

اثر آلیاژ قلع / روی (Sn/Zn) در رفتار خوردگی روی و بازده باتری‌های قلیایی قابل شارژ دوقطبی و تکه ای

مصطفی آقازاده

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، بخش شیمی

سید محمود جعفری

گرگان، دانشگاه گلستان، دانشکده علوم، بخش ریاضی

فائزه مخلوقی آزاد

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، بخش شیمی

مهدی قائمی*⁺

گرگان، دانشگاه گلستان، دانشکده علوم، بخش شیمی

چکیده: با بررسی و مطالعه ویژگی‌های الکتروشیمیایی باتری‌های قلیایی دی اکسید منگنز - روی از نوع تکه ای (Button cells) و باتری‌های قابل شارژ دوقطبی (Bipolar alkaline batteries) مشخص شد که مشکل عمده در دستیابی به ظرفیت مناسب و رسیدن به تعداد چرخه های شارژ/دشارژ بیشتر، استفاده از ترکیب نامناسب آندی است. لذا با به کارگیری یک روش جدید، نوع ویژه‌ای از پودر روی الکترولیتی با روکش آلیاژ قلع - روی تهیه و از آن در ساخت آند باتری‌ها استفاده شد. در این روش الکترولیز آلیاژ قلع - روی (Sn/Zn) بر سطح رسوب روی اسفنجی حاصل از الکترولیز انجام شد. بدین منظور از روش حمام های جداگانه (Dual bath technique) استفاده شد، به نحوی که الکترولیز روی خالص و الکترولیز آلیاژ قلع - روی به طور متناوب تکرار شد. برای تعیین ویژگی‌های الکتروشیمیایی نمونه‌های تهیه شده، از فن‌های ولتامتری چرخه ای و امپدانس الکتروشیمیایی استفاده شد. افزون بر این، مقدار گاز حاصل از واکنش‌های خوردگی اندازه گیری شد. نتیجه‌های به دست آمده از این فن‌ها افزایش مقاومت در برابر خوردگی (Corrosion resistance) پودر روی دوپه شده با آلیاژ Sn/Zn، و همچنین برگشت پذیری بهتر واکنش‌ها را نسبت به پودر روی خالص نشان داد. نتیجه‌های آزمایش باتری‌های آزمایشگاهی مشخص کرد که استفاده از مواد ساخته شده در ترکیب آندی باتری‌های تکه ای، ویژگی‌های الکتروشیمیایی را بهبود و در باتری‌های قابل شارژ توان چرخه ای شارژ و دشارژ را افزایش می‌دهد.

واژه‌های کلیدی: باتری‌های قابل شارژ، الکترودهای دوقطبی، سل های تکه‌ای، خوردگی روی.

KEY WORDS: Rechargeable batteries, Bipolar electrodes, Button cells, Zinc corrosion.

+E-mail: ghaemi_m@gmx.de

*عهده دار مکاتبات

مقدمه

فلز روی از قابلیت رسانایی الکتریکی بالایی برخوردار بوده و در سری الکتروشیمیایی، پایین‌تر از هیدروژن قرار دارد. لذا از نظر شیمیایی عنصری فعال است و می‌تواند به وسیله‌ی الکترولیز در حمام سولفات با خلوص بالایی تهیه شود [۲۰]. کاربرد روی در صنعت باتری بیشتر از سه نظر قابل توجه است:

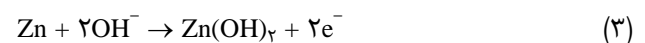
۱- ظرفیت ویژه روی با حدود 820 Ah/Kg [۳].

۲- اضافه پتانسیل زیاد هیدروژن بر سطح این فلز، درجه پلاریزاسیون کم و کارایی دشارژ بالا (۸۵ تا ۹۵ درصد) [۴].

۳- پتانسیل اکسایش بالا و برگشت پذیر بودن واکنش [۵]:



افزون بر ارزان بودن، فلز روی دارای چگالی جریان حدی بالا (بالتر از 40 mA/cm^2) بوده، لذا استفاده از آن به عنوان الکتروکد منفی در باتری‌ها اجتناب ناپذیر است. یکی از مهم‌ترین مشکلات در افزایش توان آند باتری‌ها، خوردگی است که بیشتر منشا گالوانیکی دارد [۶]. روی نه تنها در یک محلول اسیدی (تولید گاز هیدروژن) بلکه به خاطر ناپایداری ترمودینامیکی آن در محلول قلیایی نیز با آب احیاء شده و هیدروژن آزاد می‌کند [۷]. اکسایش روی در آند یک فرایند پیچیده است. به‌طور عمومی واکنش‌های کلی زیر در مورد اکسایش روی در محیط‌های قلیایی رایج می‌شود [۸]:



لذا، فلز روی از نظر خوردگی مقاوم نیست و می‌توان از آن به عنوان آند فدا شونده برای حفاظت کاتدی فولاد (بدنه کشتی‌ها، خطوط لوله‌ها و ساختمان‌های فلزی)، به صورت میله یا شمش استفاده کرد. به این دلیل در پیل‌های تجاری، سطح پودر روی، با مقدارهای کم جیوه (۳ تا ۶ درصد) ملقمه می‌شود تا سرعت خوردگی آن تا حد قابل قبول کاهش یابد.

در باتری‌های قلیایی قابل شارژ نیز به‌طور معمول از پودر روی به‌طور کامل خالص به‌عنوان آند استفاده نمی‌شود و باید از ترکیب‌های دیگری که مقاومت روی را در برابر خوردگی افزایش می‌دهند، استفاده نمود [۹]. یکی از مناسب‌ترین روش‌ها برای دوپینگ افزودنی‌ها به فلزها، ترسیب الکترولیتی هم‌زمان محلول آنها و یون‌های فلزی بر سطح وسیع الکتروکد (به‌طور معمول به

حالت اسفنجی یا پودری) می‌باشد. تهیه پودر فلزات به سه روش امکان پذیر است:

۱- روش الکترولیتی و ترسیبات اسفنجی

۲- خرد کردن مکانیک (فیزیکی)

۳- احیای پودر فلزها به‌وسیله‌ی گازهای کاهنده (روش شیمیایی). در روش تهیه الکترولیتی لازم است که گاهی کاتد را خارج نمایند، در غیر این صورت سطح موثر روکش اسفنجی زیاد شده، به حدی که چگالی جریان کاهش یافته و ذره‌های درشتی تشکیل می‌شود. افزون بر این، ظرافت پودر تهیه شده به غلظت و درجه حرارت الکترولیت و چگالی جریان کاتدی وابسته است [۱۰]. همچنین دیگر ویژگی‌های الکترولیت (رسانایی، ویسکوزیته، افزودن ترکیب‌های اضافی) و شرایط فیزیکی حاکم بر سیستم (هم‌زدن الکترولیت) در خواص فیزیکی - شیمیایی پودر حاصل موثر است.

هدف اصلی از این پژوهش، کاهش مسایل مربوط به خوردگی آندی روی است که این مساله، معضل اصلی در طول عمر باتری‌های تکمه‌ای و دوقطبی است. از نتیجه‌های به دست آمده از آزمایش‌های الکتروشیمیایی باتری‌ها، اسپکتروسکوپی امپدانس، ولتامتری چرخه‌ای و خوردگی، اطلاعات مفیدی در مورد اثرهای مثبت آلیاژ Sn/Zn در مورد کاهش خوردگی آندی روی به دست آمد.

بحث نظری

پتانسیل اضافی هیدروژن

بیش از هفتاد سال است که مکانیسم فرازش گاز هیدروژن بر سطح الکتروکدهای متفاوت مورد مطالعه بوده است. نتیجه‌های مطالعات نشان دادند که پتانسیل اضافی این واکنش به عوامل متعدد بستگی دارد که عبارت‌اند از: چگالی جریان، دما، فشار و جنس الکتروکد [۱]. در حالی که غلظت یون هیدروژن معیار اصلی برای پتانسیل اضافی فرازش گاز نیست، حالت فیزیکی سطح الکتروکد در این خصوص مهم است و هر گونه تدابیر مکانیکی و یا الکترولیتی قبلی به نحو قابل ملاحظه‌ای روی پتانسیل اضافی اثر می‌گذارد. اما در کاتد باتری، به علت جذب هیدروژن، به عنوان یکی از مراحل اصلی مکانیسم، سینتیک واکنش نسبت به محیط‌های مشابه شیمیایی متفاوت است [۴ و ۱۲].



بدین منظور کاربرد مواد افزودنی آلی و معدنی در مخلوط آندی نیز مورد بررسی قرار گرفته است [۱۵].

به طور معمول مقاومت خوردگی یک فلز خالص بهتر از فلز ناخالص است. به عنوان مثال، ناخالصی هایی مانند Sb، As، Ni، Fe و Pt (حتی در غلظت های کم، ۱ تا ۳ درصد)، خوردگی را افزایش می دهد [۲]، ولی از برخی بازدارنده های معدنی که نجیب تر از روی هستند و دارای پتانسیل اضافی زیاد هیدروژن می باشند، می توان برای کاهش سرعت خوردگی استفاده کرد. از جمله این مواد می توان به اکسید فلز های سنگین اشاره کرد که با تشکیل لایه ها یا فیلم های نازک بر سطح فلز در حین واکنش، به محافظت مواد فعال شیمیایی کمک می کنند. نمونه هایی از این اکسید ها عبارت اند از: PbO و MgO ، SiO_2 ، Ba(OH)_2 [۱۷]. استفاده از بازدارنده های آلی نیز بسیار رایج است. این نوع بازدارنده ها می توانند واکنش انحلال فلز و کاهش را به وسیله جذب شدن (فیزیکی یا شیمیایی) در سطح فلز کند کنند. صنایع تولید پودر روی از فلزهای دیگری مانند سرب، ایندیم، بیسموت، قلع و کادمیم که به راحتی با روی تشکیل آلیاژ می دهند، استفاده می کنند [۹]. برای تهیه پودر روی دارای ترکیب های کنترل کننده خوردگی به طور کلی از سه روش استفاده می شود. در روش اول فلزها و ترکیب های مورد نظر در کنترل خوردگی را به هنگام ذوب فلز خالص به مقدار لازم به سیستم اضافه می کنند، در روش دوم به هنگام تهیه پودر روی الکترولیتی، مقدارهای مورد نیاز فلزهای کنترل کننده خوردگی را به حمام الکترولیت اضافه می کنند به طوری که به هنگام رسوب روی در کاتد، فلزهای مورد نظر نیز کاهش می یابد. روش سوم، که در این کار پژوهشی مورد استفاده قرار گرفته، استفاده از حمام های جداگانه^(۱) است، به نحوی که الکترولیز روی خالص و الکترولیز آلیاژ قلع - روی به طور متناوب تکرار شده و نوع خاصی از پودر روی الکترولیتی با روکش آلیاژ قلع - روی تهیه می شود.

بخش تجربی

رسوب الکترولیتی روی اسفنجی و دوپ کردن آن با آلیاژ Sn/Zn برای استفاده در آزمایش های الکتروشیمیایی و خوردگی

مواد اولیه: روی اکسید، سود، پتاس، الکترودهای روی و فولاد زنگ نزن، سدیم استانات، سود، سدیم سیانید، سیانید روی و الکترودهای برنجی و فولادی.



زمانی مرحله (۵) یا (۶) به عنوان مرحله دوم غالب است که انرژی لازم برای شکستن پیوندها و سطح وسیعی برای جذب هیدروژن در دسترس باشد. در واقع با افزایش پتانسیل کاتدی پوشش هیدروژن در سطح کاتد افزایش یافته و موجب دگرگونی در مکانیسم بالا می شود. بدیهی است برای فلزهایی مانند پلاتین، پالادیم، نیکل، آهن و مس که سطح وسیعی را برای جذب هیدروژن در اختیار دارند، هر یک از دو مرحله (۵) یا (۶) می تواند تعیین کننده سرعت واکنش باشد.

فلزهایی که به خاطر ویژگی های سطحی، تمایل چندانی به جذب هیدروژن ندارند، احتیاج به پتانسیل اضافی بیشتری دارند تا سرعت خارج شدن هیدروژن در آنها برابر سرعت آن در فلزهای یاد شده برسد. این فلزها شامل جیوه، سرب و روی هستند. جیوه به راحتی با پودر روی قابل امتزاج بوده و از طریق افزایش پتانسیل اضافی هیدروژن از خوردگی آن جلوگیری می کند. جیوه تا چند سال پیش به طور وسیع در باتری های قلیایی استفاده می شد، ولی امروزه به علت سمی بودن و آلوده کردن محیط زیست، استفاده نمی شود. آزاد شدن هیدروژن در سطح الکتروود روی به پتانسیل اضافی حدود ۰٫۷ ولت احتیاج دارد [۱۲-۱۴].

خوردگی روی و راه های کنترل آن

فرایند خوردگی روی در باتری، منجر به از دست رفتن ظرفیت مفید و قابل دسترس باتری های قلیایی می شود [۱۵]. به طور کلی خوردگی روی به دو حالت امکان پذیر است:

(۱) تشکیل لایه رویین

(۲) خوردگی بدون تشکیل لایه رویین

در حالت اول، با افزایش ضخامت لایه رویین، سرعت واکنش کاهش می یابد [۱۶]. در حالت دوم، کاهش سرعت واکنش های خوردگی منوط به کاهش غلظت مواد خورنده است. در باتری های قلیایی، خوردگی روی یک فرایند الکتروشیمیایی است و می توان به خاطر سهولت مطالعه آنها به دو واکنش اکسایش و کاهش تقسیم کرد. به دلیل وابسته بودن این دو واکنش به یکدیگر، می توان با تغییر سرعت هر یک از این واکنش ها، سرعت خوردگی را تحت تاثیر قرار داد. تغییرهای سرعت خوردگی در باتری متاثر از پارامترهایی مانند غلظت KOH و دماست و با انتخاب درست پارامترهای ذکر شده می توان سرعت خوردگی را کاهش داد [۱۷].

(۱) Dual bath technique

جدول ۱- ویژگی‌های حمام و شرایط الکترولیز برای تهیه روی اسفنجی (حمام ۱) و آلیاژ روی - قلع (حمام ۲).

شرایط حمام و الکترولیز	حمام (۱)	حمام (۲)
الکترولیت	پتاس (۴۰ درصد)	سدیم استانات ۶۷ درصد
		سدیم سیانید 28 g l^{-1}
	روی اکسید $35-40 \text{ g l}^{-1}$	روی سیانید $4/5 \text{ g l}^{-1}$
		سود 5 g l^{-1}
چگالی جریان Adm^{-2}	۱۳	۱
دما (درجه سانتی‌گراد)	۳۰-۲۵	۴۵

افزودن آن به پودر روی خالص، در آزمایش‌های شارژ و دشارژ باتری‌های آزمایشگاهی مورد استفاده قرار گرفت.

آزمایش‌های امیدانی الکتروشیمیایی و ولتامتری چرخه ای

آزمایش‌های امیدانی برای پودر روی خالص و آلیاژ قلع - روی در محلول ۴۰ درصد KOH به دست آمد. پیل سه الکترودی شامل الکتروود مرجع Hg/HgO، الکتروود مقابل پلاتین و الکتروود با رسوب الکترولیتی مورد نظر به عنوان الکتروود کار مورد استفاده قرار گرفت. این آزمایش‌ها با دستگاه Eg&g مدل ۲۷۰ M در محدوده فرکانسی ۱۰۰ KHz تا ۱۰ mHz در پتانسیل مدار باز سیستم انجام و نمودارهای نایکویست برای هر آزمایش رسم و با هم مقایسه شدند.

منحنی‌های ولتاموگرام چرخه‌ای برای Zn خالص و آلیاژ Zn/Sn در محلول ۴۰ درصد KOH اشباع با یون‌های زینکات به دست آمد. در این آزمایش‌ها، سیستم سه الکترودی شامل الکتروود مرجع Hg/HgO، الکتروود پلاتین به عنوان الکتروود کمکی و فویل برنجی به عنوان الکتروود کار مورد استفاده قرار گرفت. آزمایش‌های قطبش با دستگاه Eg&g مدل ۲۷۰ M در محدوده پتانسیلی ۱۱۰۰- تا ۱۹۰۰- میلی ولت با سرعت روبش ثابت ۱۰ mV/s انجام شد. سه روبش متوالی برای هر نمونه ثبت و با همدیگر مقایسه شد.

وسایل مورد نیاز: منبع تغذیه جریان مستقیم، مولتی متر، دماسنج، هیتر - مگنت (Heidolph) و کپسول گاز نیتروژن.

برای تهیه پودر روی از حمام شماره یک که فرمول‌بندی و شرایط آن در جدول ۱ آمده است، استفاده شد. در این حمام از ورقه فولاد زنگ نزن به عنوان آند و از ورقه روی به عنوان کاتد استفاده شد. برای تهیه پودر روی با روکش الکترولیتی آلیاژ روی / قلع بر سطح رسوب اسفنجی روی به این ترتیب عمل شد: ابتدا پودر روی در حمام شماره یک جدول ۱ تهیه و سپس کاتد پوشش داده شده از روی اسفنجی در حمام قلع - روی تحت الکترولیز قرار گرفت (پوشش ساده آلیاژ).

مراحل الکترولیز:

۱- نشاندن روی با بیشینه چگالی جریان به مدت سه دقیقه

۲- نشاندن آلیاژ روی - قلع با چگالی جریان 1 Adm^{-2}

برای نشاندن آلیاژ بر سطح ورقه برنجی، از حمام شماره دو جدول ۱ استفاده شد. بعد از توزین مواد و حل کردن آنها در بشر یک لیتری، دمای حمام در ۴۵ درجه سانتی‌گراد تثبیت شد. الکترولیز با استفاده از منبع تغذیه جریان مستقیم و با چگالی جریان 1 Adm^{-2} به مدت ۳۰ دقیقه انجام شد. ورقه برنجی به عنوان آند و ورقه فولادی به عنوان کاتد قرار داده شده بود.

برای انجام آزمایش خوردگی آلیاژ Sn/Zn و فلز روی در شرایط مشابه الکترولیز و شدت جریان یکسان 1 Adm^{-2} بر سطح فویل روی با مساحت 9 cm^2 نشانده شد. فویل‌های آماده شده از هر دو نمونه در دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد در محلول حاوی ۹M KOH قرار داده شدند و مقدار گاز متصاعد شده در طول ۲۴ ساعت اندازه‌گیری شد.

در مرحله بعد نوع دیگری از پوشش آلیاژ بر سطح روی با استفاده از حمام‌های جداگانه و به وسیله‌ی نشاندن متناوب Zn و آلیاژ Sn/Zn بر سطح ورقه برنجی (Sn/Zn alloy coating) و Zn استفاده شد (پوشش متناوب آلیاژ) به این ترتیب که ابتدا پودر روی در حمام شماره یک (جدول ۱) با بیشینه چگالی جریان $13 \text{ Adm}^{-2} \approx$ به مدت ۳ دقیقه تهیه شد.

سپس کاتد پوشش داد شده با پودر روی به مدت ۳ دقیقه در حمام آلیاژ تحت عمل الکترولیز قرار گرفت. ویژگی‌های حمام آلیاژ در جدول ۱ ذکر شده است. سپس کاتد خارج شده با آب مقطر شسته و رسوب از سطح الکتروود تراشیده شد. برای تهیه مقدار کافی از پودر روی حاوی آلیاژ، عمل ذکر شده به طور متناوب چندین بار تکرار شد. در مرحله بعد استفاده از این آلیاژ به وسیله‌ی

طراحی و ساخت باتری‌های آزمایشگاهی

باتری‌های تکمه‌ای

هر باتری تکمه‌ای، از قالب‌های آندی و کاتدی و واشر پلی آمیدی تشکیل می‌شود. مواد فعال آندی و کاتدی استفاده شده در این باتری‌ها همانند باتری‌های دوقطبی است و روش آماده‌سازی مواد فعال آندی و کاتدی در ادامه آمده است.

برای ساخت بشقاب آندی و کاتدی، دو سری سمبه، ماتریس و ورق گیر طراحی و ساخته شد. هر بشقاب، سمبه، ماتریس و ورق‌گیر ویژه به خود دارد. ماتریس بر سطح ورق‌گیر و سپس روی فک پایینی و سمبه روی فک بالایی پرس دستی قرار گرفت. ماتریس بشقاب کاتدی به شکل مکعب مستطیل به ابعاد 4×2 cm بوده که در وسط آن یک سوراخ تعبیه شده بود. قطر سوراخ متناسب با قطر داخلی بشقاب کاتدی و $15/2$ میلی‌متر است (شکل ۱). سمبه بشقاب آندی نیز آب‌کاری شده و استوانه‌ای شکل است (شکل ۲). نمونه‌ای از بشقاب‌های کاتدی و آندی و واشر پلی آمیدی ساخته شده به ترتیب در شکل‌های ۳ تا ۵ آورده شده است.

برای ساخت باتری تکمه‌ای قرص کاتدی آماده شده در داخل قالب کاتدی قرار گرفت و به آن حدود 60 میکرولیتر از محلول پتاسیم هیدروکسید 9 مولار اضافه شد. مخلوط آندی آماده شده داخل قالب آندی ریخته و به آن حدود 80 میکرولیتر از محلول 12 مولار پتاس اضافه شد. سپس جداکننده‌ی پلی پروپیلن در اندازه قالب آندی بریده و روی قالب آندی قرار گرفت.

واشر پلی آمیدی تراشیده شده با فشار روی قالب آندی جا داده شد، سپس قالب آندی و کاتدی به داخل هم پرس شدند. بدین ترتیب درزبندی نهایی باتری انجام و باتری آماده آزمایش شد. شکل ۶ مقطع عرضی پیل تکمه‌ای روی - دی اکسید منگنز را نشان می‌دهد. در پیل‌های روی - دی اکسید منگنز تکمه‌ای، ظرفیت کاتد 5 تا 10 درصد بیشتر از ظرفیت آند طراحی می‌شوند.

به منظور ارزیابی پودر روی سنتزی الکترولیتی و مقایسه کارایی آن با پودر روی باتری‌های قلیایی دوراسل، چهار سری باتری تکمه‌ای ساخته شد. در این باتری‌ها، افزون بر پژوهش در مورد کیفیت ترکیب آندی، انتخاب نوع جمع‌کننده جریان نیز مورد ارزیابی قرار گرفت. باتری اول با بشقاب کاتدی فولادی و بشقاب آندی برنجی و پودر روی باتری قلیایی دوراسل و جداکننده کاغذی ساخته شد.

باتری دوم با همان مشخصات باتری اول ساخته شد، با این

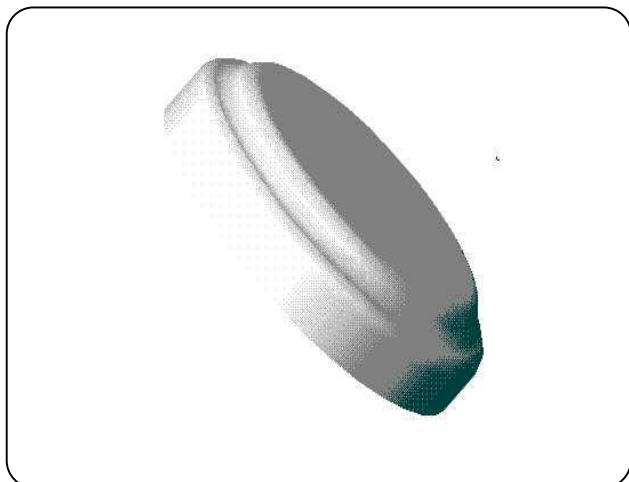
تفاوت که پودر استفاده شده در آند، پودر روی سنتزی الکترولیتی آلیاژدار شده (پوشش متناوب آلیاژ) بود. پودر روی سنتزی به روش نشان دادن متناوب Zn و آلیاژ Sn/Zn روی ورقه برنجی تهیه شده بود. باتری سوم با بشقاب آندی و کاتدی فولادی و پودر روی سنتزی و با جداکننده پلی پروپیلن ساخته شد. باتری چهارم با همان ویژگی‌های باتری سوم ساخته شد، با این تفاوت که بشقاب آندی آن از جنس برنجی بود. قابل ذکر است که فولاد و برنج به عنوان جمع‌کننده جریان آندی در باتری‌های متداول قلیایی کاربرد دارند. در مجموع از $0/4$ گرم مواد فعال کاتدی و $0/2$ گرم مواد فعال آندی استفاده شد. ترکیب کاتدی باتری‌های ساخته شده در جدول ۲ آورده شده است.

افزون بر باتری‌های تکمه‌ای، برای اطمینان از آزمایش‌های انجام شده و آزمایش مواد آندی موردنظر در ولتاژهای بالاتر باتری، دوسری باتری دوقطبی در آزمایشگاه طراحی و ساخته شد. هریک از باتری‌ها حداقل دو بار آزمایش و تکرار پذیری آزمایش‌ها تایید شد.

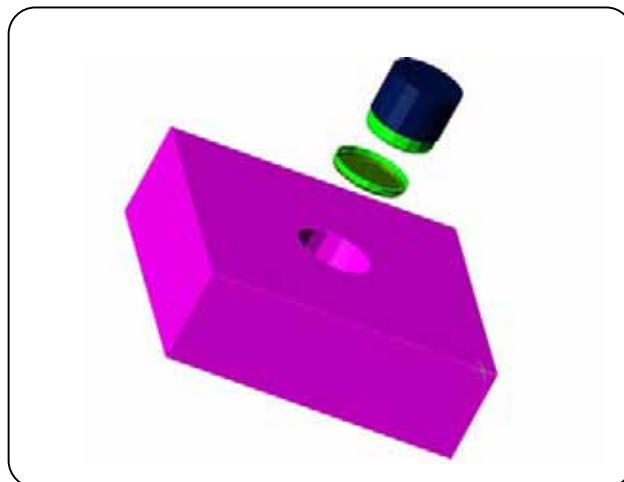
باتری‌های دوقطبی

مهم‌ترین نکته که در طراحی باتری دوقطبی باید در نظر گرفته شود، طراحی مناسب الکترودها و ساختار باتری است. اساس ساخت باتری‌های دو قطبی، ساخت الکترودهای دو قطبی است. اساس طراحی این الکترودها، استفاده از ورقه‌های پلاستیکی رسانا است. در باتری‌های دوقطبی، نه تنها رسانا بودن ورقه پلاستیکی، بلکه اتصال بین مواد فعال الکترودی و جمع‌کننده جریان از اهمیت بالایی برخوردار است. لذا قبل از به‌کارگیری این ورقه‌ها به عنوان بستر الکتروود دوقطبی، کارهای اولیه آماده‌سازی بر سطح این ورقه انجام می‌شود.

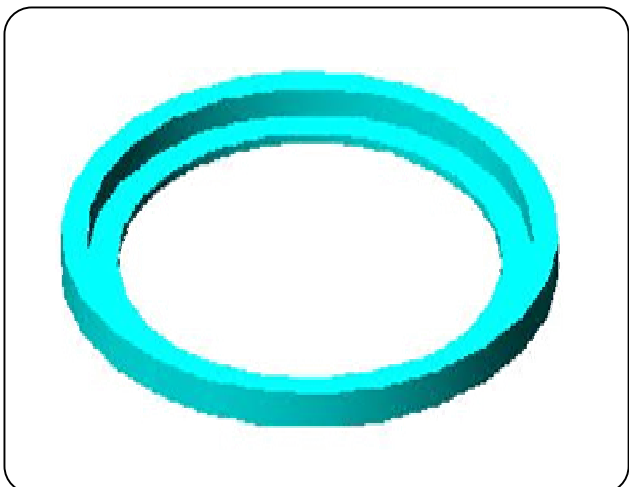
به منظور اتصال الکتریکی مناسب بین مواد فعال الکترودی و ورقه پلاستیکی رسانا این ورقه‌ها طی دو فرایند متفاوت آماده استفاده می‌شوند. با اتصال پوششی از گرافیت در دما و فشار بالا در قسمت کاتدی و آب‌کاری شیمیایی مس و سپس رسوب الکتروشیمیایی برنج در سمت آندی، بستر الکتروود آماده است (شکل ۷) [۱۸]. همان‌طور هر الکتروود دو قطبی به‌وسیله‌ی یک جداکننده از الکتروود دیگر مجزا می‌شود. الکترودهای دو قطبی می‌توانند به تعداد مورد نیاز روی هم چیده شوند و یک باتری دو قطبی با ولتاژ مناسب را تولید کنند [۱۴]. قسمت انتهایی کاتد باتری متشکل از یک تک الکتروود منگنز دی اکسید در قسمت انتهایی آند یک تک الکتروود مخلوط روی قرار دارد.



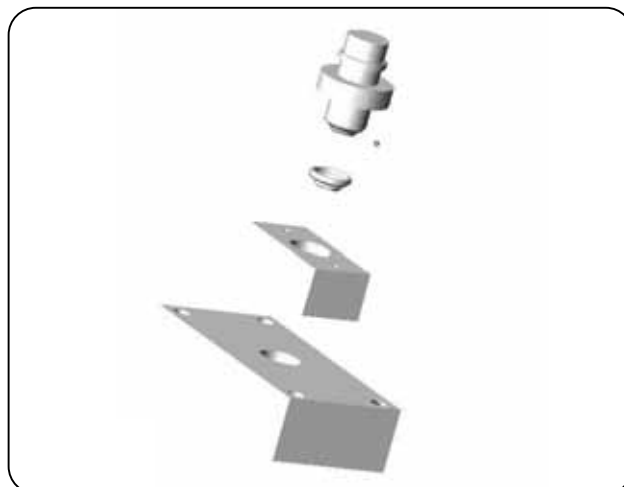
شکل ۴- نمونه ای از بشقاب آندی ساخته شده.



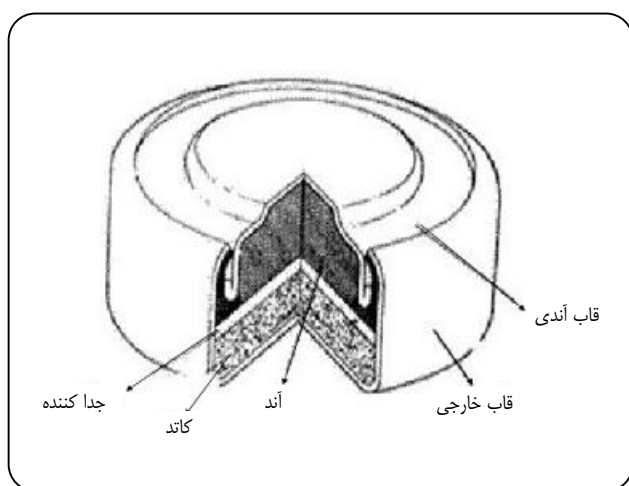
شکل ۱- شمای سمبه و ماتریس کاتدی.



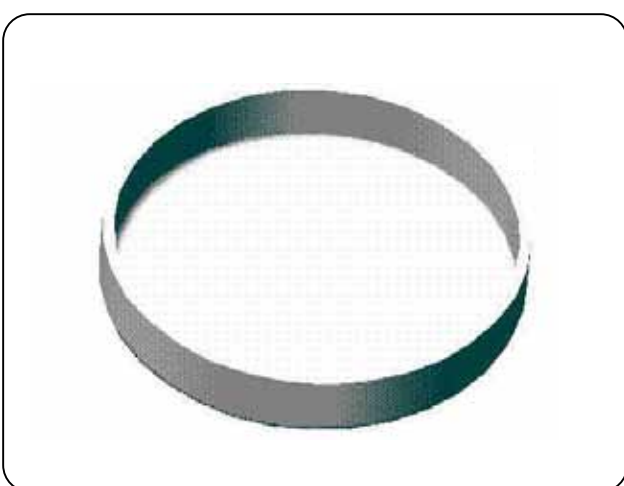
شکل ۵- نمونه ای از واشرهای پلی آمیدی تراش داده شده.



شکل ۲- شمای سمبه و ماتریس آندی.



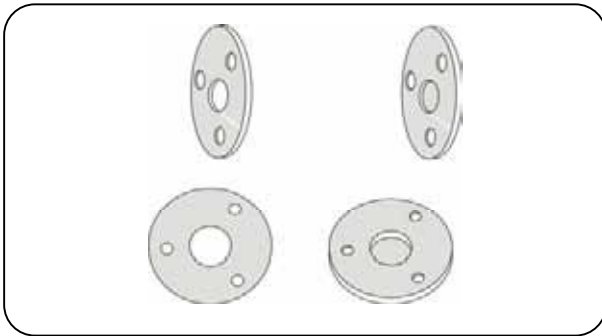
شکل ۶- نمایش شماتیکی پیل تکمه ای روی - دی اکسید منگنز.



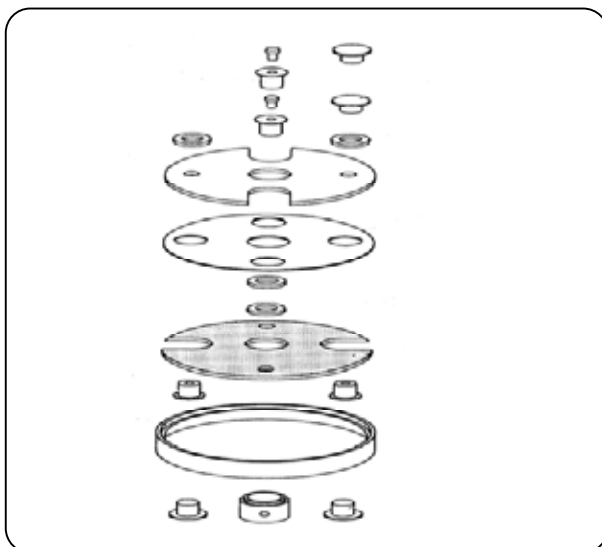
شکل ۳- نمونه ای از بشقاب کاتدی ساخته شده.

جدول ۲- ترکیب کاتدی باتری های روی - دی اکسید منگنز.

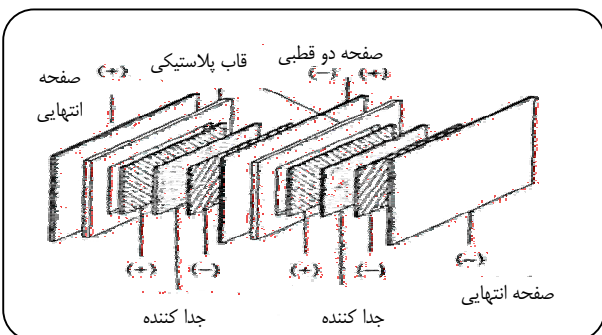
نوع ماده	درصد	مقدار (mg)
دی اکسید منگنز الکترولیتی	۹۰ درصد	۳۶۰
گرافیت	۹٫۵ درصد	۳۸
استیلن بلک (AB)	۰٫۵ درصد	۲



شکل ۷- نمونه ای از صفحات پلی آمیدی تراش داده شده.



شکل ۸- ساختار الکترودهای انتهایی در یک باتری دو قطبی.



شکل ۹- ساختار باتری دو قطبی.

الکترودهای دوقطبی، مسطح و به شکل دایره با قطر ۱۸ میلی متر طراحی شدند. در پیکربندی باتری از واشرهای پلی آمیدی به قطر ۴/۵ سانتی متر استفاده شد که در وسط این واشرها سوراخی به قطر ۱۳/۹ میلی متر برای قرار دادن مواد فعال باتری تعبیه شده بود. در سطح هر واشر پلی آمیدی سه عدد سوراخ ریز برای بستن الکترودهای دوقطبی، روی هم و درزبندی ساختار باتری تعبیه شده است (شکل ۷).

هر الکترودهای دوقطبی، به وسیله‌ی یک لایه جداکننده از الکترودهای مجاور خود مجزا شد. برای ساخت باتری استوانه ای شکل با ولتاژی متناسب با تعداد الکترودها، الکترودهای دوقطبی به صورت سری روی هم قرار داده شدند. سپس با بستن سه عدد پیچ، ساختار باتری درزبندی شد. در ترمینال منفی از ورقه ۰٫۲ میلی متری برنج و در ترمینال مثبت از ورقه پلی اتیلن رسانا شده با روکش گرافیت به‌عنوان جمع کننده‌های جریان آندی و کاتدی استفاده شد. نمونه ای از ساختار و شمای باتری دوقطبی ۷/۵ ولتی آزمایشگاهی ساخته شده در شکل‌های ۹ و ۱۰ آورده شده است. این باتری‌ها با جریان $15 \text{ mAg}^{-1}\text{MnO}_2$ دشارژ و با جریان $5 \text{ mAg}^{-1}\text{MnO}_2$ شارژ شدند.

در ادامه پژوهش و بررسی مواد فعال آندی، در آزمایش باتری‌های دوقطبی نیز همانند باتری‌های تکمه ای از دو نوع مخلوط آندی در ساخت باتری استفاده شد. در مخلوط شماره یک از پودر روی مورد استفاده در ساخت باتری‌های قلیایی دوراسل و در مخلوط آندی شماره دو از پودر روی روکش شده با آلیاژ قلع - روی (پوشش متناوب آلیاژ) ۶۲ درصد، پتاس ۱۲ مولار ۳۱ درصد و کربوکسی متیل سلولز ۳/۴ درصد) و جداکننده پلی وینیل الکل استفاده شد. در باتری دوم از مخلوط آندی شماره ۲ (پودر روی باتری‌های آلکالاین دوراسل ۶۲ درصد، پتاس ۱۲ مولار ۳۱ درصد و کربوکسی متیل سلولز ۳/۴ درصد) استفاده شد.

برای ساختن مواد کاتدی به شکل قرص های فشرده از قالب‌های مخصوص استفاده شد. به ازای ۲۵۰ تا ۳۰۰ میلی گرم از مواد کاتدی حدود ۲۰ تا ۳۰ میکرولیتر پتاسیم هیدروکسید ۹ مولار برای تامین رطوبت لازم برای ساخت قرص اضافه شد. برای تهیه قرص کاتدی، مخلوط ذکر شده به مدت ۴ دقیقه تحت فشار 5 ton/cm^2 قرار داده شد.

سپس قرص کاتدی حاصل از قالب جدا و روی قسمت کاتدی ورقه پلی اتیلنی درون واشر قرار داده شد. برای خمیر آندی ۲۰۰ تا ۳۰۰ میلی‌گرم از مخلوط آندی و مقدار ۳۰ تا ۴۰ میکرولیتر الکترولیت ۱۲ مولار پتاسیم هیدروکسید با یکدیگر مخلوط شدند.

جریان به صفر نزدیک می‌شود که به علت محدودیت در انتقال جرم گونه‌های زینکات است و بعد از مدتی به علت متصاعد شدن گاز هیدروژن جریان افزایش می‌یابد. در حقیقت متصاعد شدن گاز هیدروژن با تشکیل رسوب فلز رقابت می‌کند. پتانسیل کاهش برای فلز روی دوپ شده با آلیاژ کمی به سمت مقادیرهای مثبت تر جابه جا شده است که نشان دهنده کاهش لایه رویین با مصرف انرژی کمتر است. برای نمونه ذکر شده بعد از چرخه اول، تولید هیدروژن به شدت کاهش یافته یا به عبارت دیگر پتانسیل اضافی مربوط به فرازش گاز هیدروژن افزایش می‌یابد.

خوردگی و تصاعد گاز هیدروژن

همان‌طور که در شکل ۱۳ مشاهده می‌شود تولید گاز هیدروژن در سطح الکتروود روی دوپ شده با آلیاژ Sn/Zn نسبت به مقدار مشابه آن در روی خالص کمتر است. این آزمایش، کاهش سرعت خوردگی روی و کاهش تولید هیدروژن را در مجاورت آلیاژ نسبت به روی خالص تایید می‌کند.

امپدانس الکتروشیمیایی

مشخصه نمودار فلز روی وجود دو محدوده القایی (در فرکانس‌های پایین) و محدوده خازنی (به همراه نقائصی) در فرکانس‌های بالاست (شکل ۱۴). علت پیدایش محدوده خازنی به دلیل تشکیل، رشد و تجمع لایه‌هایی از روی اکسید و دلیل ظاهر شدن محدوده القایی احتمالاً به خاطر واجذب آهسته ذره‌هاست. محدوده خازنی مشخصه ظرفیت لایه دوگانه الکتریکی و همچنین مقاومت انتقال بار ($Zn \leftrightarrow Zn^{++} + 2e^-$) بر سطح الکتروود روی است. با استفاده از رسم نیم‌دایره و محاسبه شعاع حاصل، مقادیرهای مقاومت انتقال بار و ظرفیت لایه دوگانه C_{dl} قابل محاسبه است. همان‌طور که در شکل‌های ۱۴ و ۱۵ مشاهده می‌شود امپدانس فلز روی بیشتر و مقدار مقاومت انتقال بار R_{ct} آن به مراتب از مقادیرهای مشابه آن نسبت به فلز دوپ شده با آلیاژ بزرگ‌تر است. R_{ct} برای روی خالص در حدود ۱۵ اهم و برای آلیاژ قلع - روی ۱ تا ۱/۵ اهم است. مقدار بزرگ‌تر R_{ct} نشان‌دهنده‌ی انجام مشکل‌تر واکنش الکتروشیمیایی است که منجر به قطبش‌پذیری روی و کاهش بازده الکتروشیمیایی آن می‌شود. در حقیقت وجود ۲ تا ۳ درصد قلع در ترکیب روی، از مقاومت انتقال بار می‌کاهد و سرعت واکنش‌های مربوط را افزایش می‌دهد. به دلیل بزرگ‌تر بودن مقاومت انتقال بار (و پتانسیل‌های اضافی مربوط) پیش‌بینی

جدول ۳- فرمول‌بندی ترکیب آندی.

ترکیب آندی (۱)	ترکیب آندی (۲)	فرمول آند
۶۲ درصد	-	پودر روی آلیاژ دار شده
-	۶۲ درصد	پودر روی باتری‌های قلیایی دوراسل
۳/۴ درصد	۳/۴ درصد	کربوکسی متیل سلولز
۳۱ درصد	۳۱ درصد	پتاسیم هیدروکسید ۱۲ مولار



شکل ۱۰- شماتیک باتری دو قطبی ۷/۵ ولتی مدل آزمایشگاهی.

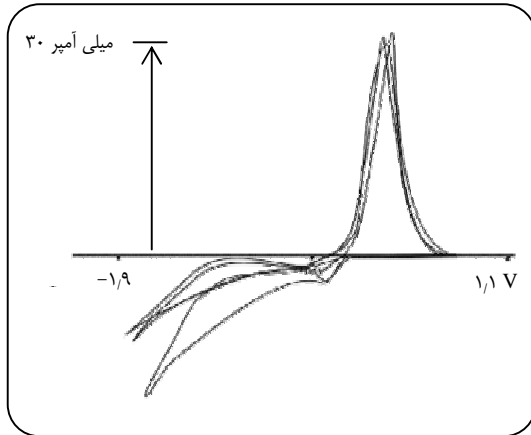
نتیجه‌ها و بحث

ولتامتری چرخه‌ای

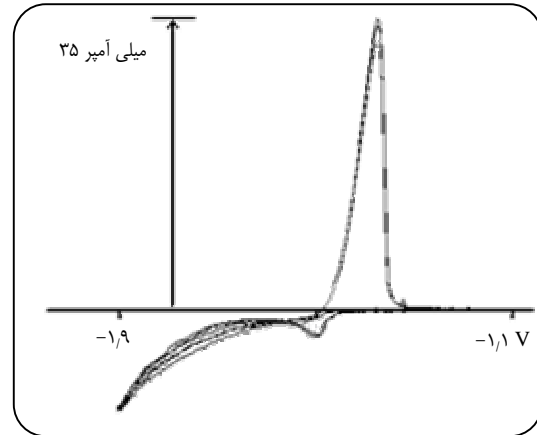
رویین شدن آندی سطح روی با مشاهده منحنی‌های قطبش‌پذیری در ولتامتری چرخه‌ای قابل مشاهده است (شکل ۱۱ و ۱۲). پیک آندی مربوط به حل شدن آندی روی و تشکیل $Zn(OH)_4^{2-}$ و پخش جریان آندی است. هنگام رسیدن به پتانسیل‌های مثبت، کاهش سریع جریان آندی مشاهده می‌شود که مشخصه رویین شدن سطح الکتروود روی است.

پیک آندی اکسایش روی در مجاورت آلیاژ Sn/Zn به سمت پتانسیل‌های مثبت تر جابه جا می‌شود. این پدیده نشان دهنده سرعت کمتر حل شدن آندی روی در مجاورت آلیاژ است. افزون‌بر این، الکتروود روی در مجاورت آلیاژ جریان آندی بیشتر و هم‌زمان پتانسیل بالاتر رویین شدن را نسبت به روی خالص نشان می‌دهد. این پدیده مشخص می‌کند که رویین شدن آندی روی خالص در مجاورت آلیاژ Sn/Zn با تاخیر انجام می‌شود.

پیک کاتدی در حدود -1450 میلی‌ولت ظاهر می‌شود که مربوط به کاهش لایه رویین تشکیل شده در طول نیم چرخه آندی است. با ادامه روبش کاتدی به طرف پتانسیل‌های منفی‌تر،



شکل ۱۲- منحنی ولتامتری چرخه‌ای الکترود روی دوپ شده با روکشی از آلیاژ Sn/Zn با حدود ۲ تا ۳ درصد قلع در محلول پتاسیم هیدروکسید ۹ مولار اشباع با زینکات.



شکل ۱۱- منحنی ولتامتری چرخه‌ای روی خالص در محلول پتاسیم هیدروکسید ۹ مولار اشباع از زینکات.

روی اکسید بیشتر است لذا با وجود تخلخل کم‌تر لایه رویین بر سطح روی دوپ شده با آلیاژ و مقاومت انتقال جرم، رسانایی الکتریکی آن بیشتر است. ایجاد نوع واربورگ امیدانس ناشی از فرایندهای نفوذ بوده و در حالتی ایجاد می شود که سطح الکترود از یک لایه رویین با حلالیت کم پوشیده شده باشد.

با وجود تخلخل و ضخامت کم‌تر لایه رویین تشکیل شده بر سطح روی دوپ شده با آلیاژ و مشکلات بیشتر برای انتقال جرم، رسانایی الکتریکی آن بیشتر است. این لایه می تواند از پیشرفت خوردگی و تولید هیدروژن بکاهد. از طرف دیگر ویژگی‌های بالا باعث می‌شود که لایه رویین بیشتر متاثر از تغییرهای حجمی الکترود (هنگام شارژ باتری) قرار گیرد و به احتمال ساختار یکنواخت آن تاحدی شکسته شود و کاهش روی اکسید (هنگام شارژ باتری) تشکیل شده تا حد زیادتری ادامه یابد و ظرفیت باتری کماکان حفظ شود. با وجود تخلخل بیشتر لایه‌های رویین تشکیل شده بر سطح روی خالص و عدم ممانعت جدی برای انتقال جرم (قبل از شروع استفاده از این ماده در آند باتری)، احتمالاً بر سطح روی خالص ضخامت لایه‌های رویین تشکیل شده در زمان شارژ باتری بعد از هر بار شارژ/ دشارژ باتری افزایش یافته و از پدیده نفوذ ذره‌ها (OH^- و Zn^{2+}) در فرایندهای الکتروشیمیایی جلوگیری و در نهایت ظرفیت مفید باتری با شدت بیشتری کاهش می‌یابد.

نتیجه‌های آزمایش باتری های تکمه ای و باتری های دوقطبی

در این قسمت به بررسی و مقایسه ویژگی‌های الکتروشیمیایی

می‌شود که ضخامت لایه‌های رویین افزایش و تخلخل آن کاهش یابد. در واقع این پیش بینی با نتیجه‌های حاصل از آزمایش باتری‌ها تایید شد. تشکیل محدوده القایی بیشتر متاثر از تغییرهای مورفولوژی سطح (صافی یا ناهمواری) است که باعث تغییر جهت گیری بلورهای روی می‌شود. پیدایش محدوده بالا مشخصه رسوب مجدد روی از یک طرف و جذب/ واجذب نمونه‌های حد واسط تشکیل شده (ZnI , ZnII و ZnOH_{ads} ...) در مکانیسم واکنش روی است. لذا به وسیله‌ی تغییر پارامترهای سینتیکی (به‌طور مثال، با افزودن غلظت‌های مشخصی از additives مانند آلیاژ Sn/Zn در کار فعلی)، می توان بر مورفولوژی و در بروز محدوده القایی اثر گذاشت.

با مقایسه طیف‌ها پیداست که امیدانس هر دو نمونه در محدوده فرکانس بالا حالت خطی دارد. حالت خطی به وسیله‌ی پخش پتانسیل قابل توضیح بوده و در بیشتر موردها برای موادی که با لایه ای از مواد متخلخل حاصل از خوردگی پوشیده شده اند قابل مشاهده است. در مورد روی دوپ شده با آلیاژ Sn/Zn به نظر می رسد که حالت خطی (در محدوده فرکانس‌های بالا) کم‌تر و در نتیجه احتمالاً تخلخل آن نسبت به روی خالص کم‌تر است. احتمالاً سطح روی دوپ شده صاف‌تر یا در حقیقت تشکیل و پخش لایه رویین ZnO یکنواخت تر و ضخامت لایه رویین تشکیل شده کم‌تر است. شکل نمودار امیدانس در محدوده فرکانس‌های بالا و میانی تا محدوده فرکانس‌های بسیار پایین خازنی است. باید متذکر شد که رسانایی آلیاژ Sn/Zn به مراتب از

نمونه‌های متفاوت پودر روی که در ترکیب آندی باتری‌های ساخته شده مورد استفاده قرار گرفت پرداخته شده است. آزمایش باتری‌ها تا حد زیادی نتیجه‌های به دست آمده از امپدانس الکتروشیمیایی و ولتاژتری چرخه ای را تایید می‌کند.

استفاده از پودر روی روکش شده با آلیاژ (پوشش ساده) نتیجه‌های مثبتی در رفتار الکتروشیمیایی روی خالص نشان نداد و در این قسمت نیز آورده نشده است. با این وجود، این نتیجه دلالت بر این امر دارد که پخش منظم و یکنواخت ماده دوپ شده (از طریق رسوب متناوب آلیاژ بر سطح روی)، پخش منظم جریان و پتانسیل را به همراه که در نهایت اهمیت بسزایی در عملکرد ترکیب آندی روی و ویژگی‌های لایه رویین تشکیل شده دارد.

کلیه باتری‌های تکمه‌ای با مقاومت‌های حدود 100 ± 1 اهمی دشارژ شدند و منحنی‌های قطبش‌پذیری مربوط (ولتاژ - زمان) رسم شد (شکل ۱۶). از طریق نمودارهای مذکور و با توجه به اندازه دقیق مقاومت‌ها و وزن مواد فعال استفاده شده، نمودار جریان - زمان (شکل ۱۷) برای باتری‌ها رسم و ظرفیت الکتروشیمیایی از طریق محاسبه سطح منحنی‌های جریان - زمان به ازای وزن ماده فعال اندازه‌گیری شد:

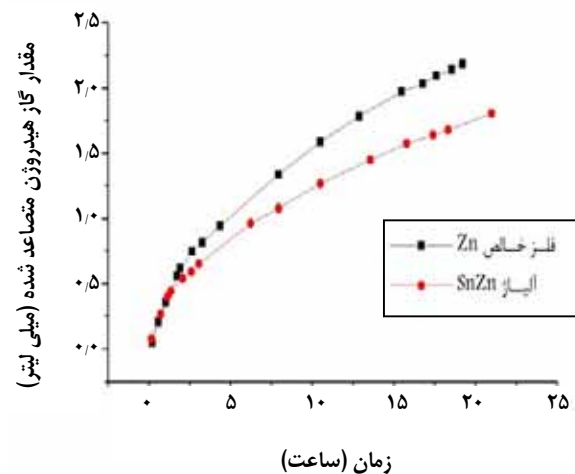
$$\text{وزن مواد فعال} / \text{جریان} \times \text{زمان} = \text{ظرفیت} \quad (۷)$$

فرمول بالا ظرفیت بر حسب میلی آمپر ساعت بر گرم، جریان بر حسب میلی آمپر، زمان بر حسب ساعت، وزن بر حسب گرم را نشان می‌دهد. مقدارهای محاسبه شده ظرفیت هر باتری در جدول ۴ آورده شده است. با توجه به ظرفیت‌های محاسبه شده، باتری دوم به علت دارا بودن پودر روی دوپ شده با آلیاژ Sn/Zn در ترکیب آندی، بالاترین ظرفیت را داراست.

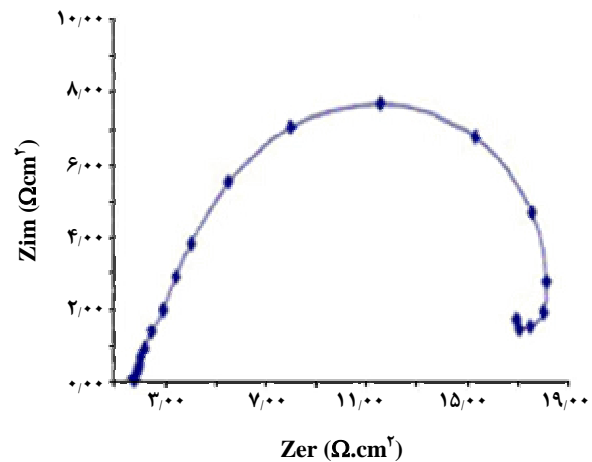
در شکل‌های ۱۸ و ۱۹ به ترتیب منحنی‌های ولتاژ - زمان و تغییر ظرفیت تجمعی باتری‌های دو قطبی شماره یک (شکل ۲۰) و شماره دو (شکل‌های ۲۰ و ۲۱) نشان داده شده است.

ملاحظه می‌شود که با مقایسه شکل‌های ۱۸ و ۲۰، ظرفیت الکتروشیمیایی به دست آمده از باتری‌های نوع اول (که ترکیب آندی آنها محتوی پودر روی آلیاژ شده است) و توان چرخه‌ای آن در فرایندهای شارژ و دشارژ مقایسه شکل‌های ۱۹ و ۲۱ بیش از باتری نوع دوم (با ترکیب آندی محتوی پودر روی باتری دوراسل) است.

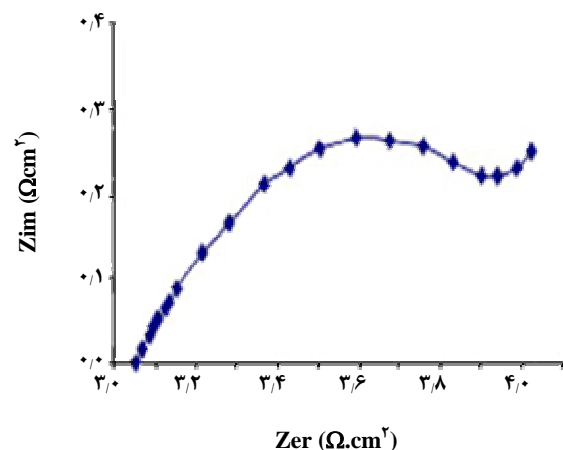
از آنجایی که کلیه پارامترها و ترکیب الکترودهای باتری و آزمایش آنها یکسان بوده و فقط ترکیب آندی آنها متفاوت است،



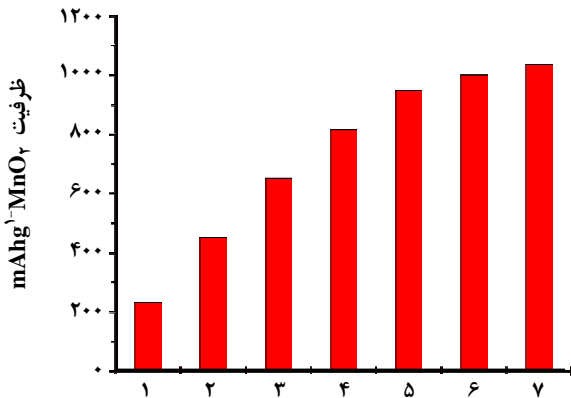
شکل ۱۳- میزان گاز هیدروژن فرازش یافته بر حسب زمان در سطح فلز روی و آلیاژ Sn/Zn.



شکل ۱۴- نمودار نایکوئیست روی خالص در محلول ۴۰ درصد KOH و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد.

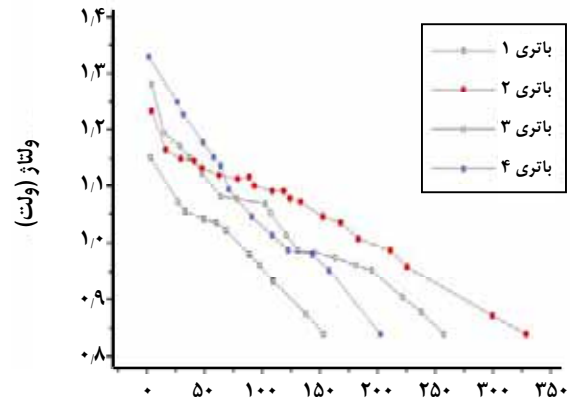


شکل ۱۵- نمودار نایکوئیست آلیاژ قلع - روی در محلول ۴۰ درصد KOH و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد.



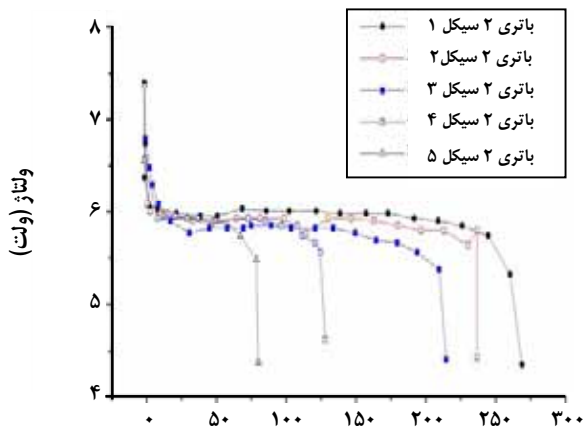
تعداد چرخه‌های شارژ و دشارژ

شکل ۱۹- منحنی تغییر ظرفیت تجمعی نسبت به تعداد چرخه‌های شارژ و دشارژ باتری دوقطبی اول.



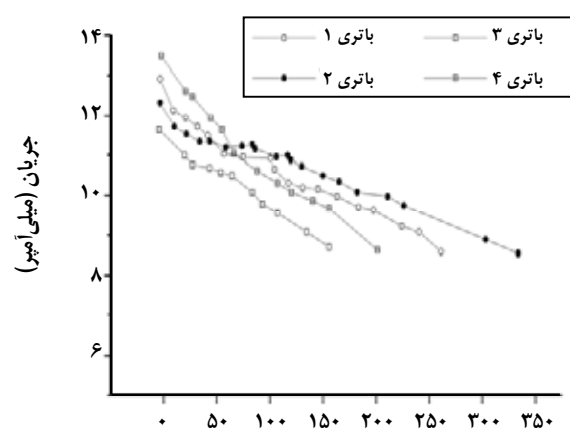
زمان (دقیقه)

شکل ۱۶- نمودار ولتاژ بر حسب زمان برای چهار نوع باتری تکمه‌ای ساخته شده در مقاومت‌های ثابت.



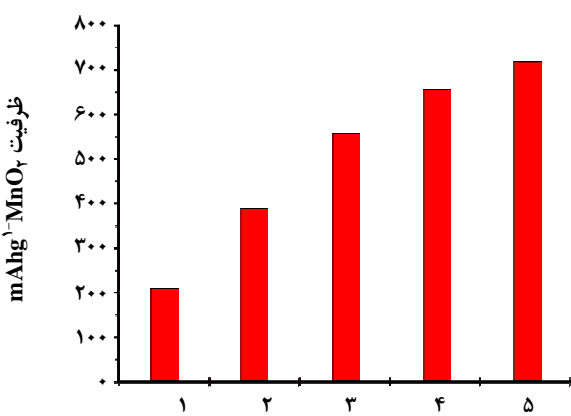
زمان (دقیقه)

شکل ۲۰- منحنی قطبش‌پذیری باتری دوقطبی دوم در جریان ثابت ۱۵ میلی آمپر.



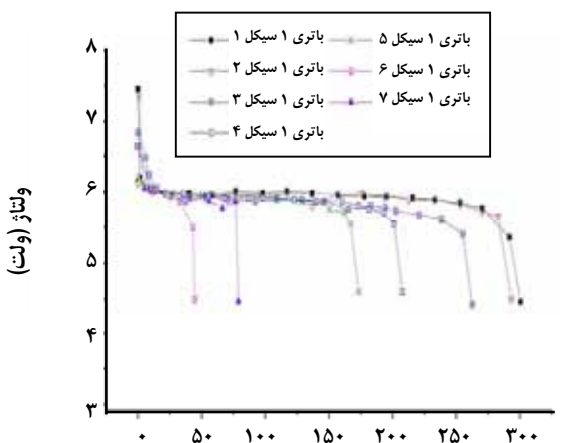
زمان (دقیقه)

شکل ۱۷- نمودار جریان بر حسب زمان در مقاومت ثابت برای چهار نوع باتری تکمه‌ای ساخته شده.



تعداد چرخه‌های شارژ و دشارژ

شکل ۲۱- منحنی تغییر ظرفیت تجمعی نسبت به تعداد چرخه‌های شارژ و دشارژ باتری دوقطبی دوم.



زمان (دقیقه)

شکل ۱۸- منحنی قطبش‌پذیری باتری دوقطبی اول (دشارژ با جریان ثابت ۱۵ mAg¹-MnO₂, شارژ با جریان ثابت ۵ Ag¹-MnO₂).

افزون بر افزایش ظرفیت الکتروشیمیایی، خواص چرخه ای آنها را تا حد زیادی بهبود می بخشد.

نتیجه گیری نهایی

بررسی نتیجه‌های آزمایش حاصل از باتری‌های قلیایی روی - دی اکسید منگنز نشان داد که استفاده از پودر روی الکترولیتی در کارایی خوب آلیاژ قلع - روی در آند باتری ها بهبود ویژگی‌های الکتروشیمیایی ترکیب آندی را در پی داشت که بر حذف جیوه از ترکیب آندی آنها تاکید دارد. نتیجه‌های به دست آمده از فن‌های ولتامتری چرخه ای و امپدانس الکتروشیمیایی افزایش مقاومت در برابر خوردگی پودر روی دوپه شده با آلیاژ Sn/Zn را نسبت به پودر روی خالص نشان داد طوری که ضخامت و استحکام لایه رویین تشکیل شده بر سطح این ماده نسبت به روی خالص کم‌تر است. استفاده از پودر روی روکش شده با آلیاژ (پوشش ساده) نتیجه‌های مثبتی در رفتار الکتروشیمیایی روی خالص نشان نداد. با این وجود، این نتیجه دلالت بر این امر دارد که پخش منظم و یکنواخت ماده دوپ شده (به وسیله‌ی روش حمام دوگانه و رسوب متناوب آلیاژ بر سطح روی)، پخش منظم جریان و پتانسیل را به همراه داشته که در نهایت اهمیت بسزایی در عملکرد ترکیب آندی روی و ویژگی‌های لایه رویین تشکیل شده دارد.

تاریخ دریافت: ۸۴/۸/۲۹ ؛ تاریخ پذیرش: ۸۶/۴/۱۱

جدول ۴- مقدارهای اندازه‌گیری شده ظرفیت باتری‌های تکمه‌ای.

ظرفیت (میلی آمپر ساعت بر گرم)	شماره باتری تکمه ای
۹۰٫۴	یک
۱۱۳٫۳	دو
۷۵٫۵	سه
۱۰۵٫۹	چهار

تغییرهای مربوط به نوع مواد استفاده شده در ترکیب آندی نسبت داده می‌شود. بالاتر بودن ظرفیت الکتروشیمیایی اندازه‌گیری شده باتری‌های حاوی پودر روی دوپ شده با آلیاژ قلع - روی به نازک‌تر بودن لایه رویین ZnO تشکیل شده بر سطح این ماده نسبت به روی خالص نسبت داده می‌شود. ضخامت لایه رویین تشکیل شده احتمالاً با مورفولوژی و ترکیب شیمیایی ماده مربوط ارتباط مستقیم دارد. افزون بر این رسانایی بیشتر این ماده نسبت به روی خالص، از افت ولتاژ باتری به هنگام دشارژ می‌کاهد. ویژگی‌های بالا احتمالاً باعث می‌شود که لایه رویین تشکیل شده به هنگام شارژ و تغییرهای حجمی در هنگام شارژ و دشارژ شکسته شده و منجر به ادامه نفوذ یون‌های Zn^{2+} و OH^- به مواد فعال آندی و در نهایت افزایش کارایی کولومبی باتری شود. ترکیب آندی استفاده شده در باتری‌های تکمه‌ای ویژگی‌های الکتروشیمیایی آن را بهتر و در باتری‌های قابل شارژ دوقطبی

مراجع

- [1] Kirk Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", Vol. 25, John Wiley, New York, p. 800 (1998).
- [2] Fontana, M.G., "Corrosion Engineering", McGraw-Hill, New York, p.100 (1986).
- [3] Vahrenlamp, H., "Chemie in Usere Zeit", Vol. 3, p.22 (1988).
- [4] Binder, L. and Kordes, K., *J. Electroanal. Chem.*, **180**, p. 495 (1984).
- [5] Skoog, D.A., West, D. M., Fundamentals of Analytical Chemistry, fourth ed., Saunders College, New York, (1982).
- [6] Ghaemi, M., Amorollahi, R., Ataherian, F. Kasaei, Z., *J. Power Source*, **117**, p. 233 (2003).
- [7] Fleischer, A., "Zinc -Silver Oxide Batteries", 3rd Ed., McGraw-Hill., pp. 125-195 (1971).
- [8] Vincent, C.A., "Modern Batteries", 2nd Ed., McGraw-Hill., pp. 181-193 (1997).
- [9] Ghaemi, M., Dissertation, Technology University of Graz, Austria (1995).
- [10] Brenner, A., "Electrodeposition of Alloys", Academic Press, New York, Vol. 2, pp.58-76 (1983).
- [11] Bockris, J.M. and Drazic, D.M., "Electrochemical Science", Taylor & Francis, London (1972).

- [12] Pickett, D.G., "Electrochemical Reactors Design", John Wiley, N.N., p. 213 (1992).
- [13] Nagaura, T. and Aita, T., U.S. Pat. No. 4,370,395 (1981).
- [14] Koo, B. and Kim, H. P., U.S. Pat. No. 6,139,633 (2000).
- [15] Charkey, A., U.S. Pat. No. 5,264,305 (1993).
- [16] Nartey, K.V. and Binder, L., *J. Power Sources*, **47**, p. 217 (1994).
- [17] Bindschedler, D., FL-949 Schan, *Galvanotechnik*, **79**, 93 (1988).
- [18] Mc Breen, J. and Gannon, E., *Electrochim. Acta*, **26**, 14 (1981).
- [19] Koo, B., Kim, H., U.S. Pat. No. 6,139,633 (2000).