

ارزیابی تأثیر دمای تفجوشی بر مقاومت به خوردگی الکترودهای اکسید نقره در محیط هیدروکسید پتاسیم باتری‌های روی - اکسید نقره

مسعود سبزی^{۱*}، منصور فرزام^۲

^۱ مربی، گروه مهندسی مواد و متالورژی، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران.

^۲ دانشیار، گروه بازرسی فنی، دانشگاه صنعت نفت، آبادان، ایران.

* نویسنده مسئول: mas.metallurg88@gmail.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۰۶/۱۸ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۱۲/۱۵

چکیده

در این پژوهش، اثر پارامتر دمای تفجوشی بر مقاومت خوردگی الکترودهای اکسید نقره در محیط هیدروکسید پتاسیم باتری‌های روی - اکسید نقره مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور، ابتدا پنج الکتروده نقره (قطب مثبت) با ترکیب ۹۵ درصد وزنی اکسید نقره، ۴/۹ درصد وزنی پودر کربن و ۰/۱ درصد وزنی رزین تهیه گردید. سپس هر پنج الکتروده اکسید نقره در دماهای ۴۰۰، ۴۵۰، ۵۰۰، ۵۵۰ و ۶۰۰°C به مدت ۱۰ دقیقه تحت عملیات تفجوشی قرار گرفتند. برای بررسی مقاومت به خوردگی الکترودهای نقره از روش‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در محلول ۱/۴ درصدوزنی KOH استفاده شد. برای بررسی ریزساختار الکترودها و آنالیز نقطه‌ای آن‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده گردید. نتایج آزمایش‌های الکتروشیمیایی نشان داد که با افزایش دمای تفجوشی، مقاومت به خوردگی الکترودهای نقره در محیط هیدروکسید پتاسیم کاهش می‌یابد. براساس مشاهدات تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، با افزایش دمای تفجوشی، میزان و اندازه تخلخل‌ها افزایش می‌یابد. همچنین نتایج آنالیز طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس دلالت بر کاهش اکسیژن الکترودهای اکسید نقره با افزایش دمای تفجوشی داشت.

کلمات کلیدی: دمای تفجوشی، مقاومت به خوردگی، الکتروده نقره، محیط هیدروکسید پتاسیم؛

Evaluation of Sintering Temperature Effects on the Corrosion Resistance of Oxide Silver Electrodes in the KOH Environment of Oxide Silver-Zinc Batteries

M. Sabzi^{1*}, M. Farzam²

¹ M.Sc. Department of Materials and Metallurgical Engineering, Ahvaz Branch, Islamic Azad University, Ahvaz, Iran.

² Associate Professor, Department of Technical Inspection, Petroleum University of Technology, Abadan, Iran.

* Corresponding Author: mas.metallurg88@gmail.com

Submission: 2016, 09, 08 Acceptance: 2017, 03, 05

Abstract

In this study, the effect of sintering temperature on the corrosion resistance of Silver Oxide electrodes in the KOH environment was investigated. For this purpose, initially five Ag Oxide electrodes (positive plate) with the composition of 95 wt% Silver Oxide, 4.9 wt% carbon powder and 0.1 wt% resin was prepared. Then, five Silver Oxide electrodes were sintered for 10 minutes at temperatures of 400, 450, 500, 550 and 600°C. Potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy methods were used to evaluate the corrosion resistance of Ag electrodes. Scanning electron microscopy was used to examine the microstructures of electrodes. Electrochemical tests results showed that with increasing sintering temperature, the corrosion resistance of Silver electrodes reduced. SEM images showed that with increasing sintering temperature, the amount and size of the pores increased. Also, SEM point analysis results had implied on reduction of electrodes oxygen contents with increasing of sintering temperatures.

Keywords: Sintering temperature, Corrosion resistance, Oxide Silver electrode, KOH environment;

۱- مقدمه

در آغاز و در آستانهٔ قرن نوزدهم، این ولتا^۱ بود که پیل روی - اکسید نقره را به عرصهٔ علوم و تکنولوژی الکتروشیمیایی معرفی کرد. اما کسب رسمیت و کاربرد سیستم قلیایی روی - اکسید نقره بعنوان باتری‌های اولیه و ثانویه تا دههٔ پنجم قرن بیستم حاصل نگردید [۱ و ۲]. از آن زمان به بعد فناوری ساخت باتری‌های روی - اکسید نقره رشد بسیاری داشته و همین امر منجر به کاربرد آن در حوزه‌های مختلف صنعتی، نظامی و هوافضا شده است. با افزایش تقاضا برای توان الکتریکی بالاتر، از سال ۱۹۴۰ زوج‌های جدیدی در صنعت باتری توسعه یافتند. یکی از این زوج‌ها، زوج روی - اکسید نقره است که در بسیاری از سیستم‌های نظامی نظیر اژدرها، موشک‌ها، ماهواره‌ها، هواپیماها و بالگردها مورد استفاده قرار گرفته است. این باتری‌ها به دلیل امتیازاتی چون توان و دانسیته 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) و الکترولیت (هیدروکسید پتاسیم) ساخته شده‌اند. لذا چگونگی عملکرد این باتری‌ها به پارامترهای ذکر شده بستگی دارد [۵ و ۶].

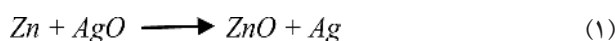
به عنوان مثال در تحقیقاتی که صورت گرفته [۳-۷]، گزارش شده که جنس جداکننده تأثیر زیادی بر ظرفیت نهایی و بازده باتری روی - اکسید نقره دارد. این محققین با بررسی سه نوع جداکننده از جنس سلولزی، سلوفاتی و پنبه‌ای دریافتند که جداکننده‌های سلولزی دارای بیشترین توان خروجی، کمترین مقاومت داخلی و در نتیجه کمترین 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 و بنابراین بعنوان بهترین گزینه برای ساخت باتری روی - اکسید نقره مناسب معرفی می‌گردد.

در باتری‌های روی - اکسید نقره، نقره به صورت‌های مختلفی هم‌چون Ag، AgO، Ag₂O و نیز مخلوطی از آنها به کار گرفته شده است [۵-۸]. یکی از ویژگی‌های مهم Ag₂O برای کاربرد آن به عنوان یک ماده فعال در باتری‌های روی - اکسید نقره، مقاومت داخلی کم آن و انحلال‌پذیری عالی آن در محیط‌های قلیایی است [۸]. این مقاومت کم Ag₂O نشان‌دهنده‌ی عدم حضور الکترودهای 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 AgO و Ag₂O. توجه به خواص این مواد در سال‌های اخیر منجر به تحقیقاتی در زمینه ساختارهای بلوری و رفتار الکتروشیمیایی آن‌ها

در محلول آبی هیدروکسید پتاسیم شده است. بررسی‌ها نشان داده است که تجزیهٔ AgO به Ag₂O بوسیلهٔ آزاد شدن آندی O₂ کنترل می‌شود. از نظر ترمودینامیکی، اکسید یک ظرفیتی در محلول‌های قلیایی آبی اشباع از Ag₂O و اکسیژن در ۷۶۰ torr پایدار بوده و انرژی آزاد تشکیل آن برابر با ۲/۷ kcal/mol - می‌باشد. بررسی ساختار بلوری اکسید نقره نشان می‌دهد که AgO و Ag₂O بترتیب دارای ساختارهای کریستالی مونوکلینیک^۲ و مکعبی سطوح مرکزدار^۳ می‌باشند. همچنین گزارش شده است که اکسید نقره در حالت Ag₂O نسبت به AgO، حلالیت بیشتری در محلول آبی هیدروکسید پتاسیم دارد [۹].

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



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

الکترودهای اکسید نقره جهت به کارگیری در باتری‌های روی - اکسید نقره با سه روش پرس خشک، تفجوشی و روش خمیری تولید می‌شوند [۱۰-۱۲]. باتوجه به اینکه روش ساخت الکترودهای مثبت (اکسید نقره) و منفی (روی)، تأثیر زیادی بر عملکرد باتری‌های روی - اکسید نقره دارد و با توجه به خورنده بودن الکترولیت این باتری‌ها (محلول هیدروکسید پتاسیم)، لذا این پژوهش در نظر دارد که به بررسی تأثیر دمای تفجوشی بر مقاومت خوردگی الکترودهای اکسید نقره بپردازد که در پژوهش‌های پیشین به آن پرداخته نشده است.

۲- مواد و روش تحقیق

در این پژوهش، ابتدا پودر اکسید نقره بصورت مخلوطی از Ag₂O و AgO با اندازه ذره ۴-۵ میکرومتر به روش رسوب الکترولیتی تهیه گردید. سپس برای بررسی تأثیر دمای تفجوشی بر مقاومت به خوردگی الکترودهای اکسید نقره در محیط هیدروکسید پتاسیم، ابتدا پنج الکترود 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 تولید گردید. سپس هر پنج الکترود به درون کوره الکتریکی قرار گرفته و در دماهای ۴۰۰، ۴۵۰، ۵۰۰، ۵۵۰ و ۶۰۰°C به مدت زمان ۱۰ دقیقه تحت عملیات تفجوشی قرار گرفتند. در مرحلهٔ بعد، جهت شارژ الکترودها، فرآیند فرماسیون بر روی آنها انجام گرفت. مراحل فرماسیون در جدول ۱ گزارش شده است.

سپس جهت بررسی انواع تخلخل در الکترودهای تولید شده، از

1- Volta

3- Face Centered Cubic (FCC)

2- Monoclinic

از آماده‌سازی نمونه‌های مورد نیاز برای آزمایش‌های الکتروشیمیایی و انجام آزمایش OCP^۲ بر روی نمونه‌ها، آزمایش طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در پتانسیل مدار باز و با بکارگیری دامنه‌ی ۱۰mV در محدوده فرکانسی ۱۰mHz - ۱۰kHz انجام شد. سپس آزمایش پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محدوده ۵۰۰mV - تا ۵۰۰mV + نسبت به OCP و با نرخ روبش ۰/۰۰۱ V/s انجام شد. آزمایش‌های الکتروشیمیایی با استفاده از پیل استاندارد سه‌الکترودی، شامل الکترود مرجع Ag/AgCl، الکترود کمکی پلاتین و هم چنین از الکترودهای اکسیدنقره تولید شده بعنوان الکترود کار، انجام شدند و سل مذکور به دستگاه پتانسیواستات - گالوانواستات (Autolab) متصل گردید. هر دو آزمایش الکتروشیمیایی مورد استفاده (پلاریزاسیون و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی)، در دمای ۲۵°C انجام شده و برای اطمینان از به دست آمدن نتایج دقیق، هر آزمایش الکتروشیمیایی سه‌بار تکرار شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مشاهدات ریز ساختاری و بررسی تخلخل‌ها

در شکل ۱، تصاویر تهیه شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی از هر پنج الکترود، پس از عملیات فرماسیون نشان داده شده است. همان‌طور که از شکل ۱ مشاهده می‌گردد، الکترود اکسید نقره‌ی تفجوشی شده در دمای ۴۰۰°C نسبت به الکترود اکسید نقره تفجوشی شده در دمای ۶۰۰°C، هم دارای اندازه تخلخل ظاهری کوچکتر و هم حاوی میزان تخلخل ظاهری کمتری است. درواقع تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی دلالت بر افزایش میزان اندازه‌ی تخلخل‌های ظاهری در اثر افزایش دمای تفجوشی دارند. دلیل این امر آن است که میزان زیادی (۴/۹ درصد وزنی) کربن آزاد در الکترود نقره وجود دارد که در حین تفجوشی با اکسیژن ترکیب شده و گازهای دی اکسید کربن و مونو اکسید کربن را تشکیل می‌دهد (معادله ۵)، و همین گاز دلیل ایجاد تخلخل در الکترود اکسید نقره می‌باشد (شکل ۲) [۱۴ - ۱۶]. درواقع با افزایش

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

$$(۲) \quad \text{تخلخل ظاهری} = \frac{W_w - W_d}{W_w - W_s} \times 100$$

$$(۳) \quad \text{تخلخل واقعی} = \frac{W_d}{W_w - W_s} \times 100$$

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

برای بررسی تأثیر دمای فرآیند تفجوشی بر ریزساختار الکترودهای نقره، از میکروسکوپ الکترونی روبشی و برای بررسی آنالیز شیمیایی آن‌ها پس از فرآیند فرماسیون از آنالیز طیف سنجی انرژی پرتو ایکس^۱ EDS استفاده شد. با توجه 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 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.

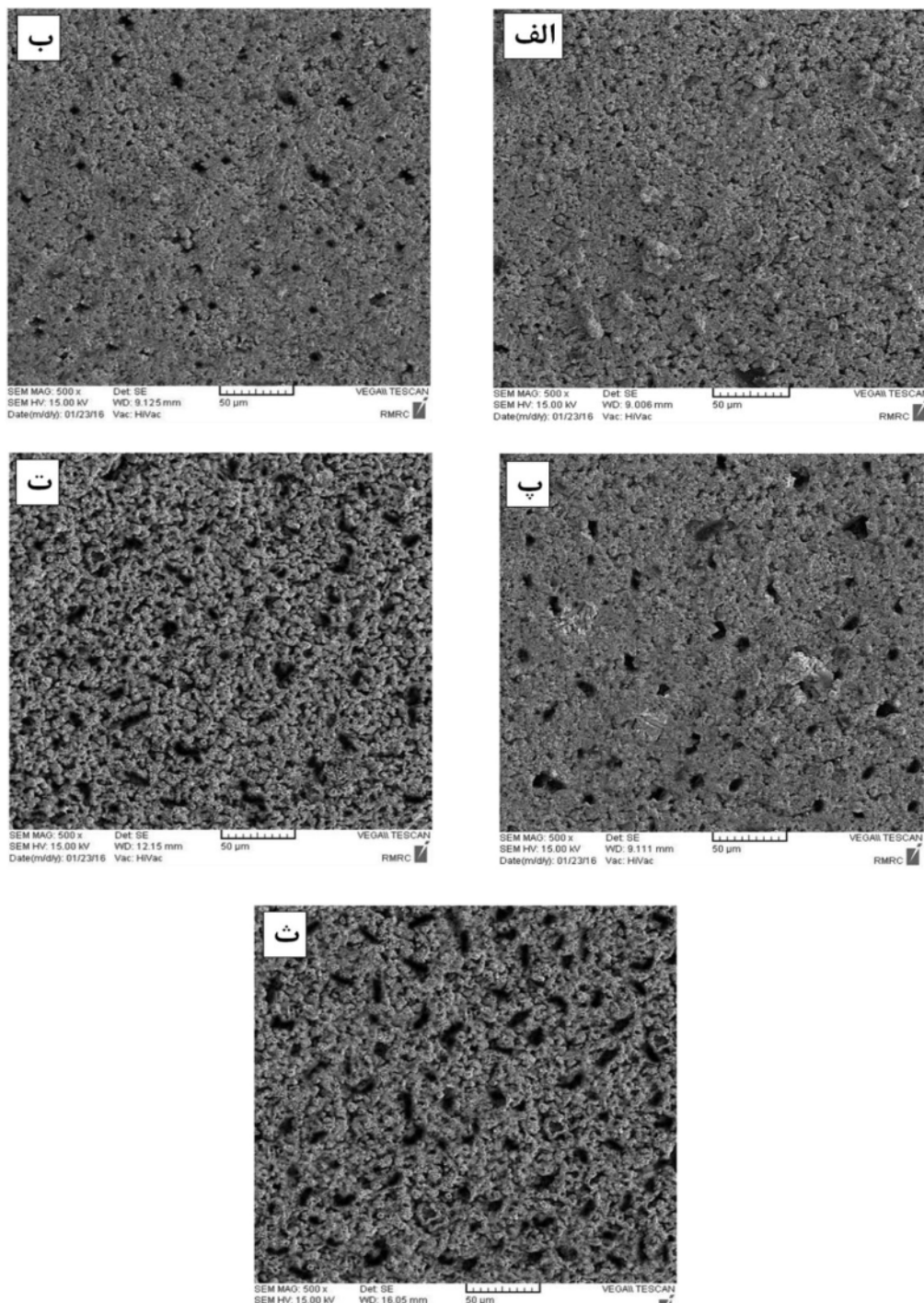
هم چنین جهت بررسی مقاومت خوردگی الکترودهای تولید شده، ابتدا یک قسمت به اندازه‌ی ۱cm² از هر الکترود جهت تماس با محلول KOH ۱/۴٪ تهیه شده و یک طرف دیگر آن به گیره‌ی دستگاه متصل گردید. به منظور ارزیابی مقاومت به خوردگی الکترودهای اکسید نقره در محلول KOH ۱/۴٪، ابتدا هر نمونه در پتانسیل مدار باز به مدت زمان ۲۰ دقیقه غوطه‌ور شد تا به حالت پایدار برسد. پس

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

گام	شرح انجام فعالیت	مدت زمان انجام فعالیت (ساعت)	ولتاژ شروع (ولت)	ولتاژ پایان (ولت)
اول	خیساندن الکترودها به مدت ۲ ساعت	۲	-	-
دوم	شارژ الکترودها با جریان ۱/۲A تا رسیدن به ولتاژ ۲/۳۴V	۱۳	۱/۵۶	۲/۳۴
سوم	رها سازی پلیت‌ها به مدت ۹۰ دقیقه	۱/۵	-	-
چهارم	شارژ الکترودها با جریان ۰/۴A تا رسیدن به ولتاژ ۲/۳۴V	۲/۵	۲/۱۸	۲/۳۴
پنجم	رها سازی الکترودها به مدت ۹۰ دقیقه	۱/۵	-	-
ششم	شارژ الکترودها با جریان ۰/۲A تا رسیدن به ولتاژ ۲/۳V	۲	۲/۱۸	۲/۳۰

لذا هرچقدر دمای تفجوشی بیشتر شده، میزان اکسیژن آزاد شده (از ترکیب اکسید نقره) افزایش یافته و متعاقباً واکنش بین اکسیژن و کربن بیشتر شده است. در نتیجه با افزایش دمای تفجوشی، گازهای دی اکسید کربن و مونو اکسید کربن بیشتری تشکیل شده و منجر به افزایش تخلخل در الکترودهای همانطور که از جدول ۲ ملاحظه می‌گردد، با افزایش دمای تفجوشی، میزان هر

دمای تفجوشی از 400°C به 600°C ، اکسید نقره (Ag_2O) و تبدیل به نقره خالص به همراه اکسیژن شده که این اکسیژن آزاد شده با کربن موجود در الکترودها واکنش داده و گازهای دی اکسید کربن و مونو اکسید کربن را بوجود آورده است.

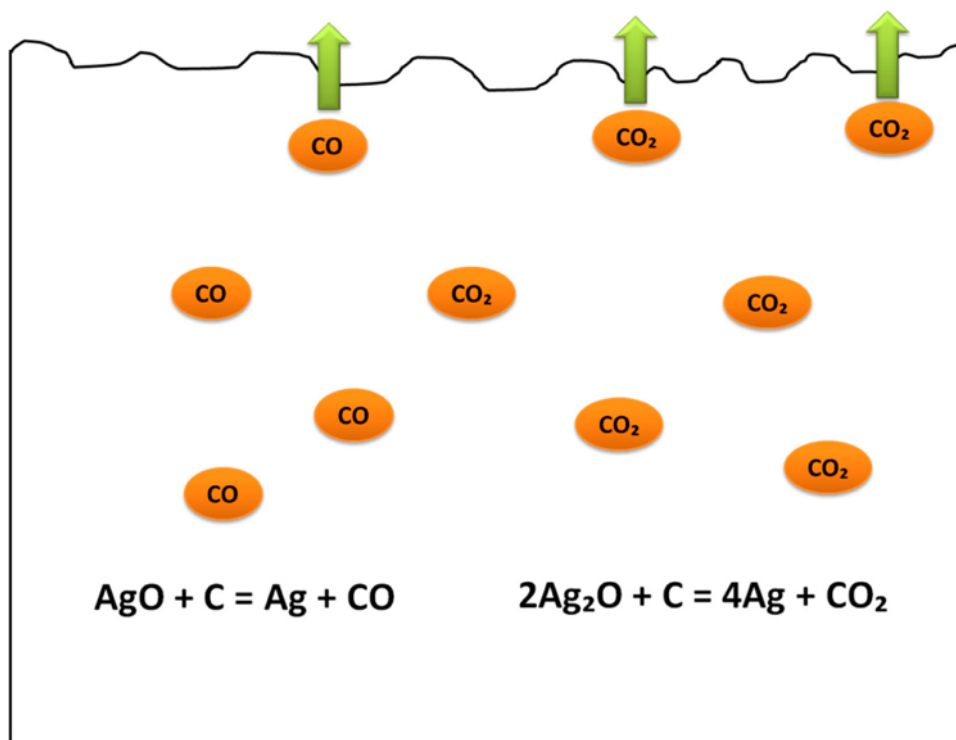


شکل ۱- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از الکتروده تفجوشی شده در دمای: الف) 400°C ، ب) 450°C ، پ) 500°C ، ت) 550°C ، ث) 600°C .

۳-۲- آنالیز EDS الکترودها

در شکل ۳ الگوهای حاصل از آنالیز طیف سنجی انرژی پرتو ایکس (EDS) برای الکترودهای اکسید نقره‌ای تولید شده با دماهای تفجوشی 400°C و 600°C ، نشان داده شده است. آنچه در نمودارهای این بررسی به وضوح قابل رؤیت است، کاهش میزان اکسیژن و کربن در اثر افزایش دمای فرآیند تفجوشی می‌باشد. در حقیقت با افزایش دمای تفجوشی، زمان بیشتری جهت واکنش بین کربن و اکسید نقره داده شده و در نتیجه میزان گاز دی اکسید کربن و مونو اکسید کربن بیشتری در الکترودهای اکسید نقره تشکیل شده است (شکل ۲) [۱۶ و ۱۷]. نتایج آنالیز طیف سنجی انرژی پرتو ایکس در رابطه با کاهش اکسیژن و کربن در اثر تولید گازهای تخلخل‌زا، مشاهدات میکروسکوپ الکترونی روبشی و اندازه‌گیری تخلخل‌های

سه نوع تخلخل واقعی، ظاهری (راه به در) 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 الکتروود موجود در باتری با الکترولیت (هیدروکسید پتاسیم) در تماس مستقیم باشند، لذا افزایش دمای تفجوشی با افزایش میزان تخلخل‌های ظاهری (راه به در) منجر به افزایش نفوذپذیری الکترولیت در الکتروود اکسید نقره شده و در نهایت منجر به افزایش راندمان باتری خواهد شد. لذا تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی بیانگر این موضوع است که دمای 600°C نسبت به دمای 400°C جهت تفجوشی الکترودهای اکسید نقره و تولید الکترودهای اکسید نقره‌ای متخلخل مناسب‌تر می‌باشد.



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

جدول ۲- میزان تخلخل در الکترودهای مختلف براساس ASTM B 962

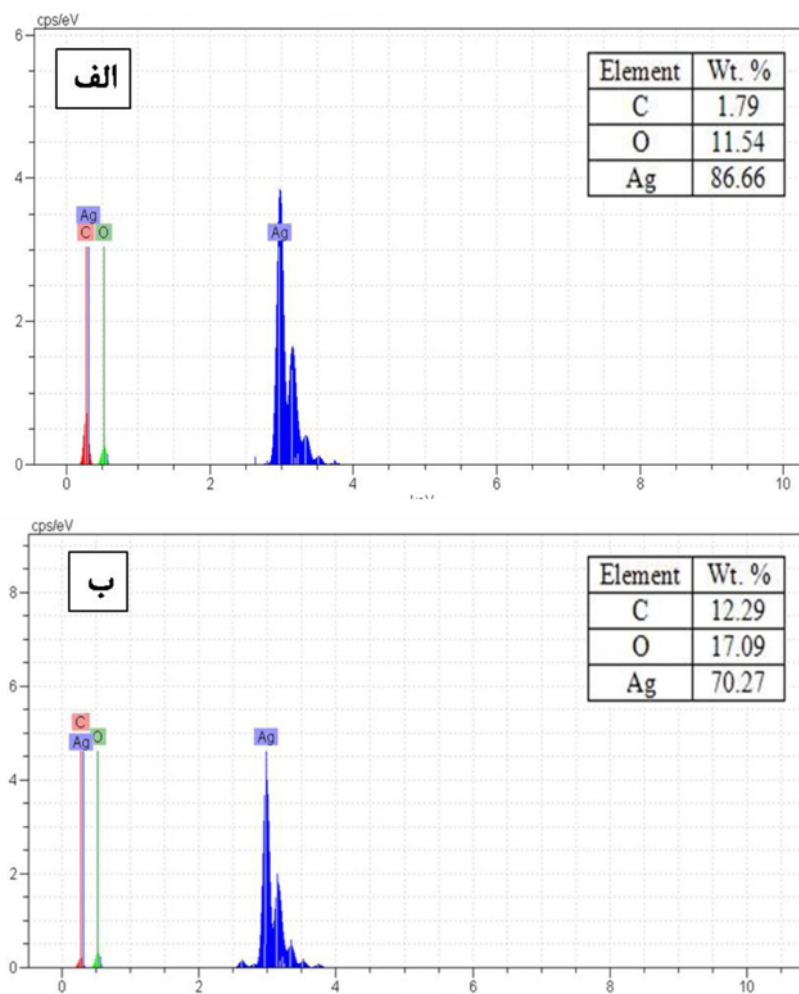
دمای تفجوشی ($^{\circ}\text{C}$)	تخلخل ظاهری (%)	تخلخل واقعی (%)	تخلخل بسته (%)	میانگین اندازه تخلخل‌های واقعی (μm)
۴۰۰	40 ± 0.5	41 ± 0.5	1 ± 0.5	2.21 ± 0.2
۴۵۰	46 ± 0.5	48 ± 0.5	2 ± 0.5	2.65 ± 0.2
۵۰۰	51 ± 0.5	54 ± 0.5	3 ± 0.5	2.91 ± 0.2
۵۵۰	58 ± 0.5	63 ± 0.5	5 ± 0.5	3.01 ± 0.2
۶۰۰	66 ± 0.5	73 ± 0.5	7 ± 0.5	3.24 ± 0.2

است که با افزایش دمای تفجوشی، 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 به خوردگی 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 و ۱۷]. در تحقیقاتی که توسط کاظمی و همکارانش [۱۸] در رابطه با تأثیر شرایط تفجوشی بر میزان تخلخل و مقاومت پلاریزاسیون سرامیک‌های اکسیدی زیرکونیوم - کربن صورت گرفته، گزارش شده که افزایش فشار پرس و کاهش زمان تفجوشی 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.

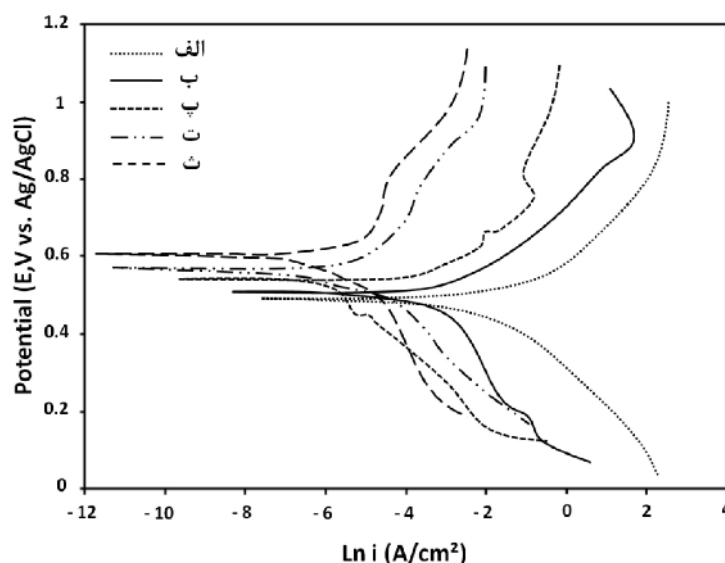
ظاهری را اثبات می‌کند. همانطور که در جدول ۲ مشاهده گردید، افزایش دمای تفجوشی منجر به افزایش میزان تخلخل‌ها می‌شود. بطوریکه میزان تخلخل‌های بسته در الکترودهای اکسید نقره تولید شده با دمای تفجوشی 600°C نسبت به الکترودهای اکسید نقره تولید شده با دمای تفجوشی 400°C به دو برابر رسیده است که همین موضوع (افزایش تخلخل در اثر کاهش کربن و اکسیژن) به وضوح در نمودارهای آنالیز EDS نمایان شده است.

۳-۳- آزمایش پلاریزاسیون پتانسیودینامیک

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 دمای تفجوشی از 400°C به 600°C ، الکترودهای اکسید نقره مقاومت به خوردگی کمتر (از منظر واکنشهای آندی)، جریان خوردگی بیشتر، نرخ خوردگی بیشتر و پتانسیل خوردگی کمتری از خود نشان می‌دهند. دلیل این امر آن



شکل ۳- نمودارهای مربوط به آنالیز EDS برای الکترودهای تفجوشی شده در دمای: الف) 600°C ، ب) 400°C .



شکل ۸- نمودار مربوط به آزمایش پلاریزاسیون پتانسیودینامیک با حداقل سه بار تکرارپذیری برای الکترودهای تفجوشی شده در دمای: الف) ۶۰۰°C، ب) ۵۵۰°C، پ) ۵۰۰°C، ت) ۴۵۰°C، ث) ۴۰۰°C.

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

Corr. Rate (mm/year)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	E_{corr} (mV vs. Zn)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	T_{sinter} (°C)
$30/3 \pm 0/1$	$28/8 \pm 0/2$	617 ± 10	911 ± 5	۴۰۰
$33/6 \pm 0/1$	$26/2 \pm 0/2$	592 ± 10	2241 ± 5	۴۵۰
$39/2 \pm 0/1$	$23/7 \pm 0/2$	554 ± 10	3695 ± 5	۵۰۰
$42/7 \pm 0/1$	$19/1 \pm 0/2$	512 ± 10	13564 ± 5	۵۵۰
$47/9 \pm 0/1$	$15/3 \pm 0/2$	493 ± 10	49787 ± 5	۶۰۰

۳-۴- آزمایش طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

در شکل ۵ نمودار نایکویست مربوط به آزمایش طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در محلول ۱/۴٪ KOH برای هر پنج الکترودها نشان داده شده است. همان‌طور که از شکل ۵ مشاهده می‌شود، الکترودهای تفجوشی شده در دمای ۴۰۰°C، مقاومت امپدانس واقعی (Z') بیشتری نسبت به الکترودهای تفجوشی شده در دمای ۶۰۰°C دارند. در واقع نمودارهای نایکویست حاصل از آزمایش طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی هم بیانگر کاهش مقاومت امپدانس الکترودهای اکسید نقره در اثر افزایش دما در فرآیند تفجوشی می‌باشند. از آزمایش طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی مقادیر مقاومت واقعی امپدانس $127 \Omega \cdot \text{cm}^2$ برای الکترودهای تفجوشی شده در دمای ۴۰۰°C، $114 \Omega \cdot \text{cm}^2$ برای الکترودهای تفجوشی شده در دمای ۴۵۰°C، $99 \Omega \cdot \text{cm}^2$ برای الکترودهای تفجوشی شده در دمای ۵۰۰°C، $80 \Omega \cdot \text{cm}^2$ برای الکترودهای تفجوشی شده در دمای ۵۵۰°C و $56 \Omega \cdot \text{cm}^2$ برای الکترودهای تفجوشی شده در دمای ۶۰۰°C بدست آمد.

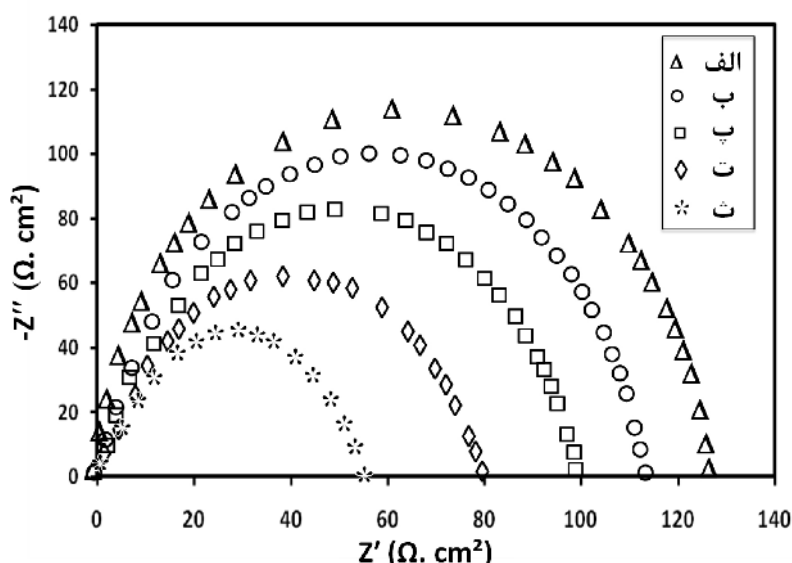
نتایج حاصل شده از آزمایش طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی ارتباط مستقیمی با تغییرات ریزساختاری ایجاد شده در الکترودهای اکسید نقره دارد. در اثر اعمال دمای تفجوشی با مقادیر مختلف در فرآیند تولید الکترودهای اکسید نقره، تغییرات اساسی در میزان و اندازه‌ی تخلخل‌ها رخ داده است. بگونه‌ای که افزایش دما در فرآیند تفجوشی، 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 پنج الکترودها، مشاهده می‌شود که قطر نیم‌دایره نمودارهای نایکویست که نمادی از مقاومت پلاریزاسیون الکترودها است [۱۹]، برای الکترودهای تفجوشی شده در دمای ۴۰۰°C نیز بیشتر است. همچنین نتایج مقاومت به خوردگی حاصل شده از آزمایش طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی با نتایج مقاومت به خوردگی حاصل از آزمایش پلاریزاسیون پتانسیودینامیک هم‌خوانی دارند. در شکل ۶ مدار معادل مورد استفاده برای محاسبه پارامترهای

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 دمای تفجوشی، مقاومت امپدانس و المان فاز ثابت الکتروکد اکسید نقره کاهش یافته که این پدیده در اثر افزایش تولید گازهای تداخل‌زا با افزایش دمای تفجوشی می‌باشد.

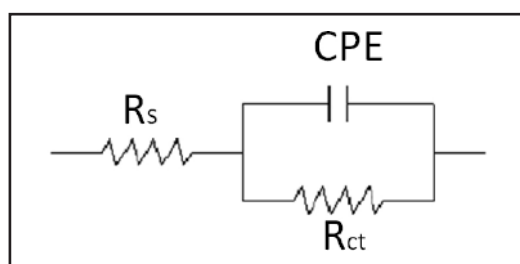
طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نشان داده شده است [۱۹] و [۲۰]. مدار معادل نشان داده شده متشکل از یک مقاومت محلول (R_p)، المان ثابت فازی (CPE) و مقاومت انتقال بار (R_{ct}) می‌باشد. همچنین برای محاسبه پارامتر خازن (T_{dl})، از رابطه زیر استفاده گردید [۲۱]:

$$C_{dl} = \{T_{dl}/[R_s^{-1} + R_{ct}^{-1}]^{(1-\Phi)}\}^{1/\Phi} \quad (6)$$

که در این رابطه، C_{dl} المان فاز ثابت و Φ تغییر فاز است.



شکل ۵- نمودار نایکویست مربوط به آزمایش طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی با حداقل سه بار تکرارپذیری برای الکتروکد تفجوشی شده در دمای: الف) ۴۰°C، ب) ۴۵°C، پ) ۵۰°C، ت) ۵۵°C، ث) ۶۰°C.



شکل ۶- مدار معادل مورد استفاده برای محاسبه پارامترهای EIS.

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

n	R_{ct} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	T_{dl} ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{\Phi}$)	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	T_{sinter} ($^{\circ}\text{C}$)
0.94 ± 0.01	127.4 ± 0.2	0.0003532	0.0216	۴۰
0.90 ± 0.01	114.3 ± 0.2	0.0003021	0.0212	۴۵
0.87 ± 0.01	99.6 ± 0.2	0.0002767	0.0215	۵۰
0.83 ± 0.01	80.8 ± 0.2	0.0002239	0.0213	۵۵
0.80 ± 0.01	56.1 ± 0.2	0.0001782	0.0214	۶۰

۴- نتیجه گیری

- ۱- مشاهدات میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد که با افزایش دمای تفجوشی از 40°C به 60°C ، اندازه و میزان تخلخل ظاهری (راه به در) افزایش می‌یابد.
- ۲- با توجه به نتایج بدست آمده از آنالیز طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX)، مشخص شد که هر چقدر میزان تخلخل ظاهری در الکترودهای اکسید نقره افزایش یافته، در عوض میزان کربن آن کاهش یافته است.
- ۳- آزمایش‌های الکتروشیمیایی دلالت بر کاهش مقاومت خوردگی و افزایش نرخ خوردگی در اثر افزایش دمای تفجوشی در الکترودهای اکسید نقره داشتند. زیرا در اثر افزایش دمای تفجوشی 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 نفوذپذیری محلول هیدروکسید پتاسیم در الکترودها شده بود.

مراجع

- [1] A. Habekost, "Experimental investigations of alkaline Silver-Zinc and Copper-zinc Batteries", World Journal of Chemical Education, Vol. 4, No. 1, 2016, Pp. 4-12.
- [2] M. Marino, L. Misuri, A. Carati and D. Brogioli, "Proof-of-Concept of a Zinc-Silver battery for the extraction of energy from a Concentration Difference", Energies 2014, Vol. 7, 2014, Pp. 3664-3683.
- [3] R. Uebelhor, D. Ellison, C. Pierce, "Enhanced thermal property measurement of a silver zinc battery cell using isothermal calorimetry", Thermochimica Acta, Vol. 606, 2015, Pp. 77-83.
- [4] A. J. Salkind, A. P. Karpinski, J. R. Serenyi, "Secondary Batteries-Zinc systems, Zinc-Silver", Reference module in chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering, Vol. 14, 2009, Pp. 513-523.
- [5] M. Senthilkumar, T. V. S. L. Satyavani, A. Srinivas Kumar, "Effect of temperature and charge stand on electrochemical performance of silver Oxide-Zinc cell", Journal of Energy Storage, Vol 6, 2016, Pp. 50-58.
- [6] M. Venkatraman and J. W. Van Zee, "A model for the Silver-Zinc battery during high rates of discharge". J. Power Sources, Vol. 166, 2007, Pp. 537-548.
- [7] فرشاد ترابی، شهاب الدین طباطبایی، امیرحسین روزبه عراقی، سید مجتبی طباطبایی، دهمین کنفرانس انجمن هوافضای ایران، تهران، ایران، ۱۳۸۹، ص ۱-۵.
- [8] W. J. Kwak, H. G. Jung, S. H. Lee, J. B. Park, D. Aurbachl, Y. K. Suna, "Silver nanowires as catalytic cathodes for stabilizing lithium-oxygen batteries", J. Power Sources, Volume 311, 2016, Pp. 49-56.
- [9] K. T. Braam, S. K. Volkman and V. Subramanian, "Characterization and optimization of a printed, primary silver-zinc battery", Journal of Power Sources, Vol. 199, 2012, Pp. 367-372.
- [10] Ch. Yan, X. Wang, M. Cui, J. Wang, W. Kang, C. Y. Foo, P. S. Lee, "Stretchable Silver-Zinc Batteries Based on Embedded Nanowire Elastic Conductors", Advanced Energy Materials, Vol. 4, No. 5, 2014, Pp. 54-62.
- [11] D. F. Smith and C. Brown, "Aging in chemically prepared divalent silver oxide electrodes for silver/zinc reserve batteries", Journal of Power Sources, Vol. 96, No. 1, 2001, Pp. 121-127.
- [12] D. A. Jones, "Principles and Prevention of Corrosion", 2th Edition, 1996, Pp. 142-194.
- [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, 2014, Pp.

- 1-7.
- [14] A. K. Haghi, O. S. Oluwafemi, J. P. Jose, H. J. Maria, "Composites and Nanocomposites", *Advances in Materials Science*, Vol. 4, 2013, Pp. 119-147.
 - [15] K. A. Keller, G. Jefferson, R. J. Kerans, "Handbook of Ceramic Composites", Kluwer Academic Publishers, Vol. 4, 2005, Pp. 377-421.
 - [16] Y. H. Li, G. B. Rao, L. Ji. Rong, Y. Y. Li and W. Ke, "Effect of pores on corrosion characteristics of porous NiTi alloy in simulated body fluid", *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 363, No. 1-2, 2003, Pp. 356-359.
 - [17] D. J. Blackwooda, A. W. C. Chua, K. H. W. Seah, R. Thampuranc and S. H. Teoh, "Corrosion behaviour of porous titanium-graphite composites designed for surgical implants", *Corrosion Science*, Vol. 42, 2000, Pp. 481-503.
- [۱۸] فاطمه کاظمی، سعید ممبینی، هادی معظمی، کنگره دوسالانه انجمن سرامیک ایران و اولین همایش بین‌المللی سرامیک پیشرفته، تهران، ایران، ۱۳۹۴، ص ۸ - ۱.
- [19] P. A. Roberge, "Handbook of Corrosion Engineering", 2th Edition, 2012, Pp. 751 - 643.
 - [20] F. Cao, Z. Shi, G. L. Song, M. Liu, M. S. Dargusch, A. Atrens, "Influence of hot rolling on the corrosion behavior of several Mg-X alloys", *Corrosion Science*, Vol. 90, 2015, Pp. 176-191.
 - [21] M. G. Hosseini, M. Abdolmaleki, S. Ashrafpoor, "Electrocatalytic Oxidation of Sodium Borohydride on a Nanoporous Ni/Zn-Ni Electrode", *Chin. J. Catal.*, Vol. 33, 2012, Pp. 1817-1824.

