجه سانتیگراد کار می‌کنند [۳۶۴-۳۶۱ و ۳۵۵]. شکل ۵-۱ ساختار یک باتری سدیم سولفور استوانه‌ای را نشان می‌دهد. در این باتری‌ها، الکتروود منفی در فضای داخلی سلول قرار دارد به طوری که این الکتروود در دمای کار، در سدیم مایع غوطه‌ور می‌شود. در داخل الکتrolیت جامد استوانه‌ای (سرامیکی و رسانای یون Na^+ که از اکسید آلومینیوم سدیم (یا بتا آلومینا $(\beta - NaAl_{12}O_{17})$) تشکیل شده است) یک استوانه فلزی به شکل لوله آزمایش وجود دارد که در انتهای آن یک سوراخ قرار دارد [۳۶۴-۳۶۱ و ۳۵۵]. این استوانه فلزی که شکاف ایمنی نام دارد، الکتrolیت جامد را از الکتروود سدیم جدا می‌کند. تشکیل این استوانه به دلیل ایجاد یک جریان کنترل شده از سدیم مایع در داخل سلول می‌باشد. از آنجایی که سدیم فلزی در طی فرایند دشارژ به یون Na^+ اکسید می‌شود، می‌تواند به عنوان یون مثبت در نواحی خالی شبکه بلوری الکتrolیت جامد پخش شود [۳۶۴-۳۶۱ و ۳۵۵].



شکل ۵-۱: ساختار یک باتری سدیم سولفور استوانه‌ای

^۱ Sodium-Sulfur

اگر جداکننده سرامیکی خراب شود، یک اتصال کوتاه داخلی ایجاد می‌شود. شکاف ایمنی جریان سدیم را محدود می‌کند تا گرمای تولید شده خارج شود. در قسمت خارجی سلول، الکتروود مثبت از نم‌د گرافیتی^۱ غوطه‌ور در گوگرد مایع موجود در یک ظرف کاتد تشکیل می‌شود [۳۶۴ و ۳۶۲ و ۳۵۵]. تمام سلول‌ها در مخازن عایق شده از گرمایش و سرمایش قرار می‌گیرند و برای تنظیم دما نیاز به یک سیستم مدیریت باتری دارند که جدا از باتری می‌باشد.

۵-۲- الکتروودها

به منظور اطمینان از اینکه سدیم و سولفور و همچنین سدیم پلی سولفید^۲ تولید شده همیشه به صورت مایع هستند، باتری‌های سدیم سولفور باید در دماهای بالا کار کنند. به منظور تولید جریان انرژی کافی بین الکتروودها نیاز است که دمای کار از دمای انجماد تمامی مواد بیشتر باشد. از بین این مواد، سدیم پلی سولفیدها بالاترین نقطه ذوب را دارند. این امر به ویژه برای مواردی که حداکثر سه اتم S در یون منفی دارند، صادق است. دمای عملیاتی مطلوب این مواد ۳۲۰ درجه سانتیگراد است. ماده Na_2S_2 به دلیل انرژی بالای شبکه، دارای نقطه ذوب بالاتری می‌باشد [۳۶۴ و ۳۶۲ و ۳۵۵]. در مقایسه با سایر باتری‌ها، حالت مایع مواد الکتروودی در باطری‌های سدیم سولفور منجر به ماندگاری بیشتری می‌شود. از آنجا که سدیم یک فلز قلیایی بسیار واکنش‌پذیر است (به ویژه در ترکیب با آب)، این ماده باید در یک ظرف فلزی که محفوظ از تماس با محیط است محافظت شود. دومین جزء فعال باتری سدیم سولفور، گوگرد مایع است که در نواحی خارجی سلول موجود است. گوگرد در هر دو حالت مایع و جامد عایق الکتریکی است که برای اطمینان از رسانایی الکتریکی خوب، گوگرد مایع با نم‌د گرافیتی آغشته می‌شود. علاوه بر انتقال الکترون، ساختار نم‌د منجر به جداسازی سدیم پلی سولفید تولید شده در هنگام دشارژ از سطح خارجی الکتروولیت جامد می‌شود. این بدان معنی است که در صورت شکستن الکتروولیت جامد سرامیکی، نم‌د گرافیتی از ایجاد واکنش شیمیایی خود به خود جلوگیری می‌کند [۳۶۴-۳۶۲ و ۳۵۵].

۵-۳- الکتروولیت/جداکننده

جدا کننده آند و کاتد را به عناصر الکتروشیمیایی جدا شده از نظر الکتریکی و مکانی تقسیم می‌کند. در مورد باتری سدیم سولفور، جدا کننده، سدیم روی الکتروود منفی را از گوگرد موجود در الکتروود مثبت جدا می‌کند. با استفاده از این سیستم، جدا کننده باید منحصراً در کاتیون‌ها جهت تبدیل مواد شیمیایی به انرژی الکتریکی نفوذ کند (و بالعکس). جداکننده باتری‌های سدیم سولفور از سرامیک ساخته می‌شود. مواد اولیه الکتروولیت جامد سرامیکی از یون سدیم و بتآلومینا تشکیل می‌شوند که بسیار رسانا می‌باشند. این مواد از نظر ظاهری به سرامیک بدون لعاب شباهت داشته و در

^۱ Graphite Felt

^۲ Sodium Polysulfide

دمای بالاتر از ۳۰۰ درجه سانتیگراد دارای هدایت یونی هستند [۳۵۵]. الکترولیت ساخته شده از مواد مذکور به یون‌های سدیم اجازه هدایت الکتریکی در محدوده $0.2-0.4 \text{ S/cm}$ را می‌دهد. همچنین به طور همزمان به عنوان عایق الکتریکی مورد استفاده قرار می‌گیرد و محدوده عایقی $10.14-10.15 \Omega \cdot \text{cm}$ را فراهم می‌سازد [۳۵۵ و ۳۶۴].

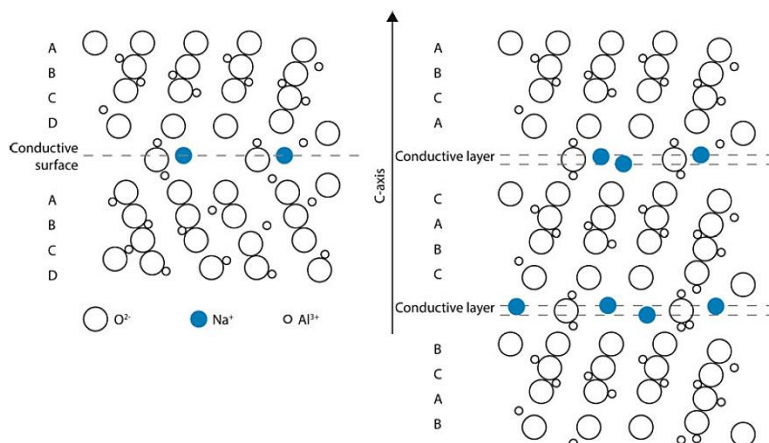


شکل ۵-۲: نمونه‌هایی از الکترولیت‌های جامد سرامیکی

ترکیب گروه اکسیدهای بتا آلومینا با جایگزینی لایه‌های متراکم و سست^۱ بسته‌بندی شده مشخص می‌شود. به لایه‌های سست بسته‌بندی، سطوح رسانا گفته می‌شود. این سطوح رسانا امکان تحرک آزاد کاتیون‌های سدیم را در یک میدان الکتریکی فراهم می‌سازند. لایه‌های متراکم بسته‌بندی شده، بلوک‌های اسپینل^۲ نام دارند و از لایه‌های یون اکسیژن همراه با یون‌های آلومینیوم تشکیل می‌شوند. آنها در شبکه‌های هشت وجهی یا چهار وجهی قرار گرفته‌اند. در گروه بتا آلومینا، دو ساختار کریستالی کاملاً مشخص در یک آرایه شش ضلعی وجود دارد. این دو ساختار بلوری از نظر استوکیومتری شیمیایی و توالی آرایه‌های یونی اکسیژن در مرزهای سطوح رسانا متفاوت هستند. شکل ۳-۵ لایه‌های اتمی در بتا آلومینا را نشان می‌دهد. بلوک‌های اسپینل توسط سطوح رسانا به یکدیگر متصل می‌شوند. همانطور که در شکل ۳-۵ نشان داده شده است، یون‌های متحرک سدیم از طریق لایه‌های رسانا، عمود بر محور C منتشر می‌شوند. به دلیل ویژگی‌های هدایتی یون سدیم، جدا کننده در باتری‌های سدیم سولفور استفاده می‌گردد. جدا کننده شبیه یک فنجان استوانه‌ای است که با سدیم مایع پر شده است. در هنگام دشارژ، سدیم به یون Na^+ اکسید می‌شود و سپس این یون می‌تواند از طریق سرامیک در داخل نگهدارنده کاتد حاوی گوگرد پخش شود. سرامیک مقاومت فشاری بالایی (۲۰۰۰ تا ۴۰۰۰ مگاپاسکال) دارد و در برابر خوردگی و سایش بسیار مقاوم است. در نتیجه، سرامیک می‌تواند فشارهای قابل توجهی را در باتری‌های سدیم سولفور تحمل کند [۳۵۵].

^۱ Densely and Loosely Layers

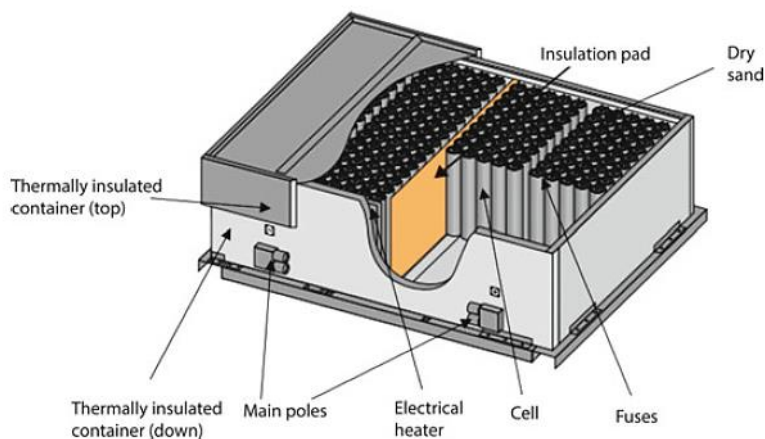
^۲ Spinel Blocks



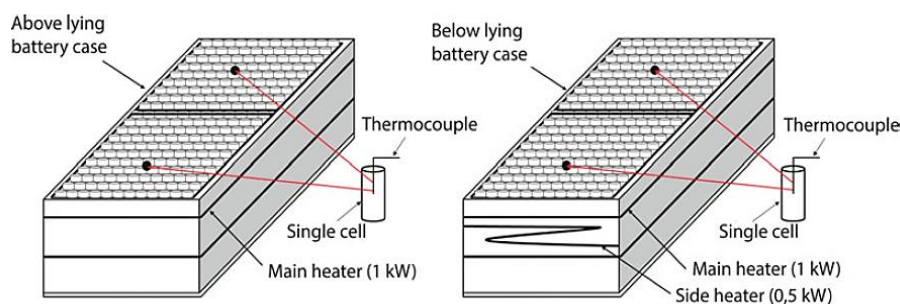
شکل ۵-۳: لایه‌های اتمی در بتآلومینا ($\beta - NaAl_{12}O_{17}$)

۵-۴- سیستم گرمایشی

به منظور حفظ دمای کار در محدوده ۳۰۰ الی ۳۲۰ درجه سانتیگراد، نیاز به یک سیستم گرمایشی مناسب است (شکل ۵-۴ و شکل ۵-۵). مقاومت داخلی باتری در این محدوده دمایی کمترین مقدار است و اگر دما کاهش یابد، عملکرد یا کارایی باتری به طور چشمگیری کاهش می‌یابد و این مسئله منجر به تبلور نمک‌های پلی سولفید خواهد شد. هنگام استفاده، گرمای واکنش‌ها در باتری با درجه حرارت بالا برای حفظ دمای کارکرد مطلوب کافی است. اما سیستم گرمایشی برای حفظ درجه حرارت در زمان‌های غیر فعال بودن باتری ضروری است. در نتیجه، باتری‌های با درجه حرارت بالا همیشه شامل یک سیستم مدیریت باتری هستند. این سیستم جدا از باتری است و با کنترل سازوکار گرمایش داخلی یا خارجی، تلفات حرارتی را در طول دوره‌های غیر فعال بودن باتری جبران می‌کند. در هنگام کار، دمای باتری نیز ممکن است به سطوحی افزایش یابد که در آن به خنک کننده فعال نیاز باشد. سنسورهای حرارتی برای نظارت بر دما و کنترل یا حذف گرما استفاده می‌شوند [۳۶۴ و ۳۵۵].



شکل ۵-۴: شماتیک ماژول باتری سدیم سولفور



شکل ۵-۵: شماتیک سیستم گرمایشی باتری سدیم سولفور

برخی از روش‌ها برای موقعیت‌یابی سنسورهای حرارتی باید در نظر گرفته شود، به گونه‌ای که آنها نباید موجب اتصال کوتاه بین سلول‌ها یا گروه‌های سلولی شوند و موقعیت سنسور نباید اجازه دهد که محل اندازه‌گیری در حین کار کردن باتری تغییر کند. در قرار دادن سنسور باید به این نکته نیز توجه داشت که پس از تکمیل باتری و عایق کاری حرارتی، دیگر نمی‌توان به سنسورها دسترسی داشت و در صورت خرابی سنسور، باتری باید ابتدا خنک و سپس باز شود که این یک فرایند زمان‌بر و پرهزینه است [۳۶۳ و ۳۵۵].

یکی دیگر از نکات مهم سیستم گرمایشی، عایق‌بندی حرارتی آن است. سلول‌های استوانه‌ای منفرد معمولاً در یک ماژول قرار داده می‌شوند. عایق حرارتی تلفات حرارتی را پایین نگه می‌دارد و درجه حرارت باتری را در مواقعی که از باتری استفاده نمی‌شود، حفظ می‌کند. این ویژگی، امکان دسترسی سریع به سیستم ذخیره‌سازی را در هنگام تقاضای برق فراهم می‌کند [۳۶۳ و ۳۶۲].

از آنجا که انرژی زیادی برای حفظ درجه حرارت باتری در حین غیر فعال بودن آن مورد نیاز است، باتری‌های سدیم سولفور مناسب‌ترین گزینه برای ذخیره کوتاه مدت انرژی می‌باشند.

۵-۵- اشکال و ابعاد ماژول‌ها

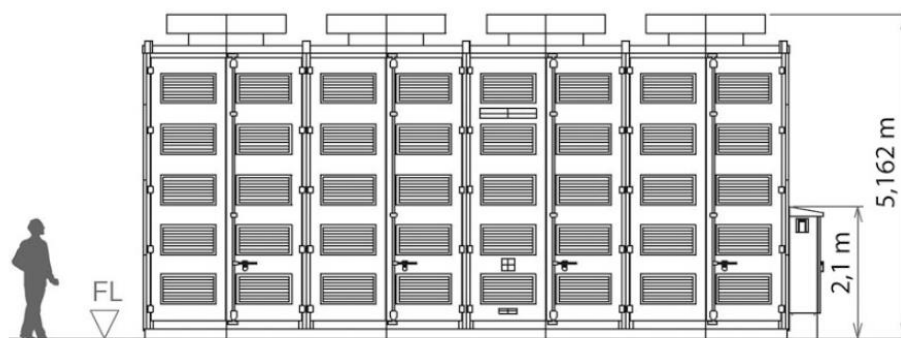
ماژول‌های باتری سدیم سولفور از سلول‌های جداگانه‌ای تشکیل شده‌اند که به طور موازی و یا سری به یکدیگر متصل می‌شوند. این ماژول‌ها می‌توانند به صورت سری یا موازی به یکدیگر متصل شوند تا خصوصیات الکتریکی مورد نیاز حاصل شود. اتصال ماژول‌های مختلف به یکدیگر، یک بلوک باتری را شکل می‌دهد. سلول‌های داخل ماژول سدیم سولفور، استوانه‌ای هستند. به عنوان مثال، این سلول‌ها دارای قطر متوسط ۹۰/۵ میلی‌متر و ارتفاع ۵۴۲ میلی‌متر می‌باشند و وزن هر سلول نیز حدود ۵/۳ کیلوگرم است. ولتاژ متوسط دشارژ در هر سلول حدود ۱/۹۳ ولت با مدت زمان دشارژ حدود شش ساعت است [۳۵۵].

شکل ۵-۶ یک سیستم بلوک باتری را نشان می‌دهد که در آن بیست ماژول ۵۰ کیلوواتی به یکدیگر متصل شده‌اند و یک مگاوات توان الکتریکی تولید می‌کنند. ابعاد مختلفی برای بلوک‌های ذخیره‌سازی استفاده می‌شود و با اتصال بلوک‌های ذخیره‌سازی به یکدیگر می‌توان توان الکتریکی بیشتری ذخیره و بازیابی کرد [۳۵۵].



شکل ۵-۶: سیستم بلوک باتری سدیم سولفور نمونه

شکل ۵-۷ و شکل ۵-۸ بلوک‌های سدیم سولفور را در اندازه‌های مختلف نشان می‌دهد. در شکل ۵-۷ یک بلوک با ظرفیت دو مگاوات نشان داده شده که ارتفاع آن حدود ۵/۱ متر و طول آن حدود ۱۰/۳ متر است. این سیستم از دو بلوک ۱ مگاواتی تشکیل شده است که وزن هر کدام ۸۶ تن است. شایان ذکر است حتی بلوک‌های ذخیره‌سازی با ظرفیت ۱۲۰۰۰ کیلووات ساعت نیز از بزرگترین بلوک‌های سدیم سولفور نیستند. اتصال هفده بلوک سدیم سولفور دو مگاواتی به یکدیگر منجر به ایجاد توان نامی ۳۴ مگاوات و قابلیت ذخیره انرژی ۲۰۴ مگاوات ساعتی می‌شود. سیستمی که در شکل ۵-۸ نشان داده شده انرژی موجود در شبکه فشار قوی ۱۵۴ کیلوولتی را تامین می‌کند. این بزرگترین سیستم سدیم سولفور است که تا کنون نصب شده است. این سیستم به یک مزرعه بادی ۵۴ مگاواتی، شامل ۳۴ توربین بادی در ژاپن متصل شده و جهت بهبود نوسانات برق مورد استفاده قرار می‌گیرد [۳۵۵].



شکل ۵-۷: شماتیک بلوک دو مگاواتی



شکل ۵-۸: سیستم بلوک سدیم سولفور با ظرفیت ۳۴ مگاوات

۵-۶- فرایند شارژ و دشارژ

دشارژ خودی یک فرایند رایج در باتری‌های سدیم سولفور است و در زمان‌های طولانی بدون شارژ ماندن باتری رخ می‌دهد. اما برای نگهداری باتری ۲۰ کیلووات ساعتی در دمای کار، به عنوان مثال، حدود ۱۰۰ وات ظرفیت گرمایش مورد نیاز است [۳۵۵ و ۳۶۴] که این حالت دشارژ خودی حرارتی^۱ است. اگر این مورد شامل دشارژ خودی الکتروشیمیایی نیز باشد، در واقع دشارژ خودی بسیار زیاد است.

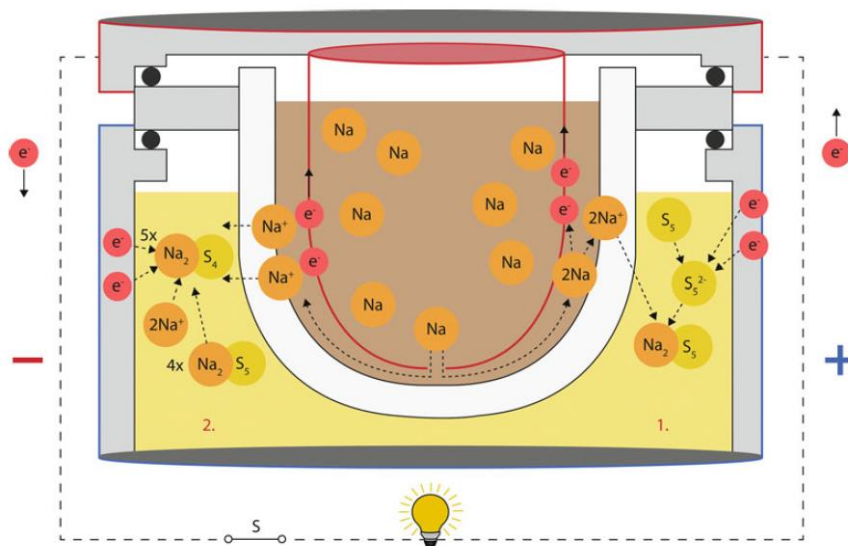
در هنگام دشارژ، سدیم فلزی به Na^+ اکسید می‌شود. سپس یون‌های سدیم می‌توانند از طریق الکترولیت سرامیکی به سمت الکترود مثبت پخش شوند و اینگونه جبران بار آنیون‌های پلی سولفید ایجاد شده از گوگرد صورت می‌پذیرد. الکترون‌های حاصل از الکترود سدیم که از طریق مدار خارجی به الکترود گوگردی می‌رسند، عنصر گوگرد را کاهش می‌دهند و در نتیجه ترکیب Na_2S_5 تشکیل می‌شود. رابطه (۵-۱) (بسیار ساده)، اولین مرحله دشارژ را نشان می‌دهد [۳۵۵ و ۳۶۲ و ۳۶۴]:



پنتاسولفید^۲ مایع به یون‌های مذاب تفکیک می‌شود. در حالت شارژ، ولتاژ مدار باز سلول حدود ۲/۰۸ ولت است. تا زمانی که گوگرد اولیه به مقدار کافی در وضعیت عنصری باشد، ولتاژ در ۲/۰۸ ولت ثابت می‌ماند [۳۵۵ و ۳۶۲].

^۱ Thermal self-discharging

^۲ Pentasulfid



شکل ۵-۹: واکنش‌های شیمیایی در یک سلول سدیم سولفور

به دلیل دمای عملیاتی بالا، ولتاژ مدار باز سلول سدیم سولفور نمی‌تواند فراتر از معیارهای تعیین شده توسط ولتاژ الکتروشیمیایی باشد. این ولتاژ باید با استفاده از معادله نرنست محاسبه شود (رابطه (۲-۵)) [۳۵۵].

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{Ox}}{C_{Red}} \quad (2-5)$$

که در رابطه فوق، E ولتاژ الکتروود، E^0 ولتاژ استاندارد الکتروود، R ثابت مولار ($8.31447 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)، T دمای مطلق (K)، Z تعداد الکترون‌های انتقال یافته، F ثابت فارادی ($96485/34 J \cdot V^{-1} \cdot mol^{-1}$)، C_{Ox} اکسایش و C_{Red} کاهش است.

معادله نرنست پتانسیل جفت الکتروود اکسایش و کاهش را در رابطه با غلظت تعیین می‌کند. بعد از دشارژ تا ۶۵٪، حالت تغییر کرده و ولتاژ سلول کاهش می‌یابد. این مسئله به علت کاهش سطح سدیم و گوگرد بعد از دشارژ گسترده سلول می‌باشد و بدان معنی است که سدیم تتراسولفید Na_2S_4 در حین دشارژ تشکیل می‌شود. در واقع معادله تشکیل سدیم تتراسولفید به صورت رابطه (۳-۵) می‌باشد [۳۵۵].

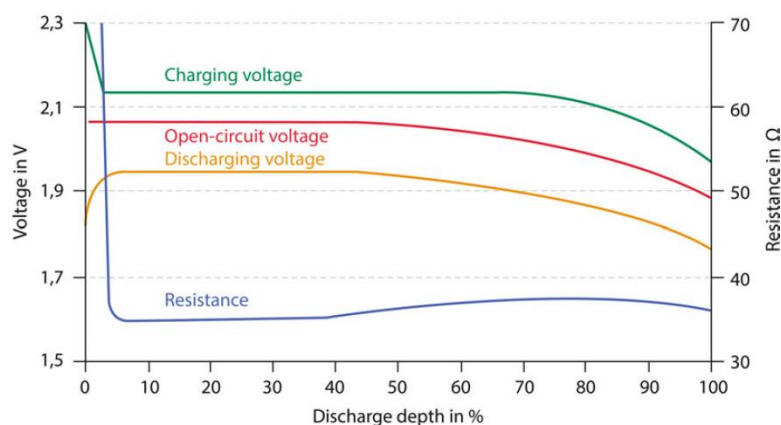


در این مرحله از فرایند دشارژ، ولتاژ سلول به حدود ۱/۹ ولت کاهش می‌یابد. کاهش بیشتر گوگرد توسط سدیم موجب افت ولتاژ سلول می‌شود. به دلیل محتوای کم گوگرد در سیستم، تنها تری‌سولفید سدیم Na_2S_3 می‌تواند تشکیل شود. این مسئله ولتاژ سلول را به حدود ۱/۷۸ ولت کاهش می‌دهد. اگر دشارژ بیشتر ادامه یابد، در صورت دشارژ عمیق، باتری آسیب خواهد دید [۳۶۴ و ۳۵۵].

تشکیل سدیم دی سولفید Na_2S_2 پیامدهای مخربی را برای سلول‌های سدیم سولفور در پی دارد. از آنجا که مقاومت داخلی در این مرحله به طرز چشمگیری افزایش می‌یابد، ممکن است اتلاف حرارتی قابل توجه و تنش گرمایی برای سلول ایجاد شود [۳۵۵ و ۳۶۴].

۵-۷- محدودیت‌ها و مشکلات فرایند شارژ و دشارژ

شکل ۵-۱۰ نمودار ولتاژهای شارژ، مدار باز و دشارژ را نشان می‌دهد. خط آبی مقاومت داخلی است. هنگامی که جریان اعمال می‌شود، ولتاژ سلول کاهش می‌یابد که به دلیل افت ولتاژ اهمی در الکترون و عناصر رسانای یونی است. مقاومت داخلی در عمل هیچ ارتباطی با وضعیت شارژ ندارد. مقاومت داخلی با شارژ کامل باتری به میزان قابل توجهی افزایش می‌یابد، زیرا گوگرد موجود در الکتروود مثبت، رسانایی را محدود می‌کند [۳۵۵].



شکل ۵-۱۰: ولتاژ مدار باز و ولتاژ سلول در حین شارژ و دشارژ یک سلول A08

با توجه به حالت پایدار سلول‌های سدیم سولفور در هنگام شارژ کامل، می‌توان این سلول‌ها را به صورت سری یا موازی به یکدیگر متصل نمود. تعادل ولتاژ یک سلول، ولتاژ آن را تثبیت می‌کند، حتی اگر مقاومت داخلی سلول به دلیل فرآیند ساخت متفاوت باشد.

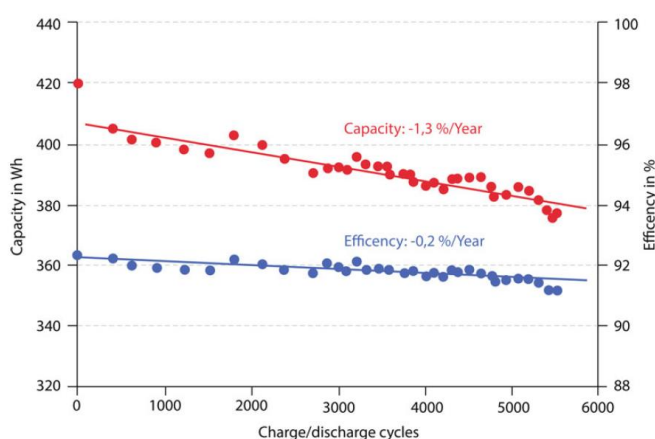
افزایش سریع مقاومت نشان دهنده وضعیت شارژ کامل است. این بدان معنی است که باتری می‌تواند با افزایش سریع مقاومت و رسیدن ولتاژ شارژ به ۲/۱۲ ولت، با یک جریان ثابت شارژ شود. اگر سلول‌های سدیم سولفور به طور موازی متصل شوند، پس از پایان شارژ، جریان فقط از طریق رشته‌هایی عبور می‌کند که به طور کامل شارژ نشده‌اند [۳۵۵ و ۳۶۱]. اتصال چندین سلول به صورت سری مشکلاتی را ایجاد می‌کند. اگر یک سلول به ۱۰۰ درصد شارژ کامل رسیده باشد اما ولتاژ کلی رشته به ولتاژ ۲/۱۲ ولت نرسیده باشد، غلظت یون سدیم کاهش قابل توجهی پیدا می‌کند و این مسئله ممکن است منجر به ایجاد تخلیه الکتریکی در دی الکتریک سلول کاملاً شارژ شده شود [۳۵۵ و ۳۶۱].

تخلیه الکتریکی دی الکتریک می‌تواند الکترولیت جامد سرامیکی را از بین ببرد. این مشکل را می‌توان با نصب سیستم اندازه‌گیر ولتاژ مازول و مکانیزم بای‌پس^۱ برای جلوگیری از عبور جریان به مازول‌های شارژ شده برطرف کرد. علاوه بر این، تولید کنندگان برای جلوگیری از گرم شدن بیش از حد جداکننده‌ها در سلول‌ها، حد مجاز جریان شارژ و دشارژ را تعیین می‌کنند. در باتری‌های سدیم سولفور، بیشترین مقاومت اهمی از مقاومت الکترولیتی حاصل می‌شود. در نتیجه، جریان‌های شارژ بیش از حد ممکن است موجب ایجاد دندریت سدیم^۲ شوند [۳۵۵].

۵-۸- سیکل شارژ، ظرفیت‌ها و بهره‌برداری

عمر مفید سلول‌های سدیم سولفور ۱۵ سال است. در این مدت سلول می‌تواند ۲۵۰۰ بار به میزان ۱۰۰ درصد دشارژ شود. اگر سلول به طور مداوم تا ۹۰ درصد دشارژ شود، تعداد دفعات شارژ به ۴۵۰۰ بار افزایش می‌یابد. اگر یک سیستم سدیم سولفور تا ۶۵٪ ظرفیت خود دشارژ شود، در این صورت تعداد دفعات شارژ می‌تواند به ۶۵۰۰ سیکل برسد. برخی از منابع تعداد سیکل‌های شارژ را بالای ۱۰ هزار مرتبه ذکر می‌کنند. اما این تعداد دفعات شارژ زمانی قابل دستیابی است که سلول سدیم سولفور کمتر از ۲۰ درصد دشارژ شود. سلول‌های سدیم سولفور به دشارژ عمیق بسیار حساس هستند و تقریباً هرگز به میزان ۱۰۰ درصد دشارژ نمی‌شوند. در واقع با دشارژ ۱۰۰ درصد، سطح سدیم و گوگرد به میزان قابل توجهی کاهش می‌یابد و این مسئله منجر به تشکیل سدیم دی سولفید می‌شود که به دلیل نقطه ذوب بالای سدیم سولفید، باید از این امر خودداری شود [۳۵۵].

شکل ۵-۱۱ تعداد چرخه‌های شارژ و دشارژ را در آزمایش مربوط به عمر مفید سلول‌های سدیم سولفور نشان می‌دهد. بر اساس شکل ۵-۱۱، سالیانه ظرفیت حدود ۱/۳ درصد و بازده حدود ۰/۲ درصد کاهش می‌یابد [۳۵۵].



شکل ۵-۱۱: ظرفیت و راندمان باتری سدیم سولفور

^۱ Bypass Mechanism

^۲ Sodium Dendrite

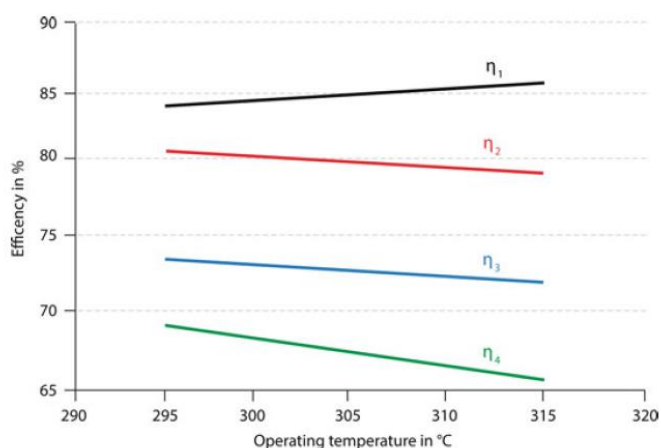
۵-۹- راندمان، توان و انرژی

عوامل مختلفی راندمان باتری‌های سدیم سولفور را تعیین می‌کنند. در تمام باتری‌ها، تلفات ناشی از مقاومت داخلی است. علاوه بر تلفات اهمی در اثر مقاومت داخلی، در باتری‌های سدیم سولفور، تلفات حرارتی ناشی از حفظ دمای کار نیز وجود دارد. راندمان این باتری‌ها از طریق رابطه (۴-۵) بدست می‌آید [۳۵۵ و ۳۶۴]:

$$\eta = \frac{U_0 - I_E \cdot R_i}{U_0 + I_L \cdot R_i} \quad 4-5$$

که در رابطه فوق، U_0 ولتاژ مدار باز، I_E جریان دشارژ، I_L جریان شارژ و R_i مقاومت داخلی است.

در دمای عملکردی حدود ۳۰۰ درجه سانتیگراد، بازده باتری‌های سدیم سولفور حدود ۸۵٪ است. پس از کسر گرمایش ناشی از سیستم حرارتی در زمان‌های غیر فعال بودن باتری، بازده واقعی بینانه حدود ۷۵ درصد خواهد بود. چگالی انرژی باتری‌های سدیم سولفور حدود ۲۱۸ Wh/kg است. چگالی توان این باتری‌ها نیز حدود ۲۰۰ W/kg است. شکل ۵-۱۲ جزئیات مربوط به راندمان یک ماژول ۱۰۰ کیلوواتی نمونه را نشان می‌دهد [۳۵۵ و ۳۶۴].

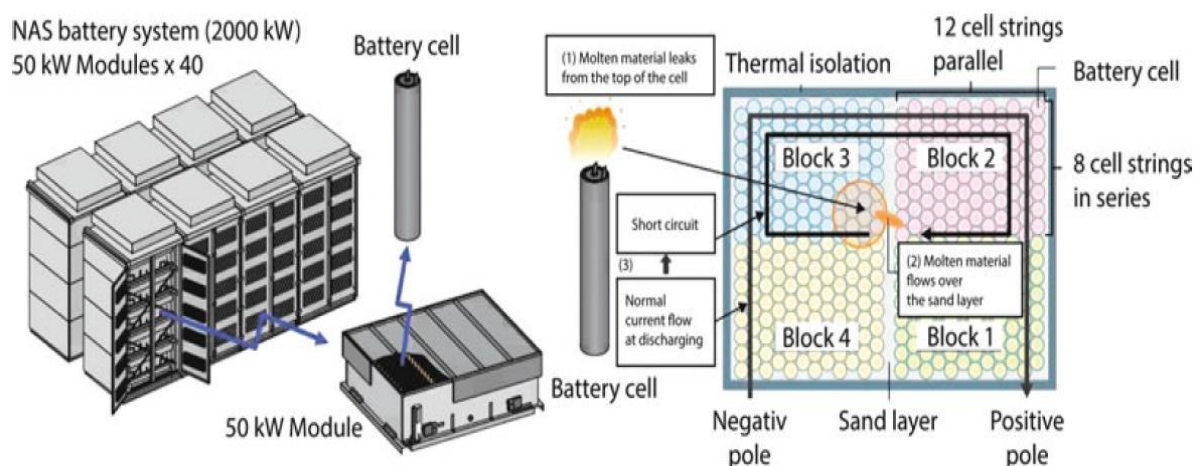


شکل ۵-۱۲: راندمان باتری سدیم سولفور در دماهای مختلف عملکردی

در شکل ۵-۱۲، نمودار η_1 راندمان الکتروشیمیایی باتری، نمودار η_2 راندمان انرژی با در نظر گرفتن تلفات گرمایشی، نمودار η_3 راندمان روزانه باتری با احتساب تلفات گرمایشی و نمودار η_4 راندمان هفتگی باتری را نشان می‌دهند. در واقع نمودارهای شکل ۵-۱۲ نشان می‌دهند که افزایش دمای عملیاتی راندمان الکتروشیمیایی باتری را افزایش می‌دهد و راندمان‌های انرژی، روزانه و هفتگی باتری را کاهش می‌دهد [۳۵۵ و ۳۶۴]. همچنین شکل ۵-۱۲ نشان می‌دهد که η_1 در درجه اول تحت تاثیر مقاومت داخلی باتری قرار دارد که با افزایش دما کاهش می‌یابد. اما سیستم گرمایش الکتریکی به شدت بر روی راندمان‌های η_{2-4} تاثیر می‌گذارد. برای افزایش راندمان کلی باتری، فاکتورهای کلیدی نظیر طراحی یا ساخت محفظه عایق حرارتی برای باتری و دمای کار مجاز باید مد نظر قرار گیرند [۳۵۵ و ۳۶۴].

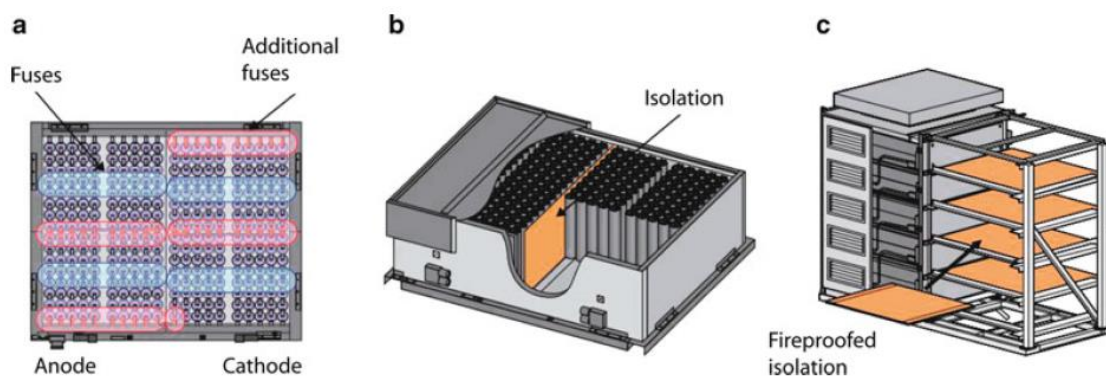
۵-۱۰- خطرات و ایمنی

ایمنی در بهره‌برداری از باتری‌های سدیم سولفور یک چالش اساسی است. در یک حادثه، واکنش‌های سریع در بین اجزای مایع می‌تواند منجر به ایجاد دمای بیش از ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد شود. یک نمونه مشهور از حوادث باتری سدیم سولفور در سپتامبر ۲۰۱۱ هنگامی که یک بلوک بزرگ ۲۰۰۰ کیلوواتی آتش گرفت، رخ داد. علت آتش‌سوزی، سلول معیوب سدیم سولفور بود. شکستگی درون سلول موجب نشت مواد الکتروود مایع و در نتیجه اتصال کوتاه در بلوک مجاور گردید (شکل ۵-۱۳). از آنجا که فیوز محدودی بین سلول‌ها نصب شده بود، جریان اتصال کوتاه جریان یافت و سیستم را گرم کرد. در نتیجه تعداد زیادی از سلول‌ها تخریب و به آتش کشیده شدند. سپس آتش در کل ماژول گسترش یافت. از آنجا که آتش و مواد الکتروود مذاب، پوسته ماژول‌های بالا و پایین را نیز از بین برد، آتش در کل بلوک ذخیره‌سازی گسترش یافت و تمام ماژول را تخریب نمود [۳۵۵].



شکل ۵-۱۳: شماتیک تخریب بلوک ۲۰۰۰ کیلوواتی سدیم سولفور

پس از مشخص شدن علت آتش‌سوزی، تعدادی از اقدامات ایمنی برای جلوگیری از واکنش‌های زنجیره‌ای در نظر گرفته شد. بر اساس شکل ۵-۱۴، فیوزهای بیشتری در بین سلول‌ها به منظور قطع جریان اتصال کوتاه نصب شدند. علاوه بر این، عایق‌بندی بین بلوک‌های سلولی در نظر گرفته شد. این عایق‌بندی برای اطمینان از قرارگیری صفحات نسوز در بالا و پایین ماژول برای جلوگیری از گسترش آتش‌سوزی طراحی شد [۳۵۵].



شکل ۵-۱۴: اقدامات ایمنی اعمال شده برای جلوگیری از آتش‌سوزی بلوک ۲۰۰۰ کیلوواتی سدیم سولفور

۵-۱۱- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

در این فصل به بررسی مشخصات عملکردی باتری‌های سدیم سولفور پرداخته شده است. این باتری‌ها، باتری‌هایی با دمای عملکردی بالا در حدود ۳۰۰ درجه سانتیگراد هستند. این دمای عملکردی بالا ویژگی‌های خاص باتری را تعیین می‌کند که در این فصل به آنها پرداخته شد.

مراجع

- [1]Y. Kato & et.al," Lithium-Ion Batteries: Overview, Simulation, and Diagnostics", Taylor & Francis Group.
- [2]"Lithium-Ion Batteries: Basics and Applications", VDE Institute, 2018.
- [3]J. B. Goodenough & et.al," Lithium-Ion Batteries", The Royal Swedish Academy of Sciences, 2019.
- [4]A. F. Blum & R. T. Long," Fire Hazard Assessment of Lithium Ion Battery Energy Storage Systems", Springerbriefs in Fire, 2016.
- [5]A. Kwade & J. Diekmann,"Recycling of Lithium-Ion Batteries", 2018.
- [6]"IEEE Guide for the Characterization and Evaluation of Lithium-Based Batteries in Stationary Applications," IEEE Power and Energy Society, 2017.
- [7]"IEEE Guide for Design, Operation, and Maintenance of Battery Energy Storage Systems, both Stationary and Mobile, and Applications Integrated with Electric Power Systems", IEEE Standards Coordinating Committee 21, 2019.
- [8]"Key Considerations for Evaluating Lithium-ion Batteries for Stationary Applications", Vertiv Group, 2019.
- [9]D. Pavlov," Lead-Acid Batteries Science and Technology," Institute of Electrochemistry and Energy Systems, Bulgarian Academy of Sciences, 2017.
- [10]A.B. Jarrett, S. Vellenga, C.M. Fontana, J. Am. Chem. Soc. 61 (1939) 367.
- [11]G. Todd, E. Parry, Nature 202 (1964) 386.
- [12]G.L. Clark, W.F. Tyler, J. Am. Chem. Soc. 61 (1939) 58.
- [13]U.B. Thomas, Trans. Electrochem. Soc. 94 (1948) 42.
- [14]S.C. Barnes, R.T. Mathieson, in: D.H. Collins (Ed.), Batteries 2, Pergamon Press, Oxford, GB, 1965, pp. 41-52.
- [15]D. Pavlov, C.N. Poulieff, E. Klaja, N. Iordanov, J. Electrochem. Soc. 116 (1969) 316.
- [16]D. Pavlov, N. Iordanov, J. Electrochem. Soc. 117 (1970) 1103.
- [17]D. Berndt, in: H.A. Kiehne (Ed.), Batterien, Band 57, Elektrotechnik, Expert Verlag, Markt und Technik, 1980, p. 29.
- [18]G. Archdale, J. A. Harrison, J. Electroanal. Chem. 34 (1972) 21.
- [19]D. Pavlov, Electrochim. Acta 13 (1968) 2051.
- [20]D. Pavlov, R. Popova, Electrochim. Acta 15 (1970) 1483.
- [21]D. Pavlov, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 71 (1967) 398.
- [22]E.G. Yampol'skaya, B. Edene, M.I. Martinova, U.A. Smirnova, Z. Prikl. Khimii (Sov. J. Appl. Chem.) 49 (1976) 2421 (in Russian).
- [23]I.A. Aguf, M.A. Dasoyan, Z. Prikl. Khimii (J. Appl. Chem.) 32 (1959) 2022 (in Russian).
- [24]J.S. Anderson, M. Sterns, J. Inorg. Nucl. Chem. 11 (1959) 272.
- [25]F. Lappe, J. Phys. Chem. Solids 23 (1962) 1563.
- [26]V.A. Izvoztchikov, Sov. Phys. Solid State 3 (1961), 2060; 3229.
- [27]V.A. Izvoztchikov, Sov. Phys. Solid State 4 (1962) 2014.
- [28]V.A. Izvoztchikov, Sov. Phys. Solid State 4 (1962) 2747.
- [29]J. van den Broek, Philips Res. Rep. 22 (1967) 36.
- [30]S. Fletcher, D.B. Matthews, J. Electroanal. Chem. 126 (1981) 131.
- [31]D. Pavlov, J. Electroanal. Chem. 118 (1981) 167.
- [32]E.M. Valeriote, L.D. Gallop, J. Electrochem. Soc. 124 (1977) 370-380.
- [33]R.N. O'Brien, J. Electrochem. Soc. 124 (1977) 96.
- [34]D. Pavlov, Z. Dinev, J. Electrochem. Soc. 127 (1980) 855.

- [35] M. Skyllas-Kazakos, J. Electrochem. Soc. 128 (1981) 817.
- [36] M.A. Dasoyan, I.A. Aguf, "Current Theory of Lead-Acid Batteries," 1979, p. 115. Technology, Stonehouse, England.
- [37] J. Burbank, J. Electrochem. Soc. 106 (1959) 396.
- [38] J. Bystrom, Ark. Kemi. Mineral. Geol. 20A (1945). No. 11.
- [39] T. Katz, Ann. Chim. (Paris) 5 (1950) 5.
- [40] W. Mindt, J. Electrochem. Soc. 116 (1969) 1076.
- [41] A.I. Zaslavskii, D. Yu, S.S. Kondrashov, Talkachev, Dokl. Akad. Nauk. SSSR 75 (1950) 559.
- [42] H. Bode, E. Voss, Z. Elektrochem 60 (1956) 1053.
- [43] I.I. Astakhov, I.G. Kiselova, B.N. Kabanov, Dokl. Akad. Nauk. SSSR 126 (1959) 1041.
- [44] V.H. Dodson, J. Electrochem. Soc. 108 (1961) 401-406.
- [45] S. Ikari, S. Yoshizawa, S. Okada, J. Electrochem. Soc. Jpn. 27 (1959) E186-E189. E223, E247.
- [46] P. Chartier, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 68 (1964) 404.
- [47] N.E. Bagshaw, R.L. Clarke, B. Halliwell, J. Appl. Chem. 16 (1966) 180.
- [48] P. Ruetschi, R.I. Angstadt, B.D. Cahan, J. Electrochem. Soc. 106 (1959) 547.
- [49] R.T. Angstadt, C.J. Venuto, P. Ruetschi, J. Electrochem. Soc. 109 (1962) 177.
- [50] I.G. Kiselova, B.N. Kabanov, Dokl. Akad. Nauk. SSSR 122 (1958) 1042.
- [51] D. Pavlov, I. Balkanov, T. Halachev, P. Rachev, J. Electrochem. Soc. 136 (1989) 3189.
- [52] P. Atkins, J. de Paula, "Atkins Physical Chemistry," eighth ed., Oxford University Press, 2006, p. 1064.
- [53] D. Pavlov, T. Rogachev, Electrochim. Acta 23 (1978) 1237.
- [54] D. Pavlov, T. Rogachev, Electrochim. Acta 31 (1986) 241.
- [55] A.C. Loyns, in: J. Garche (Ed.), "Encyclopedia of Electrochemical Power Sources," vol. 4, Elsevier B.V., 2010, p. 750.
- [56] E. Meissner, in: J. Garche (Ed.), "Encyclopedia of Electrochemical Power Sources," vol. 4, Elsevier B.V., 2010, p. 829.
- [57] D. Pavlov, E. Bashtavelova, J. Electrochem. Soc. 133 (1986) 241.
- [58] D. Pavlov, V. Iliev, J. Power Sources 7 (1981) 153.
- [59] V. Iliev, D. Pavlov, "The effect of the expander upon the two types of negative active mass structure in lead-acid batteries," J. Appl. Electrochem. 15 (1985) 39.
- [60] H. Bode, in: R.J. Brodd, K. Kordesch (Eds.), "Lead-Acid Batteries," John Wiley, New York, USA, 1977, Electrochem. Soc.
- [61] M. Barak, "Electrochemical Power Sources," Peter Peregrinus Ltd., England, 1980, p. 159.
- [62] T. Ohmae, K. Sawai, M. Shiomi, S. Osumi, J. Power Sources 154 (2006) 523.
- [63] A. Kozawa, H. Oho, M. Sano, D. Brodd, R. Brodd, J. Power Sources 80 (1990) 12.
- [64] D. Berndt, in: N.E. Bagshaw (Ed.), "Maintenance-Free Batteries," Research Studies Press Ltd., John Wiley & Sons, New York, USA, 1993.
- [65] K. Peters, in: D.A.J. Rand, P.T. Moseley, J. Garche, C.D. Parker (Eds.), "Valve-Regulated Lead-Acid Batteries," Elsevier, 2004, p. 141.
- [66] H.J. Vogel, J. Power Sources 48 (1996) 71.
- [67] A. Sahari, L. Zerroual, J. Power Sources 32 (1990) 407.
- [68] D. Pavlov, M. Dimitrov, T. Rogachev, L. Bogdanova, J. Power Sources 114 (2003) 137.
- [69] R. Nelson, in: Lecture Course on VRLAB, LABAT'99 Conference, Sofia, Bulgaria, June 1999.
- [70] D. Pavlov, S. Ruevski, T. Rogachev, J. Power Sources 46 (1993) 337.
- [71] M. Dimitrov, D. Pavlov, T. Rogachev, M. Matrakova, L. Bogdanova, J. Power Sources 140 (2003) 168.

- [72]S. Grugeon-Dewaele, J.B. Leriche, J.M. Tarascon, H. Delahaye-Vidal, L. Torcheux, J.P. Vaurijoux, F. Henn, A. de Guibert, J. Power Sources 64 (1997) 71.
- [73]L.T. Lam, A.M. Vecchio-Sadus, H. Ozgun, D.A.J. Rand, J. Power Sources 38 (1992) 87.
- [74]D. Pavlov, G. Papazov, V. Iliev, J. Electrochem. Soc. 119 (1972) 8.
- [75]D. Pavlov, in: B.D. McNicol, D.A.J. Rand (Eds.), "Power Sources for Electric Vehicles," Elsevier, Amsterdam, 1984, p. 328.
- [76]J. Burbank, J. Electrochem. Soc. 113 (1966) 10.
- [77]D. Pavlov, G. Papazov, J. Electrochem. Soc. 127 (1980) 2104.
- [78]G. Papazov, J. Power Sources 18 (1986) 337.
- [79]D. Pavlov, E. Bashtavelova, J. Power Sources 31 (1990) 243.
- [80]L.T. Lam, H. Ozgun, L.M.D. Craswick, D.A.J. Rand, J. Power Sources 42 (1993) 55.
- [81]D. Pavlov, V. Iliev, G. Papazov, E. Bashtavelova, J. Electrochem. Soc. 121 (1974) 854.
- [82]D. Pavlov, J. Electroanal. Chem. 72 (1976) 319.
- [83]M. Dimitrov, M. Stoycheva, L. Bogdanova, D. Pavlov, ALABC Project No. P-001.4, Final Report, 2003.
- [84]S. Ruevski, G. Papazov, D. Pavlov, Annual Report, CLEPS-BAS, 1998.
- [85]T. Schroer, G. Niehren, J. Power Sources 95 (2001) 271.
- [86]R.F. Nelson, in: Proceeding of 4th International Lead-Acid Battery Seminar, International Lead Zinc Research organization, Inc., San Francisco, USA, 1990, p. 31.
- [87]K. Peters, A.I. Harrison, W.H. Durant, in: D.H. Collins (Ed.), Power Sources 2, Pergamon Press, Oxford, 1968, p. 1.
- [88]D. Pavlov, A. Kirchev, M. Stoycheva, B. Monahov, J. Power Sources 137 (2004) 288.
- [89]P. Ruetschi, R.T. Angstadt, J. Electrochem. Soc. 111 (1964) 1323.
- [90]P. Ruetschi, J. Power Sources 113 (2003) 363.
- [91]H. Zhang, X. Li & J. Zhang, "Redox Flow Batteries: Fundamentals and Applications", National Research Council Institute for Fuel Cell Innovation Vancouver, British Columbia, Canada, 2018.
- [92]N. S. Hudak, "Practical thermodynamic quantities for aqueous vanadium- and iron-based flow batteries," Journal of Power Sources 269, pp. 962-974, 2014.
- [93]Q. Zheng & et.al, "A three-dimensional model for thermal analysis in a vanadium flow battery," Applied Energy 113, pp. 1675-1685, 2014.
- [94]D. You, H. Zhang & J. Chen, "A simple model for the vanadium redox battery," Electrochimica Acta 54, pp. 6827-6836, 2009.
- [95]A. Tang, J. Bao & M. Skyllas-Kazacos, "Studies on pressure losses and flow rate optimization in vanadium redox flow battery," Journal of Power Sources 248, pp. 154-162, 2014.
- [96]W. Yang & et.al, "Performance modeling of a vanadium redox flow battery during discharging," Electrochimica Acta 155, pp. 279-287, 2015.
- [97]F. Xing, H. Zhang & X. Ma, "Shunt current loss of the vanadium redox flow battery," Journal of Power Sources 196, pp. 10753- 10757, 2011.
- [98]X. Li & et.al, "Ion exchange membranes for vanadium redox flow battery (VRB) applications," Energy and Environmental Science 4, pp. 1147- 1160, 2011.
- [99]M. Skyllas - Kazacos & F. Grossmith, "Efficient vanadium redox flow cell," Journal of the Electrochemical Society 134, pp. 2950- 2953, 1987.
- [100]Z. Yang & et.al, "Electrochemical energy storage for green grid," Chemical Reviews 111, pp. 3577- 3613, 2011.

- [101] M. Vijayakumar & et.al, "Towards understanding the poor thermal stability of V⁵⁺ electrolyte solution in vanadium redoxflow batteries," *Journal of Power Sources* 196, pp. 3669- 3672, 2011.
- [102] J. Zhang & et.al, " Effects of additives on the stability of electrolytes for all-vanadium redox flow batteries," *Journal of Applied Electrochemistry* 41, pp. 1215- 1221, 2011.
- [103] S. Li & et.al, " Effect of organic additives on positive electrolyte for vanadium redox battery," *Electrochimica Acta* 56, pp. 5483- 5487, 2011.
- [104] F. Chang & et.al, " Coulter dispersant as positive electrolyte additive for the vanadium redox flow battery," *Electrochimica Acta* 60, pp. 334- 338, 2012.
- [105] Z. Jia & et.al, "Effect of polyhydroxy-alcohol on the electrochemical behavior of the positive electrolyte for vanadium redox flow batteries," *Journal of the Electrochemical Society* 159, pp. A843- A847, 2012.
- [106] C. Ding & et.al, "Effects of phosphate additives on the stability of positive electrolytes for vanadium flow batteries," *Electrochimica Acta* 164, pp. 307- 314, 2015.
- [107] X. Wu & et.al, " Influence of organic additives on electrochemical properties of the positive electrolyte for all-vanadium redox flow battery," *Electrochimica Acta* 78, pp. 475- 482, 2012.
- [108] G. Wang & et.al, "Influence of several additives on stability and electrochemical behavior of V(V) electrolyte for vanadium redox flow battery," *Journal of Electroanalytical Chemistry* 709, pp. 31- 38, 2013.
- [109] F. Huang, F & et.al, " Influence of Cr³⁺ concentration on the electrochemical behavior of the anolyte for vanadium redox flow batteries," *Chinese Science Bulletin* 57, pp. 4237- 4243, 2012.
- [110] L. Li & et.al, "A stable vanadium redox-flow battery with high energy density for large-scale energy storage," *Advanced Energy Materials* 1, pp. 394- 400, 2011.
- [111] S. Won, K. Oh & H. Ju, "Numerical studies of carbon paper-based vanadium redox flow batteries," *Electrochimica Acta* 201, pp. 286- 299, 2016.
- [112] L. Wei & et.al, " A high-performance carbon nanoparticle- decorated graphite felt electrode for vanadium redox flow batteries," *Applied Energy* 176, pp. 74- 79, 2016.
- [113] G. Wei & et.al, "Electrocatalytic effect of the edge planes sites at graphite electrode on the vanadium redox couples," *Electrochimica Acta* 204, pp. 263- 269, 2016.
- [114] Z. He & et.al, " Modified carbon cloth as positive electrode with high electrochemical performance for vanadium redox flow batteries," *Journal of Energy Chemistry* 25, pp. 720- 725, 2016.
- [115] C. Yang & et.al, " Titanium nitride as an electrocatalyst for V(II)/V(III) redox couples in all-vanadium redox flow batteries," *Electrochimica Acta* 182, pp. 834- 840, 2015.
- [116] G. Wei & et.al, "Electrospun carbon nanofibers/electrocatalyst hybrids as asymmetric electrodes for vanadium redox flow battery," *Journal of Power Sources* 281, pp. 1- 6, 2015.
- [117] M. Ulaganathan & et.al, " Bio-mass derived mesoporous carbon as superior electrode in all vanadium redox flow battery with multicouple reactions," *Journal of Power Sources* 274, pp. 846- 850, 2015.
- [118] A. M. Pezeshki & et.al, "High performance electrodes in vanadium redox flow batteries through oxygenenriched thermal activation," *Journal of Power Sources* 294, pp. 333- 338, 2015.
- [119] T. Liu & et.al, "Investigation on the effect of catalyst on the electrochemical performance of carbon felt and graphite felt for vanadium flow batteries," *Journal of Power Sources* 286, pp. 73- 81, 2015.
- [120] J. Liu & et.al, " Porous carbon derived from disposable shaddock peel as an excellent catalyst toward VO₂⁺ / VO₂ + couple for vanadium redox battery," *Journal of Power Sources* 299, pp. 301- 308, 2015.

- [121] J.Z. Chen & et.al, "All-vanadium redox flow batteries with graphite felt electrodes treated by atmospheric pressure plasma jets," *Journal of Power Sources* 274, pp. 894- 898, 2015.
- [122] X. Wu & et.al, "Microwave-treated graphite felt as the positive electrode for all-vanadium redox flow battery," *Journal of Power Sources* 263, pp. 104- 109, 2014.
- [123] C. Gao & et.al, "Influence of Fenton's reagent treatment on electrochemical properties of graphite felt for all vanadium redox flow battery," *Electrochimica Acta* 88, pp. 193- 202, 2013.
- [124] C. Yao & et.al, "Carbon paper coated with supported tungsten trioxide as novel electrode for all-vanadium flow battery," *Journal of Power Sources* 218, pp. 455- 461, 2012.
- [125] B. Schwenzer & et.al, "Membrane development for vanadium redox flow batteries," *ChemSusChem* 4, pp. 1388- 1406, 2011.
- [126] J. Xi & et.al, "Nafion/SiO₂ hybrid membrane for vanadium redox flow battery," *Journal of Power Sources* 166, pp. 531- 536, 2007.
- [127] X. Teng & et.al, "Nafion/organic silica modified TiO₂ composite membrane for vanadium redox flow battery via in situ sol-gel reactions," *Journal of Membrane Science* 341, pp. 149- 154, 2009.
- [128] S. Sang, Q. Wu, K. Huang, K, "Preparation of zirconium phosphate (ZrP)/ Nafion1135 composite membrane and H⁺ /VO₂⁺ transfer property investigation," *Journal of Membrane Science* 305, pp. 118- 124, 2007.
- [129] X. Teng & et.al, "Modification of Nafion membrane using fluorocarbon surfactant for all vanadium redox flow battery," *Journal of Membrane Science* 476, pp. 20-29, 2015.
- [130] H. Zhang & et.al, "Nanofiltration (NF) membranes: The next generation separators for all vanadium redox flow batteries (VRBs)?," *Energy and Environmental Science* 4, pp. 1676- 1679, 2011.
- [131] H. Zhang & et.al, "Advanced charged membranes with highly symmetric spongy structures for vanadium flow battery application," *Energy and Environmental Science* 6, pp. 776- 781, 2013.
- [132] J. W. Lim, D. G. Lee, "Carbon fiber/polyethylene bipolar plate-carbon felt electrode assembly for vanadium redox flow batteries (VRFB)," *Composite Structures* 134, pp. 483- 492, 2015.
- [133] C. Jizhong, X. Ziqiang & L. Bei, "Research on the characteristics of the vanadium redox-flow battery in power systems applications," *Journal of Power Sources* 241, pp. 396- 399, 2013.
- [134] P. K. Shen & et. Al, "Electrochemical Energy: Advanced Materials and Technologies," pp. 9-17. Boca Raton, FL: CRC Press, 2015.
- [135] H. M. Zhang, "Flow Battery Technology," pp. 85-102, Beijing: Chemical Industry Press, 2014.
- [136] M. H. Chakrabarti & et.al, "Application of carbon materials in redox flow batteries," *J. Power Sources* 253, pp. 150-166, 214.
- [137] K. J. Kim & et.al, "A technology review of electrodes and reaction mechanisms in vanadium redox flow batteries," *J. Mater. Chem. A* 3, pp. 16913-16933, 2015.
- [138] M. Ulaganathan & et.al, "Recent advancements in all-vanadium redox flow batteries," *Adv. Mater. Interfaces* 3: 1500309, 2015.
- [139] M. Skyllas-Kazacos & et.al, "New allvanadium redox flow cell," *J. Electrochem. Soc.* 133, pp. 1057- 1058, 1986.
- [140] M. Rychcik & M. Skyllas-Kazacos, "Evaluation of electrode materials for vanadium redox cell," *J. Power Sources* 19, pp. 45-54, 1987.
- [141] S. Zhong & et.al, "Comparison of the physical, chemical and electrochemical properties of rayon- and polyacrylonitrile-based graphite felt electrodes," *J. Power Sources* 45, pp. 29-41, 1993.

- [142]D. Vairavapandian , P. Vichchulada & M. D. Lay , " Preparation and modification of carbon nanotubes: Review of recent advances and applications in catalysis and sensing," *Anal. Chim. Acta.* 626, pp. 119-129, 2008.
- [143]H. Q. Zhu & et.al, "Graphite-carbon nanotube composite electrodes for all vanadium redox flow battery," *J. Power Sources* 184, pp.637-640, 2008.
- [144]M. Tsai H & et.al, " Preparation and electrochemical properties of graphene-modified electrodes for all-vanadium redox flow batteries," *Electroanalysis* 23, pp. 2139-2143, 2011.
- [145]T. Jin J & et.al, " Identifying the active site in nitrogen-doped graphene for the $\text{VO}_2^+/\text{VO}_2$ redox reaction," *ACS Nano* 7, pp. 4764-4773, 2013.
- [146]R. Noufi & et.al, " Enhanced stability of photoelectrodes with electrogenerated polyaniline films," *J. Electrochem. Soc.* 129, pp. 2261-2265, 1982.
- [147]M. Kazacos & M. Skyllas-Kazacos , " Performance characteristics of carbon plastic electrodes in the all-vanadium redox cell," *J. Electrochem. Soc.* 136, pp. 30-34, 1989.
- [148]V. Haddadi-asl, M. Kazacos & M. Skyllas-Kazacos , " Carbon-polymer composite electrodes for redox cells," *J. Appl. Polym. Sci.* 57, pp. 1455-1463, 1995.
- [149]V. Haddadi-asl, M. Kazacos & M. Skyllas-Kazacos , " Conductive carbon-polypropylene composite electrodes for vanadium redox battery," *J. Appl. Polym. Sci.* 25, pp. 29-33, 1995.
- [150]C. Raghu S & et.al, " Electrochemical behaviour of titanium/iridium(IV) oxide: Tantalum pentoxide and graphite for application in vanadium redox flow battery," *J. Power Sources* 238, pp. 103-108, 2013.
- [151]B. Sun & M. Skyllas-Kazacos , " Modification of graphite electrode materials for vanadium redox flow battery application, I: Thermal treatment," *Electrochim. Acta* 37, pp. 1253-1260, 1992.
- [152]B. Sun B & M. Skyllas-Kazacos , " Chemical modification of graphite electrode materials for vanadium redox flow battery application (part II): Acid treatments," *Electrochim. Acta* 37, pp. 2459-2465, 1992.
- [153]G. Zhang & et.al, " Electrochemical activation of graphite felt electrode for $\text{VO}_2^+/\text{VO}_2$ redox couple application," *Electrochim. Acta* 89, pp. 429-435, 2013.
- [154]Q. Liu S & et.al, " Studies on the electrode material PAN-graphite felt used in vanadium battery," *Battery Bimonthly* 35, pp. 183-184, 2005.
- [155]H. Wang W & et.al, " Different treatments for positive and negative electrode materials of an all-vanadium redox flow battery," *J. Univ. Sci. Technol. B.* 29, pp. 1141-1144, 2006.
- [156]J. Kim & et.al, "The effects of surface modification on carbon felt electrodes for use in vanadium redox flow batteries," *Mater. Chem. Phys.* 131, pp. 547-553, 2011.
- [157]C. Flox & et.al, " Thermochemical treatments based on NH_3/O_2 for improved graphite-based fiber electrodes in vanadium redox flow batteries," *Carbon* 60, pp. 280-288, 2013.
- [158]X. He Z & et.al, " Effects of nitrogen doping on the electrochemical performance of graphite felts for vanadium redox flow batteries," *Int. J. Energy Res.* 39, pp. 709-716, 2015.
- [159]M. Wu Q, " Study of PAN-graphite felt electrode in the vanadium redox flow battery," *Chin. J. Power Sources* 29, pp. 456-458, 2004.
- [160]Q. Liu S & et.al, " Study on the electrochemical properties of carbon felt modified by PB and oxalic acid VRB application," *Chin. J. Power Sources* 30, pp. 395-397, 2006.
- [161]C. Yang & et.al, "Performance influence of hydroxyl radical on graphite felt electrode used in all vanadium redox flow battery," *CIESC J.* 63, pp. 187-193, 2012.

- [162]X. Wu X & et.al," Treatment of graphite felt by modified Hummers method for the positive electrode of vanadium redox flow battery," *Electrochim. Acta* 138, pp. 264-269, 2014.
- [163]T. Wu & et.al,"Hydrothermal ammoniated treatment of PAN-graphite felt for vanadium redox flow battery," *J. Solid State Electrochem.* 16, pp.579-585, 2012.
- [164]S. K. Park & H. S. Kim ," Fabrication of nitrogen-doped graphite felts as positive electrodes using polypyrrole as a coating agent in vanadium redox flow batteries," *J. Mater. Chem. A* 3, pp. 12276-12283, 2015.
- [165]K. J. Kim & et.al," Superior electrocatalytic activity of a robust carbon-felt electrode with oxygenrich phosphate groups for all-vanadium redox flow batteries," *Chemsuschem* 9, pp. 1-11, 2016.
- [166]B. Sun & M. Skyllas-Kazakos ," Chemical modification and electrochemical behavior of graphite fibre in acidic vanadium solution," *Electrochim. Acta* 36, pp. 513-517, 1991.
- [167]F. Mohammadi & et.al,"Overcharge in the vanadium redox battery and changes in electrical resistivity and surface functionality of graphite-felt electrodes," *J. Power Sources* 52, pp. 61-68, 1994.
- [168]J. C. Kim, C. H. Ryu & A. S. Kang ,"The anodic oxidation of carbon felt electrodes for the all vanadium redox-flow battery," *J. Korean Ind. Eng. Chem.* 12, pp. 517-522, 2001.
- [169]X. G. Li & et.al," Electrochemical modification of graphite felt electrode for vanadium redox flow battery," *J. Inorg. Mater.* 21, pp. 1114-1120, 2006.
- [170]Y. Men & T. Sun T," Carbon felts electrode treated in different weak acid solutions through electrochemical oxidation method for all vanadium redox flow battery," *Int. J. Electrochem. Sci.* 7, pp. 3482-3488, 2012.
- [171]J. Y. Xi & et.al," Effect of electro-oxidation current density on performance of graphite felt electrode for vanadium redox flow battery," *Int. J. Electrochem. Sci.* 8, pp. 4700-4711, 2013.
- [172]E. M. Hammer, B. Berger & L. Komsiyyska L," Improvement of the performance of graphite felt electrodes for vanadium redox flow batteries by plasma treatment. *IJRED* 3, pp. 7-12, 2014.
- [173]H. Kaneko & et.al," Vanadium redox reactions and carbon electrodes for vanadium redox flow battery. *Electrochim,Acta* 36, pp. 1191-1196, 1991.
- [174]S. Q. Liu & et.al," Characteristics of carbon paper as electrode for vanadium redox flow battery," *Chin. J. Inorg. Chem.* 24, pp.1079-1083, 2008.
- [175]L. Yue &et.al," Highly hydroxylated carbon fibres as electrode materials of all-vanadium redox flow battery," *Carbon* 48, pp. 3079-3090, 2010.
- [176]G. J. Wei & et.al," High performance electrospun carbon web as catalyst layer for vanadium redox flow battery application," *J. Power Source* 270, pp. 634-645, 2014.
- [177]G. J. Wei & et.al," Coupling effect between the structure and surface characteristics of the electrospun carbon nanofibres on the electrochemical activity towards $\text{VO}_2^+/\text{VO}_2^{2+}$ redox couple," *Phys. Chem. Chem.Phys.* 17, pp. 20368-20375, 2015.
- [178]G. J. Wei & et.al," Effect of the graphitization degree for electrospun carbon nanofibers on their electrochemical activity towards $\text{VO}_2^+/\text{VO}_2^{2+}$ redox couple," *Electrochim. Acta* 199, pp. 147-153, 2016.
- [179]A. Fetyan & et.al," Electrospun carbon nanofibers as alternative electrode materials for vanadium redox flow batteries," *ChemElectroChem* 2, pp. 2055-2060, 2015.
- [180]W. Y. Li, J. G. Liu, C. W. Yan ," Multi-walled carbon nanotubes used as an electrode reaction catalyst for $\text{VO}_2^+/\text{VO}_2^{2+}$ for a vanadium redox flow battery," *Carbon* 49, pp. 3463-3470, 2011.

- [181]W. Y. Li, J. G. Liu & C. W. Yan, " The electrochemical catalytic activity of single-walled carbon nanotubes towards $\text{VO}_2 +/\text{VO}_2^+$ and $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ redox pairs for an all vanadium redox flow battery," *Electrochim. Acta* 79, pp. 102-108, 2012.
- [182]W. Y. Li, J. G. Liu & C. W. Yan," Modified multiwalled carbon nanotubes as an electrode reaction catalyst for an all vanadium redox flow battery," *J. Solid State Electrochem.* 17, pp. 1369-1376, 2013.
- [183]Z. Gonzalez & et.al,"The influence of carbon nanotubes characteristics in their performance as positive electrodes in vanadium redox flow batteries," *Sustainable Energy Tech. Assess.* 9, pp. 105-110, 2015.
- [184]P. Paredez & et.al,"Growth of nitrogenated fullerene-like carbon on Ni islands by ion beam sputtering,"*Carbon* 45, pp. 2678-2684, 2007.
- [185]L. Shi & et.al," Nitrogen-doped graphene: Effects of nitrogen species on the properties of the vanadium redox flow battery," *Electrochim. Acta* 138, pp. 93-100, 2014.
- [186]P. X. Han & et.al," Graphene oxide nanoplatelets as excellent electrochemical active materials for $\text{VO}_2 +/\text{VO}_2$ + and $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ redox couples for a vanadium redox flow battery," *Carbon* 49, pp. 693-700, 2011.
- [187]W. Y. Li, H. G. Liu & C. W. Yan, " Reduced graphene oxide with tunable C/O ratio and its activity towards vanadium redox pairs for an all vanadium redox flow battery,"*Carbon* 55, pp. 313-320, 2013.
- [188]Z. Gonzalez & et.al,"Thermally reduced graphite oxide as positive electrode in vanadium redox flow batteries," *Carbon* 50, pp. 828-834, 2012.
- [189]C. Botas & et.al," Critical temperatures in the synthesis of graphene-like materials by thermal exfoliation-reduction of graphite oxide," *Carbon* 52, pp. 476-485, 2013.
- [190]Z. Gonzalez & et.al," Thermally reduced graphite and graphene oxides in VRFBs," *Nano Energy* 2, pp.1322-1328, 2015.
- [191]O. D. Blasi & et.al,"Electrochemical investigation of thermically treated graphene oxides as electrode materials for vanadium redox flow battery," *Appl. Energy* 147, pp. 74-81, 2015.
- [192]A. F. Holloway & et.al,"The influence of edge-plane defects and oxygen-containing surface groups on the voltammetry of acid-treated, annealed and "super-annealed" multiwalled carbon nanotubes," *J. Solid State Electrochem.* 12, pp. 1337-1348, 2008.
- [193]N. Pour & et.al," Influence of edge- and basal-plane sites on the vanadium redox kinetics for flow batteries," *J. Phys. Chem. C* 119, pp. 5311-5318, 2015.
- [194]G. J. Wei G & et.al," Investigation on the electrocatalytic activity of edge planes in the graphite electrode to vanadium redox couples," *Electrochim. Acta* 204, pp. 263-269, 2016.
- [195]G. J. Wei G & et.al," A new electrocatalyst and its application method for vanadium redox flow battery," *J. Power Sources* 287, pp. 81-86.
- [196]Y. Shao & et.al,"Nitrogen-doped mesoporous carbon for energy storage in vanadium redox flow Batteries," *J. Power Sources* 195, pp. 4375-4379, 2010.
- [197]H. Y. Lee & H. S. Kim,"Development of nitrogen-doped carbons using the hydrothermal method as electrode materials for vanadium redox flow batteries," *J. Appl. Electrochem.* 43, pp. 553-557, 2013.
- [198]M. Tsai & et.al," Preparation and electrochemical activities of iridium-decorated graphene as the electrode for all-vanadium redox flow batteries," *Electrochim. Acta* 77, pp. 232-236, 2012.
- [199]C. Flox & et.al," Active nano-CuPt₃ electrocatalyst supported on grapheme for enhancing reactions at the cathode in all-vanadium redox flow batteries,"*Carbon* 50, pp. 2372-2374, 2012.

- [200]C. Flox & et.al," Strategies for enhancing electrochemical activity of carbon-based electrodes for all-vanadium redox flow batteries," *Appl. Energy* 109, pp. 344-351, 2013.
- [201]R. H. Huang & et.al,"Investigation of active electrodes modified with platinum/multiwalled carbon nanotube for vanadium redox flow battery," *J. Electrochem. Soc.* 159, pp. A1579-A1586, 2012.
- [202]S. H. Jeong, S. H. Kim & Y.C. Kwon," Performance enhancement in vanadium redox flow battery using platinum-based electrocatalyst synthesized by polyol process," *Electrochim. Acta* 114, pp. 439-447, 2013.
- [203]G. J. Wei & et.al," Carbon felt supported carbon nanotubes catalysts composite electrode for vanadium redox flow battery application," *J. Power Sources* 220, pp. 185-192, 2012.
- [204]S. Y. Wang & et.al,"Nitrogen-doped carbon nanotube/ graphite felts as advanced electrode materials for vanadium redox flow batteries,"*J. Phys. Chem. Lett.* 3, pp. 2164-2167, 2012.
- [205]M. J. Park & et.al," Synergistic effect of carbon nanofiber/nanotube composite catalyst on carbon felt electrode for high-performance all-vanadium redox flow battery," *Nano Lett.* 13, 4833-4839, 2013.
- [206]W. Y. Li & et.al," Graphene-nanowall-decorated carbon felt with excellent electrochemical activity toward $\text{VO}_2^+/\text{VO}_2$ couple for all vanadium redox flow battery," *Adv. Sci.* 3: 1500276, 2016.
- [207]W. H. Wang & X. D. Wang," Investigation of Ir-modified carbon felt as the positive electrode of an all-vanadium redox flow battery," *Electrochim. Acta* 52, pp. 6755-6762, 2007.
- [208]Z. Gonzalez & et.al," Enhanced performance of a Bi-modified graphite felt as the positive electrode of a vanadium redox flow battery," *Electrochem. Commun.* 13, pp. 1379-1382, 2011.
- [209]B. Li & et.al," Bismuth nanoparticle decorating graphite felt as a high-performance electrode for an all-vanadium redox flow battery," *Nano Lett.* 13, pp. 1330-1335, 2013.
- [210]K. J. Kim & et.al,"Novel catalytic effects of Mn_3O_4 for all vanadium redox flow batteries," *Chem. Comm.*48, pp. 5455-5457, 2012.
- [211]X. Wu & et.al," PbO_2 - modified graphite felt as the positive electrode for an all-vanadium redox flow battery," *J. Power Sources* 250, pp. 274-278, 2014.
- [212]H. P. Zhou," CeO_2 decorated graphite felt as a high-performance electrode for vanadium redox flow batteries," *RSC Adv.* 4, pp. 61912-61918, 2014.
- [213]B. Li & et.al," Nanorod niobium oxide as powerful catalysts for an all vanadium redox flow battery," *Nano Lett.* 14, pp. 158-165, 2013.
- [214]Y. Shen & et.al," Electrochemical catalytic activity of tungsten trioxide-modified graphite felt toward $\text{VO}_2^+/\text{VO}_2$ redox reaction,"*Electrochim. Acta* 132, pp. 37-41, 2014.
- [215]S. Trasatti & O. A. Petrii," Real surface area measurements in electrochemistry," *Pure Appl. Chem.* 63, pp. 711-734, 1991.
- [216]B. E. Conway," *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*," pp. 193-203. New York: Kluwer Academic, 1999.
- [217]C. N. Sun & et.al," Hydrogen evolution at the negative electrode of the all-vanadium redox flow batteries," *J. Power Sources* 248, pp. 560-564, 2014.
- [218]Z. Jia, C. S. Dai & L. Chen," *Electro Chemical Measurement Methods*," 1-3, 100- 105. Beijing: Chemical Industry Press, 2016.
- [219]C. Flox & et.al,"Highly electrocatalytic flexible nanofiber for improved vanadium-based redox flow battery cathode electrodes," *RSC Adv.* 3, pp. 12056-12059, 2013.

- [220]Z. X. He,"Carbon nanofibers grown on the surface of graphite felt by chemical vapour deposition for vanadium redox flow batteries, RSC Adv. 3, pp. 19774-19777, 2013.
- [221]M. H. Jing & et.al," Partially reduced graphene oxide doped electrospun carbon nanofibers as high-efficient electrode materials for vanadium flow battery," Electrochim. Acta. Under review, 2016.
- [222]M. H. Jing & et.al," Effect of the heat treatment in CO₂ atmosphere of the pristine carbon felt electrode on its surface area and its electrochemical performance in vanadium flow battery," Electrochim. Acta. Under review, 2016.
- [223]M. A. Goulet, M. Skyllas-Kazacos, E. Kjeang," The importance of wetting in carbon paper electrodes for vanadium redox reactions," Carbon 101, pp. 390-398, 2016.
- [224]M. H. Jing & et.al," CeO₂ embedded electrospun carbon nanofibers as the advanced electrode with high effective surface area for vanadium flow battery," Electrochim. Acta 215, pp. 57-65, 2016.
- [225]R. Liu & et.al," Different treatments of graphite electrode materials for vanadium redox flow battery," Chem. Ind. Eng. Prog. 30, pp. 762-766, 2011.
- [226]A. D. Blasi & et.al," Investigation of several graphite-based electrodes for vanadium redox flow cell," J. Power Sources 227, pp. 15-23, 2015.
- [227]R. Schweiss," Influence of bulk fibre properties of PAN-based carbon felts on their performance in vanadium redox flow batteries," J. Power Sources 278, pp. 308-313, 2015.
- [228]R. Smith & et.al,"The electrochemical characterization of graphite felts," J. Electroanal. Chem. 747, pp. 29-38, 2015.
- [229]T. C. Chang, J. P. Zhang & Y. K. Fuh," Electrical, mechanical and morphological properties of compressed carbon felt electrodes in vanadium redox flow battery," J. Power Sources 245, pp. 66-75, 2014.
- [230]S. K. Park & et.al,"The influence of compressed carbon felt electrodes on the performance of a vanadium redox flow battery," Electrochim. Acta 116, pp. 447-452, 2014.
- [231]E. Sum & M. Skyllas-Kazacos," Investigation of the V(V)/V(IV) system for use in the positive half-cell of a redox battery," J. Power Sources 16, pp. 85-95, 1985.
- [232]E. Sum & M. Skyllas-Kazacos," A study of the V(II)/V(III) redox couple for redox flow cell applications," J. Power Sources 15, pp. 179-190, 1985.
- [233]E. Agar & et.al,"Identification of performance limiting electrode using asymmetric cell configuration in vanadium redox flow batteries," J. Power Sources 225, pp. 89-94, 2013.
- [234]D. Aaron & et.al," In situ kinetics studies in all-vanadium redox flow batteries," ECS Electrochem. Lett. 2: A1-A3, 2013.
- [235]X. W. Wu & et.al," Acceleration of the redox kinetics of VO₂ +/VO₂⁺ and V³⁺/V²⁺ couples on carbon paper," J. Appl. Electrochem. 41, pp. 1183-1190, 2011.
- [236]F. Y. Chen & et.al," Study on hydrogen evolution reaction at a graphite electrode in the all-vanadium redox flow battery," Int. J. Electrochem. Sci.7, pp. 3750-3764, 2012.
- [237]J. X. Shen & et.al," Influence of antimony ions in negative electrolyte on the electrochemical performance of vanadium redox flow batteries," Electrochim. Acta 151, pp. 297-305, 2015.
- [238]S. L. Wang & et.al," Optimization of the electrolyte ratio for the vanadium flow battery and its effect on the battery performance," Energy Storage Sci. Technol. 170, pp. 510-514, 2015.
- [239]F. Rahman & M. Skyllas-Kazacos, Journal of Power Sources, 189, (2), 1212-1219, 2009.
- [240]Vijayakumar, M.; Wang, W.; Nie, Z.; Sprenkle, V.; and Hu, J. Journal of Power Sources 2013, 241, (0), 173-177.

- [241]Vijayakumar, M.; Burton, S. D.; Huang, C.; Li, L.; Yang, Z.; Graff, G. L.; Liu, J.; Hu, J.; and Skyllas-Kazacos, M. *Journal of Power Sources* 2010, 195, (22), 7709-7717.
- [242]Kausar, N.; Howe, R.; Skyllas-Kazacos, M. *Journal of Applied Electrochemistry* 2001, 31, (12), 1327-1332.
- [243]Vijayakumar, M.; Li, L.; Graff, G.; Liu, J.; Zhang, H.; Yang, Z.; and Hu, J. Z. *Journal of Power Sources* 2011, 196, (7), 3669-3672.
- [244]Vijayakumar, M.; Li, L.; Nie, Z.; Yang, Z.; and Hu, J. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2012, 14, (29), 10233-10242.
- [245]Vijayakumar, M.; Nie, Z.; Walter, E.; Hu, J.; Liu, J.; Sprenkle, V.; and Wang, W. *ChemPlusChem* 2015, 80, (2), 428-437.
- [246]Sepehr, F.; and Paddison, S. J. *Chemical Physics Letters* 2013, 585, (0), 53-58.
- [247]Ohtaki, H.; and Radnai, T. *Chemical Reviews* 1993, 93, (3), 1157-1204.
- [248]Buhl, M.; and Parrinello, M. *Chemistry: A European Journal* 2001, 7, (20), 4487-4494.
- [249]Madic, C.; Begun, G. M.; Hahn, R. L.; Launay, J. P.; and Thiessen, W. E. *Inorganic Chemistry* 1984, 23, (4), 469-476.
- [250]Bertini I.; Luchinat C.; and Parigi, G. *Solution NMR of Paramagnetic Molecules*. Amsterdam, the Netherlands: Elsevier, 2001; Vol. 2, p. 367.
- [251]Reuben, J.; and Fiat, D. *Inorganic Chemistry* 1969, 8, (9), 1821-1824.
- [252]Wayland, B. B.; Rice, W. L. *Inorganic Chemistry* 2002, 5, (1), 54-57.
- [253]Grant, C. V.; Cope, W.; Ball, J. A.; Maresch, G. G.; Gaffney, B. J.; Fink, W.; and Britt, R. D. *The Journal of Physical Chemistry B* 1999, 103, (48), 10627-10631.
- [254]Ballhausen, C. J.; and Gray, H. B. *Inorganic Chemistry* 1967, 1, (1), 111-122.
- [255]Selbin, J. *Coordination Chemistry Reviews* 1966, 1, (3), 293-314.
- [256]Helm, L.; and Merbach, A. E. *Chemical Reviews* 2005, 105, (6), 1923-1960.
- [257]Olson, M. V.; Kanazawa, Y.; and Taube, H. *The Journal of Chemical Physics* 1969, 51, (1), 289-296.
- [258]Loeffler, H. H.; Yague, J. I.; and Rode, B. M. *Chemical Physics Letters* 2002, 363, (3-4), 367-371.
- [259]Furman, S. C.; and Garner, C. S. *Journal of the American Chemical Society* 1950, 72, (4), 1785-1789.
- [260]Li, L.; Kim, S.; Wang, W.; Vijayakumar, M.; Nie, Z.; Chen, B.; Zhang, J.; et al. *Advanced Energy Materials* 2011, 1, (3), 394-400.
- [261]Ziemniak, S. E. *Journal of Solution Chemistry* 1992, 21, (8), 745-760.
- [262]Livage, J.; Henry, M.; and Sanchez, C. *Progress in Solid State Chemistry* 1988, 18, (4), 259-341.
- [263]Gharbi, N.; Sanchez, C.; Livage, J.; Lemerle, J.; Nejem, L.; and Lefebvre, J. *Inorganic Chemistry* 2002, 21, (7), 2758-2765.
- [264]Baran, E. J. *Journal of Coordination Chemistry* 2001, 54, (3-4), 215-238.
- [265]Galy, J.; Enjalbert, R.; Jugie, G.; and Strahle, J. *Journal of Solid State Chemistry* 1983, 47.
- [266]Fonseca Guerra, C.; Handgraaf, J.-W.; Baerends, E. J.; and Bickelhaupt, F. M. *Journal of Computational Chemistry* 2004, 25, (2), 189-210.
- [267]Hirshfeld, F. L. *Theoretica Chimica Acta* 1977, 44, (2), 129-138.
- [268]Wu, X.; Liu, J.; Xiang, X.; Zhang, J.; Hu, J.; and Wu, Y. *Pure and Applied Chemistry* 2014, 86, (5), 661-669.

- [269]Wen, Y.; Xu, Y.; Cheng, J.; Liu, H.; and Cao, G. *Advanced Materials Research* 2013, 608-609, 1034-1038.
- [270]Wang, G.; Chen, J.; Xu, Y.; Yan, B.; Wang, X.; Zhu, X.; Zhang, Y.; Liu, X.; and Wang, R. *RSC Advances* 2014, 4, (108), 63025-63035.
- [271]Skylas - Kazacos, M.; Peng, C.; and Cheng, M. *Electrochemical and Solid-State Letters* 1999, 2, (3), 121-122.
- [272]Zhang, J.; Li, L.; Nie, Z.; Chen, B.; Vijayakumar, M.; Kim, S.; Wang, W.; Schwenzer, B.; Liu, J.; and Yang, Z. *Journal of Applied Electrochemistry* 2011, 41, (10), 1215-1221.
- [273]Roe, S.; Menictas, C.; and Skylas-Kazacos, M. *Journal of the Electrochemical Society* 2016, 163, (1), A5023-A5028.
- [274]Park, S.-K.; Shim, J.; Yang, J. H.; Jin, C.-S.; Lee, B. S.; Lee, Y.-S.; Shin, K.-H.; and Jeon, J. D. *Electrochimica Acta* 2014, 121, 321-327.
- [275]Zhang, Y.; Haushalter, R. C.; and Zubietta, J. *Inorganica Chimica Acta* 1997, 260, (1), 105-110.
- [276]Yang, W.; and Lu, C. *Inorganic Chemistry* 2002, 41, (22), 5638-5640.
- [277]Birscak, Z.; Harrison, W. T. A. *Inorganic Chemistry* 1998, 37, (13), 3204-3208.
- [278]Wang, G.; Chen, J.; Wang, X.; Tian, J.; Kang, H.; Zhu, X.; Zhang, Y.; Liu, X.; and Wang, R. *Journal of Energy Chemistry* 2014, 23, (1), 73-81.
- [279]Li, S.; Huang, K.; Liu, S.; Fang, D.; Wu, X.; Lu, D.; and Wu, T. *Electrochimica Acta* 2011, 56, (16), 5483-5487.
- [280]Wu, X. W.; Liu, S. Q.; and Huang, K. L. *Wuji Cailiao Xuebao/Journal of Inorganic Materials* 2010, 25, (6), 641-646.
- [281]Liu, J.; Liu, S.; He, Z.; Han, H.; and Chen, Y. *Electrochimica Acta* 2014, 130, (0), 314-321.
- [282]Wu, X.; Liu, S.; Wang, N.; Peng, S.; and He, Z. *Electrochimica Acta* 2012, 78, (0), 475-482.
- [283]Chang, F.; Hu, C.; Liu, X.; Liu, L.; and Zhang, J. *Electrochimica Acta* 2012, 60, 334-338.
- [284] G. Oriji, Y. Katayama, and T. Miura, "Investigations on V (IV)/V (V) and V (II)/V (III) redox reactions by various electrochemical methods," *Journal of Power Sources*, 139, pp. 321-324, 2005.
- [285]M. Tuckerman, K. Laasonen, M. Sprik, and M. Parrinello, "Ab initio molecular dynamics simulation of the solvation and transport of H₃O⁺ and OH⁻ ions in water," *The Journal of Physical Chemistry*, pp. 5749-5752, 1995.
- [286]Z. Mai & et.al, "Anion-conductive membranes with ultralow vanadium permeability and excellent performance in vanadium flow batteries," *ChemSusChem*, pp. 328-335, 2013.
- [287]F. Zhang, H. Zhang, and C. Qu, "Influence of solvent on polymer prequaternization toward anion-conductive membrane fabrication for all-vanadium flow battery," *The Journal of Physical Chemistry B*, pp. 9016-9022, 2012.
- [288]J. Roziere and D.J. Jones, "Non-fluorinated polymer materials for proton exchange membrane fuel cells," *Annual Review of Materials Research*, pp. 503-555, 2003.
- [289]S. Peighambari, S. Rowshanzamir, and M. Amjadi, "Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications," *International Journal of Hydrogen Energy*, pp. 9349-9384, 2010.
- [290]F. Zhang, H. Zhang, and C. Qu, "Imidazolium functionalized polysulfone anion exchange membrane for fuel cell application," *Journal of Materials Chemistry*, pp. 12744-12752, 2011.
- [291]S.J. Zaidi & et.al, "Proton conducting composite membranes from polyether ether ketone and heteropolyacids for fuel cell applications," *Journal of Membrane Science*, pp. 17-34, 2000.

- [292] M.R. Hibbs, C.H. Fujimoto, C.J. Cornelius, "Synthesis and characterization of poly (phenylene)-based anion exchange membranes for alkaline fuel cells," *Macromolecules*, pp. 8316-8321, 2009.
- [293] W. Wei, H. Zhang, X. Li, H. Zhang, Y. Li, and I. Vankelecom, "Hydrophobic asymmetric ultrafiltration PVDF membranes: An alternative separator for VFB with excellent stability," *Physical Chemistry Chemical Physics*, pp. 1766-1771, 2015.
- [294] W. Xu, X. Li, J. Cao, H. Zhang, and H. Zhang, "Membranes with well-defined ions transport channels fabricated via solvent-responsive layer-by-layer assembly method for vanadium flow battery," *Scientific Reports*, 2014.
- [295] W. Wang, Q. Luo, B. Li, X. Wei, L. Li, and Z. Yang, "Recent progress in redox flow battery research and development," *Advanced Functional Materials*, pp. 970 -986, 2013.
- [296] B. Schwenzer, J. Zhang, S. Kim, L. Li, J. Liu, and Z. Yang, "membrane development for vanadium redox flow batteries," *ChemSusChem*, pp. 1388-1406, 2011.
- [297] Z. Mai, H. Zhang, X. Li, C. Bi, and H. Dai, "Sulfonated poly(tetramethyldiphenyl ether ether ketone) membranes for vanadium redox flow battery application," *Journal of Power Sources*, pp. 482-487, 2011.
- [298] W.Y. Hsu and T.D. Gierke, "Ion transport and clustering in Nafion perfluorinated membranes," *Journal of Membrane Science*, pp. 307-326, 1983.
- [299] K. Schmidt-Rohr and Q. Chen, "Parallel cylindrical water nanochannels in Nafion fuel- cell membranes," *Nature Materials*, pp. 75-83, 2008.
- [300] J. Xi and et.al, "Self-assembled polyelectrolyte multilayer modified Nafion membrane with suppressed vanadium ion crossover for vanadium redox flow batteries," *Journal of Materials Chemistry*, pp. 1232-1238, 2008.
- [301] X. Teng, Y. Zhao, J. Xi, Z. Wu, X. Qiu, and L. Chen, "Nafion/organically modified silicate hybrids membrane for vanadium redox flow battery," *Journal of Power Sources*, pp. 1240-1246, 2009.
- [302] C. Ding, H. Zhang, X. Li, H. Zhang, C. Yao, and D. Shi, "Morphology and electrochemical properties of perfluorosulfonic acid ionomers for vanadium flow battery applications: Effect of side-chain length," *ChemSusChem*, pp. 1262-1269, 2013.
- [303] D. Chen, S. Wang, M. Xiao, and Y. Meng, "Synthesis and characterization of novel sulfonated poly(arylene thioether) ionomers for vanadium redox flow battery applications," *Energy and Environmental Science*, pp. 622-628, 2010.
- [304] X. Zhu & et.al, "Challenging reinforced composite polymer electrolyte membranes based on disulfonated poly (arylene ether sulfone)-impregnated expanded PTFE for fuel cell applications," *Journal of Materials Chemistry*, pp. 386-397, 2007.
- [305] J.-P. Shin, B.-J. Chang, J.-H. Kim, S.-B. Lee, and D.H. Suh, "Sulfonated polystyrene/ PTFE composite membranes," *Journal of Membrane Science*, pp. 247-254, 2005.
- [306] W. Wei, H. Zhang, X. Li, Z. Mai, and H. Zhang, "Poly(tetrafluoroethylene) reinforced sulfonated poly(ether ether ketone) membranes for vanadium redox flow battery application," *Journal of Power Sources*, pp. 421-425, 2012.
- [307] H. Zhang, H. Zhang, X. Li, Z. Mai, W. Wei, and Y. Li, "Crosslinkable sulfonated poly (diallyl-bisphenol ether ether ketone) membranes for vanadium redox flow battery application," *Journal of Power Sources*, pp. 309-315, 2007.
- [308] D. Chen, S. Wang, M. Xiao, and Y. Meng, "Preparation and properties of sulfonated poly (fluorenyl ether ketone) membrane for vanadium redox flow battery application," *Journal of Power Sources*, pp. 2089-2095, 2010.

- [309] S. Zhang, C. Yin, D. Xing, D. Yang, and X. Jian, "Preparation of chloromethylated/quaternized poly (phthalazinone ether ketone) anion exchange membrane materials for vanadium redox flow battery applications," *Journal of Membrane Science*, pp. 243-249, 2010.
- [310] D. Xing, S. Zhang, C. Yin, C. Yan, and X. Jian, "Preparation and characterization of chloromethylated/quaternized poly (phthalazinone ether sulfone) anion exchange membrane," *Materials Science and Engineering: B*, pp. 1-5, 2009.
- [311] S. Zhang, B. Zhang, G. Zhao, and X. Jian, "Anion exchange membranes from brominated poly(aryl ether ketone) containing 3,5-dimethyl phthalazinone moieties for vanadium redox flow batteries," *Journal of Materials Chemistry A*, 2014.
- [312] W. Xu, Y. Zhao, Z. Yuan, X. Li, H. Zhang, and I.F. Vankelecom, "Highly stable anion exchange membranes with internal cross - linking networks," *Advanced Functional Materials*, pp. 2583-2589, 2015.
- [313] D. Chen and M.A. Hickner, "V5+ degradation of sulfonated Radel membranes for vanadium redox flow batteries," *Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP*, pp. 11299-11305, 2013.
- [314] Z. Yuan, X. Li, Y. Zhao, and H. Zhang, "Mechanism of polysulfone-based anion exchange membranes degradation in vanadium flow battery," *ACS Applied Materials and Interfaces*, pp. 19446-19454, 2015.
- [315] Z. Yuan, X. Li, J. Hu, W. Xu, J. Cao, and H. Zhang, "Degradation mechanism of sulfonated poly (ether ether ketone) (SPEEK) ion exchange membranes under vanadium flow battery medium," *Physical Chemistry Chemical Physics*, pp. 19841-19847, 2014.
- [316] Z. Yuan, X. Li, Y. Duan, Y. Zhao, and H. Zhang, "Application and degradation mechanism of polyoxadiazole based membrane for vanadium flow batteries," *Journal of Membrane Science*, pp. 194-202, 2015.
- [317] H. Zhang, H. Zhang, X. Li, Z. Mai, and J. Zhang, "Nanofiltration (NF) membranes: The next generation separators for all vanadium redox flow batteries (VRBs)," *Energy and Environmental Science*, 2011.
- [318] H. Zhang, H. Zhang, X. Li, Z. Mai, and W. Wei, "Silica modified nanofiltration membranes with improved selectivity for redox flow battery application," *Energy and Environmental Science*, pp. 6299-6303, 2012.
- [319] W. Wei, H. Zhang, X. Li, H. Zhang, Y. Li, and I. Vankelecom, "Hydrophobic asymmetric ultrafiltration PVDF membranes: An alternative separator for VFB with excellent stability," *Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP*, pp. 1766-1771, 2013.
- [320] Y. Li, H. Zhang, H. Zhang, J. Cao, W. Xu, and X. Li, "Hydrophilic porous poly(sulfone) membranes modified by UV-initiated polymerization for vanadium flow battery application," *Journal of Membrane Science*, pp. 478-487, 2014.
- [321] J. Cao, Z. Yuan, X. Li, W. Xu, H. Zhang, "Hydrophilic poly (vinylidene fluoride) porous membrane with well connected ion transport networks for vanadium flow battery," *Journal of Power Sources*, pp. 228-235, 2015.
- [322] H. Zhang, H. Zhang, F. Zhang, X. Li, Y. Li, and I. Vankelecom, "Advanced charged membranes with highly symmetric spongy structures for vanadium flow battery application," *Energy and Environmental Science*, 2013.
- [323] Y. Li, X. Li, J. Cao, W. Xu, and H. Zhang, "Composite porous membranes with an ultrathin selective layer for vanadium flow batteries," *Chemical Communications*, pp. 4596-4599, 2014.

- [324]D. Zhang & et.al," An integrally thin skinned asymmetric architecture design for advanced anion exchange membranes for vanadium flow batteries," Journal of Materials Chemistry A, pp.16948-16952, 2015.
- [325]Y. Zhao & et.al," Advanced charged sponge - like membrane with ultrahigh stability and selectivity for vanadium flow batteries," Advanced Functional Materials, pp. 210-218, 2016.
- [326]Z. Yuan & et.al," Advanced porous membranes with ultra-high selectivity and stability for vanadium flow batteries," Energy and Environmental Science, pp. 441-447, 2016.
- [327]Z. Yuan & et.al," A highly ion - selective zeolite flake layer on porous membranes for flow battery applications," Angewandte Chemie International Edition, pp. 3058-3062, 2016.
- [328]P. S. Fedkiw & R. W. Watts ,"A mathematical model for the iron/chromium redox battery," Journal of the Electrochemical Society, pp. 701-909, 1984.
- [329]J. Van Zee & R. E. White ," An analysis of a back fed porous electrode for the Br₂/Br⁻: Redox Reaction," Journal of the Electrochemical Society, 1983, pp. 2003-2011.
- [330]T. I. Evans & R. E. White ,"A mathematical model of a zinc/bromine flow cell," Journal of the Electrochemical Society, 1987, pp. 866-874.
- [331]J. Lee & J. R. Selman ," Effects of separator and terminal on the current distribution in parallel - plate electrochemical flow reactors," Journal of the Electrochemical Society, 1982, pp. 1670-1678.
- [332]J. Lee ,"Effect of Mass Transfer on the Current Distribution and Dendrite Growth in Electrochemical Flow Reactors," Chicago: Illinois Institute of Technology, 1981.
- [333]M. J. Mader & R. E. White ,"A mathematical model of a Zn/Br₂ cell on charge," Journal of the Electrochemical Society, 1986, pp. 1297-1307.
- [334]K. Enomoto & et al," Evaluation study about redox flow battery response and its modeling," IEEEJ Transactions on Power and Energy, 2002, pp. 554-560.
- [335]M. Li & T. Hikihara ," A coupled dynamical model of redox flow battery based on chemical reaction, fluid flow, and electrical circuit," IEICE Transactions on Fundamentals of Electronics Communications and Computer Sciences, 2010, pp. 1741-1747.
- [336]A. A. Shah & et al," A dynamic unit cell model for the all-vanadium flow battery," Journal of the Electrochemical Society, 2011, pp. A671-A677.
- [337]M. Vynnycky ," Analysis of a model for the operation of a vanadium redox battery," Energy, 2011, pp. 2242-2256.
- [338]A. Tang & et al,"Thermal modelling and simulation of the all-vanadium redox flow battery," Journal of Power Sources, 2012, pp. 165-176.
- [339]A. Tang, J. Bao & M. Skyllas-Kazacos ,"Thermal modelling of battery configuration and self-discharge reactions in vanadium redox flow battery," Journal of Power Sources, 2012, pp. 489-501.
- [340]D. You & et al," Simulation of the self-discharge process in vanadium redox flow battery," Journal of Power Sources, 2011, pp. 1578-1585.
- [341]M. Skyllas-Kazacos & L. Goh ,"Modeling of vanadium ion diffusion across the ion exchange membrane in the vanadium redox battery," Journal of Membrane Science, 2012, pp. 43-48.
- [342]A. Tang, J. Bao & M. Skyllas-Kazacos ,"Dynamic modelling of the effects of ion diffusion and side reactions on the capacity loss for vanadium redox flow battery," Journal of Power Sources, 2011, pp. 10737-10747.

- [343]D. You, H. Zhang & J. Chen , " A simple model for the vanadium redox battery," *Electrochimica Acta*, 2009, pp. 6827-6836.
- [344]Z. B. Wei , "Dynamic electro-thermal modeling of all-vanadium redox flow battery with forced cooling strategies," *Applied Energy*, 2014, pp. 1-10.
- [345]A. Shah, M. Watt-Smith, F. Walsh, " A dynamic performance model for redox-flow batteries involving soluble species," *Electrochimica Acta*, 2008, pp. 8087-8100.
- [346]D. You D, H. Zhang & J. Chen, " Theoretical analysis of the effects of operational and designed parameters on the performance of a flow-through porous electrode," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2009, pp. 165-171.
- [347]H. Al-Fetlawi, A. Shah & F. Walsh, " Non-isothermal modelling of the all-vanadium redox flow battery," *Electrochimica Acta*, 2009, pp. 78-89.
- [348]K. Knehr & E. Kumbur , "Open circuit voltage of vanadium redox flow batteries: Discrepancy between models and experiments," *Electrochemistry Communications*, 2011, pp. 342-345.
- [349]K. Knehr & et al, " A transient vanadium flow battery model incorporating vanadium crossover and water transport through the membrane," *Journal of the Electrochemical Society*, 2012, pp. A1446-A1459.
- [350]X. Y Ke & et al, " A simple analytical model of coupled single flow channel over porous electrode in vanadium redox flow battery with serpentine flow channel," *Journal of Power Sources*, 2015, pp. 308-313.
- [351]X. Ma, H. Zhang & F. Xing , " A three-dimensional model for negative half cell of the vanadium redox flow battery," *Electrochimica Acta*, 2011, pp. 238-246.
- [352]G. Qiu & et al, " Pore-scale analysis of effects of electrode morphology and electrolyte flow conditions on performance of vanadium redox flow batteries," *Journal of Power Sources*, 2012, pp. 223-234.
- [353]G. Qiu & et al, " 3-D pore-scale resolved model for coupled species/ charge/fluid transport in a vanadium redox flow battery," *Electrochimica Acta*, 2012, pp. 46-64.
- [354]K. Oh & et al, " A comparative study of species migration and diffusion mechanisms in all-vanadium redox flow batteries," *Electrochimica Acta*, 2015, pp. 238-247.
- [355]M. Sterner & I. Stadler, " *Handbook of Energy Storage*", Springer, 2019.
- [356]"Battery Technology: Past, Present and Future Use of Nickel", *NICKEL*, VOL. 32, NO. 1, MAY 2017.
- [357]"Comparative Life-Cycle Assessment of nickel cadmium (NiCd) batteries used in Cordless Power Tools (CPTs) vs. their alternatives nickel-metal hydride (NiMH) and lithium-ion (Li-ion) batteries", European Commission – DG ENV, 15 December 2011.
- [358]"Handbook on Battery Energy Storage System", Asian Development Bank, Dec. 2018.
- [359]"New Technology Batteries Guide", *NIJ Guide* 200-98.
- [360]P. J. Tsai & S. L. I. Chan, "Nickel-Based Batteries: Materials and Chemistry", University of New South Wales, Australia, 2013.
- [361]C. Delmas, "Sodium and Sodium-Ion Batteries: 50 Years of Research", *Advanced Energy Materials*.
- [362]F. Bignucolo & et.al, "Application of a Simplified Thermal-Electric Model of a Sodium-Nickel Chloride Battery Energy Storage System to a Real Case Residential Prosumer", *Energies*, 2017.
- [363]C. H. Dustmann, "Advances in ZEBRA batteries", *ELSEVIER*, 2004.
- [364]"Storage Technologies for Hybrid Electric Buses", RWTH Aachen University, Germany, 2006.

خواننده گرامی

امور نظام فنی و اجرایی سازمان برنامه و بودجه کشور، با گذشت بیش از چهل سال فعالیت تحقیقاتی و مطالعاتی خود، افزون بر هفتصد عنوان نشریه تخصصی- فنی، در قالب آیین نامه، ضابطه، معیار، دستورالعمل، مشخصات فنی عمومی و مقاله، به صورت تألیف و ترجمه، تهیه و ابلاغ کرده است. گزارش حاضر در راستای موارد یاد شده تهیه شده، تا در راه نیل به توسعه و گسترش علوم در کشور و بهبود فعالیت های عمرانی به کار برده شود. فهرست نشریات منتشرشده در سال های اخیر در سایت اینترنتی nezamfanni.ir قابل دستیابی می باشد.

Energy Storage Guide

third Part: Principles of Design, Fabrication and Use of Electrochemical Storage Devices

[No. 840-3]

Implementation Niroo research institute

Project Manager Omid Shahhosseini M.Sc. of Electrical Eng.

Authors & Contributors Committee:

Omid Shahhosseini Niroo research institute M.Sc. of Electrical Eng.

Nasim Akbari Kafshgari Niroo research institute M.Sc. of Electrical Eng

Abbasali Amirfakhrian Niroo research institute M.Sc. of Electrical Eng

Saeed Mahmoudi Niroo research institute M.Sc. of Electrical Eng

Confirmation Committee:

Morteza Torabi Niroo research institute M.Sc of Metallurgy Eng

Niki Moslemi Niroo research institute M.Sc. of Electrical Eng.

Zahra Madihi Bidgoli Niroo research institute M.Sc. of Electrical Eng.

Steering Committee(Plan and Budget Organization):

Farzaneh Agharamzanali Head Group of Technical and Executive Affairs Department

Alirez Totonchi Deputy of Technical and Executive Affairs Department

Mohamad reza talaakoob Expert Engineering, Technical and Executive Affairs Department

Seyed Vahidedin Rezvani Expert Engineering, Technical and Executive Affairs Department

Alireza Fakhr Rahimi Expert Engineering, Technical and Executive Affairs Department

Abstract:

Electrical energy in an AC system cannot be stored electrically and must be generated when needed. However, to store this energy, it can be converted to other forms of energy, but any system needs a good converter for proper performance. The development of technology for storing electrical energy to prepare the necessary power when needed has found a special place in today's power systems. Also, as the electricity part is undergoing major changes, energy storage is a very important choice to cover issues such as restricting the electricity market, entering renewable sources, helping to increase distributed generation, and improving power quality. Therefore, the use of electrical energy storage resources for power storage and use when needed by the grid, has received much attention today.

Batteries (electrochemical storage devices) store electrical energy through chemical reactions. In other words, charging a battery causes electrochemical reactions of its components and thus stores energy chemically. As needed, a chemical reverse reaction causes an electric current to flow from the battery to the grid. One of the important features of batteries is their fast response time. Some batteries are able to respond to load changes in less than 20ms. Battery energy storage losses are low and at the same time they have a high electrical energy storage density. On the other hand, the main defect of batteries may be their longevity. Batteries usually have a shorter lifespan than other energy storage systems. However, the increasing spread of distributed generation and use of renewable energy to provide electrical energy has led to the increasing use of batteries in power systems. The cell structure of the batteries makes it possible to achieve the desired capacity, power and voltage in the storage system by connecting different numbers of battery cells.

In view of the above, efforts are being made to build batteries with better specifications and performance with special focus. Forecasts show that new types of batteries will be introduced to the market in the future and existing batteries will also have significant development and progress. Meanwhile, the very important role of batteries in smart energy grids will be undeniable in the future. With the widespread use of the above equipment, this equipment will soon be used on a large scale in Iran. In addition to comprehensive research and research activities, it is obvious that one of the measures needed to prepare the necessary conditions for the optimal and widespread use of these storage devices, is to develop a technical guide for the design, construction and use of these systems. With regard to this issue, the preparation and compilation of the guide for electrochemical storage devices has been considered and addressed. The leading criterion addresses these issues in five chapters.

**Islamic Republic of Iran
Plan and Budget Organization**

Energy Storage Guide

**Third Part: Principles of Design, Fabrication and Use of
Electrochemical Storage Devices**

No. 840-3

Last Edition: 11-07-2021

Deputy of Technical and Infrastructure
Development Affairs

Ministry of Energy

Department of Technical and Executive
Affairs

Niroo Research Institute

nezamfanni.ir

Nri.ac.ir

2022

این ضابطه با عنوان «اصول طراحی، ساخت و
بکارگیری ذخیره‌سازهای الکتروشیمیایی» به تفکیک
دربدارنده اصول طراحی، ساخت و بکارگیری
باتری‌های لیتیوم یونی، اصول طراحی، ساخت و
بکارگیری باتری‌های سرب اسیدی، اصول طراحی،
ساخت و بکارگیری باتری‌های جریان، اصول
طراحی، ساخت و بکارگیری باتری‌های پایه نیکل و
اصول طراحی، ساخت و بکارگیری باتری‌های سدیم
سولفور می‌باشد.