

# ارزیابی تأثیر زمان سینترینگ بر تغییرات ریزساختاری و رفتار الکتروشیمیایی الکترودهای نقره در محیط پیل‌های روی - نقره

مسعود سبزی\*  
 مری، باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، واحد دزفول، دانشگاه آزاد اسلامی، دزفول، ایران  
 رقیه کلانتری پور  
 کارشناس، باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، واحد دزفول، دانشگاه آزاد اسلامی، دزفول، ایران  
 احمد منشی  
 استاد، گروه مواد و متالورژی، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران

## چکیده

در این پژوهش، اثر پارامتر زمان سینترینگ بر تغییرات ریزساختاری و رفتار الکتروشیمیایی الکترودهای نقره در محیط پیل‌های روی - اکسید نقره مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور، ابتدا چهار الکترود 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 تهیه گردید. سپس هر چهار الکترود اکسید نقره در زمان‌های ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ دقیقه در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس تحت عملیات سینترینگ قرار گرفتند. برای بررسی مقاومت پلاریزاسیون الکترودها از روش‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و طیف سنجی امپدانس 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 زمان سینترینگ، مقاومت پلاریزاسیون الکترودهای نقره در محیط هیدروکسید پتاسیم کاهش می‌یابد. براساس مشاهدات تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، با افزایش زمان سینترینگ، میزان و اندازه تخلخل‌های ظاهری افزایش می‌یابد. همچنین نتایج آنالیز نقطه‌ای دلالت بر کاهش اکسیژن و کربن الکترودها با افزایش زمان فرآیند سینترینگ داشت. **واژه‌های کلیدی:** پیل‌های روی - نقره، زمان سینترینگ، رفتار الکتروشیمیایی، الکترود نقره، محلول هیدروکسید پتاسیم.

## Evaluation of sintering time effect on the microstructural changes and electrochemical behavior of silver electrodes in the environment of silver-zinc cells

M. Sabzi  
 R. Kalantaripour  
 A. Monshi

Young Researchers and Elite Club, Dezful Branch, Islamic Azad University, Dezful, Iran  
 Young Researchers and Elite Club, Dezful Branch, Islamic Azad University, Dezful, Iran  
 Department of Materials and Metallurgical, Ahvaz Branch, Islamic Azad University, Ahvaz, Iran

## Abstract

In this study, effects of sintering time on the microstructural changes and electrochemical behavior of silver electrodes in the environment of silver-zinc cells was 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 was prepared. Then, four silver electrodes were sintered for 5, 10, 15 and 20 minutes at temperature 500°C. 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 sintering time, polarization resistance of silver electrodes reduced in the KOH solution. SEM images were showed that with increasing sintering time, the amount and size of apparent pores increased in the electrodes. Also, point analysis results has implies on reduction carbon and oxygen in electrodes with the increasing sintering process time.

**Keywords:** silver-zinc cells, sintering time, electrochemical behavior, silver electrode, KOH solution.

## ۱- مقدمه

در آغاز و در آستانه‌ی قرن نوزدهم، این ولتا<sup>۱</sup> 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 [۱و۲]. 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 (شارژناپذیر) و ثانویه (شارژپذیر) دارند [۳ و ۴]. باتری‌های روی - اکسید نقره از اجزائی نظیر الکترود منفی (صفحات روی)، الکترود مثبت (صفحات نقره)، جداکننده (سلولزی، سلوفاتی، پنبه‌ای)، الکترولیت (هیدروکسید پتاسیم) ساخته شده‌اند. لذا چگونگی عملکرد این باتری‌ها به پارامترهای ذکر شده بستگی دارد [۵ و ۶].

در باتری‌های روی - اکسید نقره، نقره به صورت‌های مختلفی همچون Ag، Ag<sub>2</sub>O، و نیز مخلوطی از آنها به کار گرفته شده است [۷]. یکی از ویژگی‌های مهم Ag<sub>2</sub>O برای کاربرد آن به عنوان یک ماده فعال در باتری‌های روی - اکسید نقره، مقاومت داخلی کم آن

1 Volta

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

و انحلال پذیری عالی آن در محیط‌های قلیایی است [۸]. این مقاومت کم  $Ag_2O$  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  $Ag_2O$  و  $AgO$ . توجه به خواص این مواد در سال‌های اخیر منجر به تحقیقاتی در زمینه‌ی ساختارهای بلوری و رفتار الکتروشیمیایی آنها در محلول آبی هیدروکسید پتاسیم شده است. بررسی‌ها نشان داده است که تجزیه‌ی  $AgO$  به  $Ag_2O$  بوسیله‌ی آزاد شدن آندی  $O_2$  کنترل می‌شود. از نظر ترمودینامیکی، اکسید یک ظرفیتی در محلول‌های قلیایی آبی اشباع از  $Ag_2O$  و اکسیژن در  $760 \text{ torr}$  پایدار بوده و انرژی آزاد تشکیل آن برابر با  $-27 \text{ Kcal/mol}$  می‌باشد. بررسی ساختار بلوری اکسید نقره نشان می‌دهد که  $Ag_2O$  و  $AgO$  بترتیب دارای ساختارهای کریستالی منوکلینیک<sup>۱</sup> و مکعبی سطوح مرکزدار<sup>۲</sup> می‌باشند. همچنین گزارش شده است که اکسید نقره در حالت  $Ag_2O$  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]:  

$$Zn + Ag_2O \longrightarrow ZnO + Ag \quad (1)$$

در این زمینه تحقیقات صورت گرفته حکایت از این دارد که سرعت تجزیه با افزایش غلظت اکسید نقره‌ی حل شده ( $Ag_2O$ )، بیشتر می‌شود [۱۱].

الکترودهای اکسید نقره جهت بکارگیری در باتری‌های روی - اکسید نقره با سه روش پرس خشک، تفجوشی و روش خمیری تولید می‌شوند. با توجه 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 الکترولیت این باتری‌ها (محلول هیدروکسید پتاسیم)، لذا این پژوهش در نظر دارد که به بررسی تأثیر تأثیر زمان سینترینگ بر ریزساختار و رفتار الکتروشیمیایی الکترودهای نقره در محیط پیل‌های روی - اکسید نقره بپردازد که در پژوهش‌های پیشین به آن پرداخته نشده بود.

## ۲- روش تحقیق

ابتدا پودر  $Ag_2O$  با اندازه ذره ۵ - ۴ میکرومتر با خلوص ۹۹/۹ درصد به روش رسوب الکترولیتی تهیه گردید. سپس برای بررسی تأثیر زمان سینترینگ بر تغییرات ریزساختاری و رفتار الکتروشیمیایی الکترودهای نقره در محیط پیل‌های روی - اکسید نقره، 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 با فشار پرس ۶۰ bar و زمان پرس ۵ ثانیه و مکانیزم اختلاط با جابجایی<sup>۳</sup> تولید گردید. پس از ساخت الکترودها، هر چهار الکترودها به درون کوره‌ی تحت خلاء، با میزان خلاء  $10^{-4} \text{ torr}$  و اتمسفر آرگون قرار

گرفته و سپس در دمای  $500^\circ\text{C}$  در زمان‌های ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ دقیقه تحت عملیات سینترینگ قرار گرفتند. در مرحله‌ی بعد، جهت شارژ الکترودها، فرآیند فرماسیون بر روی آنها انجام گرفت. مراحل فرماسیون در جدول ۱ گزارش شده است. سپس جهت بررسی تأثیر زمان سینترینگ بر رفتار الکتروشیمیایی الکترودهای نقره تولید شده، ابتدا یک قسمت به اندازه‌ی  $1 \text{ cm}^2$  از هر الکترودها جهت تماس با محلول  $1/4\% \text{ KOH}$  تهیه شده و یک طرف دیگر آن به گیره‌ی دستگاه متصل گردید. به منظور ارزیابی رفتار الکتروشیمیایی الکترودهای اکسید نقره در محلول  $1/4\% \text{ KOH}$ ، 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  $OCP^4$  بر روی نمونه‌ها انجام شده و بعد طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در پتانسیل مدار باز و با بکارگیری دامنه‌ی  $10 \text{ mV}$  در محدوده فرکانسی  $10 \text{ mHz} - 100 \text{ kHz}$  انجام شد. سپس آزمایش پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محدوده  $500 \text{ mV}$  تا  $50 \text{ mV}$  نسبت به  $OCP$  و با نرخ روبش  $0.01 \text{ V/s}$  انجام شد. سپس برای محاسبه‌ی مقاومت پلاریزاسیون از رابطه‌ی ۲ استفاده شد [۱۲]:

$$R_p = (1 \div 2.3 i_{corr}) \cdot [(B_a \cdot B_c) \div (B_a + B_c)] \quad (2)$$

در این رابطه  $R_p$  مقاومت پلاریزاسیون،  $i_{corr}$  جریان خوردگی،  $B_a$  شیب ناحیه آندی و  $B_c$  شیب ناحیه کاتدی می‌باشد. همچنین برای اندازه‌گیری نرخ خوردگی از رابطه‌ی ۳ استفاده شد [۱۲]:

$$mpy = \frac{534 W}{DAT} \quad (3)$$

در این رابطه  $mpy$  نرخ خوردگی در سال،  $W$  تفاوت وزن در قبل و بعد از آزمایش‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک،  $D$  چگالی،  $A$  سطح تماس نمونه (الکترودها) با محلول و  $T$  زمان غوطه‌وری می‌باشد.

1 Monoclinic  
 2 Face Centered Cubic (FCC)  
 3 Mixing Convective

4 Open Circuit Potential (OCP)

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 الکترودها به مدت ۲ ساعت                      | ۱۶:۳۰     | ۱۸:۳۰      | -          | -           |
| دوم   | شارژ الکترودها با جریان ۱/۲A تا رسیدن به ولتاژ ۲/۳۴V | ۱۸:۳۰     | ۷:۳۰       | ۱/۵۶       | ۲/۳۴        |
| سوم   | رها سازی الکترودها به مدت ۹۰ دقیقه                   | ۷:۳۰      | ۹:۰۰       | -          | -           |
| چهارم | شارژ الکترودها با جریان ۰/۴A تا رسیدن به ولتاژ ۲/۳۴V | ۹:۰۰      | ۱۱:۳۰      | ۲/۱۸       | ۲/۳۴        |
| پنجم  | رها سازی الکترودها به مدت ۹۰ دقیقه                   | ۱۱:۳۰     | ۱۳:۰۰      | -          | -           |
| ششم   | شارژ الکترودها با جریان ۰/۲A تا رسیدن به ولتاژ ۲/۳۷V | ۱۳:۰۰     | ۱۵:۰۰      | ۲/۱۸       | ۲/۳۰        |

شده در مدت زمان ۵ دقیقه نسبت به الکترود اکسید نقره‌ی سینتر شده در مدت زمان ۲۰ دقیقه، هم دارای اندازه تخلخل ظاهری کوچکتر و هم حاوی میزان تخلخل ظاهری کمتری است. درواقع تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی دلالت بر افزایش میزان و اندازه تخلخل‌های ظاهری در اثر افزایش زمان سینترینگ دارند. دلیل این امر آن است که میزان زیادی (۴/۹ درصد وزنی) کربن آزاد در الکترود نقره وجود دارد که در حین سینترینگ با اکسیژن ترکیب شده و گازهای دی اکسید کربن و مونو اکسید کربن را تشکیل می‌دهد (معادله ۷)، و همین گاز دلیل ایجاد تخلخل در الکترود اکسید نقره می‌باشد (شکل ۲) [۱۴].



لذا هرچقدر زمان سینترینگ بیشتر شده، میزان اکسیژن آزاد شده افزایش یافته و متعاقباً واکنش بین اکسیژن و کربن بیشتر شده است. درنتیجه با افزایش زمان سینترینگ، گازهای دی اکسید کربن و مونو اکسید کربن بیشتری تشکیل شده و منجر به افزایش تخلخل در الکترودهای اکسید نقره شده است.

لازم به ذکر است که آزمایش‌های الکتروشیمیایی با استفاده از پیل استاندارد سه الکترودی، شامل الکترود مرجع Ag/AgCl، الکترود کمکی پلاتین و همچنین از الکترودهای نقره تولید شده بعنوان الکترود کار، انجام شدند و سل مذکور به دستگاه پتانسیواستات - گالوانواستات (Autolab) مدل PGStat ۳۰۲N 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 سه‌بار تکرار شد.

برای بررسی تأثیر زمان فرآیند سینترینگ بر ریزساختار الکترودهای نقره، از میکروسکوپ الکترونی روبشی و برای بررسی آنالیز شیمیایی آنها پس از فرآیند فرماسیون از آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس<sup>۱</sup> EDX استفاده شد. باتوجه به اینکه الکترودهای اکسید نقره هادی الکتریسته نمی‌باشند، ابتدا سطح الکترودها با طلا پوشش داده شد تا سطح آنها هادی جریان الکتریسته شده و از تجمع بارالکتریکی در سطح آنها در حین تصویربرداری با میکروسکوپ الکترونی روبشی جلوگیری شود. همچنین جهت بررسی انواع تخلخل در الکترودهای تولید شده، از روش شناوری در مایعات ارشمیدوس استفاده شد. بدین منظور ابتدا الکترودهای خشک وزن شدند ( $W_d$ )، سپس وزن الکترودها حین غوطه‌وری در آب ( $W_g$ ) و بلافاصله پس از خروج از آب ( $W_w$ ) اندازه‌گیری شدند. سپس مطابق با استاندارد ASTM B962 [۱۳]، با استفاده از معادله (۴) میزان تخلخل ظاهری الکترودها و با استفاده از معادله (۵) میزان تخلخل واقعی الکترودها محاسبه گردید.

$$تخلخل\ ظاهری = \frac{W_w - W_d}{W_w - W_g} \times 100 \quad (۴)$$

$$تخلخل\ واقعی = \frac{W_d}{W_w - W_g} \times 100 \quad (۵)$$

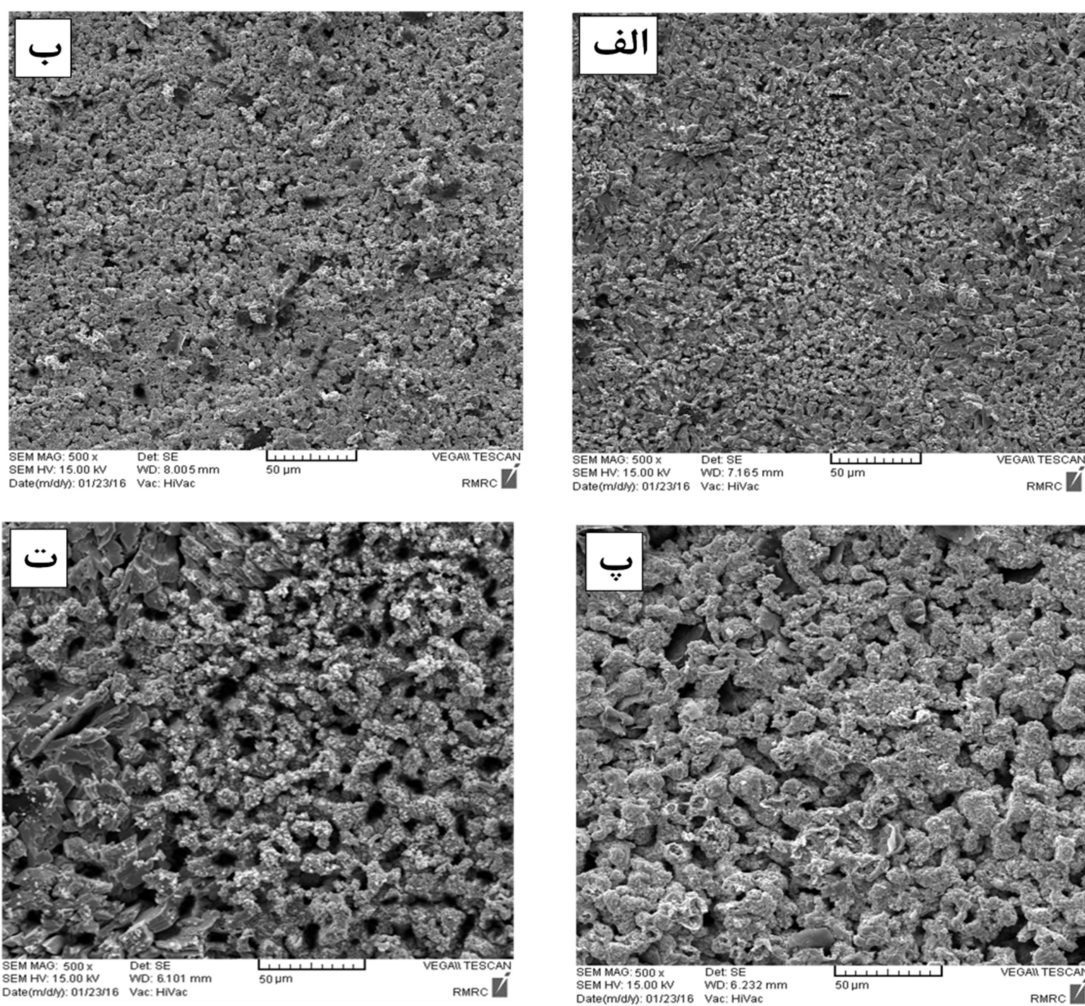
$$(۶) \text{ تخلخل های ظاهری - تخلخل های واقعی = تخلخل های بسته}$$

### ۳- نتایج و بحث

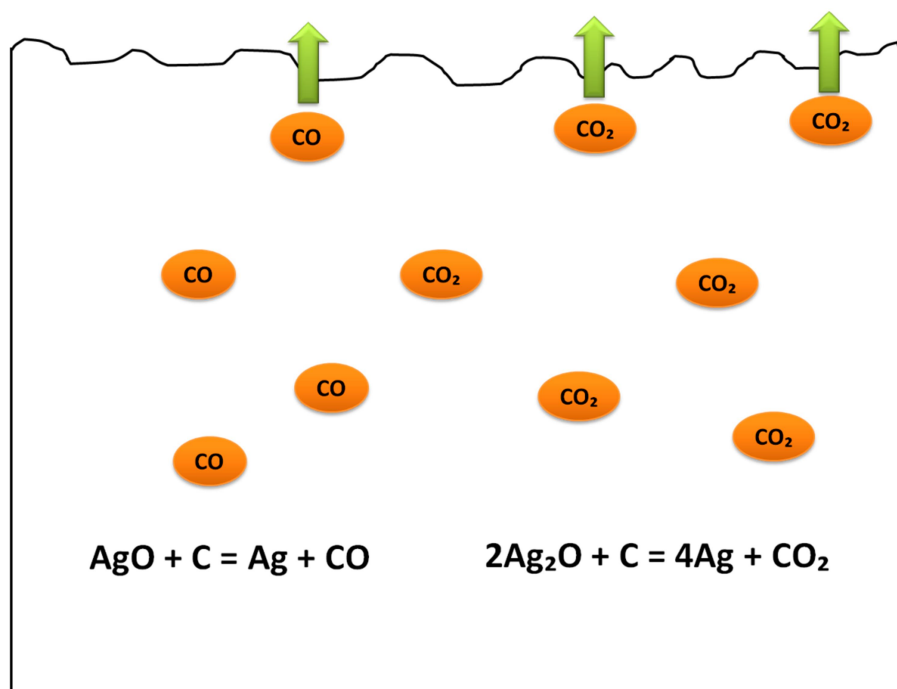
#### ۳-۱- مشاهدات ریزساختاری و بررسی تخلخل‌ها

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 اکسید نقره‌ی سینتر

1 Energy Dispersive X-ray (EDX)



شکل ۱- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از الکترود سینتر شده به مدت: الف) ۵ دقیقه، ب) ۱۰ دقیقه، پ) ۱۵ دقیقه، ت) ۲۰ دقیقه



شکل ۲- نحوه تشکیل گاز در الکترودهای اکسید نقره در حین سینترینگ و تأثیر این گازها بر میزان تخلخل الکترودهای اکسید نقره

موجود در باتری با الکترولیز در تماس مستقیم باشند، لذا افزایش زمان سینترینگ با افزایش میزان تخلخل‌های ظاهری منجر به افزایش نفوذ پذیری الکترولیت در الکترود اکسید نقره شده و در نهایت منجر به افزایش راندمان باتری خواهد شد. لذا تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی بیانگر این موضوع است که زمان ۲۰ دقیقه نسبت به زمان ۵ دقیقه جهت تولید الکترودهای اکسید نقره‌ی متخلخل مناسب‌تر می‌باشد.

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 زمان سینترینگ، میزان هر سه نوع تخلخل واقعی، ظاهری و بسته در الکترودهای اکسید نقره 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

جدول ۲- میزان تخلخل در الکترودهای مختلف براساس ASTM B962

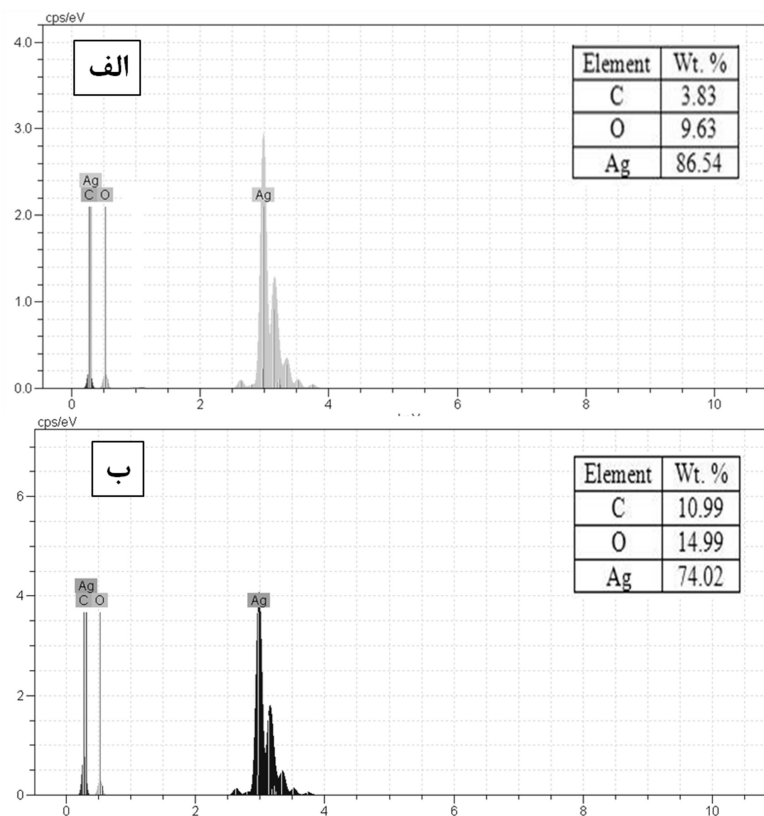
| *Porosities Size Average ( $\mu\text{m}$ ) | Closed Porosity (%) | Real Porosity (%) | Apparent Porosity (%) | $t_{\text{sinter}}$ (minutes) |
|--------------------------------------------|---------------------|-------------------|-----------------------|-------------------------------|
| $2.04 \pm 0.02$                            | $3 \pm 0.5$         | $35 \pm 0.5$      | $32 \pm 0.5$          | ۵                             |
| $2.31 \pm 0.02$                            | $3 \pm 0.5$         | $49 \pm 0.5$      | $46 \pm 0.5$          | ۱۰                            |
| $2.75 \pm 0.02$                            | $4 \pm 0.5$         | $53 \pm 0.5$      | $49 \pm 0.5$          | ۱۵                            |
| $3.12 \pm 0.02$                            | $6 \pm 0.5$         | $70 \pm 0.5$      | $64 \pm 0.5$          | ۲۰                            |

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

[۱۵]. نتایج آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس، مشاهدات میکروسکوپ الکترونی روبشی و اندازه‌گیری تخلخل‌های ظاهری را اثبات می‌کند. همانطور که در جدول ۲ مشاهده گردید، افزایش زمان سینترینگ منجر به افزایش میزان تخلخل‌ها می‌شود. بطوریکه میزان تخلخل‌های بسته در الکترود اکسید نقره با ۲۰ دقیقه زمان سینترینگ نسبت به الکترود نقره با ۵ دقیقه زمان سینترینگ به دو برابر رسیده است که همین موضوع (افزایش تخلخل در اثر کاهش کربن و اکسیژن) به وضوح در نمودارهای آنالیز EDX نمایان شده است.

### ۳-۲- آنالیز EDX الکترودها

در شکل ۳ الگوهای حاصل از آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) برای الکترودهای اکسید نقره‌ی تولید شده با زمان‌های سینترینگ ۵ و ۲۰ دقیقه، نشان داده شده است. آنچه در نمودارهای این بررسی به وضوح قابل رؤیت است، کاهش میزان اکسیژن و کربن در اثر افزایش زمان فرآیند سینترینگ می‌باشد. در حقیقت با افزایش زمان سینترینگ، زمان بیشتری جهت واکنش بین کربن و اکسیژن داده شده و در نتیجه میزان گاز دی اکسید کربن و منو اکسید کربن بیشتری در الکترودهای اکسید نقره تشکیل شده است (شکل ۲)

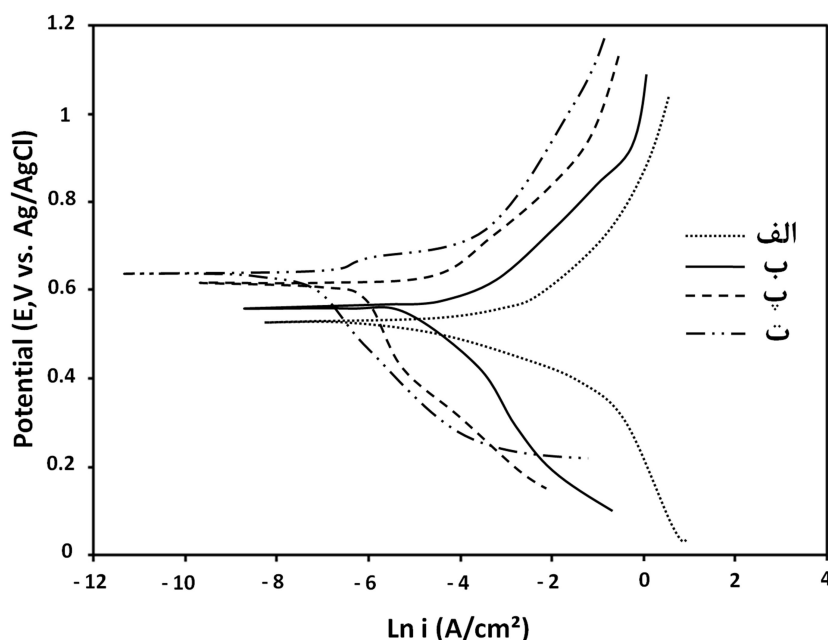


شکل ۳- نمودارهای مربوط به آنالیز EDX برای الکترودهای سینتر شده به مدت: الف) ۲۰ دقیقه، ب) ۵ دقیقه

### 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 افزایش زمان سینترینگ از ۵ دقیقه به ۲۰ دقیقه، 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 افزایش زمان سینترینگ، میزان و اندازه‌ی تخلخل‌های ظاهری در الکترودهای اکسید نقره افزایش یافته بود (شکل ۱). 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 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 [۱۶]. در تحقیقاتی که توسط کاظمی و همکارانش [۱۷] در رابطه با تأثیر شرایط زینترینگ بر میزان تخلخل و مقاومت پلاریزاسیون سرامیک‌های اکسیدی زیرکونیوم - کربن صورت گرفته، گزارش شده که افزایش فشار پرس و کاهش زمان سینترینگ در فرآیند تولید این سرامیک‌ها منجر به کاهش تخلخل و افزایش مقاومت پلاریزاسیون آنها خواهد شد که نتایج این محققین با نتایج حاصل شده در این پژوهش شباهت دارد.



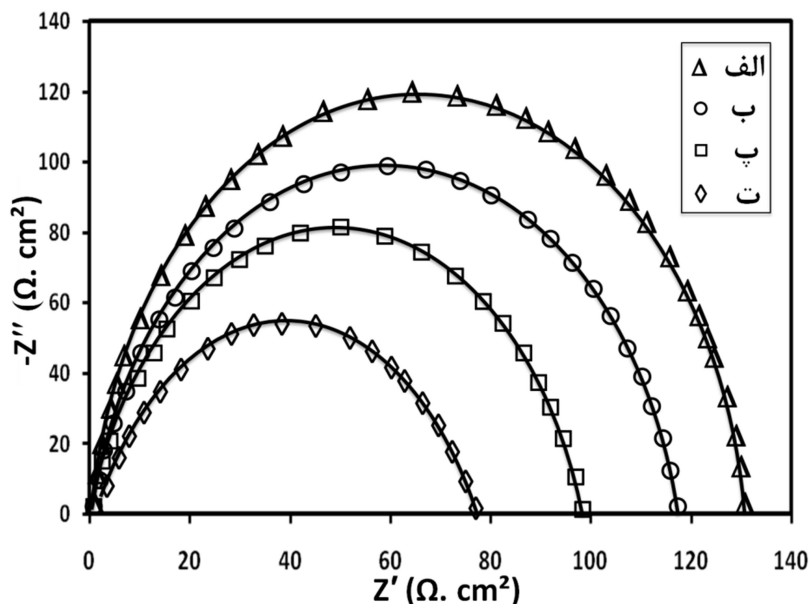
شکل ۴- نمودار پلاریزاسیون مربوط به آزمایش پلاریزاسیون پتانسیودینامیک با حداقل سه بار تکرارپذیری برای الکتروود سینتر شده به مدت: الف) ۲۰ دقیقه، ب) ۱۵ دقیقه، پ) ۱۰ دقیقه و ت) ۵ دقیقه

جدول ۳- نتایج آزمایش پلاریزاسیون پتانسیودینامیک با حداقل سه بار تکرارپذیری

| Corr. Rate<br>(mm/year) | $R_p$<br>( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) | $E_{\text{corr}}$<br>(mV vs. Ag/AgCl) | $i_{\text{corr}}$<br>( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) | $t_{\text{sinter}}$<br>(minutes) |
|-------------------------|-----------------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------------------------|----------------------------------|
| $32.9 \pm 0.1$          | $27.9 \pm 0.2$                          | $637 \pm 10$                          | $916 \pm 5$                                        | ۵                                |
| $36.8 \pm 0.1$          | $24.6 \pm 0.2$                          | $601 \pm 10$                          | $2724 \pm 5$                                       | ۱۰                               |
| $38.3 \pm 0.1$          | $22.3 \pm 0.2$                          | $561 \pm 10$                          | $7433 \pm 5$                                       | ۱۵                               |
| $40.2 \pm 0.1$          | $20.1 \pm 0.2$                          | $511 \pm 10$                          | $9095 \pm 5$                                       | ۲۰                               |

تغیرات ریزساختاری ایجاد شده در الکترودهای اکسید نقره دارد. در اثر اعمال زمان سینترینگ با مقادیر مختلف در فرآیند تولید الکترودهای اکسید نقره، تغییرات اساسی در میزان و اندازه‌ی تخلخل‌ها رخ داده است. بگونه‌ای که افزایش زمان در فرآیند سینترینگ، شرایط را برای تشکیل تخلخل‌های ظاهری (راه به در) را افزایش داده و منجر به کاهش مقاومت پلاریزاسیون در الکترودهای اکسید نقره شده است. در مجموع با مقایسه نمودارهای نایکویست هر چهار الکتروود، مشاهده می‌شود که قطر نیم‌دایره نمودارهای نایکویست که نمادی از مقاومت پلاریزاسیون الکتروودها است [۱۸]، برای الکتروود سینتر شده به مدت ۵ دقیقه 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.

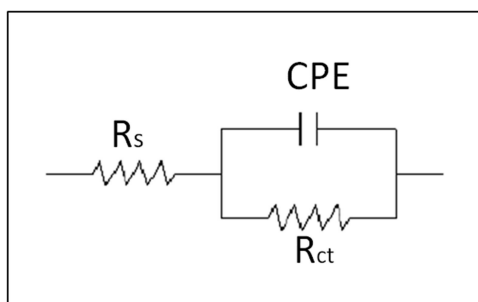
در شکل ۵ نمودار نایکویست مربوط به آزمایش طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در محلول ۱/۴٪ KOH برای هر چهار الکتروود نشان داده شده است. همانطور که از شکل ۵ مشاهده می‌شود، الکتروود سینتر شده به مدت ۵ دقیقه، مقاومت امپدانس واقعی ( $Z'$ ) بیشتری نسبت به الکتروود سینتر شده به مدت ۲۰ دقیقه دارد. درواقع نمودارهای نایکویست حاصل از آزمایش طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی هم بیانگر کاهش مقاومت امپدانس الکترودهای اکسید نقره در اثر افزایش زمان در فرآیند سینترینگ می‌باشند. از آزمایش طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی مقادیر مقاومت واقعی امپدانس  $132 \Omega \cdot \text{cm}^2$  برای الکتروود سینتر شده به مدت ۵ دقیقه،  $97 \Omega \cdot \text{cm}^2$  برای الکتروود سینتر شده به مدت ۱۰ دقیقه،  $76 \Omega \cdot \text{cm}^2$  برای الکتروود سینتر شده به مدت ۱۵ دقیقه و  $9095 \pm 5$  برای الکتروود سینتر شده به مدت ۲۰ دقیقه بدست آمد. نتایج حاصل شده از آزمایش طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی ارتباط مستقیمی با



شکل ۵- نمودار نایکویست مربوط به آزمایش طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی با حداقل سه بار تکرارپذیری برای الکتروود سینتر شده به مدت : الف) ۵ دقیقه، ب) ۱۰ دقیقه، پ) ۱۵ دقیقه و ت) ۲۰ دقیقه

بطور کلی در این پژوهش مشخص شد که افزایش زمان سینترینگ در فرآیند تولید الکترودهای اکسید نقره‌ی مورد استفاده در پیل‌های روی - اکسید نقره، منجر به افزایش تخلخل در آنها می‌شود (از جنبه‌ی ریزساختاری). همچنین افزایش زمان سینترینگ در فرآیند تولید الکترودهای اکسید نقره‌ی مورد استفاده در پیل‌های روی - اکسید نقره منجر به کاهش مقاومت پلاریزاسیون و افزایش نرخ خوردگی در الکترودهای مذکور می‌گردد (از جنبه‌ی الکتروشیمیایی).

در شکل ۶ مدار معادل مورد استفاده برای محاسبه‌ی پارامترهای طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نشان داده شده است [۱۹]. 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 افزایش زمان سینترینگ، مقاومت امپدانس الکتروود اکسید نقره کاهش یافته است.



شکل ۶- مدار معادل مورد استفاده برای محاسبه‌ی پارامترهای EIS

جدول ۴- نتایج آزمایش طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی با حداقل سه بار تکرارپذیری

| CPE             | $R_{ct}$<br>( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) | $C_{dl}$<br>( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ) | $R_s$<br>( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) | $t_{\text{sinter}}$<br>(minutes) |
|-----------------|--------------------------------------------|-------------------------------------------|-----------------------------------------|----------------------------------|
| $0.93 \pm 0.01$ | $132.3 \pm 0.2$                            | 23,2547                                   | $0.0215$                                | ۵                                |
| $0.88 \pm 0.01$ | $117.8 \pm 0.2$                            | 19,370.5                                  | $0.0212$                                | ۱۰                               |
| $0.84 \pm 0.01$ | $97.8 \pm 0.2$                             | 17,0749                                   | $0.0214$                                | ۱۵                               |
| $0.78 \pm 0.01$ | $76.5 \pm 0.2$                             | 15,6024                                   | $0.0216$                                | ۲۰                               |



## ۶-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, Thermochemica 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.
- [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] Ma Y., Zhou X., Liao Y., Yi Y., Wu H., Wang Z., Huang W., Localised corrosion in AA 2099-T83 aluminium-lithium alloy: The role of grain orientation, Corrosion Science, Vol. 107, pp. 41-48, 2016.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] Keller K.A., Jefferson G., Kerans R.J., Handbook of Ceramic Composites, Kluwer Academic Publishers, Vol. 4, pp. 377-421, 2005.
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] Roberge P.A., Handbook of Corrosion Engineering, 2<sup>th</sup> Edition, pp. 751 - 643, 2012.
- [19] Cao F., Shi Z., Song G.L., Liu M., Dargusch M.S., Atrons A., Influence of hot rolling on the corrosion behavior of several Mg-X alloys, Corrosion Science, Vol. 90, pp. 176-191, 2015.

## ۴- نتیجه گیری

در مطالعه‌ی حاضر به بررسی تأثیر زمان فرآیند سنتزینگ بر تغییرات ریزساختاری و رفتار الکتروشیمیایی الکترودهای اکسید نقره در محیط پیل‌های روی - نقره پرداخته شد. برای این منظور ابتدا چهار الکترودهای اکسید نقره حاوی ۹۵ درصد وزنی پودر اکسید نقره، ۴/۹ درصد وزنی پودر کربن و ۰/۱ درصد وزنی رزین به روش متالورژی پودر با فشار پرس ۶۰ bar و زمان پرس ۵ ثانیه تولید گردید. سپس هر چهار الکترودها به درون کوره الکتریکی قرار گرفته و در دمای ۵۰۰°C در زمان‌های ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ دقیقه تحت عملیات سینترینگ قرار گرفتند. سپس آزمایش‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک، طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، مشاهدات میکروسکوپی و آنالیز EDX بر روی آنها اعمال شد. بررسی‌های انجام شده نشان می‌دهد که:

- ۱- مشاهدات میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد که با افزایش زمان سینترینگ از ۵ به ۲۰ دقیقه، اندازه و میزان تخلخل ظاهری (راه به در) در الکترودهای اکسید نقره افزایش می‌یابد.
- ۲- با توجه به نتایج بدست آمده از آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (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 هر سه نوع تخلخل واقعی، بسته و ظاهری (راه به در) در الکترودهای اکسید نقره در اثر افزایش زمان فرآیند سینترینگ، افزایش واکنش کربن و اکسیژن (با افزایش زمان) و متعاقباً افزایش تشکیل گازهای منواکسید کربن و دی اکسید کربن بود.
- ۴- آزمایش‌های الکتروشیمیایی دلالت بر کاهش مقاومت پلاریزاسیون و افزایش نرخ خوردگی در اثر افزایش زمان سینترینگ در الکترودهای اکسید نقره داشتند. زیرا در اثر افزایش زمان سینترینگ بکار رفته در حین تولید الکترودهای اکسید نقره، میزان تخلخل‌های ظاهری (راه به در) در این الکترودها افزایش یافته و همین امر منجر به افزایش نفوذ پذیری محلول هیدروکسید پتاسیم در الکترودها شده بود.

## ۵- نمادها

|            |                                      |
|------------|--------------------------------------|
| $R_p$      | مقاومت پلاریزاسیون ( $\Omega.cm^2$ ) |
| $E_{corr}$ | پتانسیل خوردگی (mV)                  |
| $i_{corr}$ | 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 ( $\Omega.cm^2$ )       |
| $Z'$       | امپدانس واقعی ( $\Omega.cm^2$ )      |
| $Z''$      | امپدانس موهومی ( $\Omega.cm^2$ )     |
| $\ln i$    | لگاریتم جریان ( $A/cm^2$ )           |
| Potential  | پتانسیل خوردگی (E,V vs. Ag/AgCl)     |