

## تولید نانو اکسید نقره دو ظرفیتی با قابلیت به کارگیری در باتری اولیه روی - اکسید نقره

رحیم آقراء<sup>۱\*</sup> و محمد محسن لغوی<sup>۲</sup>

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۰۱/۱۸، ش.ص ۴۳-۵۶، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۰۶/۰۱)

### چکیده

در پژوهش حاضر به بررسی تأثیر ابعاد ذرات اکسید نقره دو ظرفیتی بر روی کارایی الکتروشیمیایی الکتروود کاتد در باتری روی - اکسید نقره اولیه پرداخته شده است. برای تولید پودر از روش رسوب گذاری شیمیایی استفاده گردید و پارامترهای مؤثر در این روش مورد بررسی قرار گرفتند. از جمله این پارامترها می توان به غلظت، نوع و ترتیب افزودن واکنش کننده ها در فرایند تولید پودر، استفاده از عامل فعال سطحی، بررسی اثر زمان واکنش و نیز آسیاب کاری پودرها توسط آسیاب سیاره ای گلوله ای اشاره نمود. از طیف سنج پراش پرتو ایکس جهت تأیید سنتز اکسید نقره دو ظرفیتی استفاده گردید. جهت بررسی مورفولوژی و اندازه ذرات تولیدی از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شده است. برای ساخت الکتروودها از روش خمیری استفاده شد. به منظور بررسی کارایی الکتروشیمیایی پودرهای تولید شده، تک سل تشکیل شده از یک الکتروود اکسید نقره و دو الکتروود روی به روش جریان ثابت دشارژ شدند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان می دهد که مورفولوژی پودرهای تولیدی از نوع ورقه ای می باشد. همچنین استفاده از عامل فعال سطحی و کنترل پارامترهای واکنش، سبب کاهش اندازه ذرات پودر به ابعاد زیر ۱۰۰ نانومتر گردید. نتایج بدست آمده از آزمون های دشارژ با سرعت بالا، حاکی از افزایش ظرفیت الکتروودهای بهینه شده با پودر نانو به میزان ۴۲٪ و افزایش سطح ولتاژ به میزان ۰/۱۱ V نسبت به الکتروودهای ساخته شده از پودر معمولی می باشد.

**واژه های کلیدی:** باتری، دشارژ با سرعت بالا، سنتز، نانو اکسید نقره

<sup>۱</sup>- استادیار پژوهشکده مکانیک، پژوهشگاه فضایی ایران

<sup>۲</sup>- پژوهشگر پژوهشکده مکانیک، پژوهشگاه فضایی ایران

\*- نویسنده مسئول مقاله: eqra\_1343@yahoo.com

## پیشگفتار

توسعه روزافزون سیستم‌های الکترونیکی مورد کاربرد در تجهیزات نظامی منجر به افزایش تقاضا برای تولید باتری‌هایی با قابلیت دشارژ با سرعت بالا و دانسیته انرژی بالا شده است. با توجه به نیاز صنایع دفاعی، باتری اولیه روی - اکسید نقره برای اولین مرتبه در دهه ۵۰ میلادی به منظور کاربرد در این صنایع توسعه یافت [۱]. از این باتری در تجهیزاتی از جمله موشک و اژدر استفاده می‌شود [۲]. تاکنون تحقیقات زیادی به منظور مطالعه و ساخت باتری روی - اکسید نقره در اندازه‌های مختلف و با قابلیت‌های عملیاتی متفاوت انجام شده است [۳-۱۴]. از آنجا که الکتروکاتالیزور اکسید نقره نقش مؤثری بر کارایی این باتری دارد، مطالعاتی به منظور تولید و ارزیابی پودر اکسید نقره و الکتروکاتالیزور حاصل از آن انجام شده است [۱، ۳-۶]. پودر اکسید نقره‌ای که به عنوان ماده فعال در الکتروکاتد مورد استفاده قرار می‌گیرد می‌تواند به صورت  $Ag_2O$  (حاوی نقره یک ظرفیتی) یا  $AgO$  (حاوی نقره دو ظرفیتی) باشد. اکسید نقره دو ظرفیتی ( $AgO$ ) توانایی ارائه ۴۰ درصد ظرفیت بالاتر نسبت به اکسید نقره یک ظرفیتی ( $Ag_2O$ ) را داراست و به همین علت در باتری‌های با دانسیته انرژی بالا از اکسید نقره دو ظرفیتی استفاده می‌شود [۱۵].

با توجه به نوع کاربری خاص این نوع باتری، هر چه دانسیته توان، بالاتر و ولتاژ آن پایدارتر باشد در تجهیزات پیشرفته‌تری می‌توان از آن استفاده کرد. از جمله راه‌کارهای بکار گرفته شده به منظور بهبود دانسیته توان یا به عبارت ساده‌تر افزایش سرعت دشارژ، می‌توان به مواردی از قبیل افزایش سطح الکترودها، کاهش ضخامت جداکننده، کاهش مقاومت الکترولیت و نیز کاهش مقاومت مسیر جریان (اتصالات) اشاره نمود [۱۶]. یکی دیگر از راه‌های افزایش سرعت دشارژ، افزایش سطح مؤثر ماده فعال الکترودی می‌باشد. تولید ماده فعال در ابعاد نانو می‌تواند در نتیجه افزایش نسبت سطح به حجم از جمله روش‌های افزایش سطح مؤثر ماده فعال الکترودی باشد. بر طبق تحقیق انجام شده توسط جانکینگ پان و همکاران [۱۷] ساخت الکتروکاتالیزور اکسید نقره با استفاده از پودر اکسید نقره نانو ساختار سبب

افزایش قابل ملاحظه سرعت دشارژ و دانسیته توان مخصوص باتری ثانویه روی - اکسید نقره شده است. همچنین لیو و همکاران [۱۸] در تحقیق خود به بررسی تأثیر افزایش نسبت‌های مختلف از نانو پودر اکسید نقره یک ظرفیتی بر روی کارایی الکتروکاتالیزور اکسید نقره پرداخته‌اند.

با این وجود باید این نکته را در نظر داشت که سطح مؤثر الکتروکاتالیزور تنها تابع اندازه ذرات ماده فعال الکترودی نبوده و برآیند ترکیب و تقابل مشخصات فیزیکی و شیمیایی ذرات ماده فعال، ابعاد نسبی الکتروکاتالیزور (نسبت طول و عرض به ضخامت)، روش ساخت الکتروکاتالیزور، ماهیت فیزیکی و شیمیایی افزایشنده‌ها و بسیاری از پارامترهای دیگر می‌باشد. همچنین سرعت دشارژ یک تک سل و در نهایت یک باتری تابع مشخصات تک تک اجزاء سازنده می‌باشد.

هدف از انجام تحقیق حاضر، تولید پودر اکسید نقره دو ظرفیتی در ابعاد نانو به کمک روشی جدید و مقایسه عملکرد الکتروشیمیایی نانو پودر نسبت به پودر مرسوم در الکتروکاتالیزور اکسید نقره باتری اولیه روی - اکسید نقره به عنوان ماده فعال کاتدی می‌باشد. آزمایش‌های دشارژ به گونه‌ای طراحی شدند که تأثیر کاهش اندازه و افزایش سطح ذرات بر ظرفیت و سطح ولتاژ باتری آشکار شود.

## مواد و روش‌ها

### مواد اولیه

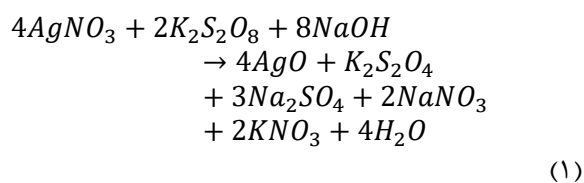
ماده Dolapix CE-64 از شرکت کیمیر - شوارز<sup>۱</sup> آلمان خریداری گردید. این ماده، مایعی زرد رنگ با خصوصیات پراکنده‌سازی ذرات،  $pH=7$ ، دانسیته  $1/2 \text{ g/cm}^3$  و قابلیت انحلال در آب می‌باشد.

پودر روی از تولیدات پژوهشکده مکانیک پژوهشگاه فضایی ایران می‌باشد. پرسولفات پتاسیم، اسید نیتریک، هیدروکسید پتاسیم و هیدروکسید سدیم از شرکت مرک آلمان تهیه شدند.

<sup>1</sup>-Zschimmer & Schwarz

## روش تولید اکسید نقره

کیفیت مناسبی ندارد چرا که در این روش، اسید سولفوریک و اسید نیتریک تولید می‌شوند و باعث معکوس شدن واکنش می‌گردند. طبق آن چه گفته شد روش‌های "ترسیب و اکسیداسیون همزمان" و دو مرحله‌ای "ابتدا ترسیب و سپس اکسیداسیون" پودر با کیفیت یکسان تولید می‌کنند و یکی از آن‌ها که روش "ابتدا ترسیب و سپس اکسیداسیون (روش A)" است به عنوان روش تولید پودر مبنا مورد استفاده قرار گرفت.



در جدول ۱، به طور خلاصه روش‌های بکار رفته برای سنتز پودر اکسید نقره در این پژوهش ارائه شده‌اند. مقدار ماده استفاده شده از واکنش‌دهنده‌ها نسبت به میزان نیترات نقره، بیش از اندازه تئوری برداشته شده است تا از بازدهی ۱۰۰٪ واکنش تولید اکسید نقره اطمینان حاصل شود. رنگ پودرهای تولیدی، خاکستری-طوسی است که با توجه به تجربه کاری و آنالیزهای الکتروشیمیایی که بر روی انواع پودرها طی چندین سال انجام شده بود این رنگ به طور ظاهری نشان دهنده حصول اکسید نقره دو ظرفیتی است.

به منظور ارزیابی تأثیر عامل فعال سطحی Dolapix CE-64 بر روی ابعاد و مورفولوژی پودر اکسید نقره، از این عامل فعال سطحی در دو فرآیند تولید پودر اکسید نقره با روش "ابتدا ترسیب و سپس اکسیداسیون" و روش "ترسیب و اکسیداسیون همزمان" استفاده شد. همچنین به منظور بررسی تأثیر غلظت عامل فعال سطحی، فرآیند رسوب‌گذاری پودر اکسید نقره در محلول حاوی عامل فعال سطحی با دو غلظت متفاوت ۱ و ۱۰ درصد نسبت به مقدار پیش‌بینی شده پودر خشک اکسید نقره تولیدی انجام شد. ماده Dolapix CE-64 یک عامل پراکنده‌ساز<sup>۲</sup> و پلی-الکترولیتی بر پایه اسید کربنیک می‌باشد [۲۱] که همانند نمک‌ها محلولی رسانا و همانند پلیمرها محلولی ویسکوز

برای تولید پودر اکسید نقره دو ظرفیتی (AgO) از روش رسوب‌گذاری شیمیایی استفاده شده است. بدین منظور از محلول نیترات نقره به‌عنوان محلول تأمین‌کننده یون نقره و از پرسولفات پتاسیم به‌عنوان اکسیدکننده استفاده شده است. با در نظر گرفتن این نکته که پودر اکسید نقره در محدوده pH قلیایی پایدار می‌باشد، pH محلول توسط هیدروکسید پتاسیم و یا هیدروکسید سدیم در محدوده ۱۲ تا ۱۳ تنظیم شده است. کنترل ابعاد ذرات توسط پارامترهایی مانند غلظت واکنش‌کننده‌ها، ترتیب افزودن عوامل واکنش و همچنین غلظت عامل فعال سطحی<sup>۱</sup> [۱۹] صورت گرفته است. از Dolapix CE-64 به‌عنوان عامل فعال سطحی استفاده شده است.

همچنین به منظور تأثیر فرآیند آسیاب‌کاری بر روی اندازه ذرات و کیفیت پودر حاصل، ریزترین پودر انتخاب گردید و مورد آسیاب‌کاری قرار گرفت.

به طور کلی از سه طریق می‌توان پودر اکسید نقره را تولید کرد. در روش "ترسیب و اکسیداسیون همزمان"، نیترات نقره به محلولی از هیدروکسید سدیم (یا پتاسیم) و پرسولفات پتاسیم اضافه می‌شود. در روش دو مرحله‌ای "ابتدا ترسیب و سپس اکسیداسیون"، نیترات نقره ابتدا به محلول حاوی هیدروکسید سدیم (یا پتاسیم) اضافه می‌شود و سپس به آن پرسولفات پتاسیم افزوده می‌گردد. در روش دو مرحله‌ای "ابتدا اکسیداسیون و سپس ترسیب"، نیترات نقره ابتدا به محلول حاوی پرسولفات پتاسیم اضافه می‌شود و سپس به آن هیدروکسید سدیم (یا پتاسیم) افزوده می‌گردد.

بر طبق نتایج موراکامی و همکاران [۲۰] کیفیت اکسید نقره حاصل از روش "ترسیب و اکسیداسیون همزمان" با روش دو مرحله‌ای "ابتدا ترسیب و سپس اکسیداسیون" یکسان است و واکنش مطابق معادله (۱) صورت می‌گیرد. اما روش دو مرحله‌ای "ابتدا اکسیداسیون و سپس ترسیب"، بازدهی پایینی دارد و پودر حاصل از آن نیز

<sup>۲</sup>-Dispersant

<sup>۱</sup>-Surface active agent

ایجاد می‌کند. این ماده با اضافه کردن بار سطحی به ذرات، ماده در شکل ۱ ارائه شده است. موجب پراکنده سازی آن‌ها در محلول می‌شود. ساختار این

جدول ۱- روش‌های تولید پودر اکسید نقره

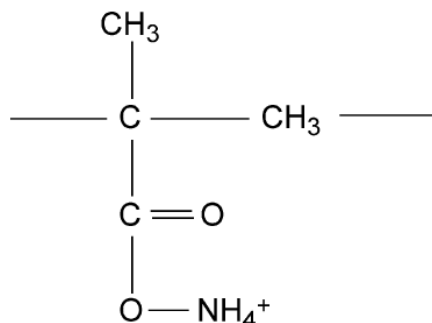
روش	دما (°C)	زمان (دقیقه)	غلظت هیدروکسید سدیم (M)	غلظت هیدروکسید پتاسیم (M)	غلظت نیترات نقره	غلظت پرتاسیم (M)	توضیحات
A	۶۰	۴۵	۵/۰۷	-	۵/۳۰	۰/۳۷	دو مرحله‌ای*
B	۶۰	۴۵	۵/۰۷	-	۵/۳۰	۰/۳۷	دو مرحله‌ای Dolapix ۱٪**
C	۶۰	۴۵	۵/۰۷	-	۵/۳۰	۰/۳۷	دو مرحله‌ای Dolapix ۱۰٪
D	۶۰	۳۰	۱/۸۰	-	۵/۳۰	۰/۲۸	همزمان*** Dolapix ۱٪
E	۶۰	۳۰	۱/۸۰	-	۵/۳۰	۰/۲۸	همزمان Dolapix ۱۰٪
F	۶۰	۸۰	-	۵/۰۷	۵/۳۰	۰/۳۷	دو مرحله‌ای Dolapix ۱۰٪
G	۶۰	۸۰	-	۱/۸۰	۵/۳۰	۰/۲۸	همزمان Dolapix ۱۰٪
A70+G30	-	-	-	-	-	-	مخلوط کردن پودر A و پودر G با نسبت وزنی ۷۰ به ۳۰
A30+G70	-	-	-	-	-	-	مخلوط کردن پودر A و پودر G با نسبت وزنی ۳۰ به ۷۰

\* دو مرحله‌ای، انجام سنتز طی دو مرحله مجزای ابتدا ترسیب و سپس اکسیداسیون است.

\*\* ۱٪ نسبت به مقدار تئوری اکسید نقره تولیدی

\*\*\* منظور از همزمان، انجام سنتز طی یک مرحله ترسیب و اکسیداسیون است.

\*\*\*\* در هر سری از تولید، حجم کل محلول حاوی نمک‌های مختلف ۱۰۰ میلی‌لیتر می‌باشد.



شکل ۱- ساختار شیمیایی Dolapix CE-64 [۲۱]

توزیع شده و یک قطره از آن بر روی لام قرار داده می‌شد. سپس نمونه‌ها با طلا پوشش داده می‌شدند.

جهت ارزیابی کارایی الکتروشیمیایی پودرهای تولید شده در باتری، تعدادی الکتروکد اکسید نقره از پودرهای مختلف و با روش خمیری ساخته شد. برای تهیه خمیر مورد استفاده، مقدار ۱۴/۵ گرم پودر اکسید نقره با ۰/۶ گرم پودر گرافیت و مقدار مورد نیاز از محلول ۱ درصد وزنی پلی وینیل الکل مخلوط شد. پس از ایجاد خمیر مناسب از مواد فعال الکترودی، خمیر بر روی شبکه مسی پوشش داده شده با فلز نقره به ابعاد ۱۵/۵×۵/۵cm اعمال گردید. در نهایت الکترودهای مورد نظر خشک شده و توسط پرس هیدرولیکی به ضخامت ۰/۵۵ میلی‌متر رسانده شدند. به منظور مونتاژ یک سل روی - اکسید نقره، هر یک از الکترودهای اکسید نقره تولید شده در میان دو الکتروکد روی با ابعاد ۱۵/۵×۵/۵ سانتی‌متر مربع که با روش مشابه تهیه شده بودند، قرار داده شدند تا سل از نظر الکتروشیمیایی توسط الکتروکد اکسید نقره محدود شود. از جداسازهای سلولزی به عنوان جداکننده الکترودهای روی از اکسید نقره استفاده گردید. پس از تزریق الکتروکد هیدروکسید پتاسیم ۴۰٪ وزنی، سل‌ها با روش جریان ثابت تحت جریان A ۲۰ تا ولتاژ قطع V ۱/۱ دشارژ شدند. همچنین به منظور بررسی تأثیر ابعاد ذرات بر سرعت دشارژ، این سل‌ها با جریان ثابت A ۳۲ دشارژ شدند. دستگاه دشارژر مورد استفاده، ساخت پژوهشکده مکانیک پژوهشگاه فضایی ایران می‌باشد که قابلیت تنظیم جریان ثابت در محدوده ۱ تا ۸۰ آمپر با دقت ۰/۱ آمپر را داراست.

پودر اکسید نقره جزء دسته پودرهای اکسیدی با سختی بالا محسوب می‌شود که امکان کاهش اندازه ذرات آن با فرآیند آسیاب‌کاری حداقل در یک بعد از ذرات وجود دارد و با توجه به این که شکل ذرات تولیدی ورقه‌ای بوده است امکان شکستن ذرات متصور است. به منظور بررسی تأثیر آسیاب‌کاری بر اندازه ذرات، ریزترین پودر انتخاب گردید و سپس پودر اکسید نقره و گلوله‌های فولادی به نسبت وزنی ۱ به ۲۰ در یک فنجان فولادی قرار گرفتند و به مدت زمان ۳ ساعت تحت سرعت ۳۵۰ دور بر دقیقه، به کمک آسیاب سیاره‌ای گلوله‌ای، آسیاب شدند.

در روش A30+G70 با نسبت وزنی ۳۰ به ۷۰ از پودرهای تولید شده به روش A و G برداشته شده است و با هم مخلوط شده‌اند. در روش A70+G30 همین کار تکرار شده است با این تفاوت که نسبت وزنی، ۷۰ به ۳۰ شده است.

#### روش‌های آنالیز دستگاهی پودر اکسید نقره

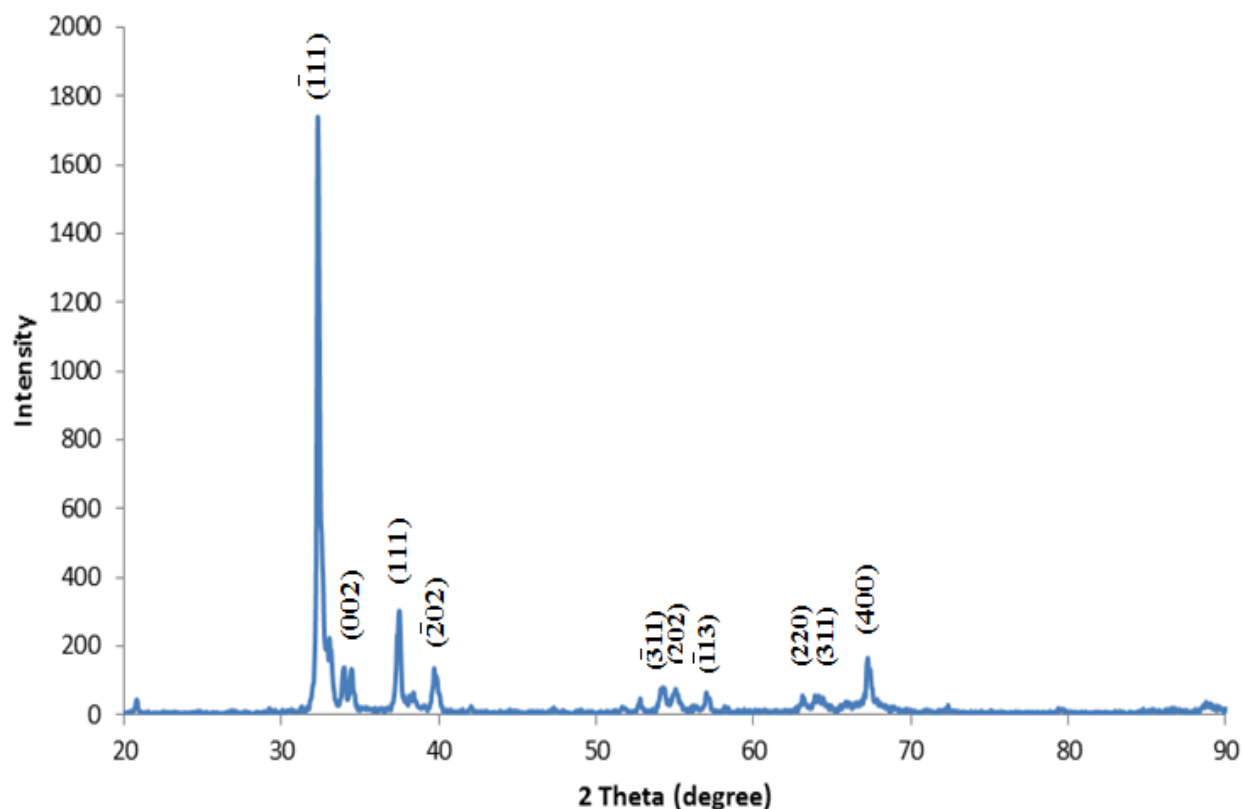
از طیف‌سنج پراش پرتو ایکس (XRD) مدل Bruker (D8 Advanced) به منظور اطمینان یافتن از تولید اکسید نقره دو ظرفیتی استفاده شده است.

از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل Leica Cambridge S360 به منظور بررسی مورفولوژی و توزیع ابعاد ذرات پودرهای حاصل، استفاده شده است. جهت آماده‌سازی نمونه‌های SEM، پودر اکسید نقره در استون

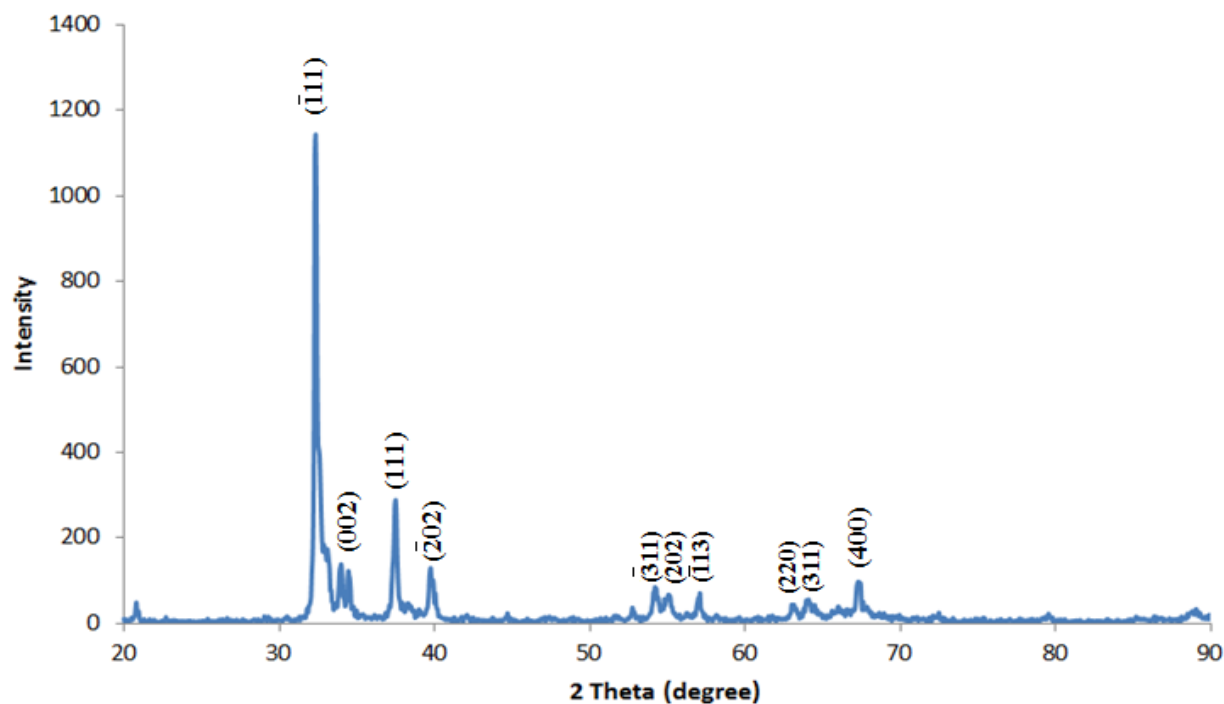
## نتایج و بحث

نتیجه حاصل از بررسی پودر اکسید نقره تولید شده با روش ابتدا ترسیب و سپس اکسیداسیون بدون استفاده از عامل فعال سطحی (روش A) توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی با بزرگنمایی ۵۰۰۰ برابر در شکل ۴ نشان داده شده است و تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پودر حاصل از روش تولید با حضور عامل فعال سطحی در شکل‌های ۵ و ۶ نمایش داده شده است. همانگونه که ملاحظه می‌شود، مورفولوژی تمامی پودرهای تولید شده از نوع ورقه‌ای می‌باشد. ابعاد و توزیع اندازه ذرات پودر تولید شده با استفاده از عامل فعال سطحی به مراتب کمتر از پودر تولید شده بدون عامل فعال سطحی می‌باشد.

در شکل‌های ۲ و ۳ به ترتیب الگوهای پراش پرتو ایکس پودر تولید شده به روش‌های A و G نمایش داده شده است. با بررسی پیک‌های موجود در این دو الگو، تولید اکسید نقره با ساختار مونوکلینیک (reference number: 01-075-0969) به اثبات می‌رسد. همچنین با توجه به عدم حضور پیک‌های اضافی می‌توان به این نتیجه رسید که ماده تولید شده از خلوص تقریبی مطلوبی برخوردار است.



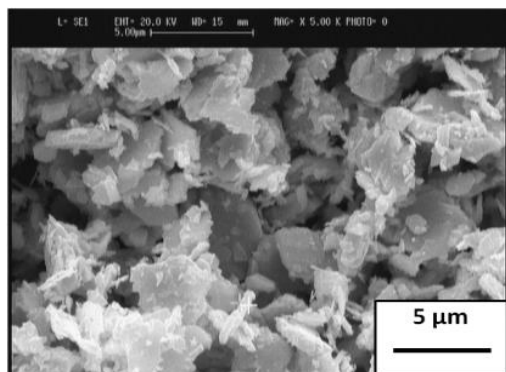
شکل ۲- الگوی پراش پرتو ایکس پودر اکسید نقره تولید شده به روش A



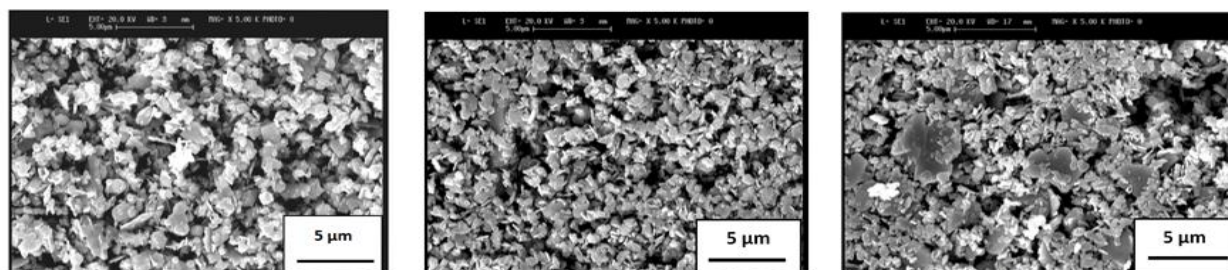
شکل ۳- الگوی پراش پرتو ایکس پودر اکسید نقره تولید شده به روش G

مدت زمان واکنش حاصل شده‌اند مشخص است که پودر تولید شده به روش ابتدا ترسیب و سپس اکسیداسیون (روش F) دارای ابعادی بزرگتر از پودرهای تولید شده به روش ترسیب و اکسیداسیون همزمان (G) می‌باشند. بخش قابل ملاحظه‌ای از پودرهای تولید شده به روش G دارای ضخامت زیر ۱۰۰ نانومتر می‌باشند.

همچنین با در نظر گرفتن مقیاس تصویر، بخش قابل توجهی از پودر حاصل از روش‌های B و D ضخامت کمتر از ۲۰۰ نانومتر دارند. در روش‌های C و E افزایش مقدار عامل فعال سطحی سبب توزیع یکنواخت‌تر اندازه ذرات شده است و درصد ذرات با ابعاد بزرگ‌تر کاهش یافته است. با بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی پودرهایی که در نتیجه افزایش



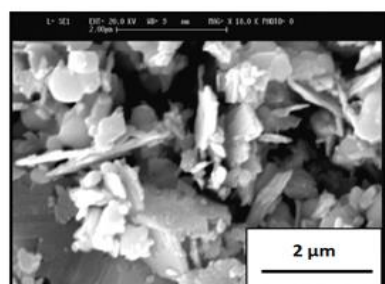
شکل ۴- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پودر اکسید نقره حاصل از روش A



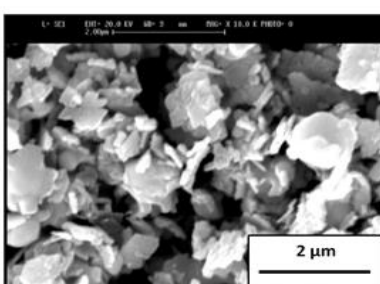
روش D  
بزرگنمایی ۵۰۰۰ برابر

روش C  
بزرگنمایی ۵۰۰۰ برابر

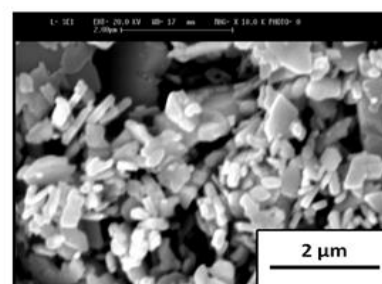
روش B  
بزرگنمایی ۵۰۰۰ برابر



روش D  
بزرگنمایی ۱۸۰۰۰ برابر

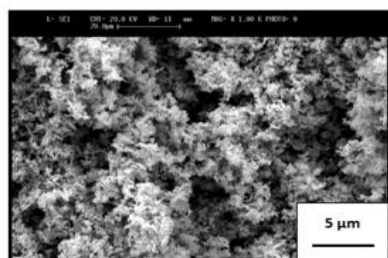


روش C  
بزرگنمایی ۱۸۰۰۰ برابر

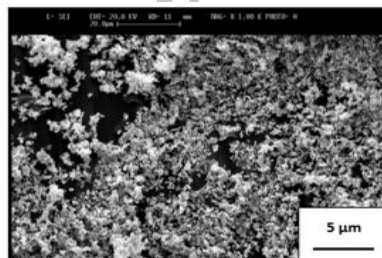


روش B  
بزرگنمایی ۱۸۰۰۰ برابر

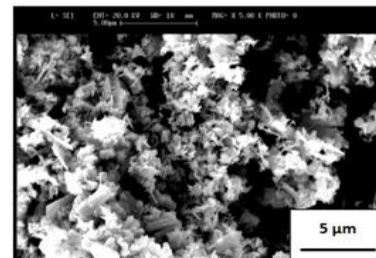
شکل ۵- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پودر اکسید نقره حاصل از روش های B, C و D



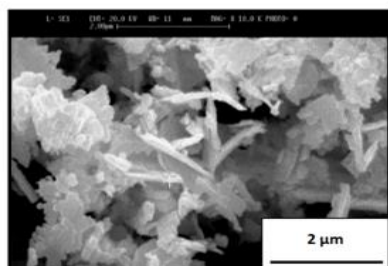
روش G  
بزرگنمایی ۱۰۰۰ برابر



روش F  
بزرگنمایی ۱۰۰۰ برابر



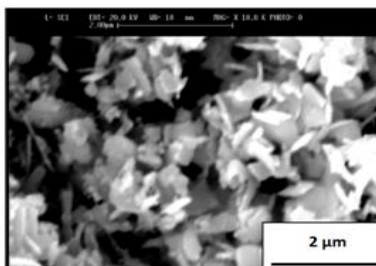
روش E  
بزرگنمایی ۵۰۰۰ برابر



روش G  
بزرگنمایی ۱۸۰۰۰ برابر



روش F  
بزرگنمایی ۱۸۰۰۰ برابر



روش E  
بزرگنمایی ۱۸۰۰۰ برابر

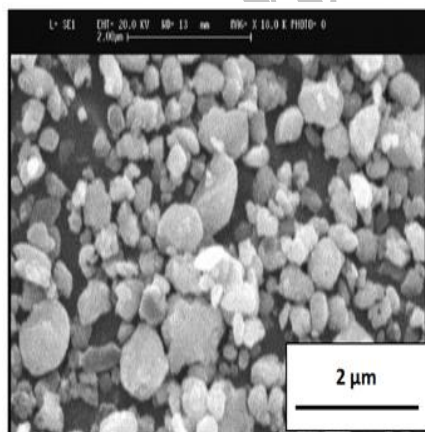
شکل ۶- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پودر اکسید نقره حاصل از روش های E, F و G



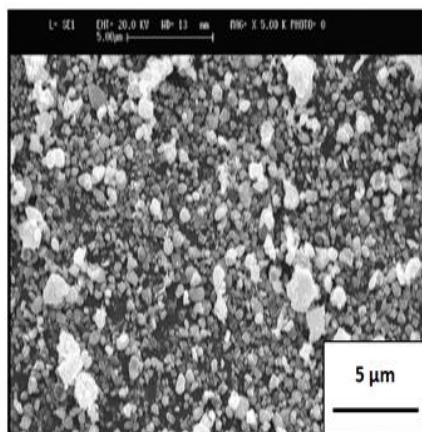
ظرفیتی طی دو مرحله گرماگیر صورت می‌گیرد که در مرحله اول و در حدود دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد به اکسید نقره یک ظرفیتی تبدیل می‌شود و در دمای حدود ۳۰۰ درجه سانتیگراد به نقره احیا می‌شود [۲۲] که دستیابی به این دماها به صورت موضعی حین فرآیند آسیاب‌کاری وجود دارد. این موضوع می‌تواند کارایی الکتروشیمیایی سل را به‌طور قابل ملاحظه‌ای تحت تأثیر قرار داده و سبب افت کارایی سل اولیه شود. با در نظر گرفتن مجموع این موارد و همچنین احتمال ورود ناخالصی‌های ناشی از سایش سطح ساچمه‌های فولادی، در ادامه این تحقیق از این روش به منظور تولید و فرآوری پودر استفاده نشد. ورود ناخالصی در روش آسیاب‌کاری اجتناب‌ناپذیر است اما معمولاً میزان این ناخالصی‌ها کم می‌باشد و به همین خاطر آزمونی جهت بررسی دقیق میزان آلودگی انجام نگردید.

نتایج آزمون دشارژ سل‌های روی - اکسید نقره که در آن‌ها از پودر تولید شده به روش‌های A, G, A70+G30 و A30+G70 استفاده شده، در جدول ۲ ارائه شده است و منحنی‌های دشارژ در شکل‌های ۸ و ۹ رسم شده‌اند.

آسیاب‌کاری پودر با استفاده از آسیاب سیاره‌ای گلوله‌ای یکی از تکنیک‌های کاهش اندازه ذرات به روش مکانیکی می‌باشد. با استفاده از این فرآیند می‌توان اندازه ذرات را در اثر برخوردی فیزیکی کاهش داد. پودر تولید شده به روش ترسیب و اکسیداسیون همزمان در محلول حاوی ۱۰ درصد عامل فعال سطحی (روش G) که توسط تصاویر میکروسکوپ الکترونی به عنوان پودر نانو اکسید نقره تأیید شده است، مورد عملیات آسیاب‌کاری قرار گرفت. نتایج حاصل از بررسی میکروسکوپ الکترونی پودرهای بدست آمده در شکل ۷ نشان داده شده است. مورفولوژی پودرهای آسیاب شده در بزرگنمایی کم، شبیه مورفولوژی کروی می‌باشد. با بررسی دقیق‌تر تصاویر با بزرگنمایی بالاتر می‌توان دریافت که علت این موضوع کلوخه‌ای شدن ذرات است. با توجه به عدم کاهش ملموس ابعاد و همچنین کلوخه‌ای شدن قابل ملاحظه ذرات، فرآیند آسیاب‌کاری به‌کار رفته تأثیر قابل ملاحظه‌ای بر روی ابعاد و توزیع اندازه ذرات نداشته است. همچنین با توجه به حرارت موضعی ایجاد شده در فرآیند آسیاب‌کاری امکان تبدیل شدن موضعی اکسید نقره به نقره وجود دارد. احیای اکسید نقره دو



بزرگنمایی ۱۸۰۰۰ برابر

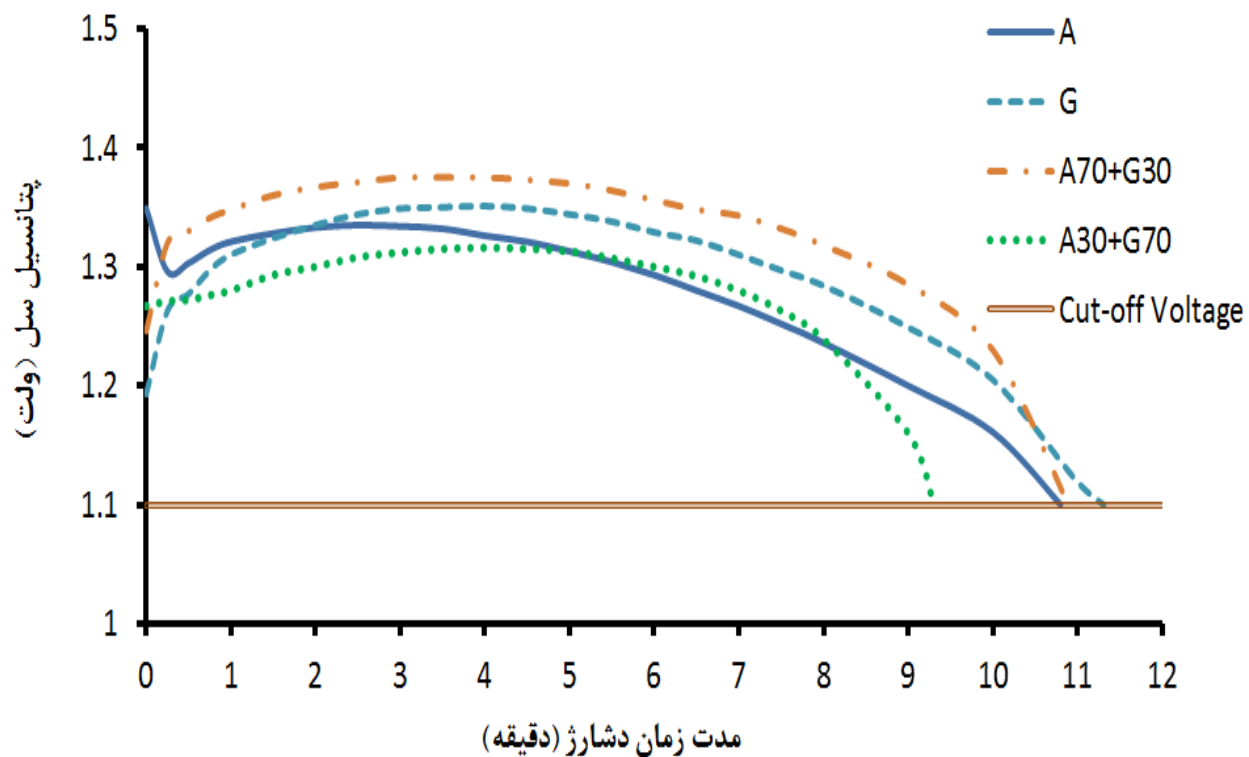


بزرگنمایی ۵۰۰۰ برابر

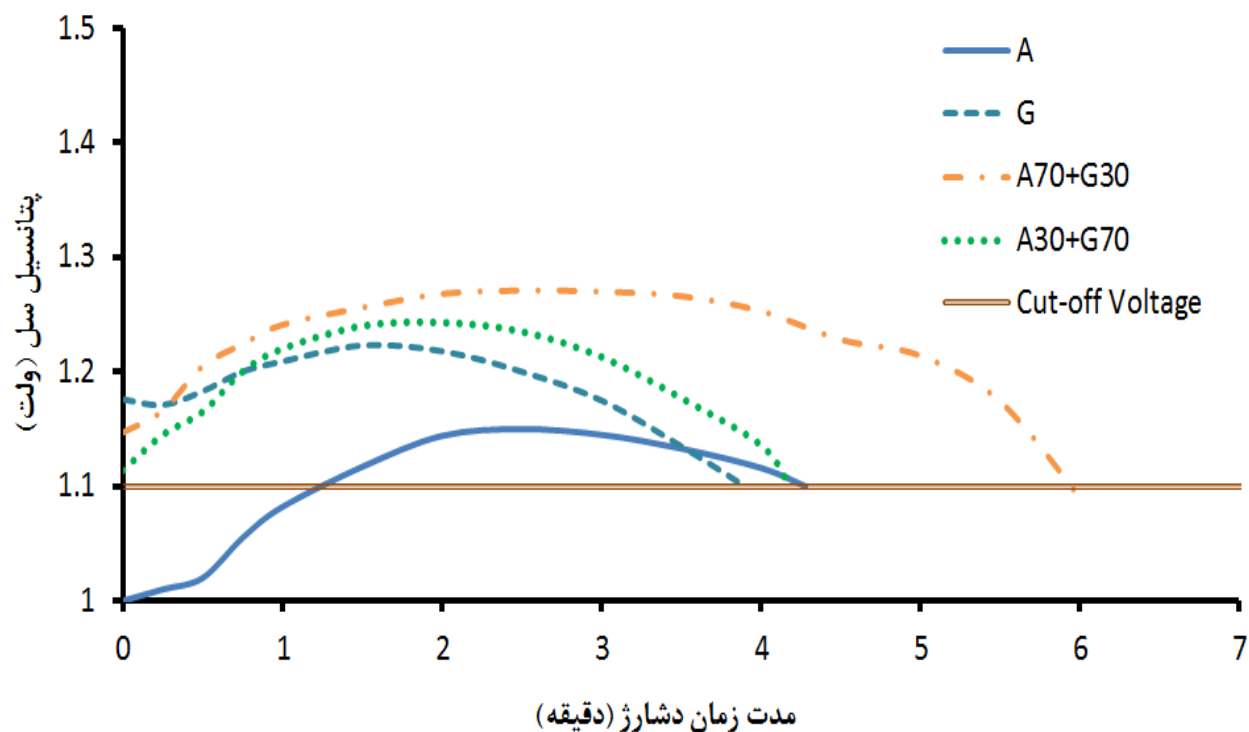
شکل ۷- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پودر اکسید نقره حاصل از آسیاب‌کاری به مدت ۳ ساعت

جدول ۲- نتایج آزمون دشارژ سل‌های روی - اکسید نقره

ظرفیت الکتریکی سل (Ah)	ولتاژ متوسط سل (V)	جریان دشارژ (A)	نوع پودر اکسید نقره بکار رفته در سل
۳/۶	۱/۲۸	۲۰	A
۳/۷۷	۱/۲۹	۲۰	G
۳/۶۶	۱/۳۴	۲۰	A70+G30
۳/۶۳	۱/۲۹	۲۰	A30+G70
۲/۲۸	۱/۱۲	۳۲	A
۲/۰۸	۱/۲۰	۳۲	G
۳/۲۵	۱/۲۳	۳۲	A70+G30
۲/۲۳	۱/۲۰	۳۲	A30+G70



شکل ۸- منحنی‌های دشارژ سل‌های روی - اکسید نقره تحت شرایط جریان ثابت ۲۰ A



شکل ۹- منحنی‌های دشارژ سل‌های روی - اکسید نقره تحت شرایط جریان ثابت A ۳۲

دیگر، تراکم میان ذرات فعال بیشتر می‌شود و انتقال بار سریع‌تر خواهد بود. دیگری این که فرآیندهای الکتروشیمیایی فرآیندهایی هستند که در سطح ذرات انجام می‌شوند و با افزایش نسبت سطح به حجم ذرات در واقع ظرفیت انجام واکنش‌ها افزایش می‌یابد.

### نتیجه‌گیری

چندین روش برای تولید پودر اکسید نقره به کار گرفته شد. با بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی مشخص گردید که اندازه ذرات در این روش‌ها می‌تواند در محدوده میکرومتر یا نانومتر باشد. سل‌های حاوی مخلوط پودر نانو اکسید نقره و میکرو اکسید نقره با نسبت بهینه‌شده در دشارژ با سرعت بالا، ظرفیت ۴۲٪ بیشتر و ولتاژ متوسط ۰/۱۱ V بالاتر را نسبت به سل مرسوم ارائه می‌کنند.

نتایج نشان می‌دهند که با استفاده از پودر نانو اکسید نقره (روش G) بالاترین ظرفیت در سطح جریان A ۲۰ حاصل می‌شود که ۴۷٪ بیشتر از ظرفیت پودر معمولی (روش A) است. همچنین مخلوط ۳۰٪ نانو پودر و ۷۰٪ پودر معمولی (روش A70+G30) بیشترین ولتاژ متوسط را ارائه می‌کند که ۰/۰۶ V بیشتر از ولتاژ پودر معمولی است. تأثیر نانو ذرات را در سرعت دشارژ بالاتر، به وضوح می‌توان مشاهده کرد جایی که مخلوط ۳۰٪ نانو پودر و ۷۰٪ پودر معمولی، ۴۲٪ ظرفیت بیشتر نسبت به پودر معمولی دارد و سطح ولتاژ آن نیز ۰/۱۱ V بالاتر است. به خوبی مشاهده می‌شود که پودر اکسید نقره معمولی (روش A) به تنهایی قادر به تحویل انرژی مناسب در این سرعت دشارژ نیست. بهبود قابل توجه ظرفیت و ولتاژ سل در اثر اضافه کردن نانو پودر به پودر معمولی از دو جنبه قابل توجیه است: یکی این که فضای خالی میان میکرو ذرات پودر معمولی توسط نانو ذرات که از لحاظ الکتروشیمیایی فعالند، پر می‌شود و تعداد محل‌های واکنش الکتروشیمیایی افزایش می‌یابد. به عبارت

**References:**

- [1] D. F. Smith, G. R. Graybill, R. K. Grubbs, and J. a. Gucinski, "New developments in very high rate silver oxide electrodes," *J. Power Sources*, vol. 65, no. 1-2, pp. 47-52, Mar. 1997.
- [2] D. F. Smith and C. Brown, "Aging in chemically prepared divalent silver oxide electrodes for silver/zinc reserve batteries," *J. Power Sources*, vol. 96, no. 1, pp. 121-127, Jun. 2001.
- [3] D. F. Smith and J. A. Gucinski, "Synthetic silver oxide and mercury-free zinc electrodes for silver-zinc reserve batteries," *J. Power Sources*, vol. 80, no. 1-2, pp. 66-71, Jul. 1999.
- [4] T. Z. Palágyi, "Investigation on the Silver-Zinc Storage Battery with Radioactive Ag110 Isotope," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 108, no. 9, pp. 904-906, 1961.
- [5] J. Skelton and R. Serenyi, "Improved silver/zinc secondary cells for underwater applications," *J. Power Sources* 65, vol. 65, pp. 39-45, 1997.
- [6] A. M. Chreitzberg, "Electric battery and method for operating same," US3118100 A, 14-Jan-1964.
- [7] S. Ullah, A. Badshah, F. Ahmed, R. Raza, A. A. Altaf, and R. Hussain, "Electrodeposited Zinc Electrodes for High Current Zn / AgO Bipolar Batteries," *J. Electrochem. Sci.*, vol. 6, pp. 3801-3811, 2011.
- [8] D. Ozgit, P. Hiralal, and G. A. J. Amaratunga, "Improving Performance and Cyclability of Zinc-Silver Oxide Batteries by Using Graphene as a Two Dimensional Conductive Additive," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 23, pp. 20752-20757, 2014.
- [9] C. C. K. Ho, K. Murata, S. D. A. J. W. Evans, and W. P. K, "A super ink jet printed zinc - silver 3D microbattery," *J. Micromech. Microeng.*, vol. 19, no. 9, p. 5, 2009.
- [10] K. Braam and V. Subramanian, "A Stencil Printed , High Energy Density Silver Oxide Battery Using a Novel Photopolymerizable Poly ( acrylic acid ) Separator," *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 4, pp. 689-694, 2014.
- [11] S. Berchmans, A. J. Bandodkar, W. Jia, J. Ram, Y. S. Meng, and J. Wang, "An epidermal alkaline rechargeable Ag - Zn printable tattoo battery for wearable electronics †," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, pp. 15788-15795, 2014.
- [12] K. T. Braam, S. K. Volkman, and V. Subramanian, "Characterization and optimization of a printed , primary silver - zinc battery," *J. Power Sources*, vol. 199, pp. 367-372, 2012.
- [13] J. F. Parker, C. N. Chervin, E. S. Nelson, D. R. Rolison, and W. Long, "Wiring zinc in three dimensions re-writes battery performance—dendrite-free cycling†," *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, pp. 1117-1124, 2014.
- [14] H. Sasaki and S. Toshima, "Studies on the silver/silver oxide electrode," *Electrochim. Acta*, vol. 20, pp. 201-207, 1975.
- [15] T. B. Reddy and D. Linden, *Linden's Handbook of Batteries*, 4th ed. Mcgraw hill, 2010.
- [16] a. . Karpinski, S. . Russell, J. . Serenyi, and J. . Murphy, "Silver based

batteries for high power applications,” J. Power Sources, vol. 91, no. 1, pp. 77–82, Nov. 2000.

[17] J. Pan, Y. Sun, Z. Wang, P. Wan, X. Liu, and M. Fan, “Nano silver oxide (AgO) as a super high charge/discharge rate cathode material for rechargeable alkaline batteries,” J. Mater. Chem., vol. 17, no. 45, pp. 4820–4825, 2007.

[18] H. Liu, X. Xia, and Z. Guo, “A novel silver oxide electrode and its charge–discharge performance,” J. Appl. Electrochem., vol. 32, pp. 275–279, 2002.

[19] م. محمدی، ح. خرسند، "سنتز نانو سیلیکا به روش رسوب گذاری با کاربرد عوامل فعال کننده‌ی سطحی"

مجله مواد نوین، جلد ۱، شماره ۳، صفحه ۶۳–۷۴، بهار ۱۳۹۰.

[20] K. Murakami, M. Okahisa, T. Arita, and H. Kumano, “Divalent silver oxide for use in primary cell and manufacturing method thereof,” US4286029 A, 1980.

[21] S. P. Rao, S. S. Tripathy, and A. M. Raichur, “Dispersion studies of sub-micron zirconia using Dolapix CE 64,” Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp., vol. 302, no. 1–3, pp. 553–558, Jul. 2007.

[22] R. Qadeer, R. Hussain, "Determination of AgO in AgO/Ag<sub>2</sub>O mixture by thermogravimetric analysis," Malaysian Journal of Chemistry, Vol. 6, No. 1, pp. 067 - 071, 2004.

Archive of SID