تحسين الخواص البنيوية والكهروكيميائية للمادة الفعالة السالبة في مدخرات الرصاص الحمضية المحسنة بالغرافين

أسامة صطايف الأحمد، د. سعيد مندو
قسم الفيزياء، كلية العلوم، جامعة إدلب

الملخص:

تهدف هذه الدراسة إلى استقصاء تأثير إضافة الغرافين بتراكيز مختلفة تتراوح بين % (0.05–0.2) وزناً إلى المادة الفعالة السالبة في مدخرات الرصاص الحمضية، وقد أجريت سلسلة من الاختبارات الكهروكيميائية لتقييم الأداء، شملت قياس سعة التفريغ، والكفاءة الطاقية، والمقاومة الداخلية، وذلك خلال 24 دورة من الشحن والتفريغ. كما حلل نمط حيود الأشعة السينية للعينة LAB2 التي تحوي 0.1% غرافين قبل عملية الشحن (D2) وبعد 24 دورة شحن وتفريغ(D8) .

أظهرت النتائج تحسنًا ملحوظًا في الأداء العام للمدخرات المدعمة بالغرافين، إذ تميزت العينة التي تحتوي على 0.15% من الغرافين (LAB3) بأفضل أداء. فقد سجلت هذه العينة سعة تفريغ مرتفعة، واستقرارًا في الجهد أثناء ظروف التشغيل العالية، إضافة إلى أدنى مقاومة داخلية 29mΩعلى مدى الدورات.

كما حققت عينة الغرافين بتركيز 0.2% أعلى كفاءة طاقية بلغت 86.98% مقارنة بالكفاءة المسجلة في العينة المرجعية (LAB0) التي لم تتجاوز 74.82%. وبينت نتائج الأشعة السينية أن خلال التفريغ تفاعل Pbo مع H2SO4 وتشكلت بلورات pbso4 أثناء الشحن إلى رصاص معدني وأظهرت نتائج الدراسة البنيوية أن متوسط الحجم البلوري للعينةD8 هو 33.51nm ما يشير إلى استقرار نسبي في حجم البلورات مقارنة مع العينة D2 إذ إن متوسط الحجم البلوري 33.95nm.

تدعم هذه النتائج فرضية أن الغرافين يُعد مادة واعدة لتعزيز الخصائص الكهروكيميائية والبنيوية لمدخرات الرصاص الحمضية.

الكلمات المفتاحية: مدخرات الرصاص الحمضية، الغرافين، تحسين الأداء، مقاومة كبريتات الرصاص، الكفاءة الطاقية، استقرار الجهد، تقليل المقاومة الداخلية.

Improving the structural and electrochemical properties of the passive active material in graphene-enhanced lead-acid accumulators

Osama Alahmad, Dr. Saeed Mando
Department of Physics Faculty of Science, Idlib University

Abstract:
The aim of this study is to investigate the effect of adding graphene with different concentrations ranging from (0.05-0.2) % by weight to the negative active material in lead-acid batteries, and conducted a series of electrochemical tests to evaluate the performance, including measuring the discharge capacity, electrical efficiency, and internal resistance, during 24 cycles of charging and discharging. Also, the X-ray diffraction pattern analysis of LAB2 sample containing 0.1% Graphene before loading process (D2) and after 24 cycles of loading and unloading. (D8).
The results showed a significant improvement in the overall performance of graphene-supported deposits, as the purity of the sample containing 0.15% of graphene (LAB3) performed best. The record of this sample is the high discharge capacity, and stability in the voltage during the high operation containers, in addition to the minimum internal resistance of 29mΩ over the cycles. Also, the graphene sample with a concentration of 0.2% achieved the highest energy efficiency of 86.98% compared to the efficiency recorded in the reference sample (LAB0) which exceeded 74.82%. And the X-ray results showed that Pbo reacts with H2SO4 during discharge and the formation of PbSO4 crystals during charging to mineral lead, and the results of the structural study show that the average crystal size of sample D8 is 33.51 nm, which indicates a relative stability in the volume of crystals compared to sample D2, where the average crystal size is 33.95 nm.
These results support the hypothesis that graphene is a promising material to enhance the electrochemical and structural properties of lead-acid batteries.
Keywords: Lead-acid batteries, graphene, performance enhancement, lead sulfate resistance, energy efficiency, voltage stability, internal resistance reduction.

1- المقدمة:

تُعدّ مدخرات الرصاص الحمضية (LABs) إحدى تقانات تخزين الطاقة الأساسية التي استعملت على مدى أكثر من قرن. وعلى الرغم من ظهور بدائل متقدمة مثل مدخرات الليثيوم–أيون والمدخرات ذات الحالة الصلبة، لا تزال مدخرات الرصاص الحمضية تُستعمل على نطاق واسع بفضل انخفاض تكلفتها، وسهولة تصنيعها، وقابليتها العالية لإعادة التدوير. وتنتشر هذه المدخرات بشكل خاص في أنظمة بدء تشغيل المركبات، ومزودات الطاقة غير المنقطعة (UPS)، وإنارة الطوارئ، وتخزين الطاقة المتجددة خارج الشبكة، ما يجعلها من أكثر حلول تخزين الطاقة موثوقية. [1,2].

على الرغم من أن الجوانب البيئية لهذه المدخرات تحسّنت بشكل كبير بفضل برامج إعادة التدوير الفعالة، فإن محدوديتها البنيوية تتطلب جهودًا مستمرة لتحسين أدائها ومتانتها. ومن أبرز مساوئ مدخرات الرصاص الحمضية نذكر: انخفاض الكثافة الطاقية (من إذ الحجم والوزن)، ودورة حياة محدودة، خاصة في ظروف الشحن الجزئي عالية المعدل [3] [4] [5]. وتُعد ظاهرة الكبرتة (Sulfation) من التحديات الأساسية التي تؤدي إلى انخفاض كفاءة المدخرة وقصر عمرها التشغيلي، وهي ظاهرة تتمثل في التكوّن غير القابل للعكس لبلورات كبريتات الرصاص ($PbSO_4$) على الأقطاب، وتحدث أثناء عمليات التفريغ العميق أو الشحن عند تيارات مرتفعة، ما يؤدي في نهاية المطاف إلى تراجع كفاءة المدخرة وقصر عمرها التشغيلي [8] [9] [5] [6] [7]. ولمعالجة هذه المشكلة، اتجه الباحثون إلى إضافة مواد كربونية إلى المادة النشطة السالبة[10] [11] [12] [13] [14] .

وقد ثبت أن إضافة المواد الكربونية إلى المادة الفعالة السالبة (NAM) تُعد من الاستراتيجيات الفعالة في الحد من ظاهرة الكبرتة .[15] [16]

أثبتت الدراسات أن هذه الإضافة لها تأثيرات متعددة من بينها: تعزيز الناقلية الكهربائية، ما يُسهّل التفاعلات الكهروكيميائية[17]. وتعديل المسامية بطريقة تساعد

في تكوين بلورات $PbSO_4$ صغيرة ومتوزعة بشكل منتظم وتعيق النمو البلوري من خلال إحداث تأثيرات فراغية تعمل كفواصل[11] [18]. إضافة إلى زيادة سعة الطبقة المزدوجة الكهربائية، ما يساعد على موازنة تيارات الشحن والتفريغ ويمنع حدوث الكبرتة غير القابلة للعكس. أظهرت الدراسات السابقة، مثل دراسة Baca وآخرين [19]، أن التركيز الأمثل للكربون المسحوق (مثل الجرافيت) في المادة الفعالة السالبة (NAM)يمكن أن يحسّن بشكل كبير من عمر دورة المدخرة، خاصة في ظروف الشحن الجزئي .(PSoC) وقد كشفت نتائجهم أن تجاوز محتوى الكربون نسبة 2% لمحتوى الكربون يؤدي إلى زيادة في المقاومة الداخلية وانخفاض في الأداء بسبب انسداد المسام وتطور طور الهدروجين.

أما الدراسات الحديثة، فقد ركّزت على المواد النانوية الكربونية من الجيل الجديد. فعلى سبيل المثال، قدم Kang وآخرون [20] منهجية فحص سريعة لتقييم قدرة القبول الديناميكي للشحن (DCA) وتطور الهيدروجين في أقطاب بطاريات الرصاص الحمضية. وقد أظهرت نتائجهم الأداء المتفوق للإضافات ثنائية الأبعاد مثل الجرافين من إذ تحسين الناقلية، والحد من التبلور الكبريتي، وتحسين الاستقرار الكهروكيميائي وهي أهداف تتماشى مع الأهداف الأساسية للدراسة الحالية.

ويُعزى هذا التحسن ليس فقط إلى الناقلة العالية الأساسية للجرافين، بل أيضًا إلى قدرته على منع تبلور كبريتات الرصاص من خلال الحجب الفراغي، إذ يعمل كفواصل نانوية تقلل من نمو البلورات. علاوة على ذلك، يساهم الغرافين في زيادة السعة الكهربائية لطبقة الشحن المزدوجة، ما يحسن توزيع الشحنة عبر سطح القطب، ويساعد على موازنة تيارات الشحن/التفريغ ويقلل من التبلور الكبريتي غير القابل للانعكاس [13] [21].

2- تأثير الإضافات الكربونية على أقطاب المدخرة

في سبيل التغلب على التحديات المرتبطة بمدخرات الرصاص الحمضية، اتجهت العديد من الدراسات إلى تحسين أدائها عبر إستراتيجيات متعددة، من بينها: تعديل تركيبة الإلكتروليت، تطوير آليات الشحن، واعتماد مواد متقدمة في تصنيع الأقطاب.

ومن بين هذه الأساليب، لاقى استعمال المواد النانوية اهتمامًا متزايدًا بوصفه أحد الحلول الواعدة.

ويستند اختيار الإضافات المناسبة للمادة الفعالة السالبة (NAM) إلى عدة معايير رئيسة، تشمل الناقلية الكهربائية، والمساحة السطحية النوعية، والقدرة على الالتصاق بسطح الرصاص. إذ تتيح المواد ذات الناقلية العالية والمساحة السطحية الكبيرة التفاعلات الكهروكيميائية عند الواجهة بين القطب والإلكتروليت، في حين تساهم قدرة الالتصاق الجيد بسطح الرصاص في تحسين الثبات البنيوي للمادة الفعالة.[22–25]

ويُعد الغرافين من أبرز المواد النانوية الكربونية التي أظهرت خصائص واعدة في هذا السياق، فهو تآصل ثنائي الأبعاد للكربون يتميز بناقلية كهربائية عالية جدًا، ومساحة سطحية واسعة، ومتانة ميكانيكية فائقة. وعلى الرغم من نجاحه الكبير في تحسين أداء أنظمة تخزين الطاقة المتقدمة مثل مدخرات الليثيوم–أيون والمكثفات الفائقة، فإن تطبيقاته في مدخرات الرصاص الحمضية التقليدية لا تزال في مراحلها المبكرة نسبيًا من إذ الدراسة والتطوير .[24]

يمتلك الغرافين مجموعة من الخصائص الفيزيائية والكيميائية الفريدة التي تمنحه قدرة متميزة على تحسين أداء مدخرات الرصاص الحمضية. وتُعد ناقليته الكهربائية العالية ($\sim 10^6$ S/m)من أبرز هذه الخصائص، إذ تسهم في تعزيز انتقال الإلكترونات داخل بنية القطب، ما يؤدي إلى تقليل المقاومة الداخلية وزيادة كفاءة عمليات الشحن والتفريغ.

كما تُوفر المساحة السطحية الكبيرة للغرافين ($>2600\ m^2/g$) عددًا كبيرًا من المواقع النشطة للتفاعلات الكهروكيميائية، ما يرفع من الكثافة الطاقية والاستطاعة النوعية للمدخرة. وتُضاف إلى ذلك قوته الميكانيكية العالية، التي تُسهم في تأمين السلامة البنيوية لهيكل القطب خلال دورات التشغيل المتكررة، وهو ما ينعكس إيجابًا على طول عمر المدخرة .[25]

ومن المتوقع أن يؤدي دمج الغرافين ضمن بنية الأقطاب السالبة إلى تحقيق سلسلة من الفوائد التشغيلية، تشمل: تقليل تأثيرات الاستقطاب، تحسين ثبات البنية البنيوية للقطب، الحد من تكوّن كبريتات الرصاص($PbSO_4$) ، وتعزيز كل من المسامية

والناقلية الأيونية للمادة الفعالة. وتتكامل هذه التحسينات لتسهم في إطالة عمر الخدمة، وزيادة الكفاءة الطاقية، وتعزيز الأداء الكلي للمدخرة.[25]

3- نطاق وأهداف الدراسة

تركّز هذه الدراسة على تقييم تأثير دمج مادة الغرافين ضمن المادة الفعالة السالبة (NAM) في مدخرات الرصاص الحمضية (LABs)، وذلك من خلال تحليل أثر هذه الإضافة على أبرز مؤشرات الأداء الكهروكيميائي. وأُدخل تراكيز متفاوتة من الغرافين تتراوح بين (0.2–0.05) بالوزن في أقطاب سالبة جرى تحضيرها مخبريًا وأخرى أُخذت من مدخرات تجارية، بهدف المقارنة ضمن شروط اختبار موحّدة.

وتنطلق هذه الدراسة من فرضية أساسية مفادها أن إضافة الغرافين ستُفضي إلى تحسينات ملموسة في السعة النوعية، وكثافة الطاقة، والكفاءة الطاقية، بالإضافة إلى إطالة عمر الدورة التشغيلية.[27] ويُعزى ذلك إلى الدور المحتمل للغرافين في الحد من ظاهرة التبلور الكبريتي (sulfation)، وتعزيز الاستقرار البنيوي للأقطاب السالبة خلال عمليات الشحن والتفريغ المتكررة [26–28].

- **أهداف الدراسة**

تهدف هذه الدراسة بشكل رئيس إلى استقصاء دور الغرافين في تحسين أداء وطول عمر مدخرات الرصاص الحمضية. وتُحدد الأهداف الفرعية على النحو التالي:

1. تحليل التأثيرات الكهروكيميائية للغرافين على أداء مدخرات الرصاص الحمضية، مع التركيز على مؤشرات رئيسة مثل السعة النوعية، والكثافة الطاقية، والكفاءة الكلية.
2. تقييم تأثير الغرافين على عمر دورة المدخرة، ولا سيما من خلال دراسة قدرته على كبح ظاهرة الكبرتة وتثبيت بنية القطب أثناء دورات الشحن والتفريغ المتكررة.
3. تحديد النسبة المثلى من الغرافين التي تحقق أفضل أداء للمدخرة، إلى جانب دراسة أكثر الإستراتيجيات فعاليةً لدمج الغرافين ضمن عجينة المادة الفعالة للقطب السالب.

4- المواد والطرائق

في إطار هذه الدراسة، جرى تصنيع أربع مدخرات رصاص حمضية (LABs) تجريبية، دُمجت نسب متفاوتة من مادة الغرافين ضمن التركيبة الخاصة بالمادة الفعالة السالبة(NAM) كما هو موضح بالجدول (1)، بغية تقييم تأثير هذه الإضافة على الخصائص الكهروكيميائية للمدخرات.

الجدول (1): نسب الغرافين المضاف المضافة للمادة الفعالة السالبة

رمز المدخرة	LAB0	LAB1	LAB2	LAB3	LAB4
graphene%	0	0.05	0.1	0.15	0.2

بالمقابل، اعتمدت مدخرة خامسة مرجعية بدون أي إضافة من الغرافين، وسُميت LAB0، لاستعمالها مجموعة مقارنة معيارية. جرى تصنيع وتجميع جميع المدخرات تحت ظروف تصنيع موحدة، لضمان اتساق المعايير التجريبية، كما تم إجراء الاختبارات ضمن بيئة محكمة بدرجة حرارة محيطة تراوحت بين C^0 (27-23)درجة مئوية.

5- المواد المستعملة في تصنيع عجينة الأقطاب

- أكسيد الرصاص :يُستعمل أكسيد الرصاص كمادة أساسية لتشكيل الأقطاب السالبة والموجبة في مدخرات الرصاص. تم استعمال الرصاص المصنع بطريقة مطحنة الكرات بنسبة أكسدة تصل الى % (80-70). [9]
- حمض الكبريت :(H_2SO_4) يُستعمل كإلكتروليت في المدخرة. يُضاف إلى المعاجين لتوفير الأيونات التي تسهم في تفاعل المدخرة. تكون كثافته عند استعماله كإلكتروليت $1.25\ g.cm^{-3}$ولعملية خلط المعاجين بكثافة $1.4\ g.cm^{-3}$.
- الماء مقطر :يُستعمل لضمان نقاء المكونات وعدم حدوث تفاعلات غير مرغوب فيها أثناء عملية الخلط.
- ألياف بولي أكريلونيتريل :(PAC) تُضاف لتحسين تماسك المعجون وزيادة قوة الأقطاب.

- كبريتات الباريوم :($BaSO_4$) تُستخدم في بعض الخلطات كإضافة لتحسين الخصائص الميكانيكية للمعجون.
- الغرافين :يُعد الغرافين مادة نانوية فائقة الناقلية، ويتميز بكفاءة عالية في تحسين التوصيل الكهربائي والميكانيكي. حُضر مخبرياً باستعمال تقانة التقشير الكهروكيميائي.

6- عملية خلط المعاجين:process mixing Paste

يتم تنفيذ عملية الخلط وفقًا للخطوات التالية:

- إضافة المكونات الجافة :تبدأ العملية بإضافة المكونات الجافة الأساسية مثل مسحوقLO ، ألياف PAC ، كبريتات الباريوم، والمواد الكربونية (للمعاجين السلبية) أو مسحوق LO وألياف PAC (للمعاجين الإيجابية). تتوزع هذه المكونات بشكل محدد بناءً على نوع المعجون المطلوب.
- خلط المكونات الجافة :بعد إضافة المكونات الجافة، تُخلط جيدًا لضمان توزيع المواد بشكل متجانس في العجينة. يساعد الخلط الجيد في الحصول على معجون ذي خواص موحدة وخالٍ من التكتلات.
- إضافة الماء :يُضاف كمية محددة من الماء (150 gr) لتفعيل عملية الخلط وتحويل المكونات الجافة إلى عجينة قابلة للعمل. تكون كمية الماء مهمة لضبط القوام النهائي للمعجون.
- إضافة الحمض أثناء الخلط :في هذه الخطوة، يُضاف الحمض تدريجيًا أثناء عملية الخلط. يُنقط الحمض بدقة لتغطية المكونات بشكل كامل. يجب مراقبة كثافة الحمض ($1.4g.cm^{-3}$) للتأكد من عدم حدوث تفاعلات غير مرغوب فيها.

- خلط الحمض لمدة 10 دقائق :بعد إضافة الحمض، تُخلط المكونات لمدة 10 دقائق لضمان تجانس المعجون. يساعد هذا الوقت في تفاعل الحمض مع المكونات الأخرى، ما يساهم في تحسين خواص المعجون.

- إضافة الماء الإضافي (إذا لزم الأمر) :في حالة وجود مواد كربونية مضافة إلى المكونات الجافة، قد يتطلب الأمر إضافة ماء إضافي لضمان عدم جفاف المعجون، وتحقيق القوام المطلوب.

من خلال اتباع هذه الخطوات بدقة، يُحصل على معاجين ذات خصائص فيزيائية وكيميائية مناسبة لاستعمالها في المدخرات الرصاصية الحمضية. يُركز على مراقبة كميات المواد والوقت أثناء

لضمان الحصول على معاجين عالية الجودة تتمتع بالكفاءة والمتانة المطلوبة الخلط.

7- اختبار مدخرات الرصاص الحمضية

شملت المؤشرات الأساسية التي قيست وحللت في هذه الدراسة :الكفاءة الطاقية، الطاقة النوعية، المقاومة الداخلية، واستقرارية أداء الأقطاب، وذلك بغية تقديم تقييم شامل لتأثير دمج الغرافين على الأداء العام للمدخرات.

اختبار مدخرات الرصاص الحمضية

أُجرينا مجموعة من الاختبارات القياسية على مدخرات الرصاص الحمضية المصنّعة محليًا، وذلك وفقًا للمعايير الدولية المعتمدة مثل IEC بغية تقييم الخصائص الكهربائية، وتحليل منحنيات التفريغ، وقياس الأداء الكلي للمدخرات.

شملت هذه الاختبارات مراقبة مستمرة للجهد، والتيار، ودرجة حرارة الإلكتروليت، وذلك ضمن فواصل زمنية محددة. نُفذت عملية الشحن بواسطة تيار ثابت مقداره 5 Amp، واستُمرت المراقبة حتى الوصول إلى مجال جهد نهاية الشحن، الذي تراوح بين volt (14.4-15.3).

أما اختبارات التفريغ فقد أُجريت بواسطة تيارات ثابتة تراوحت بين Amp (2.5–1)، إذ حُللت مؤشرات أداء عدة ، من بينها: سعة التفريغ، الكفاءة الطاقية، والكفاءة الكولومبية.

الشكل (1): الدارة الكهربائية المستخدمة في قياسات أداء المدخرة

5-1 اختبار الشحن والتفريغ للمدخرات

شُحنت المدخرات جميعها بتيار ثابت 5A وبجهد شحن ثابت قيمته 12voltحتى الوصول الى جهد نهاية الشحن volt (15.3– 14.4) وتسجيل الزمن لكل عملية الشحن. تم تسجيل زمن أربع عمليات شحن لكل مدخرة (الدورة الأولى–الدورة السابعة –الدورة الثالثة عشر–الدورة التاسعة عشر– الدورة الرابعة والعشرين).

حساب الطاقة المدخلة إلى المدخرة من العلاقة:

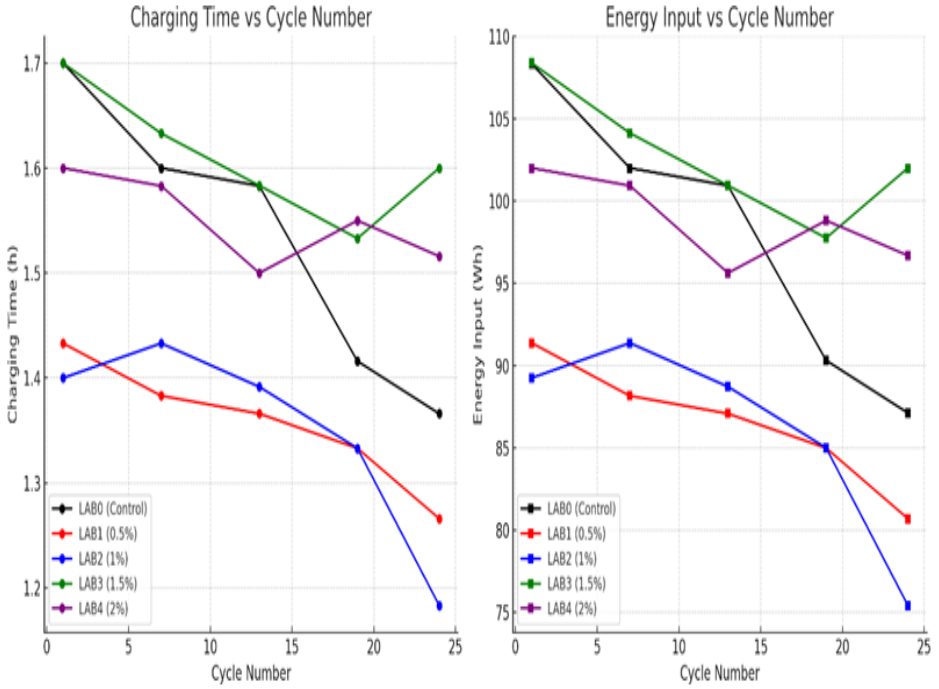
$$E=V\times I\times t$$

- إذ: v: جهد الشحن volt
- I: تيار الشحن Amp
- t: زمن الشحن (h)

الجدول (2): أزمنة الشحن والطاقة المدخلة للمدخرة خلال دورات شحن مختلفة.

الدورة	زمن الشحن والطاقة المدخلة	LAB0	LAB1	LAB2	LAB3	LAB4
الأولى	زمن الشحن (h)	1.7	1.433	1.4	1.7	1.6
	الطاقة المدخلة (Wh)	108.32	91.37	89.25	108.37	102
السابعة	زمن الشحن(h)	1.6	1.38	1.43	1.63	1.58
	الطاقة المدخلة (Wh)	102	88.16	91.37	104.12	100.93
الثالثة عشر	زمن الشحن(h)	1.58	1.36	1.39	1.58	1.5
	الطاقة المدخلة (Wh)	100.93	87.08	88.71	100.93	95.62
التاسعة عشر	زمن الشحن(h)	1.41	1.33	1.33	1.53	1.55
	الطاقة المدخلة (Wh)	90.31	84.99	85	97.749	98.81
الرابعة والعشرون	زمن الشحن(h)	1.36	1.266	1.1833	1.6	1.516
	الطاقة المدخلة (Wh)	87.12	80.70	75.43	102	96.68

رسمنا مخططات أزمنة الشحن (2–a) والطاقة المدخلة لكل مدخرة (2–b) بدلالة عدد دورات الشحن المحددة



الشكل (2): منحنيات أزمنة الشحن والطاقة المدخلة لكل مدخرة لكل مدخرة

التحليل

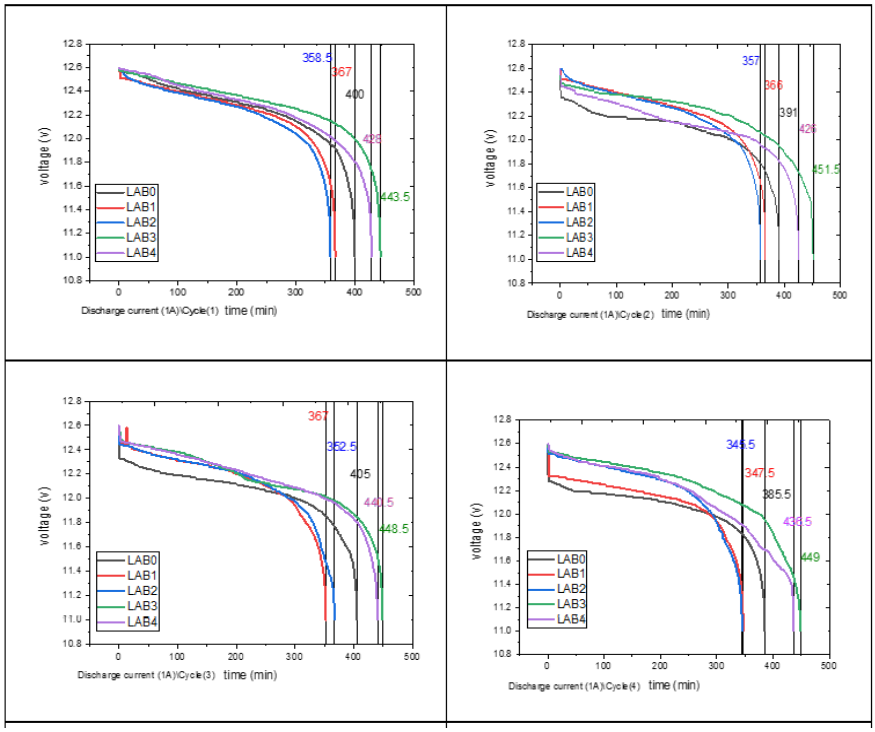
تشير النتائج إلى تحسّن أزمنة الشحن بفضل استعمال الغرافين:

- (LAB1–LAB2)حققت زمن شحن أقصر وطاقة مدخلة أقل نسبيًا، ما يدل على فعالية أعلى في استقبال وتخزين الطاقة.
- أظهرت المدخرات المحسّنة بالغرافين (LAB3–LAB4) ثباتاً ملحوظًا في زمن الشحن وقيم الطاقة المدخلة مقارنةً بالمدخرة المرجعية(LAB0) .

وتشير هذه النتائج إلى وجود تركيز مثالي للغرافين يتراوح بين% (1–1.5) ، تتضاءل بعده الفوائد المحتملة أو قد تبدأ بالتراجع، وربما يكون ذلك نتيجة لتكتل جزيئات الغرافين أو تغيرات في الناقلية الكهربائية

2-5 اختبارات التفريغ واستهلاك الاستطاعة:

أُجريت سلسلة من اختبارات التفريغ بواسطة تيارات تفريغ ثابتة تراوحت قيمتها بين (1-2.5) Amp.



الشكل (3): منحنيات التفريغ بتيار 1A

- **تحسينات الأداء:**

أظهرت المدخرة LAB3 (بنسبة 0.15 % غرافين) أفضل النتائج، إذ سجلت زيادة كبيرة في استطاعة التفريغ بنسبة +25.85% عند تيار تفريغ 2.5 Amp مقارنة بالمدخرة المرجعية.

أظهرت المدخرة LAB4 (بنسبة 0.2 % غرافين) أداءً مقاربًا، لكنها سجلت انخفاضًا طفيفًا في الكفاءة عند التيارات الأعلى، ما يشير إلى احتمال حدوث تأثير تشبّع نتيجة زيادة تركيز الغرافين عن حد معيّن.

- **المقاومة الداخلية:**

تم استعمال جهاز HIOKI 3554 لقياس كل من المقاومة الداخلية والجهد، إذ يعتمد مبدأ قياس المقاومة الداخلية على تطبيق تيار ثابت عبر المدخرة وقياس مقدار التغير في الجهد الناتج.

أظهرت المدخرات المحسّنة بالغرافين انخفاضًا في المقاومة الداخلية، ويُعزى ذلك إلى التحسن في الناقلية الكهربائية والخصائص البنيوية الناتجة عن إضافة الغرافين.

الجدول (3) :يوضح المقاومة الداخلية للمدخرات قبل وبعد عملية الاختبار

المدخرة	LAB0	LAB1	LAB2	LAB3	LAB4
المقاومة الداخلية دورة 1 (mΩ)	31.02	30.04	29.32	28.40	27.97
المقاومة الداخلية دورة 24 (mΩ)	35.34	32.44	31.45	29.09	28.26

أظهرت نتائج القياس أن إضافة مادة الغرافين بنسب متزايدة قد أدت إلى انخفاض ملحوظ في المقاومة الداخلية للمدخرات، سواء في حالات الشحن الجزئي أو الكامل، مقارنة بالمدخرة المرجعية (LAB0). ويُعزى هذا الانخفاض إلى تحسّن البنية الموصلة في الأقطاب السالبة نتيجة دمج الغرافين، الذي يتمتع بناقلية كهربائية عالية ومساحة سطحية كبيرة، ما يُعزز من كفاءة التفاعلات الكهروكيميائية.

- **الاحتفاظ بالطاقة:**

حافظت المدخرة LAB3 (1.5%غرافين) على أكثر من 99.08% من سعتها الابتدائية بعد 24 دورة شحن/تفريغ، في حين لم تحتفظ المدخرة المرجعية (LAB0) سوى بـ 84.7% من سعتها في نفس الظروف.

أما المدخرة LAB4 (2% غرافين)، فقد احتفظت بنسبة 98.05%من سعتها بعد 24 دورة، ما يعكس الأثر الإيجابي للغرافين على الاحتفاظ بالطاقة وطول عمر الدورة مقارنةً بالمدخرة المرجعية. وتؤكد هذه النتائج التحسن الكبير في عمر الدورة والاحتفاظ بالطاقة بفضل إضافة الغرافين.

- **تحسين الأداء الكهروكيميائي:**

تمثلت مساهمة الغرافين في تحسين الأداء الكهروكيميائي في النقاط التالية:

1. الحد من نمو بلورات $PbSO_4$، الأمر الذي يعد أساسيًا في تقليل فقدان السعة.

2. تعزيز المسامية ونفاذية الإلكتروليت، ما يساهم في تحسين التفاعلات الكهروكيميائية.
3. توفير مسارات أسرع لنقل الإلكترونات، ما يؤدي إلى كفاءة وأداء أعلى.

الاستنتاج: تؤكد الدراسة بقوة فعالية دمج الغرافين، وخصوصًا بنسبة 1.5% وزنيًا، كمادة مضافة فعالة لتحسين أداء مدخرات الرصاص الحمضية. وتعد هذه التحسينات ذات أهمية بالغة في التطبيقات التي تتطلب كفاءة عالية، مثل أنظمة الطاقة المتجددة. وتوفّر هذه الدراسة أساسًا علميًا متينًا لمزيد من الأبحاث والتطوير في مجال مدخرات الرصاص الحمضية المحسّنة بالغرافين لتطبيقات الجيل القادم.

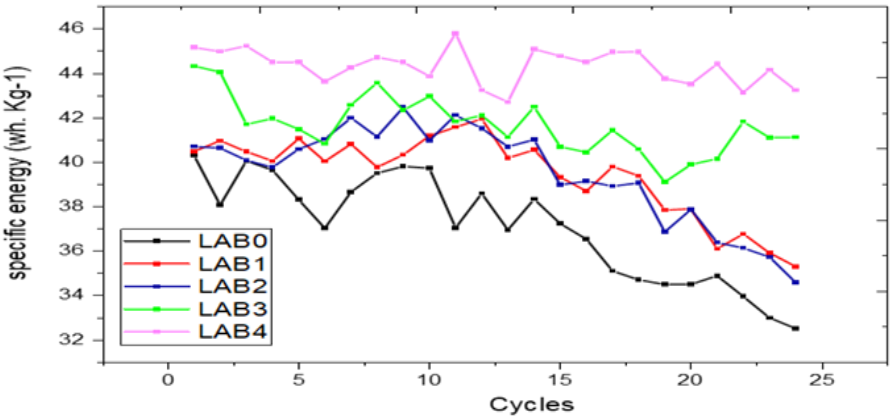
3-5 سعة الطاقة والطاقة النوعية:

في هذا البحث، اعتمدت الكتلة النشطة الفعالة لأقطاب المدخرة كأساس لحساب الطاقة النوعية، وذلك بغية تقييم أداء المادة الفعالة بدقة، وتجنب التأثيرات الناتجة عن مكونات المدخرة غير النشطة مثل الهيكل الخارجي والملحقات. استعملت هذه القيم لحساب الطاقة النوعية لكل مدخرة بالاستناد إلى السعة الطاقية المقاسة فعليًا خلال كل دورة من دورات التفريغ الأربع والعشرين.

الجدول (4): مؤشرات الطاقة النوعية الأساسية:

المؤشر	LAB0	LAB1	LAB2	LAB3	LAB4
السعة الأولية(Ah)	6.666	5.975	6.116	7.380	7.330
السعة النهائية(Ah)	5.645	5.229	5.541	7.312	7.187
نسبة الاحتفاظ بالسعة (%)	84.68%	87.52%	90.60%	99.08%	98.05%
الكتلة (kg)	2	1.75	1.8	2.1	1.95
الطاقة النوعية في الدورة1 (Wh/Kg)	40.29	40.47	40.69	44.31	45.15
الطاقة النوعية في الدورة24 (Wh/Kg)	32.49	35.29	34.57	41.10	43.23
نسبة التحسن في الطاقة النوعية	-	8.65 %	6.42 %	26.64 %	33.15 %
الاحتفاظ بالطاقة النوعية (%)	80.64	87.2 %	84.9 %	92.76 %	95.7 %

تُظهر هذه النتائج أن الفرق في الأداء بين LAB3 وLAB4 ليس كبيرًا، إذ بلغت القيمة العظمى للطاقة النوعية في LAB3 نحو (44.31Wh/kg)، مقابل (45.79 Wh/kg) في LAB4. كما أن سلوك المدخرتين عبر الدورات كان متقاربًا، ما يشير إلى أن رفع تركيز الغرافين من 0.15% إلى 0.2% لم يؤدِّ إلى تحسين ملحوظ، وهو ما قد يدل على بدء وصول تأثير الغرافين إلى حالة شبه إشباع. بناءً على ذلك، يمكن عدّ تركيز 0.15% نقطة توازن مثالية بين الأداء والتكلفة، ويوضح الشكل (4) تغير الطاقة النوعية للمدخرات خلال 24 دورة تفريغ،



الشكل (4): الطاقة النوعية للمدخرات خلال 24 دورة

4-5- المردود الطاقي (Energy Efficiency):

يُعبَّر عن المردود الطاقي (η) للمدخرة بنسبة الطاقة المستفادة خلال عملية التفريغ إلى الطاقة المدخلة أثناء الشحن، وذلك وفق العلاقة التالية:

$$\eta = \frac{(E_consumed\ )}{E_input} \times 100$$

- η هو المردود الطاقي (%)
- $E_consumed$: الطاقة المستفادة منها أثناء التفريغ (الطاقة المستهلكة).

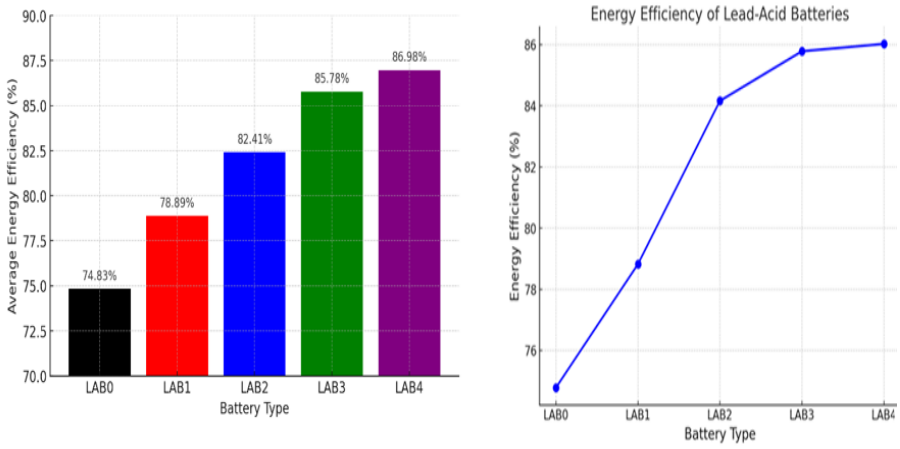
E_input : الطاقة المدخلة في الشحن.

حُسب المردود الطاقي لعدة مدخرات عند دورات شحن/تفريغ متتالية، وتوضيحها في الجداول التالية:

يبين الجدول (5) القيم المتوسطة للمردود الطاقي لجميع المدخرات المدروسة عبر الدورات المختلفة. وتوضح النتائج أن المدخرات المحسنة بإضافة الغرافين حققت مردودًا طاقياً أعلى مقارنة بالمدخرة المرجعية (LAB0). كما يُلاحظ وجود علاقة طردية بين زيادة نسبة الغرافين والمردود الطاقي، إذ سجّلت المدخرة LAB4 التي تحتوي على (0.2% غرافين) أعلى مردود طاقي بمتوسط بلغ 86.976%.

الجدول (5): المردود المتوسط (الوسطي) لكل مدخرة عبر الدورات المختلفة.

المدخرة	المتوسط الحسابي للمردود الطاقي(%)
LAB0	**74.825**
LAB1	**78.886**
LAB2	**82.408**
LAB3	**85.778**
LAB4	**86.976**



الشكل (5): المردود الطاقي المتوسط (الوسطي) لكل مدخرة عبر الدورات المختلفة

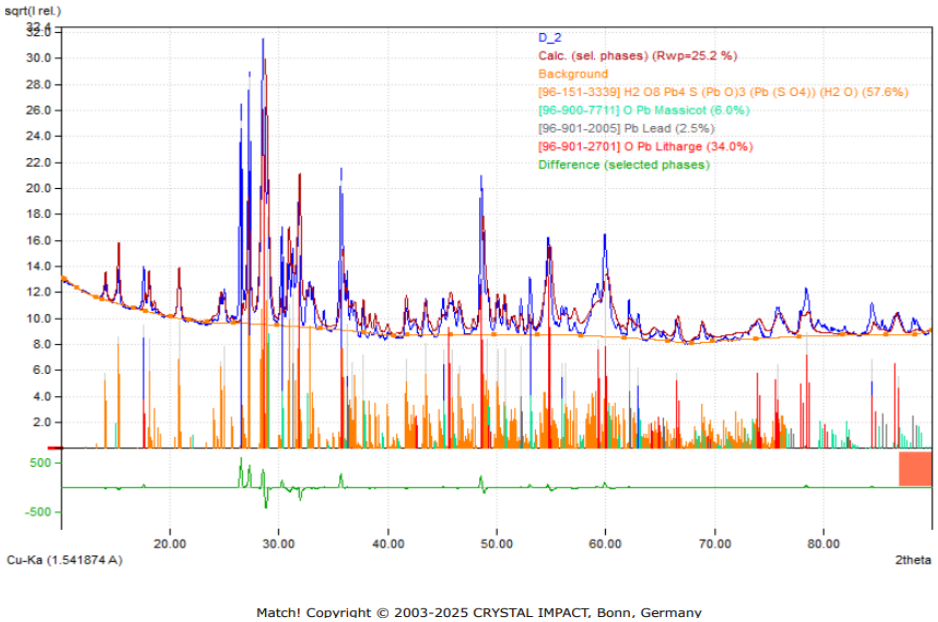
ويُلاحظ من الجدول (5) والشكل (5) أن المدخرتين LAB3 وLAB4، اللتين تحتويان على أعلى نسب من مادة الغرافين (0.15% و0.2%على التوالي)، قد حققتا أعلى مردود طاقي بين جميع العينات. بلغ المتوسط الحسابي للمردود الطاقي لـ LAB3 نحو 85.778%، بينما سجلت LAB4 أعلى مردود بقيمة 86.976%. ورغم تفوق LAB4 بنسبة ضئيلة، إلا أن الفرق بين المدخرتين يبقى محدودًا، ما يشير إلى بلوغ الأداء الطاقي مرحلة من التشبع أو الاستقرار عند هذه النسب العالية من الغرافين. يمكن تفسير هذا التقارب بأن تأثير الغرافين في تحسين التفاعلات الكهروكيميائية وزيادة كفاءة الأقطاب السالبة يصبح أقل وضوحًا بعد تجاوز تركيز معين قرابة (0.15%) وذلك بسبب احتمالية تشبع البنية المسامية أو تكتل جزيئات الغرافين عند التركيز الأعلى (0.2%)، ما يقلل من الفائدة الإضافية المرجوة. ومن ثم ، يمكن عدّ نسبة (0.15%)غرافين (LAB3) خيارًا اقتصاديًا وتقنيًا مناسبًا لتحقيق كفاءة طاقية مرتفعة دون الحاجة إلى زيادة إضافية في نسبة المادة المضافة.

6- تحليل نمط انعراج الأشعة السينية للعينة (D_2) (LAB2)

حُلل نمط حيود الأشعة السينية للعينة D_2، المأخوذة من المادة الفعالة في القطب السالب لمدخرة رصاصية حمضية محسّنة بإضافة 0.1% غرافين (LAB2)، قبل عملية الشحن. أُجريت عملية التحليل بواسطة برنامج Match! (الإصدار 2024) من تطوير شركة CRYSTAL IMPACT – Bonn, Germany، بالاعتماد على قاعدة البيانات المفتوحة Crystallography Open Database – Inorganic subset (COD-Inorg) (إصدار 2024.12.08).

اعتمد التحليل على تقنية المطابقة المعتمدة على القمم (Peak-based search-match)، مع اعتماد التصحيح التلقائي لانزياح زاوية الانعراج (Zero-point correction) لتحسين دقة المطابقة الطورية. حُسب مؤشر جودة المطابقة (FoM) لكل طور، وتقدير الحجم البلوري بمعادلة Scherrer.

يعرض الشكل (6) نمط حيود الأشعة السينية للعينة D_2، والذي يُظهر القمم المميزة للأطوار البلورية المحددة.



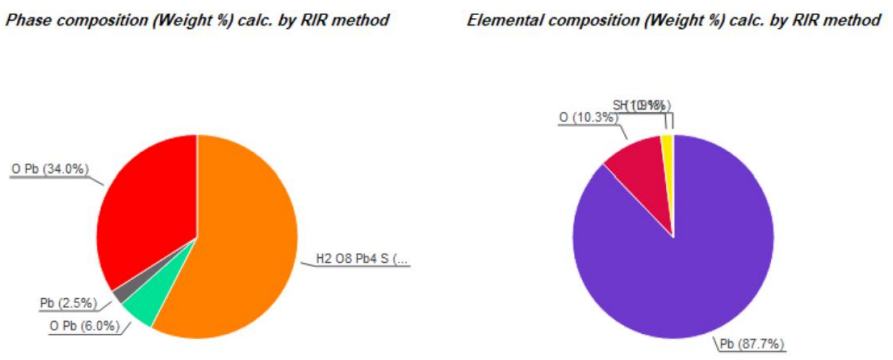
الشكل (6): نمط حيود الأشعة السينية للعينة D_2

6-1 التحليل النوعي والكمي للأطوار البلورية

كشف التحليل عن وجود أربعة أطوار بلورية رئيسية في العينة D_2، إلى جانب نسبة من القمم غير المعرفة، كما يوضح الجدول (6): الأطوار البلورية الرئيسية في العينة D_2.

الجدول (6): الأطوار البلورية الرئيسية في العينة D_2

الرمز	المركب المحدد	النسبة المئوية (%)	الحجم البلوري (nm)	رقم المرجع (COD/ICDD)
A	$3PbO \cdot PbSO_4 \cdot H_2O$ (Tribasic lead sulfate)	57.6%	37	**96-151-3339**
B	PbO (Massicot)	6.0%	38	**96-900-7711**
C	Pb (رصاص معدني)	2.5%	46	**96-901-2005**
D	PbO (Litharge)	34.0%	26	**96-901-2701**



الشكل (7): التوزيع الطوري للعينة D_2 (مخطط دائري)

6-2 التحليل العنصري النظري

بناءً على النسب المئوية للأطوار المحددة، قدّر التركيب النظري للعناصر في العينة D_2.

الجدول (7): يوضح النسب الوزنية للأطوار المحددة في العينة D2

العنصر	النسبة الوزنية (%)
Pb	**87.7**
O	**10.3**
S	**1.9**
H	**0.1**

6-3 القمم غير المعرفة وتحليلها المحتمل

بلغت نسبة القمم غير المعرفة في العينةD2 7.1%، ويُحتمل أن تعود إلى:

- شوائب أو نواتج تفاعل بين مادة الغرافين والمكونات الفعالة.
- مركّبات كربونية (مثل أكسيد الغرافين أو معقدات Pb–C) قد تكون غير متبلورة ومن ثم لا تظهر بوضوح في XRD.
- أطوار نانوية أو شبه بلورية لم تتطابق مع قاعدة البيانات المستعملة.
- يُوصى بإجراء تحليل Rietveld refinement مستقبلاً للحصول على توصيف بلوري أكثر دقة وشمولاً.

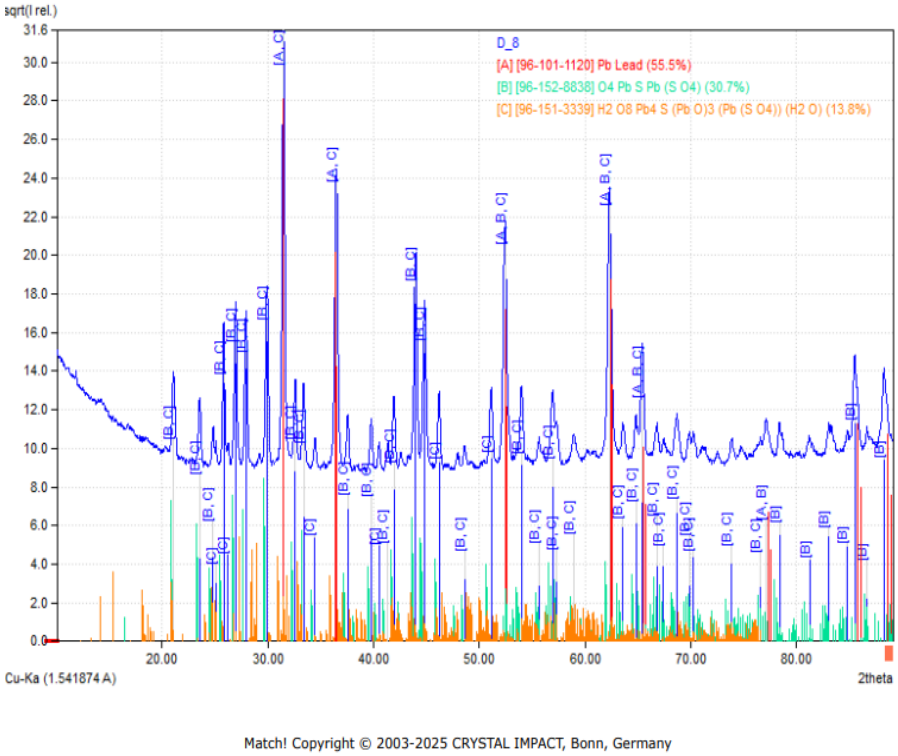
7-4 الملاحظات العامة والنتائج لعينة D_2 (قبل الشحن)

- أظهر تحليل نمط حيود الأشعة السينية للعينة D_2، المأخوذة من القطب السالب لمدخرة LAB2 قبل إجراء عملية الشحن الأولى، وجود أربعة أطوار بلورية رئيسية، تبيّن أن الطور السائد هو ثلاثي أساس كبريتات الرصاص $3PbO{\cdot}PbSO_4{\cdot}H_2O$ بنسبة 57.6%، وهو طور شائع في تركيبة العجائن الفعالة المحضّرة وفق ظروف تصنيع تقليدية.
- لوحظ وجود طور (α–PbO) بنسبة 34%، ويمثل أحد مكونات أوكسيد الرصاص النشط الذي يُستعمل بشكل شائع في تحضير الأقطاب السالبة. وُجد أيضًا طور (β–PbO) بنسبة 6%، ما يدل على تنوع في أطوار أوكسيد الرصاص الداخلة في التركيب البلوري للمادة الفعالة.
- تم رصد نسبة منخفضة من الرصاص المعدني Pb بلغت 2.5%، وهي إشارة إلى حدوث أكسدة جزئية للرصاص أثناء عملية التحضير، وقد يكون للغرافين دور في تسريع هذه الأكسدة بفضل خصائصه الفيزيائية والكيميائية.
- بلغت نسبة القمم غير المعرفة 7.1%، ويُرجّح أن تعود إلى مركبات كربونية تحتوي على الغرافين (مثل أكسيد الغرافين أو مركّبات Pb–C) أو نواتج تفاعل ثانوية، وغالبًا ما تكون هذه المركّبات في الحالة غير المتبلورة أو النانوية، ما يحدّ من إمكانية كشفها بدقة باستعمال تقنية XRD التقليدية.
- أظهر التحليل أن متوسط الحجم البلوري العام بلغ 33.95nm ، ما يشير إلى بنية ناعمة في المادة الفعالة، ويرجّح أن يكون للغرافين أثر في الحد من نمو الحبيبات البلورية أثناء التحضير، بفضل خصائصه البنيوية والمجهرية، ما ينعكس إيجابًا على النشاط الكهروكيميائي للمادة.

7-5 تحليل البنية البلورية لمسحوق العينة D8 بواسطة XRD

تم تحليل نمط حيود الأشعة السينية للعينة D_8، المأخوذة من المادة الفعالة في القطب السالب لمدخرة رصاصية حمضية محسّنة بإضافة 0.1% غرافين (LAB2)، بعد إجراء 24 دورة شحن وتفريغ. أُجري التحليل بواسطة برنامج Match! (الإصدار

2024). من تطوير شركة CRYSTAL IMPACT – Bonn, Germany، بالاعتماد على قاعدة البيانات المفتوحة:
Crystallography Open Database – Inorganic subset (COD-Inorg) (إصدار 2024.12.08). اعتمد التحليل على تقنية المطابقة المعتمدة على القمم (Peak-based search-match)، مع تفعيل خيار التصحيح التلقائي لانزياح زاوية الانعراج (Zero–point correction) لتحسين دقة المطابقة. كما قدّر الحجم البلوري بواسطة معادلة Scherrer، وتقييم جودة المطابقة عبر مؤشر Figure-of-Merit (FoM).



الشكل (8): نمط حيود الأشعة السينية للعينة D_8 بعد 24 دورة شحن وتفريغ.

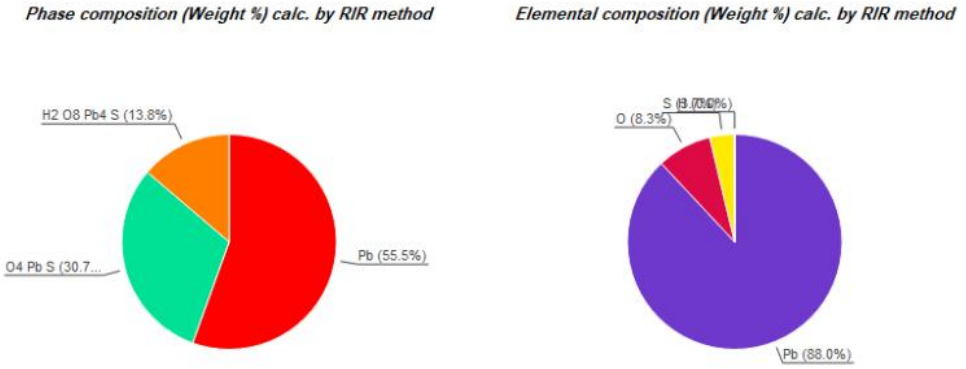
7-7 التحليل الطوري الكمي والنوعي بعد التشغيل

كشف التحليل عن وجود ثلاثة أطوار بلورية رئيسة في العينةD_8 ، كما هو موضح في الجدول (8) الاطوار بلورية رئيسة في العينة D8

الجدول (8): الاطوار بلورية رئيسية في العينة D8

الرمز	المركب المحدد	النسبة المئوية (%)	الحجم البلوري (nm)	رقم المرجع (COD/ICDD)
A	رصاص معدني Pb	55.5%	33.6	**96-101-1120**
B	كبريتات الرصاص $PbSO_4$	30.7%	34.9	**96-152-8838**
C	$3PbO{\cdot}PbSO_4{\cdot}H_2O$ ثلاثي أساس الكبريتات	13.8%	31.9	**96-151-3339**

كما رُصدت قمم غير معرفة بنسبة 11.6% من إجمالي مساحة القمم، ويُرجح أن تعود إلى مركّبات كربونية تحتوي على الغرافين أو نواتج تفاعل ثانوية. يشير تزايد نسبة كبريتات الرصاص ($PbSO_4$) إلى حدوث تفاعلات كهروكيميائية مرافقة لدورات الشحن والتفريغ، وهو أمر متوقع نتيجة تكوين المنتج الثانوي أثناء التفريغ. ارتفاع نسبة الرصاص المعدني بعد التشغيل قد يُعزى إلى اختزال بعض المركّبات أثناء التفريغ، أو إلى مساهمة الغرافين في تحسين النقل الإلكتروني، ما يعزز استقرار الطور المعدني.



الشكل (9): التوزيع الطوري للعينةD_8

7-8 التحليل العنصري النظري

بناءً على النسب الوزنية للأطوار المحددة، قُدّر التركيب النظري للعناصر في العينةD_8 .

الجدول (9): النسب الوزنية النظرية للعناصر في العينةD_8

العنصر	النسبة الوزنية(%)
Pb	**88.0**
O	**8.3**
S	**3.7**
H	**0.1**

7-9 القمم غير المعرفة وتحليلها المحتمل

بلغت نسبة القمم غير المعرفة في العينة 11.6%، ويُحتمل أن تكون ناتجة عن:

- مركبات كربونية (graphene/graphene oxide) ناتجة عن الإضافة أو التفاعل.
- نواتج تفاعل ثانوية ظهرت أثناء الدورات الكهروكيميائية.
- أطوار نانوية أو شبه بلورية لم تتوافق مع قاعدة البيانات.

7-10 حساب الحجم البلوري (Crystallite Size)

تم حساب متوسط الحجم البلوري باستعمال معادلة Scherrer، كما هو موضح في الجدول (11):

الجدول (10): متوسط الحجم البلوري للأطوار المحددة في العينةD_8

الطور	متوسط الحجم البلوري(nm)
Pbرصاص معدني	**33.6**
$PbSO_4$كبريتات الرصاص	**34.9**
$3PbO \cdot PbSO_4 \cdot H_2O$	**31.9**

7-11 الملاحظات العامة والنتائج لعينة D_8 (بعد التشغيل)

- يُلاحظ أن حجم البلورات يتراوح بين(31.91–34.97) nm ، مع متوسط عام يقارب 33.51nm، ما يشير إلى استقرار نسبي في حجم البلورات بالمقارنة مع العينة D_2 قبل التشغيل 33.95nm.

- يعكس هذا الاستقرار في حجم البلورات قدرة المادة على مقاومة النمو البلوري المفرط أثناء دورات الشحن والتفريغ، وهو مؤشر إيجابي على ثبات التركيب البلوري للقطب بعد الاستعمال.
- قد يكون هذا التوازن مدعوماً بإضافة الغرافين، التي تساعد في تثبيت البنية البلورية وتقليل نمو البلورات الكبير، ما يحسن من الأداء والاستقرار الكهروكيميائي للمدخرة.
- الانخفاض الطفيف في حجم البلورات مقارنةً بالعينة D_2 قد يشير إلى تأثيرات ميكانيكية أو تغيرات تركيبية طفيفة ناجمة عن دورات التشغيل.

12-7 التقييم العام لتأثير التشغيل على البنية البلورية

- لا تظهر البيانات تغيرات كبيرة في حجم البلورات بعد 24 دورة تشغيل، ما يدل على قدرة المادة على الاحتفاظ بهيكلها البلوري وعدم تعرضها لتحلل أو تآكل كبير.
- تمثل زيادة نسبة الرصاص المعدني من 2.5% في العينة D_2 إلى 55.5% في العينة D_8 تغيراً كيميائياً كبيراً، يعكس تحولات في الأقطاب خلال التشغيل، ويمكن أن يكون هذا مدعوماً بتأثير الغرافين الذي يعزز التوصيل الإلكتروني وثبات الأطوار.
- زيادة النسبة غير المعروفة في قمم XRD من 7.1% إلى 11.6% تشير إلى احتمال تكون مركبات جديدة أو نمو تراكمات كربونية نانوية أو تغييرات في تركيب الغرافين خلال دورات التشغيل.

12-7 مقارنة تحليل نمط انعراج الأشعة السينية قبل التشغيل (D_2) وبعد 24 دورة شحن وتفريغ (D_8):

تمت مقارنة أنماط حيود الأشعة السينية (XRD) للعينتين D_2 (قبل التشغيل) وD_8 (بعد 24 دورة شحن وتفريغ) من مدخرة LAB2 (المحسنة بنسبة 1% غرافين) وفق الجدول (8).

الجدول (11): مقارنة تحليل نمط حيود الأشعة السينية بين العينة D_2 و D_8للمدخرة (LAB2)

البند	(قبل التشغيل) D_2	(بعد 24 دورة) D_8	التحليل والملاحظات
عدد الأطوار البلورية	4 أطوار	3 أطوار	انخفاض عدد الأطوار بعد التشغيل بسبب التفاعل والتحول الطوري
الطور السائد	$3PbO{\cdot}PbSO_4{\cdot}H_2O$ – 57.6%	رصاص معدني Pb 55.5%	يدل على تحول كبير في البنية نتيجة التفاعلات الكهروكيميائية
كبريتات ($PbSO_4$ الرصاص)	غير موجود	30.7%	ناتج تفريغ رئيس، ويشير إلى بدء تراكم كبريتات الرصاص
Pb الرصاص المعدني	2.5%	55.5%	زيادة كبيرة بعد التشغيل، ما يدل على اختزال فعال للكبريتات أثناء الشحن
PbO (Litharge + Massicot)	40% (34% + 6%)	غير موجود	استُهلكت بالكامل أثناء التفاعل
3BS – $3PbO{\cdot}PbSO_4{\cdot}H_2O$	57.6%	13.8%	جزء منه بقي بعد التشغيل، ما يشير إلى عدم تحوله بالكامل، وربما يعود ذلك إلى تأثير الغرافين في إبطاء التفكك الكامل لهذا الطور
القمم غير المعرفة	7.1%	11.6%	ازدياد ملحوظ، يدل على تزايد الأطوار الكربونية أو المنتجات الثانوية غير المتبلورة
متوسط الحجم البلوري	34 nm	35 nm	ثبات نسبي في الحجم النانوي، ما يشير إلى دور الغرافين في منع النمو البلوري المفرط

- **التحليل النوعي للتحولات البلورية:**

1. خلال التفريغ، أدى تفاعل PbO مع H_2SO_4 إلى تشكيل$PbSO_4$ ، بينما تم اختزال معظم $PbSO_4$ أثناء الشحن إلى رصاص معدني.
2. يشير تحول الطور السائد من 3BS في العينة D_2 إلى Pb في العينة D_8 إلى فعالية التفاعلات الكهروكيميائية أثناء دورات التشغيل.
3. تم استهلاك طور PbO بالكامل، ما يعكس كفاءة التفريغ.

4. بقاء نسبة من طور BS3 بعد التشغيل قد يُعزى إلى تأثير الغرافين في إبطاء التحلل الكامل لهذا الطور.

- **تأثير إضافة الغرافين:**

يؤدي الغرافين أثراً إيجابيًا متعدد الأبعاد في تثبيت البنية البلورية للمدخرة، ويتمثل في:

1. إبطاء تحلل طور BS3 بشكل كامل، ما يطيل عمر القطب السالب.
2. الحد من النمو البلوري المفرط من خلال تقليل تكتل البلورات.
3. المساهمة في تكوين أطوار غير متبلورة أو نانوية يصعب رصدها بأشعة XRD.
4. الحفاظ على حجم بلوري نانوي، ما يعزز كفاءة التفاعلات الكهروكيميائية ويقلل من المقاومة الداخلية.

References

[1] J. Y. Yong, V. K. Ramachandaramurthy, K. M. Tan and N. Mithulananthan, "A review on the state-of-the-art technologies of electric vehicle, its impacts and prospects," *Renewable and Sustainable Energy Reviews,* vol. 49, pp. 365-385, September 2015.

[2] S. F. Tie and C. W. Tan, "A review of energy sources and energy management system in electric vehicles," *Renewable and Sustainable Energy Reviews,* vol. 20, pp. 82-102, April 2013.

[3] W. L. Zhang, J. Yin , Z.-Q. Lin, J. Shi, C. Wang, D.-B. Liu, Y. Wang, J.-P. Bao and H.-B. Lin, "Lead-carbon electrode designed for renewable energy storage with superior performance in partial state of charge operation," *Journal of Power Sources,* vol. 342, pp. 183-191, 28 February 2017.

[4] J. Shi, N. Lin, Y. Wang, D. Liu and H. Lin, "The application of rice husk-based porous carbon in positive electrodes of lead acid batteries," *Journal of Energy Storage,* vol. 30, no. 101392, August 2020.

[5] J. Yin, N. Lin, Z. Lin, Y. Wang, C. Chen, J. Shi, J. Bao, H. Lin, S. Feng and W. Zhang, "Hierarchical porous carbon@PbO1-x composite for high-performance lead-carbon battery towards renewable energy storage," *Energy,* vol. 193, no. 0360-5442, p. 116675, 2020.

[6] J. Yin, N. Lin, Z.-Q. Lin, Y. Wang, J. Shi, J.-P. Bao, H.-B. Lin, S.-H. Feng and W.-L. Zhang, "Towards renewable energy storage: Understanding the roles of rice husk-based hierarchical porous carbon in the negative electrode of lead-carbon battery," *Journal of Energy Storage,* vol. 24, p. 100756, August 2019.

[7] J. Wang, L. Dong, M. Liu, J. Wang, Q. Shao, A. Li, W. Yan, J. C.-Y. Jung and J. Zhang, "Significantly improved high-rate partial-state-of-charge performance of lead-acid batteries induced by trace amount of graphene oxide nanosheets," *Journal of Energy Storage,* vol. 29, p. 101325, June 2020.

[8] W. Cai, K. Qi, Z. Chen, X. Guo and Y. Qiu, "Effect of graphene oxide with different oxygenated groups on the high-rate partial-state-of-charge performance of lead-acid batteries," *Journal of Energy Storage,* vol. 18, pp. 414-420, August 2018.

[9] D. G. Enos, S. R. Ferreira, H. M. Barkholtz, W. Baca and S. Fenstermacher, "Understanding Function and Performance of Carbon Additives in Lead-Acid Batteries," *Journal of The Electrochemical Society,* vol. 164, no. 13, pp. A3276-A3284, 2017.

[10] D. Pavlov and P. Nikolov, "Capacitive carbon and electrochemical lead electrode systems at the negative plates of lead–acid batteries and elementary processes on cycling," *Journal of Power Sources,* vol. 242, pp. 380-399, 15 November 2013.

[11] D. Pavlov and P. Nikolov, "Lead–Carbon Electrode with Inhibitor of Sulfation for Lead-Acid Batteries Operating in the HRPSoC Duty," *Journal of The Electrochemical Society,* vol. 159, no. 8, p. A1215, 2012.

[12] D. Pavlov, P. Nikolov and T. Rogachev, "Influence of carbons on the structure of the negative active material of lead-acid batteries and on battery performance," *Journal of Power Sources,* vol. 196, no. 11, pp. 5155-5167, 1 June 2011.

[13] D. Pavlov, T. Rogachev, P. Nikolov and G. Petkova, "Mechanism of action of electrochemically active carbons on the processes that take place at the negative plates of lead-acid batteries," *Journal of Power Sources,* vol. 191, no. 1, pp. 58-75, 1 June 2009.

[14] J. Yin, N. Lin, W. Zhang, Z. Lin, Z. Zhang, Y. Wang, J. Shi, J. Bao and H. Lin, "Highly reversible lead-carbon battery anode with lead grafting on the carbon surface," *Journal of Energy Chemistry,* vol. 27, no. 6, pp. 1674-1683, November 2018.

[15] P. T. Moseley, D. A. Rand and K. Peters, "Enhancing the performance of lead–acid batteries with carbon – In pursuit of an understanding," *Journal of Power Sources,* vol. 295, pp. 268-274, 1 November 2015.

[16] Q. Long, G. Ma, Q. Xu, C. Ma, J. Nan, A. Li and H. Chen, "Improving the cycle life of lead-acid batteries using three-dimensional reduced graphene oxide under the high-rate partial-state-of-charge condition," *Journal of Power Sources,* vol. 343, pp. 188-196, 1 March 2017.

[17] K. Yanamandra, D. Pinisetty and N. Gupta, "Impact of carbon additives on lead-acid battery electrodes: A review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews,* vol. 173, p. 113078, March 2023.

[18] K. Peters, D. A. Rand and P. T. Moseley, "7 - Performance-enhancing materials for lead–acid battery negative plates," *Lead-Acid Batteries for Future Automobiles,* pp. 213-234, 2017.

[19] P. Bača, K. Micka, P. Křivík, K. Tonar and P. Tošer, "Study of the influence of carbon on the negative lead-acid battery electrodes," *Journal of Power Sources,* vol. 196, no. 8, pp. 3988-3992, 15 April 2011.

[20] S. Kang, M. Shang, M. A. Spence, M. Andrew, S. Liu and J. Niu, "Dynamic charge acceptance and hydrogen evolution of a new MXene additive in advanced lead-acid batteries via a rapid screening three-electrode method," *Chemical Communications,* vol. 54, pp. 3456-3459, 2018.

[21] D. Pavlov, P. Nikolov and . T. Rogachev, "Influence of expander components on the processes at the negative plates of lead-acid cells on high-rate partial-state-of-charge cycling. Part II. Effect of carbon additives on the processes of charge and discharge of negative plates," *Journal of Power Sources,* vol. 195, no. 14, pp. 4444-4457, 15 July 2010.

[22] J. Zhu, G. Hu, X. Yue and D. Wang, "Study of Graphene as a Negative Additive for Valve-Regulated Lead-Acid Batteries Working under High-Rate Partial-State- Of-Charge Conditions," *International Journal of Electrochemical Science,* vol. 11, no. 1, pp. 700-709, 2016.

[23] O. J. Dada, "Higher capacity utilization and rate performance of lead acid battery electrodes using graphene additives," *Journal of Energy Storage,* vol. 23, pp. 579-589, June 2019.

[24] O. J. Dada, "Nano-carbons based optimization of lead acid battery and electrochemical reduction of graphene oxide paper," Thesis (Ph.D.), Hong Kong University of Science and Technology, 2017.

[25] K. . K. Yeung, X. Zhang, S. C. T. Kwok, F. Ciucci and M. M. F. Yuen, "Enhanced cycle life of lead-acid battery using graphene as a sulfation suppression additive in negative active material," *RSC Advances,* vol. 5, no. 87, pp. 71314-71321, 2015.

[26] D. Pavlov, Lead-acid batteries: Science and technology – A handbook of lead-acid battery technology and its influence on the product (2nd ed.), Elsevier, 2017.

[27] A. Calborean, O. Bruj and C. Morari, "Leaf and hexagonal grid designs for lead-acid battery. An EIS analysis," *Journal of Energy Storage,* vol. 56, no. Part A, p. 105933, 1 December 2022.

[28] V. Naresh, S. Jindal, S. A. Gaffoor and S. . K. Martha, "Titanium dioxide-reduced graphene oxide hybrid as negative electrode additive for high performance lead-acid batteries," *Journal of Energy Storage,* vol. 20, pp. 204-212, 20 December 2018.