

## ارزیابی نقش کربن در مقاومت پلاریزاسیون الکترودهای نقره‌ی مورد استفاده در پیل‌های روی-اکسید نقره

مسعود سبزی<sup>\*</sup>، محمدامین قدم‌دزفولی<sup>۱</sup>، ابراهیم نجفی بیرگانی<sup>۱</sup>

گروه مهندسی مواد و متالورژی، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران.

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۴/۱۲/۳، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۵/۶/۵، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۵/۸/۱۲

**چکیده** باتری‌های روی - اکسید نقره از اجزایی نظیر الکتروود منفی (صفحات روی)، الکتروود مثبت (صفحات نقره)، جداکننده (سلولزی، سلوفاتی، پنبه‌ای) و الکتروولیت (هیدروکسید پتاسیم) ساخته شده‌اند. لذا چگونگی عملکرد این باتری‌ها به چگونگی عملکرد عوامل ذکر شده بستگی دارد. در این پژوهش، اثر میزان کربن بر مقاومت پلاریزاسیون الکترودهای نقره در محیط هیدروکسید پتاسیم باتری‌های روی - اکسید نقره مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور، ابتدا سه الکتروود نقره (پلیت مثبت) حاوی ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد وزنی پودر کربن تهیه گردید. سپس هر سه الکتروود اکسید نقره در در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  به مدت ۱۳ دقیقه تحت عملیات سینترینگ قرار گرفتند. برای بررسی مقاومت پلاریزاسیون الکتروودها از روش‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در محلول ۱/۴٪ KOH استفاده شد. برای بررسی ریزساختار الکتروودها و آنالیز نقطه‌ای آنها از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده گردید. نتایج آزمایش‌های الکتروشیمیایی نشان داد که با افزایش میزان کربن، مقاومت پلاریزاسیون الکترودهای نقره در محیط هیدروکسید پتاسیم کاهش می‌یابد. براساس مشاهدات تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، با افزایش میزان کربن، میزان و اندازه تخلخل‌ها در الکترودهای نقره افزایش می‌یابد. همچنین نتایج آنالیز نقطه‌ای دلالت بر کاهش کربن و اکسیژن با افزایش میزان کربن الکتروودها داشتند.

**کلمات کلیدی:** باتری‌های روی - اکسید نقره، کربن، مقاومت پلاریزاسیون، الکتروود نقره، محیط هیدروکسید پتاسیم.

## Evaluation the Role of Carbon in the Polarization Resistance of Silver Electrodes Used in the Silver Oxide-Zinc Cells

Masoud Sabzi<sup>\*1</sup>, Mohammad Amin Gadam Dezfouli<sup>1</sup>, Ebrahim Najafi Birgani<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Materials and Metallurgical Engineering, Ahvaz Branch, Islamic Azad University, Ahvaz, Iran.

**Abstract** Zinc - silver oxide batteries from components such as the negative electrode (zinc plates), the positive electrode (silver plates), separators (cellulose, slufaty, cotton), electrolytes (potassium hydroxide) were maded. Therefore, the performance of this batteries depends to the performance of the mentioned factors. In this study, effects of carbon content on the polarization resistance of silver electrodes in the KOH environment of zinc - silver oxide batteries was investigated. For this purpose, initially three Ag electrodes (positive plate) containing 5, 10 and 15 wt. % carbon powder was prepared. Then, all three silver electrodes were sintered at temperature  $500^{\circ}\text{C}$  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 microstructure of electrodes and point analysing. Electrochemical tests results showed that with increasing carbon content, polarization resistance of silver electrodes reduced in the KOH. SEM images were showed that with increasing carbon content, the amount and size of pores increased in the electrodes. Also, point analysis results has implies on reduce in the amount of carbon and oxygen, with the increasing of carbon content in electrodes.

**Keywords:** Silver Oxide -Zinc Batteries, Carbon, Polarization Resistance, Silver Electrode, KOH Environment.

## ۱- مقدمه

در آغاز و در آستانه‌ی قرن نوزدهم، این ولتا<sup>۱</sup> بود که پیل روی - اکسید نقره را به عرصه‌ی علوم و تکنولوژی الکتروشیمیایی معرفی کرد، اما کسب رسمیت و کاربرد سیستم قلیایی روی - اکسید نقره به‌عنوان باتری‌های اولیه و ثانویه تا دهه‌ی پنجم قرن بیستم حاصل نگردید [۲،۱]. 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. زوج روی - اکسید نقره در بسیاری از سیستم‌های نظامی نظیر اژدرها، موشک‌ها، ماهواره‌ها، هواپیماها و بالگردها مورد استفاده قرار می‌گیرد. این باتری‌ها به دلیل امتیازاتی چون توان و دانسیته انرژی بالا، کاربردهای گسترده‌ای به‌عنوان باتری اولیه (شارژناپذیر) و ثانویه (شارژپذیر) دارند [۳، ۴].

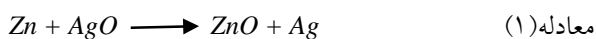
باتری‌های روی - اکسید نقره از اجزایی نظیر الکتروود منفی (صفحات روی)، الکتروود مثبت (صفحات نقره)، جداکننده (سلولزی، سلوفاتی، پنبه‌ای) و الکترولیت (هیدروکسید پتاسیم) ساخته شده‌اند. لذا چگونگی عملکرد این باتری‌ها به اجزای تشکیل دهنده‌ی آنها بستگی دارد [۵، ۶]. به‌عنوان مثال در تحقیقی که توسط آقای ترابی و همکارانش [۷] صورت گرفته، گزارش شده است که جنس جداکننده تأثیر زیادی بر ظرفیت نهایی و بازده باتری روی - اکسید نقره دارد. این محققین با بررسی سه نوع جداکننده از جنس سلولزی، سلوفاتی و پنبه‌ای دریافتند که جداکننده‌های سلولزی دارای بیشترین توان خروجی، کمترین مقاومت داخلی و در نتیجه کمترین افت توان بوده که در نهایت باعث تولید بیشترین توان و انرژی می‌گردد. همچنین مقاومت مکانیکی جداکننده‌های سلولزی برای ساخت باتری‌های اولیه بسیار مناسب بوده، بنابراین به عنوان بهترین گزینه برای ساخت باتری روی - اکسید نقره ایده‌آل معرفی می‌گردد.

در چند سال گذشته تحقیقات زیادی در رابطه با تأثیر نوع اکسید نقره‌ی مورد استفاده در پیل‌های سوختی بر عمر

باتری‌های شارژپذیر و شارژناپذیر صورت گرفته است [۵ و ۶]. در تحقیقاتی که توسط تعدادی از محققین بر روی تأثیر اندازه‌ی نانوذرات نقره‌ی پوشش داده شده بر روی نانولوله‌های کربنی تک‌جداره بر عمر باتری‌های روی - هوا انجام شده [۸]، مشخص گردید که در بین نانوذرات نقره با اندازه‌ی ۳-۵، ۶-۸ و ۱۲-۱۵ نانومتر، نانوذرات نقره با اندازه‌ی ۳-۵ نانومتر، بیشترین زمان تخلیه‌ی الکتریکی را در این باتری‌ها ایجاد می‌کنند.

در باتری‌های روی - اکسید نقره، نقره به صورت‌های مختلفی همچون Ag، AgO، Ag<sub>2</sub>O و نیز مخلوطی از آنها به‌کار گرفته شده است [۴ - ۱]. 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 است [۹]. این مقاومت کم Ag<sub>2</sub>O نشان دهنده عدم حضور الکترون‌های غیر مستقر یا جفت نشده در شبکه آن است.

واکنشی که در باتری‌های روی - اکسید نقره اتفاق افتاده 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 Ag<sub>2</sub>O حل شده، بیشتر می‌شود [۱۱].

با توجه به این‌که ترکیب شیمیایی و روش ساخت الکترودهای مثبت و منفی تأثیر زیادی بر عملکرد باتری‌های روی - اکسید نقره دارد و با توجه به خورنده بودن الکترولیت این باتری‌ها (محلول هیدروکسید پتاسیم)، این پژوهش در نظر دارد که به بررسی تأثیر میزان کربن بر مقاومت پلاریزاسیون الکترودهای اکسید نقره در محیط هیدروکسید پتاسیم باتری‌های روی - اکسید نقره بپردازد که در پژوهش‌های پیشین به آن پرداخته نشده است.

## ۲- روش تحقیق

در این پژوهش، برای بررسی تأثیر میزان کربن بر مقاومت پلاریزاسیون الکترودهای اکسید نقره در محیط هیدروکسید پتاسیم، ابتدا سه الکتروود اکسید نقره با میزان ۵، ۱۰ و ۱۵

<sup>۱</sup> Volta

سپس هر سه الکتروود درون کوره الکتريکی با اتمسفر معمولی در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  به مدت زمان ۱۳ دقیقه تحت عملیات سیتترینگ قرار گرفتند. در مرحله‌ی بعد جهت شارژ الکتروودها فرآیند فرماسیون بر روی آنها انجام گرفت. مراحل فرماسیون در جدول (۲) گزارش شده است.

سپس جهت بررسی مقاومت پلاریزاسیون الکتروودهای تولید شده، ابتدا یک قسمت به اندازه‌ی  $1\text{cm}^2$  از هر الکتروود جهت تماس با محلول  $1/4\% \text{KOH}$  تهیه و یک طرف دیگر آن به گیره‌ی دستگاه متصل گردید.

درصد وزنی پودر کربن به روش متالورژی پودر با فشار پرس  $60\text{bar}$  و زمان پرس ۵ ثانیه تولید گردید. ترکیب شیمیایی الکتروودهای تولید شده در جدول (۱) نشان داده شده است.

جدول ۱. ترکیب شیمیایی الکتروودهای تولید شده بر حسب درصد وزنی.

کد الکتروود	اکسید نقره	کربن	رزین
A	۹۴/۹	۵	باقی مانده
B	۸۹/۹	۱۰	باقی مانده
C	۸۴/۹	۱۵	باقی مانده

جدول ۲. توضیح مراحل فرآیند فرماسیون اعمال شده بر روی هر چهار الکتروود.

گام	شرح انجام فعالیت	زمان شروع	زمان پایان	ولتاژ شروع	ولتاژ پایان
اول	خیساندن پلیت‌ها به مدت ۲ ساعت	۱۶/۳۰	۱۸/۳۰	-	-
دوم	شارژ پلیت‌ها با جریان $1/2A$ تا رسیدن به ولتاژ $2/34V$	۱۸/۳۰	۷/۳۰	۲/۳۴	۱/۵۶
سوم	رهاسازی پلیت‌ها به مدت ۹۰ دقیقه	۷/۳۰	۹/۰۰	-	-
چهارم	شارژ پلیت‌ها با جریان $0/4A$ تا رسیدن به ولتاژ $2/34V$	۹/۰۰	۱۱/۳۰	۲/۳۴	۲/۱۸
پنجم	رهاسازی پلیت‌ها به مدت ۹۰ دقیقه	۱۱/۳۰	۱۳/۰۰	-	-
ششم	شارژ پلیت‌ها با جریان $0/2A$ تا رسیدن به ولتاژ $2/3V$	۱۳/۰۰	۱۵/۰۰	۲/۳۰	۲/۱۸

گردید. هر دو آزمایش الکتروشیمیایی مورد استفاده، در دمای  $25^{\circ}\text{C}$  انجام و برای اطمینان از به دست آمدن نتایج دقیق، هر آزمایش الکتروشیمیایی سه بار تکرار شد.

برای بررسی تأثیر میزان کربن بر ریزساختار و آنالیز شیمیایی الکتروودهای نقره، از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده گردید. با توجه به این که الکتروودهای اکسید نقره هادی الکتريسیته نمی‌باشند، ابتدا سطح الکتروودها با طلا پوشش داده شد تا سطح آنها هادی جریان الکتريسیته شود و از تجمع بار الکتريکی در سطح آنها حین تصویر برداری با میکروسکوپ الکترونی روبشی جلوگیری گردد. همچنین برای اندازه‌گیری اندازه تخلخل‌های ظاهری، اندازه چند تخلخل توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی اندازه‌گیری و سپس میانگین آنها به همراه انحراف معیار آن گزارش شده است. به منظور بررسی انواع تخلخل در الکتروودهای تولید شده پس از فرآیند فرماسیون، از روش شناوری در مایعات ارشمیدوس استفاده گردید. بدین منظور ابتدا الکتروودهای خشک وزن شدند ( $W_d$ ).

به منظور ارزیابی مقاومت پلاریزاسیون الکتروودهای 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 پتانسیل مدار باز ( $\text{OCP}^2$ ) بر روی نمونه‌ها انجام شده و بعد طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در پتانسیل مدار باز و با به‌کارگیری دامنه‌ی  $10\text{mV}$  در محدوده فرکانسی  $10\text{mHz} - 10\text{kHz}$  انجام شد. سپس آزمایش پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محدوده  $500\text{mV} - 50\text{mV}$  تا نسبت به  $\text{OCP}$  و با نرخ روبش  $0/01\text{V/s}$  انجام گرفت. آزمایش‌های الکتروشیمیایی با استفاده از پیل استاندارد سه الکتروودی، شامل الکتروود مرجع  $\text{Ag/AgCl}$ ، الکتروود کمکی پلاتین و همچنین از الکتروودهای نقره تولید شده به عنوان الکتروود کار، انجام شدند و سل مذکور به دستگاه پتانسیواستات - گالوانواستات (Autolab) متصل

<sup>2</sup> Open Circuit Potential (OCP)

[۱۳]. مقداری از این گازها از الکترودها خارج تخلخل‌های ظاهری (راه به در) را به وجود آورده و مقداری دیگر از آنها در الکترودها حبس شده و تخلخل‌های بسته (بی دررو) را به وجود می‌آورند. لذا هرچقدر میزان کربن موجود در الکترودهای اکسید نقره بیشتر باشد، شرایط برای تشکیل میزان زیادی گازهای دی‌اکسید کربن، منواکسید کربن و متعاقباً تشکیل میزان زیادی تخلخل فراهم خواهد بود که این پدیده در تصاویر تهیه شده از سطح الکترودها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی به وضوح قابل رؤیت می‌باشد.



برای بررسی تخلخل‌ها از روش شناوری در مایعات ارشمیدوس استفاده گردید و نتایج آن در جدول (۳) گزارش داده شده است. همان‌طور که از جدول (۳) ملاحظه می‌شود، با افزایش میزان کربن در الکترودها، میزان هر سه نوع تخلخل واقعی، ظاهری و بسته افزایش یافته که این نتایج، مشاهدات میکروسکوپ الکترونی روبشی را اثبات می‌کند. باتوجه به این‌که در باتری‌های روی - اکسید نقره نیاز است که هر دو الکترودها موجود در باتری با الکترولیت در تماس مستقیم باشند، لذا افزایش میزان کربن با افزایش میزان تخلخل‌ها منجر به افزایش نفوذ پذیری الکترولیت در الکترودها اکسید نقره شده و در نهایت منجر به افزایش راندمان باتری خواهد شد. لذا تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی بیانگر این موضوع است که میزان کربن ۱۵ درصد وزنی نسبت به میزان کربن ۵ درصد وزنی جهت ساخت الکترودهای اکسید نقره مناسب‌تر می‌باشد (از نظر عملکرد باتری).

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) تخلخل‌های ظاهری الکترودها و با استفاده از معادله (۳) تخلخل‌های واقعی الکترودها محاسبه گردید.

$$\text{معادله (۲)} \quad \text{تخلخل ظاهری} = [(W_w - W_d) \div (W_w - W_s)] \times 100$$

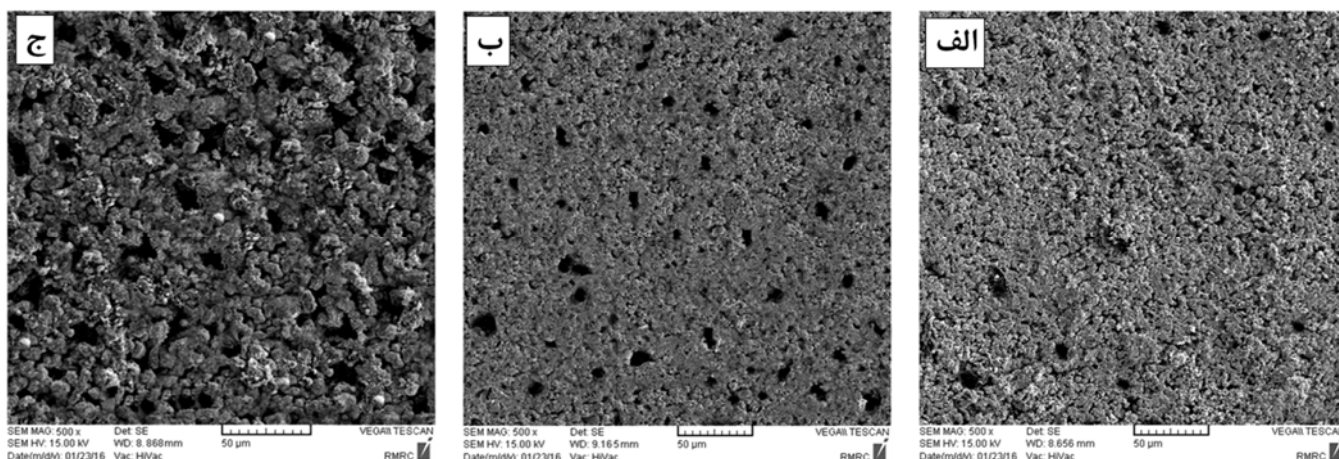
$$\text{معادله (۳)} \quad \text{تخلخل واقعی} = [W_d \div (W_w - W_s)] \times 100$$

معادله (۴) تخلخل‌های ظاهری - تخلخل‌های واقعی - تخلخل‌های بسته

### ۳- نتایج و بحث

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

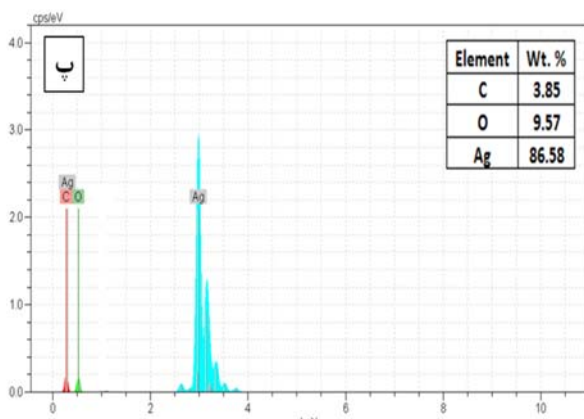
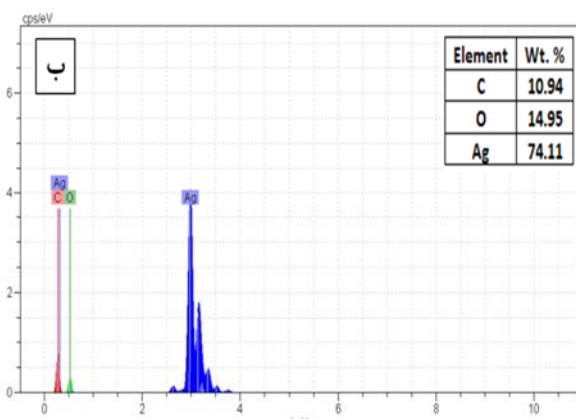
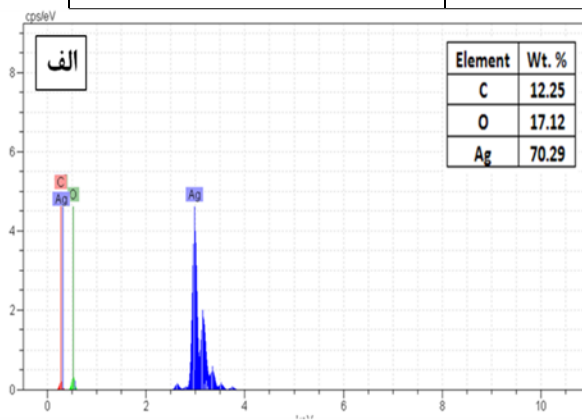
در شکل (۱)، تصاویر تهیه شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی از هر سه الکترودها، پس از عملیات فرماسیون نشان داده شده است. همان‌طور که از شکل (۱) مشاهده می‌گردد، الکترودها حاوی ۱۵ درصد وزنی کربن نسبت به الکترودها حاوی ۵ درصد وزنی کربن، هم دارای اندازه تخلخل ظاهری بزرگتر و هم حاوی میزان تخلخل ظاهری بیشتری است. در واقع تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی دلالت بر افزایش میزان و اندازه‌ی تخلخل‌های ظاهری در اثر افزایش میزان کربن در الکترودهای اکسید نقره دارند. دلیل این امر آن است که در اثر حرارت دیدن، اکسید نقره به فلز نقره و اکسیژن تبدیل شده و از طرفی دیگر هم میزان زیادی (۱۵ - ۵ درصد وزنی) کربن آزاد در الکترودهای اکسید نقره وجود دارد که در حین سینترینگ با اکسیژن ترکیب شده و گازهای منواکسید کربن و دی‌اکسید کربن را تشکیل می‌دهد (معادله ۵) و همین گازها منجر به ایجاد تخلخل در الکترودها اکسید نقره شده است



شکل ۱. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از: الف) الکترودها A، ب) الکترودها B، ج) الکترودها C.

جدول ۳. میزان تخلخل در الکترودهای مختلف براساس ASTM B962

الکتروده	تخلخل ظاهری (%)	تخلخل واقعی (%)	تخلخل بسته (%)	متوسط اندازه تخلخل‌های ظاهری (μm)
A	31 ± 0.5	34 ± 0.5	3 ± 0.5	2/11 ± 0.02
B	49 ± 0.5	54 ± 0.5	5 ± 0.5	2/47 ± 0.02
C	67 ± 0.5	75 ± 0.5	8 ± 0.5	3/23 ± 0.02



شکل ۲. نمودارهای مربوط به آنالیز نقطه‌ای برای: الف) الکتروده A، ب) الکتروده B، پ) الکتروده C.

چون افزایش تخلخل‌ها همراه با افزایش نفوذ پذیری محلول هیدروکسید پتاسیم به درون الکترودهای اکسید نقره است، همین امر منجر به افزایش نرخ خوردگی و کاهش مقاومت پلاریزاسیون این الکترودها می‌شود. پیش از این تعدادی از محققین [۱۵، ۱۴] گزارش داده بودند که افزایش تخلخل باعث افزایش نرخ خوردگی و کاهش مقاومت

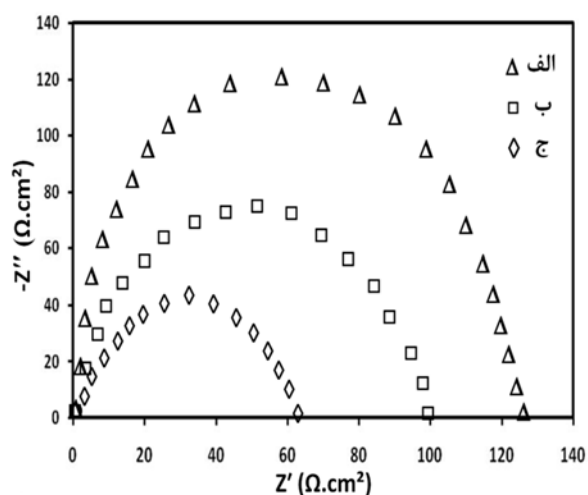
### ۲-۳ آنالیز نقطه‌ای الکترودها

در شکل (۲) الگوهای حاصل از آنالیز نقطه‌ای برای هر سه الکتروده اکسید نقره نشان داده شده است. آنچه در نمودارهای این بررسی به وضوح قابل رؤیت است، کاهش میزان اکسیژن و کربن در اثر افزایش میزان کربن موجود در الکترودهای اکسید نقره می‌باشد. در حقیقت با افزایش میزان کربن، کربن بیشتری جهت واکنش با اکسیژن در دسترس بوده و در نتیجه میزان گاز دی‌اکسید کربن و منواکسید کربن بیشتری در الکترودهای اکسید نقره تشکیل شده است. لذا پس از خروج این گازهای تولید شده از الکترودها، هم میزان تخلخل‌ها افزایش یافته و هم از میزان کربن و اکسیژن موجود در الکترودهای اکسید نقره کاسته شده است. نتایج آنالیز نقطه‌ای مشاهدات میکروسکوپ الکترونی روبشی و اندازه‌گیری تخلخل‌ها را اثبات می‌کند. همان‌طور که در جدول (۳) مشاهده گردید، افزایش میزان کربن منجر به افزایش میزان تخلخل‌ها می‌شود به طوری که میزان تخلخل‌های بسته در الکتروده اکسید نقره حاوی ۱۵ درصد وزنی کربن نسبت به الکتروده اکسید نقره حاوی ۵ درصد وزنی کربن به حدود ۲/۵ برابر رسیده که همین موضوع (افزایش تخلخل در اثر افزایش واکنش کربن و اکسیژن و خروج آنها از الکتروده به صورت گاز) به وضوح در نمودارهای آنالیز نقطه‌ای نمایان شده است.

### ۳-۳ آزمایش‌های الکتروشیمیایی

در شکل (۳) و جدول (۴) نتایج مربوط به آزمایش پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نشان داده شده است. همان‌طور که از شکل (۳) و جدول (۴) مشاهده می‌گردد، با افزایش میزان کربن از ۵ به ۱۵ درصد وزنی، 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 میزان کربن از ۵ به ۱۵ درصد وزنی، میزان و اندازه‌ی تخلخل‌ها در الکترودهای اکسید نقره افزایش یافته بود (شکل ۱).

نقره می‌باشند. از آزمایش طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، مقادیر مقاومت واقعی امپدانس  $127 \Omega \cdot \text{cm}^2$  برای الکتروود A،  $100 \Omega \cdot \text{cm}^2$  برای الکتروود B و  $63 \Omega \cdot \text{cm}^2$  برای الکتروود C به دست آمد. در مجموع با مقایسه نمودارهای نایکویست هر سه الکتروود، مشاهده می‌شود که قطر نیم‌دایره نمودارهای نایکویست که نمادی از مقاومت پلاریزاسیون الکتروودها است [۱۶، ۱۷]، برای الکتروود اکسید نقره حاوی ۵ درصد وزنی کربن (الکتروود A) نیز بیشتر است. همچنین نتایج مقاومت به خوردگی حاصل شده از آزمایش طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی با نتایج مقاومت پلاریزاسیون حاصل شده از آزمایش پلاریزاسیون پتانسیودینامیک همخوانی دارند.



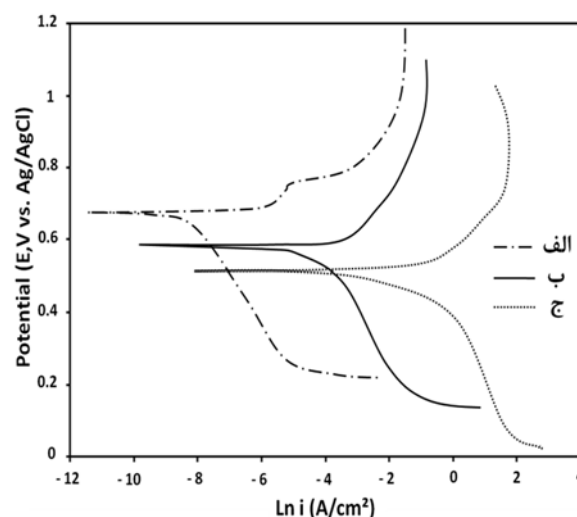
شکل ۴. نمودار نایکویست مربوط به آزمایش طیف‌سنجی امپدانس

الکتروشیمیایی با حداقل سه‌بار تکرارپذیری برای: الف) الکتروود A، ب) الکتروود B، ج) الکتروود C.

در شکل (۵) مدار معادل مورد استفاده برای محاسبه‌ی پارامترهای طیف‌سنجی 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 (۵) نتایج طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی را با توجه به مدار معادل نشان داده شده در شکل (۵) نشان می‌دهد. در این جدول هم مشاهده می‌شود که در اثر افزایش میزان کربن موجود در الکتروودهای اکسید نقره، مقاومت امپدانس الکتروود اکسید نقره کاهش یافته است.

پلاریزاسیون در مواد مختلف می‌گردد. در تحقیقاتی که توسط برخی از محققین در رابطه با تأثیر فشار پرس بر میزان تخلخل و مقاومت پلاریزاسیون کامپوزیت‌های تیتانیم-گرافیت صورت گرفته، گزارش شده که افزایش فشار پرس منجر به کاهش میزان تخلخل و متعاقباً افزایش مقاومت پلاریزاسیون خواهد شد که نتایج این محققین با نتایج حاصل در این پژوهش شباهت دارد.



شکل ۳. نمودار مربوط به آزمایش پلاریزاسیون پتانسیودینامیک با حداقل سه‌بار تکرارپذیری برای: الف) الکتروود A، ب) الکتروود B، ج) الکتروود C.

جدول ۴. نتایج آزمایش پلاریزاسیون پتانسیودینامیک با حداقل سه‌بار تکرارپذیری.

الکتروود	جریان خوردگی ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	پتانسیل خوردگی (mV vs. Ag/AgCl)	مقاومت پلاریزاسیون ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	نرخ خوردگی (mm/year)
A	$3.03 \pm 0.5$	$684 \pm 10$	$24.1 \pm 0.2$	$2.0/5 \pm 0.1$
B	$8229 \pm 5$	$594 \pm 10$	$27.8 \pm 0.2$	$33.1 \pm 0.1$
C	$165298 \pm 5$	$506 \pm 10$	$14.6 \pm 0.2$	$45.7 \pm 0.1$

در شکل (۴) نمودار نایکویست مربوط به آزمایش طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در محلول ۱/۴٪ KOH همان‌طور که از شکل (۴) مشاهده می‌شود، الکتروود اکسید نقره حاوی ۵ درصد وزنی کربن، مقاومت امپدانس واقعی ( $Z'$ ) بیشتری نسبت به الکتروود اکسید نقره حاوی ۱۵ درصد وزنی کربن دارد. در واقع نمودارهای نایکویست حاصل از آزمایش طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی بیانگر کاهش مقاومت پلاریزاسیون الکتروودهای اکسید نقره در اثر افزایش میزان کربن در الکتروودهای اکسید

۲- با توجه به نتایج به دست آمده از آنالیز نقطه‌ای، مشخص شد که عامل افزایش میزان تخلخل‌ها در الکترودهای اکسید نقره، افزایش واکنش کربن با اکسیژن (تشکیل دی‌اکسید کربن و منواکسید کربن) در اثر افزایش میزان کربن می‌باشد.

۳- آزمایش‌های الکتروشیمیایی دلالت بر کاهش مقاومت پلاریزاسیون و افزایش نرخ خوردگی در اثر افزایش میزان کربن الکترودهای اکسید نقره داشتند. زیرا در اثر افزایش میزان کربن، میزان تخلخل‌ها افزایش یافته و همین امر منجر به افزایش نفوذ پذیری محلول هیدروکسید پتاسیم در الکترودها شده بود.

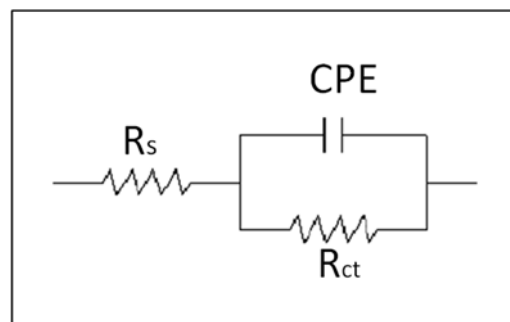
۴- از دیدگاه ساخت الکترودهای باتری‌های روی - اکسید نقره، در بین مقادیر ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد وزنی کربن، بهترین میزان کربن برای تولید الکترودهای اکسید نقره، ۱۵ درصد وزنی و بدترین میزان کربن ۵ درصد وزنی می‌باشد. زیرا افزایش میزان کربن به کار رفته در تولید الکترودهای اکسید نقره منجر به کاهش مقاومت داخلی الکترودها و متعاقباً منجر به افزایش شدت جریان خروجی از آنها می‌گردد.

#### سپاسگزاری

نویسندگان این مقاله مراتب سپاسگزاری را از دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهواز و همچنین سازمان توسعه منابع انرژی به دلیل حمایت‌های مالی که از این پروژه داشته است را به جا می‌آورند.

#### مراجع

- Habekost, A., Experimental Investigations of Alkaline Silver-zinc and Copper-zinc Batteries, *World Journal of Chemical Education*, 2016, 4, 4-12.
- Marino, M., Misuri, L.m., Carati, A., Brogioli, D., Proof-of-Concept of a Zinc-Silver Battery for the Extraction of Energy from a Concentration Difference, *Energies*, 2014, 7, 3664-3683.
- Ubelhor, R., Ellison, D., Pierce, C., Enhanced thermal property measurement of a silver zinc battery cell using isothermal calorimetry, *Thermochimica Acta*, 2015, 606, 77-83.
- Salkind, A.J., Karpinski, A.P., Serenyi, J.R., Secondary batteries – zinc systems, *Zinc-Silver, Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*, 2009, 14, 513-523.



شکل ۵. مدار معادل مورد استفاده برای محاسبه پارامترهای EIS.

جدول ۵. نتایج آزمایش طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی با حداقل سه بار تکرارپذیری.

الکتروده	مقاومت محلول ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	ظرفیت خازنی ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )	مقاومت انتقال بار ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	المان ثابت فازی (mm/year)
A	۰/۰۲۱۳	۲۲/۳۶۰۵	۱۲۷/۶ ± ۰/۲	۰/۹۳ ± ۰/۱
B	۰/۰۲۱۵	۱۹/۰۰۵۷	۱۰۰/۶ ± ۰/۲	۰/۸۷ ± ۰/۱
C	۰/۰۲۱۴	۱۶/۲۰۹۸	۶۳/۱ ± ۰/۲	۰/۸۱ ± ۰/۱

به‌طور کلی در این پژوهش مشخص شد که افزایش میزان کربن موجود در الکترودهای اکسید نقره‌ی مورد استفاده در باتری‌های روی - اکسید نقره، منجر به افزایش تخلخل ظاهری، واقعی، بسته و متعاقباً کاهش مقاومت پلاریزاسیون و افزایش نرخ خوردگی در الکترودهای مذکور می‌گردد. با انجام این عمل اگرچه مقاومت پلاریزاسیون الکترودها کاهش یافته بود، اما با توجه به رابطه‌ی معکوسی که بین مقاومت پلاریزاسیون و شدت جریان وجود دارد (معادله ۶)، با کاهش مقاومت پلاریزاسیون، شدت جریان خروجی از الکترودها افزایش یافته و در نتیجه راندمان باتری افزایش خواهد یافت.

#### ۴- نتیجه‌گیری

براساس مطالعات ریزساختاری، آنالیز نقطه‌ای و آزمایش‌های الکتروشیمیایی انجام شده، می‌توان نتیجه گرفت که:

- مشاهدات میکروسکوپ الکترونی روبشی و اندازه‌گیری میزان تخلخل‌ها نشان داد که با افزایش میزان کربن از ۵ به ۱۵ درصد وزنی، اندازه و میزان هر سه نوع تخلخل واقعی، ظاهری و بسته افزایش می‌یابد.

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*, 2016, 6, 50-58.
6. Venkatraman, M., Van Zee, J.W., A model for the silver-zinc battery during high rates of discharge, *Journal of Power Sources*, 2007, 166, 537-548.
۷. ترابی، ف.، طباطبایی، ش.، روزبه عراقی، ا.، طباطبایی، س.م.، آثیر جنس سپراتور در عملکرد باتری‌های روی اکسید نقره مورد استفاده در اژدرها، دهمین کنفرانس انجمن هوافضای ایران، تهران، ۱۳۸۹.
8. Wang, T., Kaempgen, M., Nopphawan, P., Wee, G., Mhaisalkar, S., Srinivasan, M., Silver Nanoparticle-Decorated Carbon Nanotubes as Bifunctional Gas-Diffusion Electrodes for Zinc-Air Batteries, *Journal of Power Sources*, 2010, 195, 4350-4355.
9. Braam, K.T., Volkman, S.K., Subramanian, V., Characterization and optimization of a printed, primary silver-zinc battery, *Journal of Power Sources*, 2012, 199, 367-372.
10. 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, *Journal of Power Sources*, 2016, 311, 49-56.
11. 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*, 2014, 4, 54-62.
12. ASTM B962-14, Standard Test Methods for Density of Compacted or Sintered Powder Metallurgy (PM) Products Using Archimedes' Principle, *ASTM International*, West Conshohocken, (2014) 1-7.
13. Haghi, A.K., Oluwafemi, O.S., Jose, J.P., Maria, H.J., Composites and Nanocomposites, *Advances in Materials Science*, 2013, 4, 119-147.
14. Keller, K.A., Jefferson, G., Kerans, R.J., Handbook of Ceramic Composites, *Kluwer Academic Publishers*, 2005, 4, 377-421.
15. Li, Y.H., Rao, G.B., Rong, L.J.I., Li, Y.Y., Ke, W., Effect of pores on corrosion characteristics of porous NiTi alloy in simulated body fluid, *Materials Science and Engineering: A*, 2003, 363, 356-359.
16. Blackwooda, D.J., Chua, A.W.C., Seah, K.H.W., Thampuranc R., Teoh S.H., Corrosion behaviour of porous titanium-graphite composites designed for surgical implants, *Corrosion Science*, 2000, 42, 481-503.
17. Roberge P.A., Handbook of Corrosion Engineering, 2th Edition, (2012), 643-751.
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*, 2015, 90, 176-191.