

# تأثیر غلظت سولفوریک اسید بر عملکرد باتری‌های سربی - اسیدی نوع H و P

فریده محمودزاده<sup>۱</sup>، فهیمه رضایی<sup>۲\*</sup>، مسعود اصغری<sup>۳</sup>، آرمین ملازمی<sup>۴</sup>

۱- دکتری شیمی آلی، شرکت باتری‌سازی آران نیرو

۲- کارشناس ارشد شیمی تجزیه، شرکت باتری‌سازی آران نیرو

۳- کارشناس مهندسی صنایع شیمیایی، شرکت باتری‌سازی آران نیرو

۴- کارشناس ارشد شیمی معدنی، مدیر شرکت باتری‌سازی آران نیرو

تاریخ دریافت: ۹۴/۰۲/۱۴ تاریخ پذیرش: ۹۵/۰۳/۲۴

پیام‌نگار: fahimeh.rezaei90@yahoo.com

## چکیده

در این تحقیق، ظرفیت اولیه و تغییرات ظرفیت باتری‌های ۱۲V/۳۲Ah به ازای شش غلظت مختلف الکترولیت، در محدوده ۱/۱۵-۱/۳۳ گرم بر سانتی‌متر مکعب بررسی می‌شود. باتری‌ها با دو جریان تخلیه الکتریکی ۳/۲ و ۸ آمپر در چرخه قرار می‌گیرند. ضریب مصرف مواد فعال مثبت ۵۰ درصد، مواد فعال منفی ۳۷ درصد است و براساس غلظت سولفوریک اسید موجود در الکترولیت ضریب مصرف اسیدسولفوریک بین ۳۸ و ۸۸ درصد تغییر می‌کند. اگر غلظت اسید ۱/۲۴ گرم بر سانتی‌متر مکعب باشد، ضریب مصرف سولفوریک اسید تقریباً با ضریب مصرف مواد فعال مثبت برابر است. وقتی غلظت اسید کمتر از  $1/24 \text{ g.cm}^{-3}$  است (ناحیه H)، سولفوریک اسید ظرفیت باتری را محدود می‌کند که این باتری نوع H است. اما وقتی غلظت بیشتر از  $1/24 \text{ g.cm}^{-3}$  (ناحیه P) باشد، سرب دی اکسید صفحه، ظرفیت باتری را محدود می‌کند و این باتری نوع P است.

ثابت شده است که ظرفیت اولیه باتری در ناحیه P، بالاتر از میزان تعیین شده ( $C_0$ ) است اما طول عمر باتری کوتاه است و باید با ولتاژ بالا شارژ (پُر) شود. ولی ظرفیت اولیه در ناحیه H پایین تر از مقدار تعیین شده ( $C_0$ ) است، اما طول عمر بسته به جریان تخلیه الکتریکی و غلظت سولفوریک اسید، به طور چشمگیری بیش از ۱۰۰ چرخه است و امکان شارژ در ولتاژهای پایین را فراهم می‌کند. در حالت مدار باز، ولتاژ یاخته‌های شارژ شده با کاهش غلظت سولفوریک اسید کاهش می‌یابد و این امر امکان شارژ باتری در ولتاژ پایین را فراهم می‌آورد، از سولفات‌ها شدن برگشت پذیر صفحه‌ها نیز جلوگیری می‌شود.

کلیدواژه‌ها: طول عمر، ظرفیت، مواد فعال، اسید سولفوریک، شارژ (پرشدن) باتری‌های سربی - اسیدی.

## ۱. مقدمه

به نوبه خود شامل مناطق بلوری و هیدراته‌اند [۳]. نواحی هیدراته، یون‌ها را با محلول  $\text{H}_2\text{SO}_4$  مبادله می‌کنند و با نواحی بلوری در حالت تعادل برقرار می‌شوند [۴]. در طول پرکردن باتری، کاهش الکتروشیمیایی  $\text{PbO}_2$ ، در نواحی هیدراته رخ می‌دهد [۵]. و در طول شارژ خیلی زیاد در نتیجه تجزیه آب، اکسیژن تشکیل می‌شود [۶].

مواد فعال سرب دی اکسید در باتری‌های سربی - اسیدی از ذرات و توده‌های متصل به هم ساخته شده‌اند [۱ و ۲]. ذرات  $\text{PbO}_2$  و توده‌ها

\* جلفا، شرکت باتری‌سازی آران نیرو، واحد تحقیق و توسعه

با تولید باتری‌های VRLA<sup>۶</sup>، حجم الکترولیت در باتری‌های سربی - اسیدی کاهش یافت؛ برای جبران میزان کاهش یافته H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> در پیل‌ها، غلظت اسید از ۱/۲۸ g.cm<sup>-3</sup> به ۱/۳۴-۱/۳۸ g.cm<sup>-3</sup> افزایش داده شد. این تغییر فناوری بدون در نظر گرفتن تأثیر غلظت سولفوریک اسید بر فعالیت الکتروشیمیایی مواد فعال مثبت انجام شد که احتمالاً دلیلی بر کاهش شدید طول عمر باتری VRLA بوده است. این شرایط نامطلوب در پیشرفت صنعت باتری، تحقیقات عمیق تری در زمینه تأثیر غلظت سولفوریک اسید بر عملکرد باتری‌های سربی - اسیدی می‌طلبد که هدف اصلی تحقیق حاضر به‌شمار می‌آید [۱۶ و ۱۷].

## ۲. مراحل آزمایشگاهی

### ۲-۱ تولید باتری

صفحه‌های استاندارد مثبت و منفی 3BS SLI از خط تولید تأسیسات باتری استارت<sup>۷</sup> و شبکه‌های مثبت و منفی از آلیاژهای سرب - کلسیم - قلع - آلومینیم ساخته شده‌اند. وزن مواد فعال مثبت در هر صفحه ۹۵ گرم و مواد فعال منفی ۸۳ گرم است. صفحه‌ها در محلول H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> با چگالی ۱/۰۶ g.cm<sup>-3</sup> ساخته شده‌اند که این امر با به‌کارگیری نوعی الگوریتم، با افزایش اولیه تدریجی جریان و سپس کاهش تدریجی در طی مرحله دوم شکل‌گیری به وقوع پیوسته است. زمان شکل‌گیری ۱۸ ساعت و مقدار الکتروسیته جاری دو برابر ظرفیت نظری صفحه‌ها بود.

پس از تشکیل، صفحه‌های مثبت در ۶۰°C و صفحه‌های منفی در ۱۴۰°C، تحت محیط نیتروژنی شسته و خشک شدند. سپس صفحات شارژ شده خشک داخل دوازده باتری ۱۲V/۳۲Ah، شامل سه صفحه مثبت و چهار صفحه منفی در هر یاخته، جمع شدند و صفحات مثبت داخل جداکننده AGM با ضخامت ۳ میلی‌متر قرار گرفتند. فشار وارد آمده بر بلوک فعال (شامل صفحه‌های مثبت، منفی و جداکننده‌ها) ضخامت جداکننده را ۲۵ درصد کاهش داد. از جداکننده AGM برای جلوگیری از انبساط مواد فعال مثبت و منفی استفاده شد.

در شکل (۱)، نمودار باتری تولید شده و صفحات مثبت - منفی را مشاهده می‌کنید.

نواحی هیدراته با محلول H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> واکنش می‌دهند و این محلول بر فعالیت الکتروشیمیایی PAM<sup>۱</sup> تأثیر می‌گذارد.

ثابت شده است که اگر غلظت سولفوریک اسید بین ۱/۱ تا ۱/۲۸ g.cm<sup>-3</sup> باشد، سرب دی اکسید از لحاظ الکتروشیمیایی فعال است [۷ و ۸]. در این محدوده غلظت، سولفوریک اسید به یون‌های H<sup>+</sup> و HSO<sup>۴-</sup> تجزیه و در مواد فعال مثبت مقدار زیادی β-PbO<sub>2</sub> تشکیل می‌شود. هدف این تحقیق بررسی تأثیر غلظت سولفوریک اسید بر فعالیت الکتروشیمیایی توده فعال PbO<sub>2</sub>، ظرفیت و طول عمر باتری‌های سربی - اسیدی ست. هامسون<sup>۲</sup> و همکارانش نتیجه گرفته‌اند که جریان آندی مواد فعال مثبت، طی اکسایش PbSO<sub>4</sub> از طریق معادله زیر تعیین می‌شود [۹].

$$i = nFSK(C_{Pb^{2+}}^x + C_{H^+}^y) \quad (1)$$

که در اینجا S سطح واکنش، PbO<sub>2</sub>، k ثابت سرعت، n تعداد الکترون‌های درگیر در واکنش الکتروشیمیایی، C<sub>Pb<sup>2+</sup></sub> و C<sub>H<sup>+</sup></sub> غلظت یون‌های Pb<sup>2+</sup> و H<sup>+</sup> شرکت‌کننده در واکنش‌های آندی‌اند، و x و y ترتیب واکنش اکسایش و کاهش را بیان می‌کنند. با توجه به معادله (۱)، بدیهی است که سرعت اکسایش PbSO<sub>4</sub> به PbO<sub>2</sub>، به pH محلول (غلظت محلول) بستگی دارد. از سوی دیگر، غلظت یون‌های Pb<sup>2+</sup> از طریق انحلال‌پذیری PbSO<sub>4</sub> تعیین خواهد شد و همین انحلال‌پذیری به نوبه خود به غلظت محلول سولفوریک اسید بستگی دارد [۱۰ و ۱۱]. بنابراین، غلظت سولفوریک اسید بر فرایند شارژ سرب اسیدی تأثیر می‌گذارد. تاکارا و کانامورا<sup>۳</sup>، تأثیر غلظت سولفوریک اسید را بر فرایند اکسایش PbSO<sub>4</sub> به PbO<sub>2</sub> بررسی کرده‌اند [۱۲ و ۱۳]. آنان نتیجه گرفته‌اند که بالاترین میزان اکسایش PbSO<sub>4</sub> در محلول ۰/۵ مولار سولفوریک اسید رخ می‌دهد (۱/۰۴۸ g.cm<sup>-3</sup>).

هاتوری و همکارانش<sup>۴</sup> [۱۴]، ماتیجاوسکی و همکارانش<sup>۵</sup> [۱۵]، پی بردند که غلظت سولفوریک اسید نه تنها بر سینتیک واکنش‌های الکتروشیمیایی مواد فعال مثبت بلکه بر ضریب مصرف مواد فعال باتری‌های سربی - اسیدی نیز تأثیر می‌گذارد.

1. Positive Active Material
2. Hampson et al.
3. Takehara and Kanamura
4. Hattori et al
5. Mathews et al

6. Valve-Regulated Lead-Acid Battery  
7. START

## ۲-۲ آزمون چرخه باتری

ابتدا همه باتری‌ها در ۱۰ چرخه تخلیه می‌شوند، تا ساختار مواد فعال مثبت و منفی نسبت به غلظت سولفوریک اسید تنظیم شود. مرحله شارژ با جریان ۱۲/۵ آمپر تا ولتاژ ۱۵ ولت ادامه می‌یابد تا زمانی که باتری‌ها تا ۱۱۰٪ فراشارژ شوند. سپس باتریها به مدت ۳۰ دقیقه به صورت مدار باز نگهداری می‌شوند.

پس از چرخه‌های اولیه بالا، که طی آن ظرفیت اندازه‌گیری شد، باتری‌ها با دو برنامه متفاوت که عبارتند از  $C_{10}$  (۱۰ ساعت تخلیه با جریان ۳/۲ آمپر تا ۱/۷ ولت در هر یاخته) و  $C_4$  (۴ ساعت تخلیه با جریان ۸ آمپر تا ۱/۴ ولت در هر یاخته) در دمای  $25^{\circ}\text{C}$  تحت آزمون طول عمر قرار گرفتند. سپس باتری شارژ شد تا آزمون ظرفیت اولیه انجام گیرد. در صورتی که ۷۰ درصد از ظرفیت تعیین شده به دست نیاید، آزمون طول عمر پایان می‌یابد.

## ۳-۲ هم‌ارز الکتروشیمیایی برای محلول سولفوریک اسید با

### توجه به غلظت

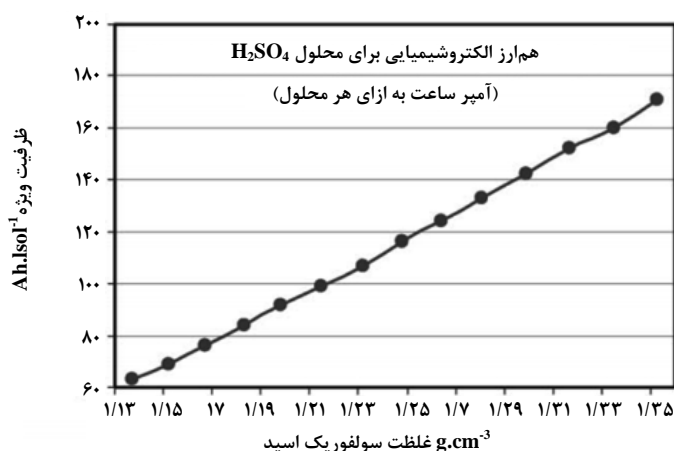
در شکل (۲)، بستگی هم‌ارز الکتروشیمیایی ۱۱ محلول سولفوریک اسید را به عنوان تابعی از غلظت سولفوریک اسید برحسب  $\text{g.cm}^{-3}$  بیان می‌کنیم. این اطلاعات از کتاب بُد گرفته شده است [۱۸]. اطلاعات این شکل برای محاسبه ظرفیت خاص سولفوریک اسید، استفاده خواهد شد.



شکل ۱. (الف) باتری تولیدشده؛ (ب) صفحه مثبت؛ (پ) صفحه منفی.

هدف اصلی تحقیق ما تعیین تأثیر غلظت سولفوریک اسید بر فعالیت الکتروشیمیایی صفحه‌های مثبت است. یاخته‌ها با ۵۳۰ میلی لیتر الکترولیت پر شدند، به طوری که یک آینه روی صفحات طراحی شد تا هیچ حجم الکترولیتی آزادی روی بلوک‌های فعال باقی نماند. بنابراین، بالاترین حجم الکترولیتی در فرایندهای پرشدن و تخلیه درگیر است و این مقدار الکترولیت طی آزمون چرخه حفظ شده است. مقدار آب افزوده شده در منحنی‌های چرخه نشان داده شده است.

محلول سولفوریک اسید با شش غلظت مختلف  $1/24-1/27-1/33$  -  $1/15-1/18-1/21$  گرم بر سانتی‌متر مکعب تهیه شد و هر یک از دو باتری را با محلول‌های بالا پر کردند. در خلال چرخه باتری تغییر غلظت سولفوریک اسید، باعث تغییر در ساختار و خواص جرم‌های فعال، ظرفیت و طول عمر باتری می‌شود.



شکل ۲. هم‌ارز الکتروشیمیایی برای سولفوریک اسید مربوط به غلظت آن در باتری‌های سربی - اسیدی.

### ۳. نتایج و بحث

#### ۳-۱- رابطه بین ضریب مصرف مواد فعال و غلظت سولفوریک

##### اسید در باتری

در شکل (۳)، ضریب مصرف مواد فعال ( $\eta_{NAM}$ ،  $\eta_{PAM}$ ،  $\eta_{H_2SO_4}$ ) را به عنوان عاملی از غلظت سولفوریک اسید مشاهده می‌کنید. ضریب مصرف محاسبه شده مواد فعال مثبت طی تخلیه ۵۰ درصد و مواد فعال منفی ۳۷ درصد محاسبه شده است. براساس ضریب مصرف مواد فعال مثبت، ظرفیت تعیین شده باتری‌ها ۳۲ Ah محاسبه شده است. میزان غلظت سولفوریک اسید با توجه به میزان مصرف سولفوریک اسید به دو ناحیه تقسیم می‌شود.

$C_{H_2SO_4} < 1/24 \text{ g.cm}^{-3}$  در این ناحیه از غلظت، ضریب مصرف سولفوریک اسید در بالاترین حد است (۵۲ تا ۸۷ درصد). بنابراین سولفوریک اسید ظرفیت یافته‌ها و به دنبال آن طول عمر باتری را محدود می‌کند. ما این ناحیه از غلظت را ناحیه H و باتری‌های با این غلظت از سولفوریک اسید را باتری نوع H نامگذاری کرده‌ایم.

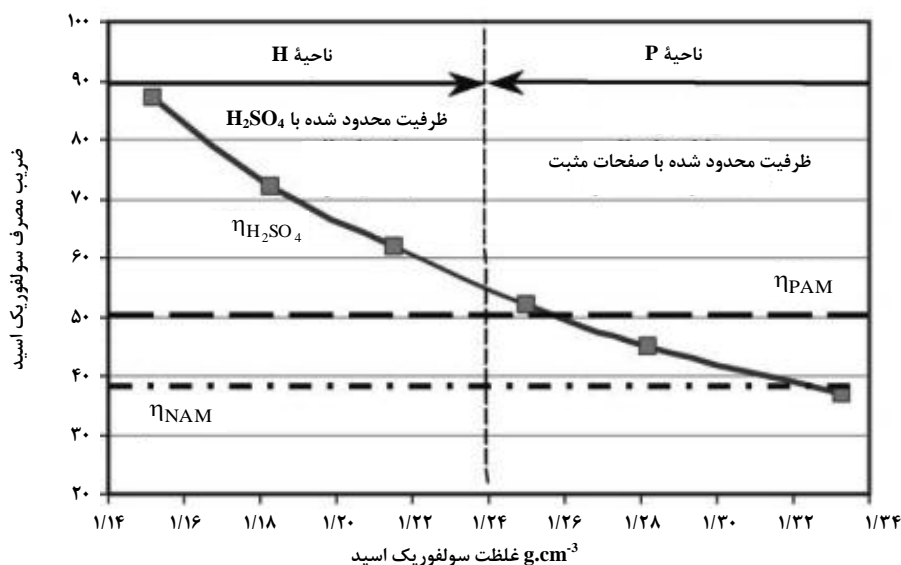
$C_{H_2SO_4} > 1/24 \text{ g.cm}^{-3}$  در این ناحیه از غلظت، ضریب مصرف مواد فعال مثبت در بالاترین حد است. ترکیب فاز و ساختار مواد فعال

مثبت، ظرفیت و طول عمر باتری را محدود می‌کند. ما این ناحیه از غلظت را ناحیه P و باتری‌های با این غلظت از سولفوریک اسید را باتری‌های نوع P خواهیم نامید. در حال حاضر، باتری‌های VRLA از نوع P در بازار موجودند. نتیجه‌گیری شده است که نسبت بین مناطق هیدراته و بلوری در ذرات  $PbO_2$  براساس غلظت سولفوریک اسید تغییر پیدا می‌کند.

اگر غلظت سولفوریک اسید بالاتر از  $1/30 \text{ g.cm}^{-3}$  باشد، سهم مناطق هیدراته به طور چشمگیری کاهش می‌یابد که به کاهش چشمگیر ظرفیت الکتروود  $PbO_2/PbSO_4$  می‌انجامد. بنابراین، دلیل اصلی کاهش ظرفیت الکتروود، غلظت سولفوریک اسید است که عامل نسبت تغییر یافته بین مناطق ژله‌ای و بلوری در ذرات به‌شمار می‌آید.

$C_{H_2SO_4} \approx 1/24 \text{ g.cm}^{-3}$  در این غلظت ضریب مصرف مواد فعال مثبت و سولفوریک اسید برابر است.

هدف این تحقیق اثبات تأثیر دو ناحیه غلظت سولفوریک اسید یاد شده در بالا بر باتری‌های سربی - اسیدی است.



شکل ۳. ضریب مصرف سولفوریک اسید به عنوان تابعی از غلظت در باتری‌های سربی - اسیدی؛ ضریب مصرف مواد فعال مثبت ۵۰٪ و مواد فعال منفی ۳۷٪.

### ۲-۳ ظرفیت اولیه باتری‌هایی که از طریق تخلیه ۱۰ ساعته در چرخه قرار گرفته‌اند

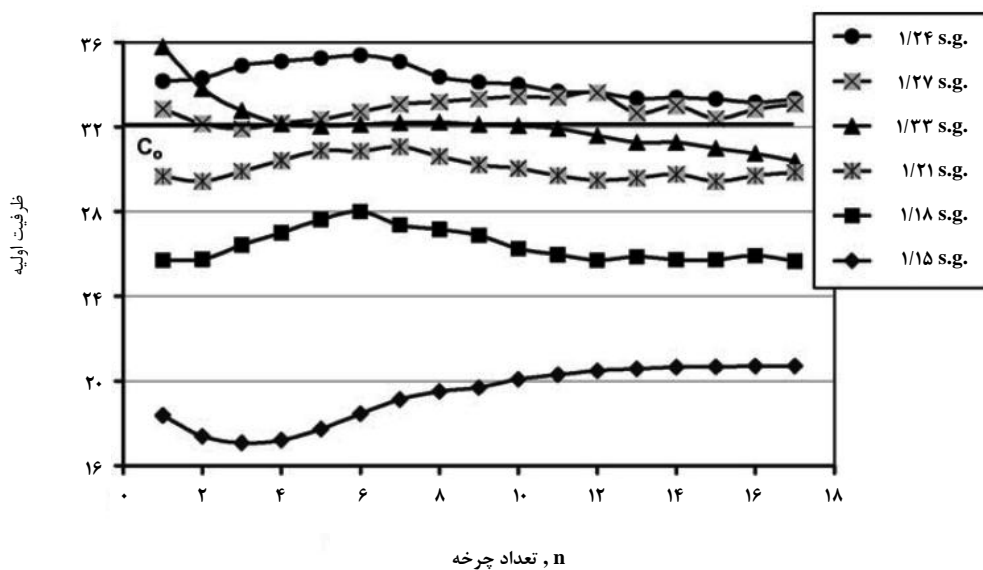
ظرفیت اولیه اندازه‌گیری شده نسبت به تعداد چرخه‌ها را در شکل (۴) مشاهده می‌کنید. مقادیر ظرفیت اولیه تا چرخه دهم، میانگین آزمون‌های  $C_4$  و  $C_{10}$  اند که روی دو باتری انجام گرفته‌اند. بعد از چرخه دهم، نتایج به‌دست آمده برای باتری‌هایی که طی ۱۰ ساعت تخلیه شده‌اند، با نتیجه مورد نظر مطابقت دارد. در چرخه اول، تغییرات خاصی در ساختار مواد فعال مثبت و منفی به‌وجود می‌آید، ساختار مواد فعال تشکیل شده بعد از اولین مرحله ( $C_{H_2SO_4} = 1/06 \text{ g.cm}^{-3}$ ) متناسب با غلظت سولفوریک اسید تغییر شکل می‌دهد. از این رو، منحنی‌های  $C_{10}$  نسبت به تعداد چرخه، تعداد کمینه‌ای را مشخص می‌کنند که با افزایش تدریجی به سوی بیشینه مقدار پیش می‌رود، که با ساختار جدید مواد فعال تشکیل شده در غلظت سولفوریک اسید مربوطه تطبیق می‌کند. باتری‌های نوع P ظرفیتی بالاتر از مقدار محاسبه شده  $C_0 = 32 \text{ Ah}$  در طول چرخه‌های اول بروز می‌دهند، اما، پس از چرخه‌های اول، ظرفیت‌شان کاهش می‌یابد. ظرفیت باتری‌های نوع H پایین‌تر از

مقدار محاسبه شده  $C_0 = 32 \text{ Ah}$  است. باتری‌هایی که غلظت سولفوریک اسید آنها  $1/24 \text{ g.cm}^{-3}$  است، نزدیکترین کارایی را به ظرفیت  $C_0$  دارند. بیشترین ظرفیت اولیه آنها  $C_{max} = 30/9 \text{ Ah}$  است که ۳/۴ درصد پایین‌تر از مقدار محاسبه شده است.

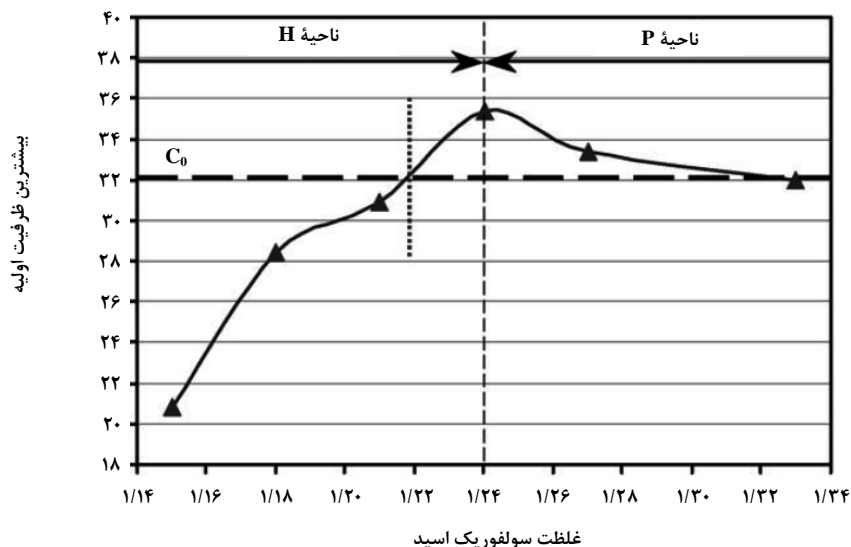
### ۳-۳ تعیین بیشینه مقدار غلظت سولفوریک اسید که در آن ظرفیت اولیه با مقدار تعیین شده برابر است.

در شکل (۵)، بیشینه ظرفیت اولیه ( $C_{max}$ ) را به عنوان عاملی از غلظت سولفوریک اسید مشاهده می‌کنید. از اطلاعات نمودار می‌توان پی برد که وقتی غلظت سولفوریک اسید  $1/22 - 1/33 \text{ g.cm}^{-3}$  است، آنگاه  $C_0 = C_{max}$ .

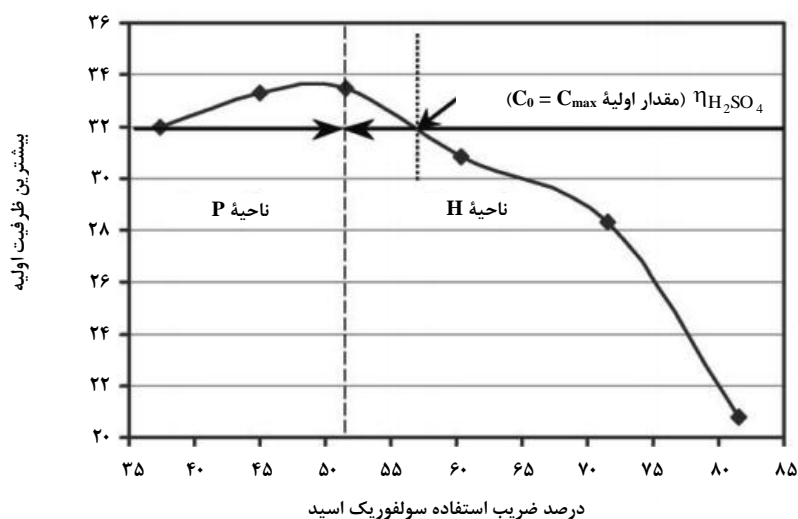
در شکل (۶)، مقادیر  $C_{max}$  را به عنوان عاملی از ضریب مصرف سولفوریک اسید مشاهده می‌کنید. اطلاعات نمودار نشان می‌دهد که به ازای  $\eta_{H_2SO_4} \leq 75\%$ ، باتری بالاترین ظرفیت اولیه را در ۱۰ چرخه اول فراهم می‌آورد، این شرایط با غلظت اسید معادل  $1/22 \text{ g.cm}^{-3}$  مطابقت دارد.



شکل ۴. ظرفیت اولیه ( $C_{10}$ ) برای شش نوع باتری با غلظت‌های متفاوت سولفوریک اسید.



شکل ۵. بیشترین ظرفیت اولیه (تخلیه ۱۰ ساعته) برای شش نوع باتری با غلظت‌های متفاوت سولفوریک اسید



شکل ۶. بیشترین ظرفیت اولیه (تخلیه ۱۰ ساعته) به عنوان عاملی از ضریب استفاده سولفوریک اسید.

در دمای ۲۵ درجه سلسیوس،  $E^{\circ} = 2/047$ ، وقتی، غلظت سولفوریک اسید بالاست،  $a_{H_2O}$  ثابت نیست و نمی‌تواند در  $E^{\circ}$  قرار گیرد. ولتاژ پیل به غلظت سولفوریک اسید بستگی دارد و این وابستگی باید در ضمن پرشدن باتری در نظر گرفته شود در شکل (۷)، ولتاژ باتری‌هایی با غلظت سولفوریک اسید آنها متفاوت را مشاهده می‌کنید. این ولتاژها ۵ دقیقه بعد از شروع تخلیه، □، بعد از تخلیه (۳۰ دقیقه پس از ماندن به صورت مدار باز، ♦، و بعد از پرشدن (۳۰ دقیقه پس از ماندن به صورت مدار باز ▲)،

۳-۴ منحنی پرشدن و تخلیه  $U/t$  در باتری‌هایی با غلظت الکترولیت متفاوت نیروی محرکه الکتریکی برای سل‌های سربی-اسیدی بنابر معادله (۲)، به غلظت سولفوریک اسید بستگی دارد.

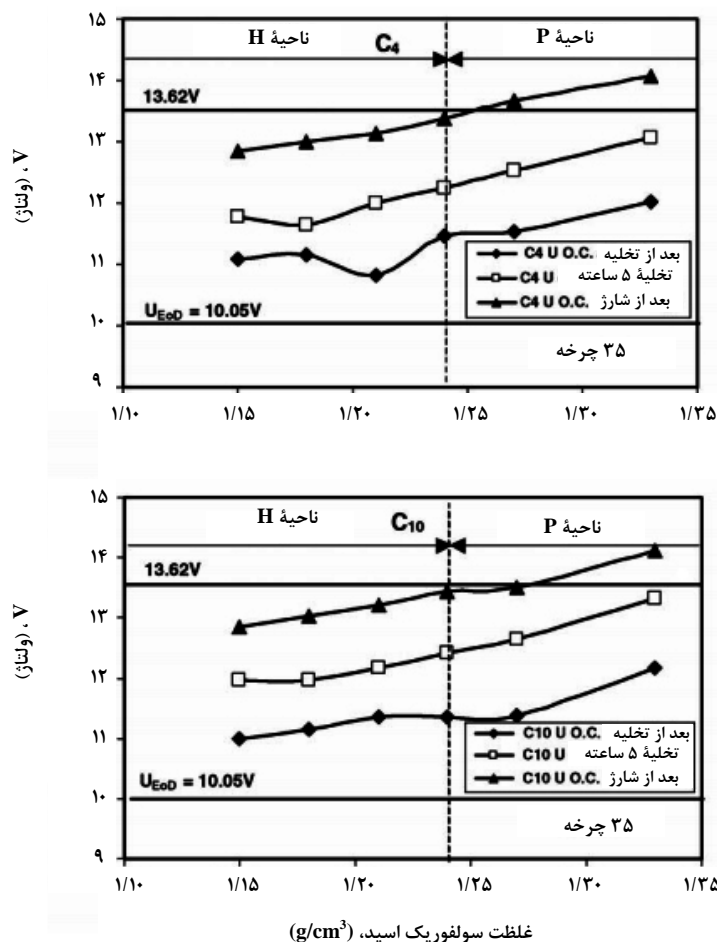
$$E = E_0 + \left(\frac{RT}{F}\right) \ln \left(\frac{a_{H_2SO_4}}{a_{H_2O}}\right) \quad (2)$$

آشکار است که فرایند شارژ هم در مواد فعال مثبت و هم در مواد فعال منفی در دو مرحله انجام می‌شود. در طول مرحله اول،  $PbSO_4$  در مواد فعال مثبت به  $PbO_2$  و در مواد فعال منفی به  $Pb$  کاهش پیدا می‌کند. وقتی باتری حدود ۷۰٪ شارژ می‌شود، صفحات مثبت دیگر توانایی نگه داشتن جریان ثابت را ندارند، بنابراین پتانسیل آنها شروع به افزایش می‌کند که در این حالت واکنش الکتروشیمیایی دیگری در فرایند مصرف جریان آغاز می‌شود، که این واکنش الکتروشیمیایی، تجزیه آب است. که این مرحله هر چقدر دیرتر شروع شود، قابلیت شارژپذیری باتری بیشتر خواهد شد و در نتیجه بازدهی فرایند شارژ بهتر خواهد بود.

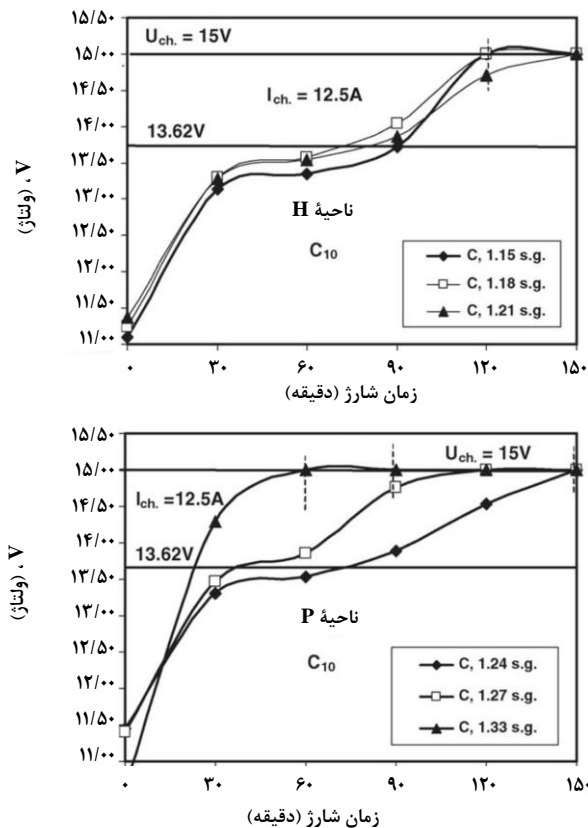
اندازه‌گیری شده‌اند. ولتاژ شارژ و ولتاژ نهایی تخلیه ۱۰/۵ ولت، در نمودار ارائه شده است. داده‌های شکل (۷) حاکی از آن‌اند که وقتی غلظت سولفوریک اسید بالاتر از  $1/30 \text{ g.cm}^{-3}$  است، باتری در ولتاژ ۱۳/۶۲ ولت به طور کامل پر نمی‌شود. بنابراین، اگر از این ولتاژ برای شارژ استفاده شود، باتری باید از نوع H باشد تا از سولفات شدن برگشت‌پذیر جلوگیری شود.

در شکل (۸)، منحنی شارژ باتری‌هایی با غلظت‌های متفاوت بعد از تخلیه ۱۰ ساعته را مشاهده می‌کنید. این باتری‌ها به مدت ۱۵۰ دقیقه، با جریان ۱۲/۵ آمپر تا ۱۵ ولت شارژ شدند.

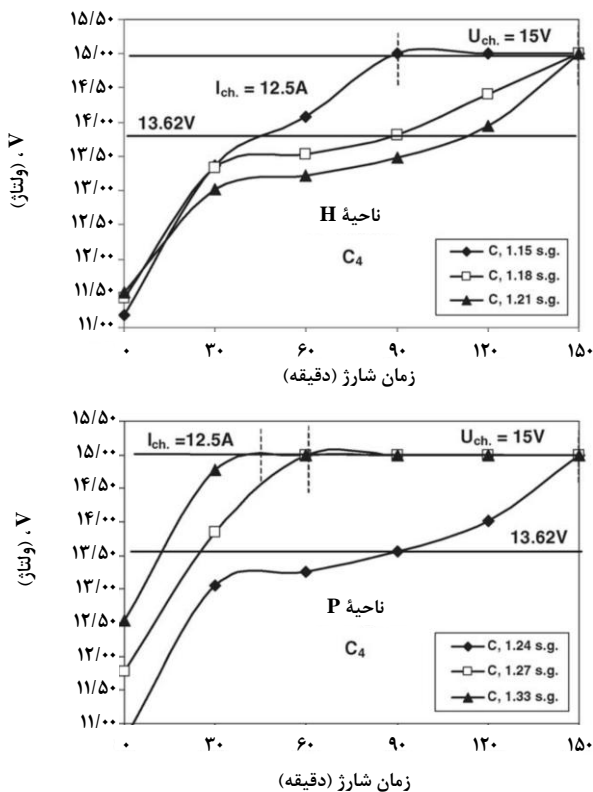
در شکل (۹)، منحنی‌های مشابه را برای باتری‌هایی با مدت تخلیه ۴ ساعته مشاهده می‌کنید. شارژ باتری‌ها با جریان ۱۲/۵ آمپر تا ولتاژ ۱۵ ولت، بعد از مرحله تخلیه با جریان ۸ آمپر انجام گرفته است.



شکل ۷. ولتاژ اندازه‌گیری شده باتری‌ها، بعد از شارژ (▲)، تخلیه (◆)، پنج دقیقه بعد از شروع تخلیه (□) به عنوان عاملی از غلظت سولفوریک اسید.



شکل ۸. ولتاژ باتری نسبت به زمان شارژ با جریان ۱۲ آمپر تا ۱۵ ولت که بعد از تخلیه با جریان ۳/۲ آمپر انجام شد.



شکل ۹. ولتاژ شارژ باتری نسبت به زمان.



بالا نکه خواهند داشت، که با توجه به معادله (۱)، این امر فرایند شارژ را تسهیل می‌کند. همچنین، با توجه به شکل (۱۰)، اگر در پایان روند تخلیه، غلظت سولفوریک اسید به  $1/11 - 1/10 \text{ g.cm}^{-3}$  کاهش یابد، مربوط به ناحیه‌ای است که در آن حلالیت سرب سولفات بالاترین مقدار است، بنابراین، باتری‌ها بیشترین بازدهی شارژ را بروز می‌دهند که باتری‌های نوع H با غلظت‌های الکترولیت  $1/24 \text{ g.cm}^{-3}$  و  $1/21 \text{ g.cm}^{-3}$  هستند.

تولید برق باتری‌های سربی-اسیدی به نحو چشمگیری به قابلیت انتقال سولفوریک اسید بستگی دارد. در شکل (۱۱) رسانایی ویژه الکتریکی محلول سولفوریک اسید را به عنوان تابعی از چگالی آن مشاهده می‌کنید. از این نمودار می‌توان مشاهده کرد که در غلظت‌های  $1/29 - 1/16$  بیشترین قابلیت انتقال ( $10^{-2} \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1} > 0.765 \chi$ ) وجود دارد.

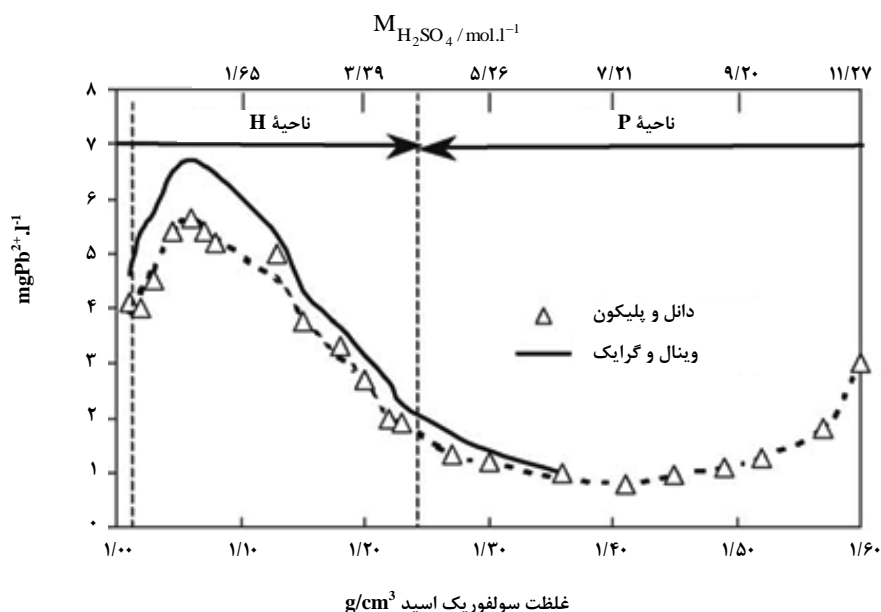
یک یافته جالب از این قرار است که بیشترین رسانایی الکتریکی برای محلول سولفوریک اسید با چگالی  $1/22 \text{ g.cm}^{-3}$  اندازه‌گیری شده است. پس می‌توان انتظار داشت که الکترولیت موجود در باتری‌های نوع H، قابلیت رسانایی الکتریکی بالایی برای تولید برق خواهند داشت.

داده‌های حاصل از شکل‌های (۸) و (۹) به نتایجی به فرار زیر می‌انجامند:

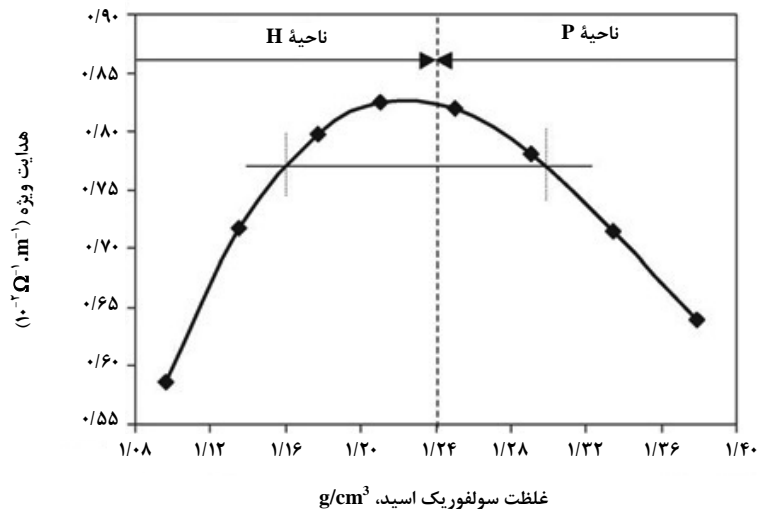
الف. نمای منحنی شارژ، به جریان و ظرفیت دشارژ بستگی دارد. ب. منحنی‌های شارژ و به خصوص بازدهی فرایند شارژ، به غلظت سولفوریک اسید بستگی دارد. در غلظت  $1/33$ ، فرایند شارژ کمترین بازده را دارد و شتابان به ولتاژ ۱۵ می‌رسد. در غلظت‌های کمتر از  $1/24$ ، بازده شارژ باتری‌ها بدون در نظر گرفتن سرعت تخلیه بالاتر است. در تخلیه C4 (شکل (۹)) و زمانی که غلظت سولفوریک اسید معادل  $1/15 \text{ g.cm}^{-3}$  است، درصد شارژ باتری در طول یک ساعت ۷۲ درصد و بعد از ۹۰ دقیقه ۸۸ درصد است.

با توجه به توضیحات بالا، باتری‌های سربی-اسیدی نوع H آسان‌تر از باتری‌های نوع P شارژ می‌شوند، که یکی از دلایل آن رابطه بین انحلال‌پذیری سرب سولفات و غلظت سولفوریک اسید است که این رابطه در شکل (۱۰) مشاهده می‌کنید، این اندازه‌گیری را وینال<sup>۱</sup> و کریگ<sup>۲</sup> [۱۰]، دائل و پلیکون<sup>۳</sup> [۱۱]، انجام داده‌اند.

انحلال‌پذیری سرب سولفات در ناحیه H بسیار بالاتر از ناحیه P است. از این رو، وقتی غلظت سولفوریک اسید در ناحیه H است، بلورهای سرب سولفات، غلظت یون‌های  $\text{Pb}^{2+}$  موجود در محلول را



شکل ۱۰. وابستگی حلالیت بلورهای سرب سولفات به غلظت سولفوریک اسید.



شکل ۱۱. وابستگی رسانایی ویژه محلول سولفوریک اسید به عنوان عاملی از چگالی سولفوریک اسید [۱۸].

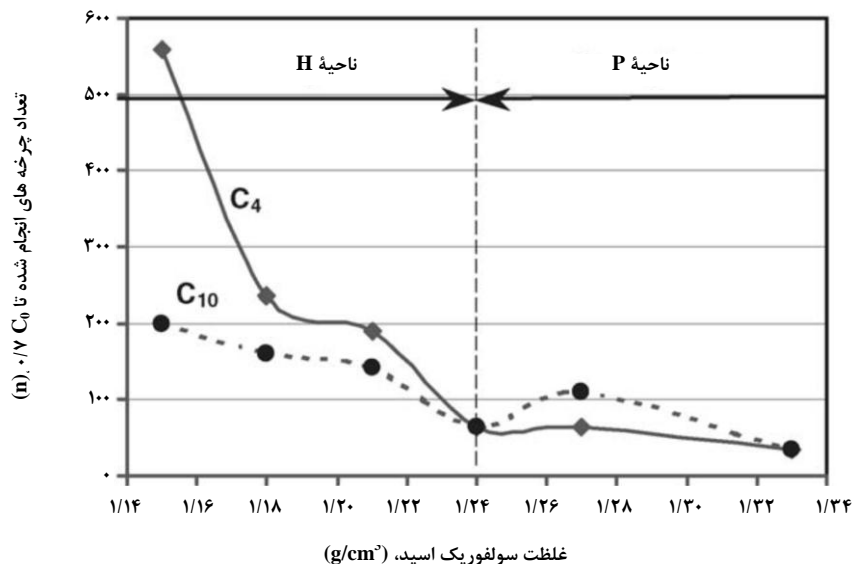
متفاوت  $1/33 \text{ g.cm}^{-3}$  -  $1/15 \text{ g.cm}^{-3}$  مورد آزمایش قرار گرفته است. دو ناحیه برای غلظت سولفوریک اسید تعیین شده است. وقتی غلظت کمتر از  $1/24 \text{ g.cm}^{-3}$  باشد (ناحیه H)، سولفوریک اسید ظرفیت باتری را محدود می‌کند که این باتری نوع H است. و وقتی غلظت این اسید بیشتر از  $1/24 \text{ g.cm}^{-3}$  (ناحیه P) باشد، سرب دی‌اکسید صفحه، ظرفیت باتری را محدود می‌کند و این باتری نوع P است.

۳-۵ طول عمر باتری‌های نوع H و P به عنوان تابعی از غلظت سولفوریک اسید

در شکل (۱۲) مشاهده می‌کنید که بین عمر باتری‌های در حال آزمون و غلظت سولفوریک اسید، رابطه معکوس برقرار است.

#### ۴. نتیجه‌گیری کلی

عملکرد باتری‌های  $12V/32Ah$  با غلظت‌های سولفوریک اسید،



شکل ۱۲. طول عمر باتری‌هایی که در چرخه قرار گرفته‌اند، با جریان تخلیه ۸ و ۳/۲ آمپر به عنوان عاملی از غلظت سولفوریک اسید.

VRLA اساساً بهبود می‌یابد و علاوه بر این، قاعدتاً این باتری‌ها با ولتاژ پایین شارژ می‌شوند.

### مراجع

- [1] Pavlov, D., Bashtavelova, E., "A Model of the Structure of the Positive Lead-Acid Battery Active Mass", J. Electrochem. Soc, 131, p. 1468, (1984).
- [2] Pavlov, D., Bashtavelova, E., "Processes at the micro-level in the oxidation of PbSO<sub>4</sub> to PbO<sub>2</sub> during charging of lead/acid battery positive plates". J. Power Sources, 30, p. 77, (1990).
- [3] Pavlov, D., Balkanov, I., Halachev, T., Rachev, P., "Hydration and Amorphization of Active Mass PbO<sub>2</sub> Particles and Their Influence on the Electrical Properties of the Lead-Acid Battery Positive Plate". J. Electrochem. Soc, 136, p. 3189, (1989).
- [4] Pavlov, D., Balkanov, I., "The PbO<sub>2</sub> Particle: Exchange Reactions Between Ions of the Electrolyte and the PbO<sub>2</sub> Particles of the Lead-Acid Battery Positive Active Mass". J. Electrochem. Soc, 139, p. 1830, (1992).
- [5] Pavlov, D., "The Lead-Acid Battery Lead Dioxide Active Mass: A Gel-Crystal System with Proton and Electron Conductivity", J. Electrochem. Soc, 139, p. 3075, (1992).
- [6] Pavlov, D., Monahov, B., "Mechanism of the Elementary Electrochemical Processes Taking Place during Oxygen Evolution on the Lead Dioxide Electrode", J. Electrochem. Soc, 143, p. 3616, (1996).
- [7] Monahov, B., Pavlov, D., Kirchev, A., Vasilev, S., "Influence of pH of the H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution on the phase composition of the PbO<sub>2</sub> active mass and of the PbO<sub>2</sub> anodic layer formed during cycling of lead electrodes", J. Power Sources, 113, p. 281, (2003).
- [8] Pavlov, D., Kirchev, A., Stoycheva, M., Monahov, B., "Influence of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentration on the mechanism of the processes and on the electrochemical activity of the Pb/PbO<sub>2</sub>/PbSO<sub>4</sub> electrode". J. Power Sources, 137, p. 288, (2004).
- [9] Hampson, N. A., Kelly, S., Peters, K., "Fundamentals of lead-acid cells. IX. The effect of alloying with antimony on the electrochemical properties of solid lead", J. Appl. Electrochem, 10, p. 91, (1980).
- [10] Vinal, G. W., Craig, D. N., "Solubility of lead sulfate in solutions of sulfuric acid, determined by dithizone with a photronic cell", J. Res. Bur. Stand. 22, p. 55, (1939).
- [11] Danel, V., Plichon, V., "Study of Pb(II) in various H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mixtures by differential pulse polarography: solubility of lead sulphate, diffusion coefficient of Pb(II) and half-wave potential of Pb(Hg)/Pb(II)", Electrochim. Acta, 27, p. 771, (1982).
- [12] Takehara, Z., Kanamura, K., "The SEM observation of the potentiostatic oxidation of lead sulfate on a gold plate in sulfuric acid solution", J. Electrochem. Soc, 134, p. 13, (1987).

غلظت سولفوریک اسید باید با در نظر گرفتن ولتاژ شارژ استاندارد را اختیار شود که مصرف‌کننده به کار است. وقتی ولتاژ ویژه شارژ کمتر از ۱۴ ولت باشد، باتری‌ها باید با الکترولیت دارای غلظت سولفوریک اسید مربوط به ناحیه H پر شوند، تا اینکه امکان شارژ کامل باتری وجود داشته باشد. و از سولفات‌ها شدن برگشت‌پذیر جلوگیری شود. در باتری‌های نوع H با غلظت  $C_{H_2SO_4} < 1/24 \text{ g.cm}^{-3}$ ، حلالیت سولفات سرب افزایش می‌یابد و شارژ‌پذیری بهبود می‌یابد. در چرخه‌های تخلیه ۴ و ۱۰ ساعته، باتری نوع P طول عمر کوتاه‌تری دارند، بیشترین تعداد چرخه آنها ۱۰۰ است. در حالی که باتری‌های نوع H براساس غلظت سولفوریک اسید و جریان تخلیه، طول عمر بیشتری دارند و تعداد چرخه ۲۰۰ تا ۲۵۰ است. نتایج آزمایشگاهی زمینه‌ای را فراهم می‌آورند تا باتری‌های سربی-اسیدی به دو نوع تقسیم شوند:

باتری نوع P:

$$\eta_{PAM} = / .50 \quad \eta_{H_2SO_4} < / .57 \quad \eta_{NAM} \leq / .40$$

باتری نوع H:

$$\eta_{PAM} = / .50 \quad \eta_{H_2SO_4} > / .57 \quad \eta_{NAM} \leq / .40$$

باتری‌های نوع P در حال حاضر به عنوان باتری‌های VRLA تولید می‌شوند و ظرفیت اولیه بالاتری دارند، اما طول عمر آنها کوتاه است. اطلاعات تجربی ارائه شده در این مقاله نشان می‌دهد که باتری‌های نوع H ظرفیت اولیه کمتری دارند اما طول عمر آنها نسبت به باتری‌های نوع P به طور چشمگیری طولانی‌تر است.

مقدار مرزی  $\eta_{H_2SO_4}$  بین این دو نوع باتری، به طرح باتری و آلیاژ شبکه استفاده شده بستگی دارد. در نتیجه، آلیاژهای Pb-Sb و Sb سهم نواحی هیدراته شده را در ذرات PbO<sub>2</sub> افزایش می‌دهند. این امر بر مبادله یون بین محلول و نواحی PbO<sub>2</sub> هیدراته شده تأثیر خواهد نهاد که به نوبه خود بر فعالیت صفحه PbO<sub>2</sub>، و بنابراین بر مقدار مرزی  $\eta_{H_2SO_4}$  بین دو نوع باتری P و H تأثیر می‌گذارد [۱۹].

مشاهده تأثیر غلظت سولفوریک اسید بر عملکرد باتری‌های سربی-اسیدی و تمایز آشکار بین دو نوع باتری سربی-اسیدی ناظر بر این امر است که به احتمال زیاد، غلظت بالای سولفوریک اسید در باتری‌های VRLA طول عمر این باتری‌ها را محدود می‌کند. احتمالاً اگر غلظت سولفوریک اسید در ناحیه H باشد عملکرد باتری‌های

- [13] Takehara, Z., Kanamura, K., "The effect of the sulfuric acid concentration on the oxidation of  $\text{PbSO}_4$  to  $\text{PbO}_2$ ", J. Electrochem. Soc, 134, p. 1604, (1987).
- [14] Hattori S., Tosano, S., Kusuoku, O., Kagaku, Denki., "Studies on various performances of lead-acid-batteries with high-concentration electrolytes", Aust. J. Chem, 44, p. 109, (1976).
- [15] Mathews, D. B., Habib, M. A., Badwal, S. P. S., "The behaviour of lead dioxide electrodes in acidic sulfate electrolytes", Aust. J. Chem, 34, p. 247, (1981).
- [16] Asai, K., Tsubota, M., Yonezu, K., Ando, K., "Discharge behaviour of electrodeposited  $\text{PbO}_2$  and Pb electrodes", J. Power Sources, 7, p. 73, (1981).
- [17] Eckdunge, P., Simonsson, D., "Recharge kinetics of the porous lead dioxide electrode I. The effect of structural changes", J. Electrochem. Soc., 132, p. 2521, (1985).
- [18] Bode, H., Brodd, R. J., Kordesch, K. V., "Lead-Acid Batteries", John Wiley & Sons, New York, 75, p. 43, (1977).
- [19] Monahov, B., Pavlov, D., "Influence of fast charge on the life cycle of positive lead-acid battery plates", J. Electrochem. Soc., 141, p. 231, (1994).