

بررسی تأثیر فشار پرس بر مقاومت پلاریزاسیون الکترودهای نقره در باتری‌های روی - نقره در محلول هیدروکسید پتاسیم

مسعود سبزی*

مربی، باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، دانشگاه آزاد اسلامی واحد دزفول، دزفول، ایران

حامد علیا

کارشناس ارشد سازمان توسعه منابع انرژی، دزفول، ایران

احمد منشی

استاد، گروه مواد و متالورژی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهواز، اهواز، ایران

چکیده

در این پژوهش، اثر پارامتر فشار پرس بر مقاومت پلاریزاسیون الکترودهای نقره در محلول هیدروکسید پتاسیم باتری‌های روی - اکسید نقره مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور، ابتدا چهار الکترود اکسید نقره (صفحه مثبت) با ترکیب ۹۵ درصد وزنی اکسید نقره، ۴/۹ درصد وزنی پودر کربن و ۰/۱ درصد وزنی رزین به روش متالورژی پودر و با فشار پرس ۴۰، ۶۰، ۸۰ و ۱۰۰ بار تهیه گردید. سپس هر چهار الکترود اکسید نقره در زمان ۱۳ دقیقه و دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس تحت عملیات سینترینگ قرار گرفتند. برای بررسی مقاومت پلاریزاسیون الکترودهای اکسید نقره از روش‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و طیف سنجی امیدانس الکتروشیمیایی در محلول ۱/۴ درصد وزنی هیدروکسید پتاسیم استفاده شد. برای بررسی ریزساختار الکترودها و آنالیز نقطه‌ای آنها از میکروسکوپ الکترونی روبشی و طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) استفاده گردید. نتایج آزمایش‌های الکتروشیمیایی نشان داد که با افزایش فشار پرس، مقاومت پلاریزاسیون الکترودهای اکسید نقره در محلول هیدروکسید پتاسیم افزایش می‌یابد. براساس مشاهدات تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، با افزایش فشار پرس، میزان و اندازه تخلخل‌ها ظاهری کاهش می‌یابد. همچنین نتایج آنالیز نقطه‌ای دلالت بر کاهش اکسیژن الکترودها با کاهش فشار پرس داشت. **واژه‌های کلیدی:** باتری‌های روی - نقره، فشار پرس، مقاومت پلاریزاسیون، الکترود نقره، محلول هیدروکسید پتاسیم.

Investigation on Effect of Press Pressure on the Polarization Resistance of Silver Electrodes in the KOH Environment of Silver-Zinc Batteries

M. Sabzi

Young Researchers and Elite Club, Dezful Branch, Islamic Azad University, Dezful, Iran

H. Alia

Energy Resources Development Organization, Dezful, Iran

A. Monshi

Department of Materials and Metallurgical, College of Technical, Ahvaz Branch, Islamic Azad University, Ahvaz, Iran

Abstract

In this study, effects of press pressure parameter on the polarization resistance of silver electrodes of zinc - silver oxide batteries in the KOH solution were investigated. For this purpose, initially four Ag electrodes (positive plate) with composition of 95 wt% silver oxide, 4.9 wt% carbon powder and 0.1 wt% resin by powder metallurgy method and with press pressure of 40, 60, 80 and 100 bar was prepared. Then, four silver electrodes were sintered at temperature 500°C for 13 minutes. Potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy methods were used in the 1.4% KOH solution to evaluate the polarization resistance of Ag electrodes. Scanning electron microscopy was used to examine the microstructures of electrodes and point analysis was accomplished by EDX method. Electrochemical tests results showed that with increasing press pressure, polarization resistance of silver oxide electrodes increased in the KOH solution. SEM images were showed that with increasing press pressure, the amount and size of apparent pores reduced in the electrodes. Also, point analysis results has implies on reduction of oxygen in electrodes with the reduction press pressure.

Keywords: silver-zinc batteries, press pressure, polarization resistance, silver electrode, KOH solution.

۱- مقدمه

در آغاز و در آستانه‌ی قرن نوزدهم، این ولتا^۱ بود که پیل نقره - روی را به عرصه‌ی علوم و تکنولوژی الکتروشیمیایی معرفی کرد. اما کسب رسمیت و کاربرد سیستم قلیایی روی - اکسید نقره بعنوان باتری‌های اولیه و ثانویه تا دهه‌ی پنجم قرن بیستم حاصل نگردید [۱ و ۲]. از آن زمان به بعد فناوری ساخت باتری‌های روی - اکسید نقره رشد بسیاری داشته و همین امر منجر به کاربرد آن در حوزه‌های مختلف صنعتی، نظامی و هوافضا شده است. با افزایش تقاضا برای توان الکتریکی بالاتر، از سال ۱۹۴۰ زوج‌های جدیدی در صنعت باتری

توسعه یافتند. یکی از این زوج‌ها، زوج روی - اکسید نقره است که در بسیاری از سیستم‌های نظامی نظیر اژدرها، موشک‌ها، ماهواره‌ها، هواپیماها و بالگردها مورد استفاده قرار گرفته است. این باتری‌ها به دلیل امتیازاتی چون توان و چگالی انرژی بالا، کاربردهای گسترده‌ای بعنوان باتری اولیه (شارژپذیر) و ثانویه (شارژپذیر) دارند [۳ و ۴]. باتری‌های روی - اکسید نقره از اجزائی نظیر الکترود منفی (صفحات روی)، الکترود مثبت (صفحات نقره)، سپراتور (سلولزی، سلوفاتی، پنبه‌ای)، الکترولیت (هیدروکسید پتاسیم) ساخته شده‌اند. لذا چگونگی عملکرد این باتری‌ها به پارامترهای ذکر شده بستگی دارد [۵ و

1 Volta

* نویسنده مکاتبه کننده، آدرس پست الکترونیکی: mas.metallurg88@gmail.com

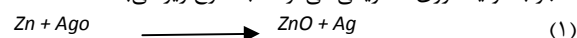
تاریخ دریافت: ۹۴/۱/۲۰

تاریخ پذیرش: ۹۵/۰۱/۲۱

در باتری‌های روی - اکسید نقره، نقره به صورت‌های مختلفی همچون Ag, Ag₂O و نیز مخلوطی از آنها به کار گرفته شده است [۷]. یکی از ویژگی‌های مهم Ag₂O برای کاربرد آن به عنوان یک ماده فعال در باتری‌های روی - اکسید نقره، مقاومت داخلی کم آن و انحلال پذیری عالی آن در محیط‌های قلیایی است [۸]. این مقاومت کم Ag₂O نشان دهنده عدم حضور الکترون‌های غیر مستقر یا جفت نشده در شبکه کریستالی آن است.

اکسیدهایی از نقره که از نظر سازندگان و استفاده کنندگان سلول‌های روی - اکسید نقره بیشترین اهمیت را دارند، عبارتند از Ag₂O و AgO. توجه به خواص این مواد در سال‌های اخیر منجر به تحقیقاتی در زمینه ساختارهای بلوری و رفتار الکتروشیمیایی آنها در محلول آبی هیدروکسید پتاسیم شده است. بررسی‌ها نشان داده است که تجزیه‌ی Ag₂O به Ag₂O بوسیله‌ی آزاد شدن آندی O₂ کنترل می‌شود. از نظر ترمودینامیکی، اکسید یک ظرفیتی در محلول‌های قلیایی آبی اشباع از Ag₂O و اکسیژن در ۷۶۰ torr پایدار بوده و انرژی آزاد تشکیل آن برابر با ۲۷ Kcal/mol - می‌باشد. بررسی ساختار بلوری اکسید نقره نشان می‌دهد که Ag₂O و AgO بترتیب دارای ساختارهای کریستالی منوکلینیک^۱ و مکعبی سطوح مرکزدار^۲ می‌باشند. همچنین گزارش شده است که اکسید نقره در حالت Ag₂O نسبت به AgO، حلالیت بیشتری در محلول آبی هیدروکسید پتاسیم دارد [۹].

واکنشی که در باتری‌های روی - اکسید نقره اتفاق می‌افتد و منجر به تولید انرژی الکتریکی می‌گردد، به شرح زیر می‌باشد [۱۰]:



در این زمینه تحقیقات صورت گرفته حکایت از این دارد که سرعت تجزیه با افزایش غلظت اکسید نقره‌ی حل شده (Ag₂O)، بیشتر می‌شود [۱۱].

الکترودهای اکسید نقره جهت بکارگیری در باتری‌های روی - اکسید نقره با سه روش پرس خشک، تفجوشی و روش خمیری تولید می‌شوند. باتوجه به اینکه روش ساخت الکترودهای مثبت (اکسید نقره) و منفی (روی)، تأثیر زیادی بر عملکرد باتری‌های روی - اکسید نقره دارد و با توجه به خورنده بودن الکترولیز این باتری‌ها (محلول هیدروکسید پتاسیم)، لذا این پژوهش در نظر دارد که به بررسی تأثیر فشار پرسی که در روش ساخت الکترودهای اکسید نقره بکار می‌رود بر مقاومت پلاریزاسیون الکترودهای نقره در محیط هیدروکسید پتاسیم باتری‌های روی - اکسید نقره بپردازد که در پژوهش‌های پیشین به آن پرداخته نشده بود.

۲- روش تحقیق

در این پژوهش، برای بررسی تأثیر فشار پرس بر مقاومت پلاریزاسیون الکترودهای اکسید نقره در محیط هیدروکسید پتاسیم، ابتدا چهار الکترودها با ترکیب ۹۵ درصد وزنی پودر اکسید نقره، ۴/۹ درصد وزنی پودر کربن و ۰/۱ درصد وزنی رزین به روش متالورژی پودر و با فشار پرس ۴۰، ۶۰، ۸۰ و ۱۰۰ bar و زمان پرس ۵ ثانیه تولید

گردید. سپس هر چهار الکترودها به درون کوره الکتریکی قرار گرفته و در دمای ۵۰۰°C به مدت زمان ۱۳ دقیقه تحت عملیات سینترینگ قرار گرفتند. در مرحله‌ی بعد، جهت شارژ الکترودها، فرایند فرماسیون بر روی آنها انجام گرفت. مراحل فرماسیون در جدول ۱ گزارش شده است. جهت بررسی مقاومت پلاریزاسیون الکترودهای تولید شده، ابتدا یک قسمت به اندازه‌ی ۱ cm^۲ از هر الکترودها جهت تماس با محلول KOH ۱/۴٪ تهیه شده و یک طرف دیگر آن به گیره‌ی دستگاه متصل گردید. به منظور ارزیابی مقاومت پلاریزاسیون الکترودهای اکسید نقره در محلول KOH ۱/۴٪، ابتدا هر نمونه در پتانسیل مدار باز به مدت زمان ۲۰ دقیقه غوطه‌ور شد تا به حالت پایدار برسد. پس از آماده سازی نمونه‌های مورد نیاز برای آزمایش‌های الکتروشیمیایی، ابتدا آزمایش OCP بر روی نمونه‌ها انجام شده و بعد طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در پتانسیل مدار باز و با بکارگیری دامنه‌ی ۱۰ mV - محدوده فرکانسی ۱۰ mHz - ۱۰۰ kHz انجام شد. سپس آزمایش پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محدوده ۵۰۰ mV - تا ۵۰۰ mV + نسبت به OCP و با نرخ روبش ۰/۰۱ V/s انجام شد. آزمایش‌های الکتروشیمیایی با استفاده از پیل استاندارد سه الکترودی، شامل الکترودها مرجع Ag/AgCl، الکترودهای کمکی پلاتین و همچنین از الکترودهای نقره تولید شده بعنوان الکترودها کار، انجام شدند و سل مذکور به دستگاه پتانسیواستات - گالوانواستات (Autolab) متصل گردید. هر دو آزمایش الکتروشیمیایی مورد استفاده (پلاریزاسیون و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی)، در دمای ۲۵°C انجام شده و برای اطمینان از به دست آمدن نتایج دقیق، هر آزمایش الکتروشیمیایی سه بار تکرار شد.

برای بررسی تأثیر فشار پرس بر ریزساختار الکترودهای نقره، از میکروسکوپ الکترونی روبشی و برای بررسی آنالیز شیمیایی آنها پس از فرایند فرماسیون از آنالیز EDX^۳ استفاده شد. باتوجه به اینکه الکترودهای اکسید نقره هادی الکتریسیته نمی‌باشند، ابتدا سطح الکترودها با طلا پوشش داده شد تا سطح آنها هادی جریان الکتریسیته شده و از تجمع بار الکتریکی در سطح آنها در حین تصویربرداری با میکروسکوپ الکترونی روبشی جلوگیری شود. همچنین جهت بررسی انواع تخلخل در الکترودهای تولید شده، از روش شنآوری در مایعات ارشمیدوس استفاده شد. بدین منظور ابتدا الکترودهای خشک وزن شدند (W_d)، سپس وزن الکترودها حین غوطه‌وری در آب (W_s) و بلافاصله پس از خروج از آب (W_w) اندازه‌گیری شدند. سپس مطابق با استاندارد ASTM B962 [۱۲]، با استفاده از معادله (۲) میزان تخلخل ظاهری الکترودها و با استفاده از معادله (۳) میزان تخلخل واقعی الکترودها محاسبه گردید.

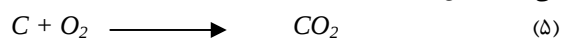
3 Energy Dispersive X-ray (EDX)

1 Monoclinic
2 Face Centered Cubic (FCC)

جدول ۱- توضیح مراحل فرآیند فرماسیون اعمال شده بر روی هر چهار الکترود

گام	شرح انجام فعالیت	زمان شروع	زمان پایان	ولتاژ شروع	ولتاژ پایان
اول	خیساندن صفحه‌ها به مدت ۲ ساعت	۱۶:۳۰	۱۸:۳۰	-	-
دوم	شارژ صفحه با جریان ۱/۲A تا رسیدن به ولتاژ ۲/۳۴V	۱۸:۳۰	۷:۳۰	۱/۵۶	۲/۳۴
سوم	رها سازی صفحه‌ها به مدت ۹۰ دقیقه	۷:۳۰	۹:۰۰	-	-
چهارم	شارژ صفحه‌ها با جریان ۰/۴A تا رسیدن به ولتاژ ۲/۳۴V	۹:۰۰	۱۱:۳۰	۲/۱۸	۲/۳۴
پنجم	رها سازی صفحه‌ها به مدت ۹۰ دقیقه	۱۱:۳۰	۱۳:۰۰	-	-
ششم	شارژ صفحه‌ها با جریان ۰/۲A تا رسیدن به ولتاژ ۲/۳۷V	۱۳:۰۰	۱۵:۰۰	۲/۱۸	۲/۳۰

شده و گازهای دی اکسید کربن و مونو اکسید کربن را تشکیل می‌دهد (معادله ۵)، و همین گاز دلیل ایجاد تخلخل در الکترود اکسید نقره می‌باشد (شکل ۲) [۱۳].



برای بررسی تخلخل‌ها از روش شناوری در مایعات ارشمیدوس استفاده شده و نتایج آن در جدول ۲ گزارش داده شده است. همانطور که از جدول ۲ ملاحظه می‌گردد، با افزایش فشار پرس، میزان تخلخل‌های ظاهری کاهش یافته ولی میزان تخلخل‌های واقعی و بسته افزایش یافته است که این نتایج، مشاهدات میکروسکوپ الکترونی روبشی را در رابطه با تخلخل‌های ظاهری اثبات می‌کند. باتوجه به اینکه در باتری‌های روی - اکسید نقره نیاز است که هر دو الکترود موجود در باتری با الکترولیز در تماس مستقیم باشند، لذا افزایش فشار پرس با کاهش میزان تخلخل‌های ظاهری منجر به کاهش نفوذ پذیری الکترولیز در الکترود اکسید نقره شده و در نهایت منجر به کاهش راندمان باتری خواهد شد. لذا تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی بیانگر این موضوع است که فشار پرس ۴۰bar نسبت به فشار پرس ۱۰۰bar جهت تولید الکترودهای اکسید نقره‌ی متخلخل مناسب‌تر می‌باشد.

$$(۲) \quad \text{تخلخل ظاهری} = \frac{w_w - w_d}{w_w - w_s} \times 100$$

$$(۳) \quad \text{تخلخل واقعی} = \frac{w_d}{w_w - w_s} \times 100$$

$$(۴) \quad \text{تخلخل‌های ظاهری - تخلخل‌های واقعی} = \text{تخلخل‌های بسته}$$

۳- نتایج و بحث

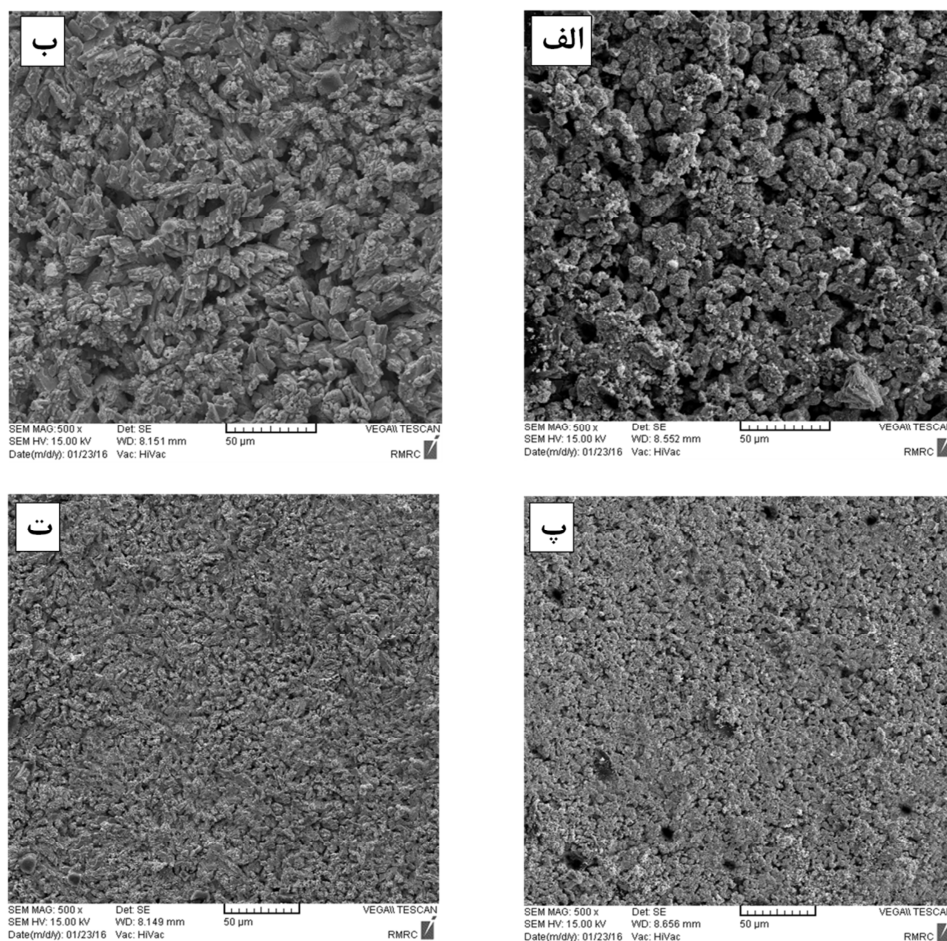
۳-۱- مشاهدات ریزساختاری و بررسی تخلخل‌ها

در شکل ۱، تصاویر تهیه شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی از هر چهار الکترود، پس از عملیات فرماسیون نشان داده شده است. همانطور که از شکل ۱ مشاهده می‌گردد، الکترود تولید شده با فشار پرس ۱۰۰bar نسبت به الکترود تولید شده با فشار پرس ۴۰bar، هم دارای اندازه تخلخل ظاهری کوچکتر و هم حاوی میزان تخلخل ظاهری کمتری است. درواقع تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی دلالت بر کاهش میزان و اندازه‌ی تخلخل‌های ظاهری در اثر افزایش فشار پرس دارند. دلیل این امر آن است که در اثر افزایش فشار پرس، فضای خالی بین ذرات کمتر شده و چسبندگی بین پودر نقره، پودر کربن و رزین افزایش یافته است. از طرفی دیگر میزان زیادی (۴/۹ درصد وزنی) کربن آزاد در الکترود وجود دارد که در حین سینترینگ، با اکسیژن ترکیب

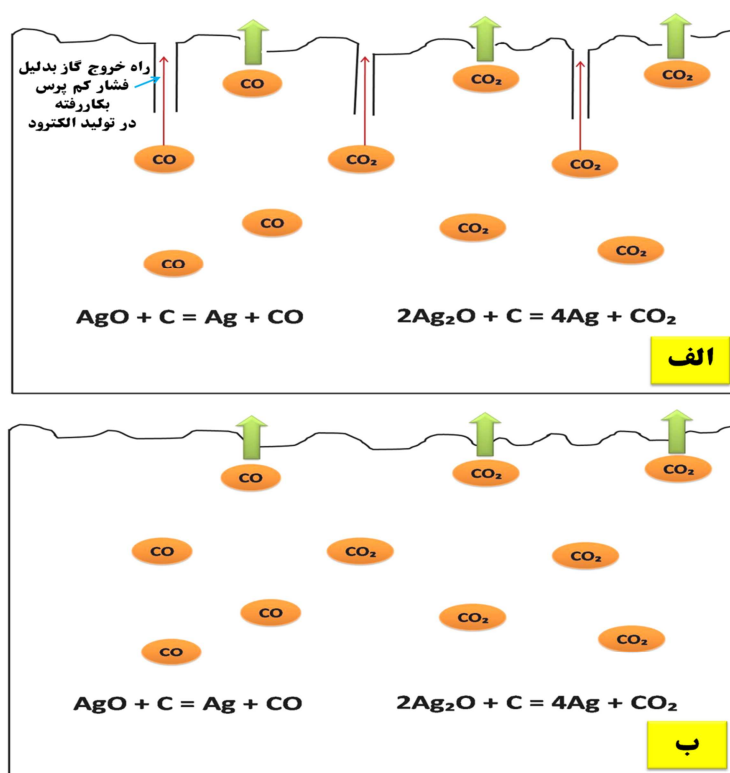
جدول ۲- میزان تخلخل در الکترودهای مختلف براساس ASTM B962

*Porosities Size Average (μm)	Closed Porosity (%)	Real Porosity (%)	Apparent Porosity (%)	P _{press} (bar)
۳/۲۱ ± ۰/۰۲	۱ ± ۰/۵	۶۴ ± ۰/۵	۶۳ ± ۰/۵	۴۰
۲/۹۷ ± ۰/۰۲	۲ ± ۰/۵	۴۴ ± ۰/۵	۴۲ ± ۰/۵	۶۰
۲/۲۴ ± ۰/۰۲	۴ ± ۰/۵	۴۲ ± ۰/۵	۳۸ ± ۰/۵	۸۰
۱/۷۳ ± ۰/۰۲	۵ ± ۰/۵	۳۱ ± ۰/۵	۲۶ ± ۰/۵	۱۰۰

* برای اندازه‌گیری اندازه تخلخل‌ها، اندازه چند تخلخل توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی اندازه‌گیری شده و سپس میانگین آنها به همراه انحراف معیار آن گزارش شده است.



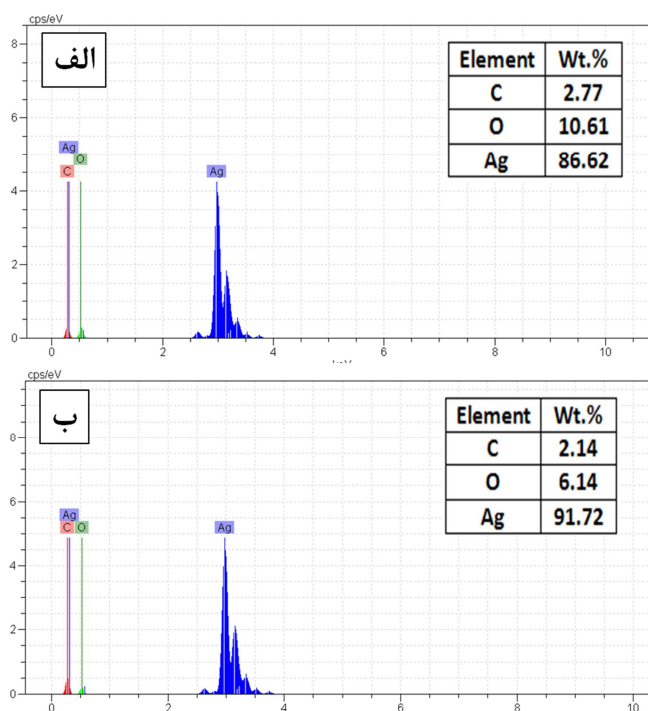
شکل ۱- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از الکترود تولید شده با فشار پرس: (الف) ۴۰bar، (ب) ۶۰bar، (پ) ۸۰bar، (ت) ۱۰۰bar



شکل ۲- نحوه تشکیل گاز در الکترودهای اکسید نقره در حین سینترینگ و تأثیر این گازها بر میزان تخلخل الکترود اکسید نقره‌ی تولید شده با فشار پرس: (الف) ۴۰bar، (ب) ۱۰۰bar

۳-۲- آنالیز EDX الکترودها

در شکل ۳ الگوهای حاصل از آنالیز نقطه‌ای (EDX) برای الکترودهای اکسید نقره تولید شده با فشار پرس ۴۰ و ۱۰۰ bar، نشان داده شده است. آنچه در نمودارهای این بررسی به وضوح قابل رؤیت است، کاهش میزان اکسیژن و کربن در اثر کاهش فشار پرس می‌باشد. در حقیقت با افزایش فشار پرس، فضای کمتری جهت حضور اکسیژن داده شده و در نتیجه میزان تخلخل ظاهری کمتری در الکترودهای اکسید نقره تشکیل شده است (شکل ۲) [۱۴]. نتایج آنالیز نقطه‌ای



شکل ۳- نمودارهای مربوط به آنالیز EDX برای الکترودهای تولید شده با فشار پرس: الف) ۱۰۰ bar، ب) ۴۰ bar

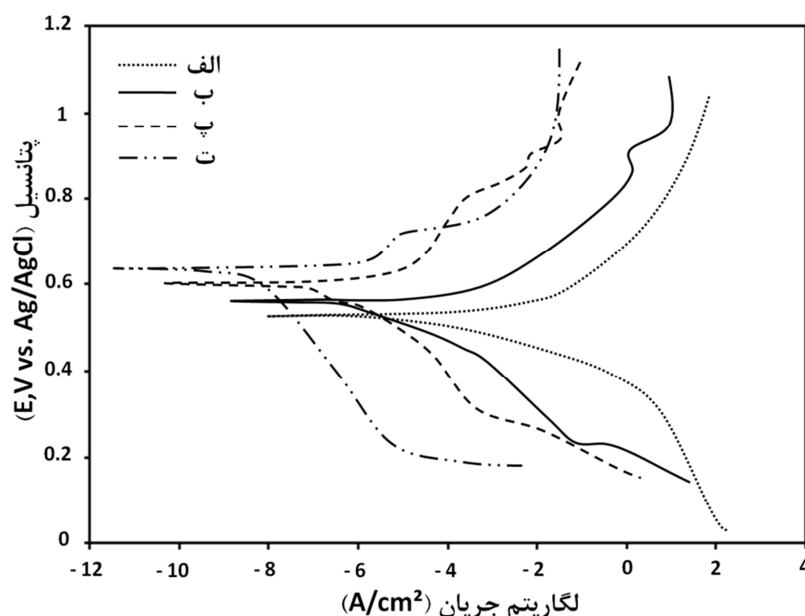
پلاریزاسیون این الکترودها شده است. پیش از این هم تعدادی از محققین گزارش داده بودند که افزایش تخلخل باعث افزایش نرخ خوردگی و کاهش مقاومت پلاریزاسیون در مواد مختلف می‌شود [۱۵]. در تحقیقاتی که توسط کاظمی و همکارانش [۱۶] در رابطه با تأثیر فشار پرس بر میزان تخلخل و مقاومت پلاریزاسیون سرامیک‌های اکسیدی زیرکونیوم - کربن صورت گرفته، گزارش شده که افزایش فشار پرس در فرآیند تولید این سرامیک‌ها منجر به افزایش مقاومت پلاریزاسیون آنها خواهد شد که نتایج این محققین با نتایج حاصل شده در این پژوهش شباهت دارد.

۳-۳- آزمایش‌های الکتروشیمیایی

در شکل ۴ و جدول ۳ نتایج مربوط به آزمایش پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نشان داده شده است. همانطور که از شکل ۴ و جدول ۳ مشاهده می‌گردد، با کاهش فشار پرس از ۱۰۰ به ۴۰ bar، الکترودهای اکسید نقره مقاومت پلاریزاسیون کمتر، جریان خوردگی بیشتر، نرخ خوردگی بیشتر و پتانسیل خوردگی کمتری از خود نشان می‌دهند. دلیل این امر آن است که با کاهش فشار پرس، میزان و اندازه‌ی تخلخل‌های ظاهری در الکترودهای اکسید نقره افزایش یافته بود (شکل ۲). چون افزایش تخلخل‌های ظاهری همراه است با افزایش نفوذ پذیری محلول هیدروکسید پتاسیم به درون الکترودهای اکسید نقره و همین امر هم منجر به افزایش نرخ خوردگی و کاهش مقاومت

جدول ۳- نتایج آزمایش پلاریزاسیون پتانسیودینامیک با حداقل سه بار تکرار پذیری

Corr. Rate (mm/year)	R _p (Ω.cm ²)	E _{corr} (mV vs. Ag/AgCl)	i _{corr} (μA/cm ²)	P _{press} (bar)
۴۴/۱ ± ۰/۱	۱۸/۴ ± ۰/۲	۵۰۳ ± ۱۰	۲۰۲۴۴ ± ۵	۴۰
۳۹/۲ ± ۰/۱	۲۳/۶ ± ۰/۲	۵۷۸ ± ۱۰	۳۳۴۵ ± ۵	۶۰
۳۵/۴ ± ۰/۱	۲۶/۱ ± ۰/۲	۵۹۲ ± ۱۰	۱۶۶۱ ± ۵	۸۰
۲۷/۸ ± ۰/۱	۳۱/۲ ± ۰/۲	۶۱۲ ± ۱۰	۳۳۵ ± ۵	۱۰۰



شکل ۴- نمودار نایکویست مربوط به آزمایش پلاریزاسیون پتانسیودینامیک با حداقل سه بار تکرارپذیری برای الکترو تولید شده با فشار پرس: الف) ۱۰۰bar (ب) ۶۰bar (پ) ۸۰bar (ت) ۴۰bar

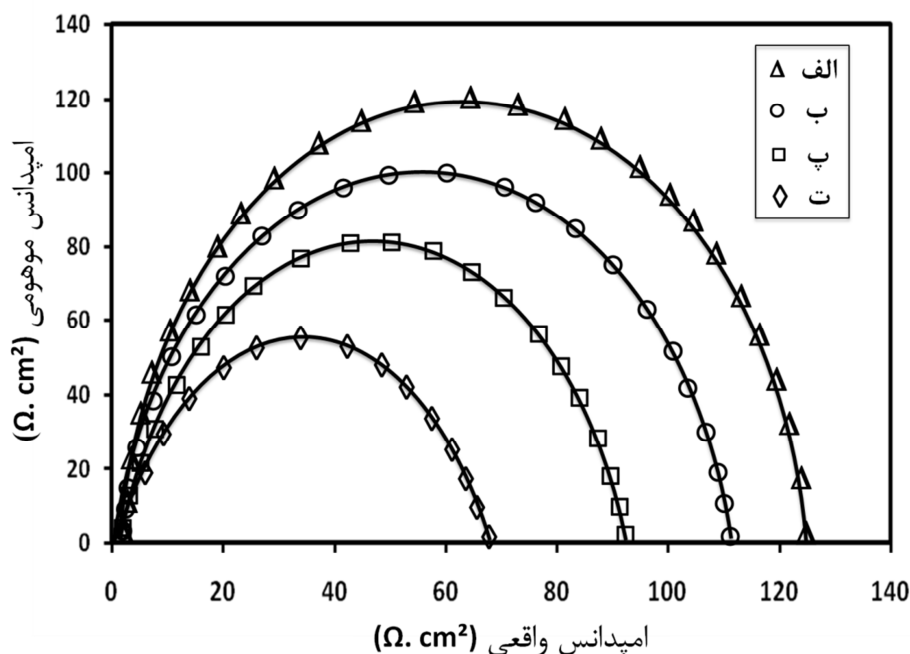
مقایسه نمودارهای نایکویست هر چهار الکترو، مشاهده می‌شود که قطر نیم‌دایره نمودارهای نایکویست که نمادی از مقاومت پلاریزاسیون الکتروها است [۱۷]، برای الکترو تولید شده با فشار پرس ۴۰bar نیز بیشتر است. همچنین نتایج مقاومت به خوردگی حاصل شده از آزمایش طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی با نتایج مقاومت پلاریزاسیون حاصل از آزمایش پلاریزاسیون پتانسیودینامیک همخوانی دارند.

در شکل ۶ مدار معادل مورد استفاده برای محاسبه پارامترهای طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نشان داده شده است [۱۸]. مدار معادل نشان داده شده متشکل از یک مقاومت محلول (R_s)، المان ثابت فازی (CPE) و مقاومت انتقال بار (R_{ct}) می‌باشد.

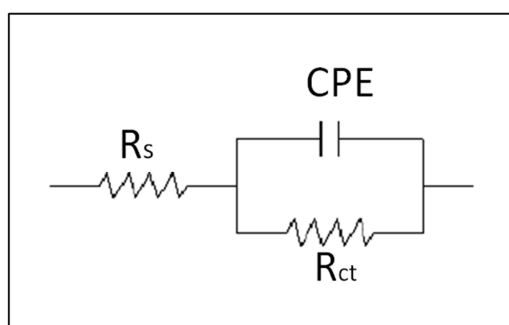
جدول ۴ نتایج EIS را با توجه به مدار معادل نشان داده شده در شکل ۶ نشان می‌دهد. در این جدول هم مشاهده می‌شود که در اثر فشار پرس، مقاومت امپدانس الکترو اکسید نقره افزایش یافته است.

به‌طور کلی در این پژوهش مشخص شد که افزایش فشار پرس در فرآیند تولید الکتروهای اکسید نقره مورد استفاده در باتری‌های روی - اکسید نقره، منجر به کاهش تخلخل‌های ظاهری و افزایش میزان تخلخل‌های واقعی و بسته می‌شود. همچنین افزایش فشار پرس در فرآیند تولید الکتروهای اکسید نقره مورد استفاده در باتری‌های روی - اکسید نقره مجربه افزایش مقاومت پلاریزاسیون و کاهش نرخ خوردگی در الکتروهای مذکور می‌گردد.

در شکل ۵ نمودار نایکویست مربوط به آزمایش طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در محلول ۱/۴٪ KOH برای هر چهار الکترو نشان داده شده است. همانطور که از شکل ۵ مشاهده می‌شود، الکترو تولید شده با فشار پرس ۱۰۰bar، مقاومت امپدانس واقعی (Z') بیشتری نسبت به الکترو تولید شده با فشار پرس ۴۰bar دارد. درواقع نمودارهای نایکویست حاصل از آزمایش طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی هم بیانگر کاهش مقاومت پلاریزاسیون الکتروهای اکسید نقره در اثر کاهش فشار پرس در فرآیند تولید می‌باشند. از آزمایش طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی مقادیر مقاومت واقعی امپدانس $126 \Omega \cdot \text{cm}^2$ برای الکترو تولید شده با فشار پرس ۱۰۰bar، $112 \Omega \cdot \text{cm}^2$ برای الکترو تولید شده با فشار پرس ۸۰bar، $95 \Omega \cdot \text{cm}^2$ برای الکترو تولید شده با فشار پرس ۶۰bar و $66 \Omega \cdot \text{cm}^2$ برای الکترو تولید شده با فشار پرس ۴۰bar بدست آمد. نتایج حاصل شده از آزمایش طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی ارتباط مستقیمی با تغییرات ریزساختاری ایجاد شده در الکتروهای اکسید نقره دارد. در اثر اعمال فشار پرس با مقادیر مختلف در فرآیند تولید الکتروهای اکسید نقره، تغییرات اساسی در میزان و اندازه‌ی تخلخل‌ها رخ داده است. به‌گونه‌ای که افزایش فشار پرس در فرآیند تولید، شرایط را برای تشکیل تخلخل‌های ظاهری (راه به در) را کاهش داده و منجر به افزایش مقاومت پلاریزاسیون شده است. درمجموع با



شکل ۵- نمودار نایکویست مربوط به آزمایش طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی با حداقل سه بار تکرارپذیری برای الکتروود تولید شده با فشار پرس: (الف) ۱۰۰ bar، (ب) ۸۰ bar، (پ) ۶۰ bar، (ت) ۴۰ bar



شکل ۶- مدار معادل مورد استفاده برای محاسبه پارامترهای EIS

جدول ۴- نتایج آزمایش پلاریزاسیون پتانسیودینامیک با حداقل سه بار تکرارپذیری

CPE	R_{ct} ($\Omega.cm^2$)	C_{dl} ($\mu F/cm^2$)	R_s ($\Omega.cm^2$)	P_{press} (bar)
0.94 ± 0.1	126.2 ± 0.2	21,1534	0.0215	100
0.89 ± 0.1	111.6 ± 0.2	19,2523	0.0217	80
0.83 ± 0.1	95.1 ± 0.2	17,6037	0.0213	60
0.79 ± 0.1	66.1 ± 0.2	16,3069	0.0214	40

امپدانس الکتروشیمیایی و مشاهدات میکروسکوپی و آنالیز EDX بر روی آنها اعمال شد. بررسی‌های انجام شده نشان می‌دهد که:

۱- فشار پرس تأثیر بسزایی در ریزساختار و میزان تخلخل الکتروود اکسید نقره دارد. مشاهدات میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد که افزایش فشار پرس از ۴۰ به ۱۰۰ bar، اندازه و میزان تخلخل‌های ظاهری (راه به در) را در الکتروودهای اکسید نقره کاهش می‌دهد.

۴- نتیجه‌گیری

در مطالعه‌ی حاضر به بررسی تأثیر فشار پرس بر مقاومت پلاریزاسیون الکتروودهای اکسید نقره در باتری‌های روی - اکسید نقره در محلول هیدروکسید پتاسیم پرداخته شد. برای این منظور ابتدا چهار الکتروود اکسید نقره با فشار پرس ۴۰، ۶۰، ۸۰ و ۱۰۰ bar به روش متالورژی پودر تولید گردید. در مرحله‌ی بعد هر چهار الکتروود در دمای $50^\circ C$ به مدت ۱۳ دقیقه تحت عملیات سینترینگ قرار گرفتند. سپس آزمایش‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک، طیف سنجی

[8] Braam K.T., Volkman S.K. and Subramanian V., Characterization and optimization of a printed, primary silver-zinc battery, *Journal of Power Sources*, Vol. 199, No. 1, pp. 367-372, 2012.

[9] Yan Ch., Wang X., Cui M., Wang J., Kang W., Foo C. Y., Lee P.S., Stretchable Silver-Zinc Batteries Based on Embedded Nanowire Elastic Conductors, *Advanced Energy Materials*, Vol. 4, No. 5, pp. 54-62, 2014.

[10] Smith D.F. and Brown C., Aging in chemically prepared divalent silver oxide electrodes for silver/zinc reserve batteries, *Journal of Power Sources*, Vol. 96, No. 1, pp. 121-127, 2001.

[11] Karpinski A.P., Russell S.J., Serenyi J.R. and Murphy J.P., Silver based batteries for high power applications, Vol. 91, No. 1, pp. 77-82, 2000.

[12] ASTM B962-14, Standard Test Methods for Density of Compacted or Sintered Powder Metallurgy (PM) Products Using Archimedes' Principle, ASTM International, West Conshohocken, PA, pp. 1-7, 2014.

[13] Haghi A.K., Oluwafemi O.S., Jose J.P., Maria H.J., Composites and Nanocomposites, *Advances in Materials Science*, Vol. 4, pp. 119-147, 2013.

[14] Keller K.A., Jefferson G., Kerans R.J., *Handbook of Ceramic Composites*, Kluwer Academic Publishers, Vol. 4, pp. 377-421, 2005.

[15] Li Y.H., Rao G.B., Rong L.J., Li Y.Y. and Ke W., Effect of pores on corrosion characteristics of porous NiTi alloy in simulated body fluid, *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 363, No. 1-2, pp. 356-359, 2003.

[۱۶] کاظمی ف.، ممبینی س.، معظمی ه.، بررسی تأثیر فشار پرس بر میزان تخلخل و مقاومت پلاریزاسیون سرامیک‌های زیرکونیوم - کربن مورد استفاده در پیل‌های سوختی، شانزدهمین کنگره ملی خوردگی، تهران، آذر ۱۳۹۴.

[17] Roberge P.A., *Handbook of Corrosion Engineering*, 2th Edition, pp. 751 - 643, 2012.

[18] Cao F., Shi Z., Song G.L., Liu M., Dargusch M.S., Atrens A., Influence of hot rolling on the corrosion behavior of several Mg-X alloys, *Corrosion Science*, Vol. 90, pp. 176-191, 2015.

۲- با توجه به نتایج به دست آمده از آنالیز (EDX)، مشخص شد که هرچقدر میزان تخلخل ظاهری در الکترودهای اکسید نقره افزایش یافته، در عوض میزان کربن و اکسیژن آن کاهش یافته است.

۳- عامل افزایش میزان تخلخل‌های ظاهری در الکترودهای اکسید نقره در اثر کاهش فشار پرس، زیاد بودن منافذ خروجی جهت خارج شدن گازهای منواکسید کربن و دی اکسید کربن بود. همچنین عامل افزایش میزان تخلخل واقعی و بسته در اثر افزایش فشار، کم بودن منافذ خروجی جهت خارج شدن این گازها از الکترودهای تولید شده بود.

۴- آزمایش‌های الکتروشیمیایی دلالت بر افزایش مقاومت پلاریزاسیون و کاهش نرخ خوردگی در اثر افزایش فشار پرس بکار رفته در الکترودهای اکسید نقره داشتند. زیرا در اثر افزایش فشار پرس، میزان تخلخل‌های ظاهری (راه به در) کاهش یافته و همین امر منجر به کاهش نفوذ پذیری محلول هیدروکسید پتاسیم در الکترودها شده بود.

۵- سپاس‌گزاری

بدین‌وسیله نویسندگان این مقاله مراتب سپاس‌گزاری را از سازمان توسعه منابع انرژی به دلیل حمایت‌های مالی که از این پروژه داشته است را بجا می‌آورند.

۶- نمادها

R_p	مقاومت پلاریزاسیون ($\Omega.cm^2$)
E_{corr}	پتانسیل خوردگی (mV)
	جریان خوردگی ($\mu A/cm^2$)
Corr. Rate	نرخ خوردگی (mm/year)
R_{ct}	مقاومت انتقال بار ($\Omega.cm^2$)
C_{dl}	ظرفیت خازنی ($\mu F/cm^2$)
CPE	المان ثابت فازی
R_s	مقاومت محلول ($\Omega.cm^2$)

۷- مراجع

[1] Habekost A., Experimental Investigations of Alkaline Silver-zinc and Copper-zinc Batteries, *World Journal of Chemical Education*, World Journal of Chemical Education Vol. 4, No. 1, pp 4-12, 2016.

[2] Marino M., Misuri L., Carati A. and Brogioli D., Proof-of-Concept of a Zinc-Silver Battery for the Extraction of Energy from a Concentration Difference, *Energies* 2014, Vol. 7, pp. 3664-3683, 2014.

[3] Ubelhor R., Ellison D., Pierce C., Enhanced thermal property measurement of a silver zinc battery cell using isothermal calorimetry, *Thermochimica Acta*, Vol. 606, pp. 77-83, 2015.

[4] Salkind A.J., Karpinski A.P., Serenyi J.R., Secondary batteries – zinc systems, Zinc-Silver, Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering, Vol. 14, pp. 513-523, 2009.

[5] Senthilkumar M., Satyavani T.V.S.L., Srinivas Kumar A., Effect of temperature and charge stand on electrochemical performance of silver oxide-zinc cell, *Journal of Energy Storage*, Volume 6, pp. 50-58, 2016.

[6] Venkatraman M. and Van Zee J.W., A model for the silver-zinc battery during high rates of discharge. *J. Power Sources*, Vol. 166, No. 2, pp. 537-548, 2007.

[7] Kwak W.J., Jung H.G., Lee S.H., Park J.B., Aurbach D., Suna Y.K., Silver nanowires as catalytic cathodes for stabilizing lithium-oxygen batteries, *J. Power Sources*, Volume 311, pp. 49-56, 2016.