

Research Paper

Evaluation the effect of sintering time used in the production of silver electrodes on the life of zinc - silver batteries

*Masoud Sabzi¹, Mohammad Amin Ghadam dezfouli², Arash porbesharati³, Ebrahim Najafi Birgani⁴

1- Master of Science (MSc), Young Researchers and Elite Club, Dezful Branch, Islamic Azad University, Dezful , Iran.

2- Master of Science (MSc), Department of Materials Engineering, Ahvaz Branch, Islamic Azad University, Ahvaz, Iran.

3- Expert, Young Researchers and Elite Club, Dezful Branch, Islamic Azad University, Dezful , Iran.

4- Assistant Professor, Department of Materials Engineering, Ahvaz Branch, Islamic Azad University, Ahvaz, Iran.

Citation: Sabzi M, Ghadam dezfouli M. A., porbesharati A, Najafi Birgani E. Evaluation the effect of sintering time used in the production of silver electrodes on the life of zinc - silver batteries. Metallurgical Engineering 2016; 19(3) 216-223 <http://dx.doi.org/10.22076/me.2017.40177.1058>

doi: <http://dx.doi.org/10.22076/me.2017.40177.1058>

ABSTRACT

In this study, effect of sintering time used in the production of silver electrodes on the life of zinc - silver oxide batteries was investigated. For this purpose, initially four Ag electrodes (positive plate) with composition of 95 wt% silver oxide, 4.9 wt% carbon powder and 0.1 wt% resin prepared by powder metallurgy method. Then, four silver electrodes were sintered for 5, 10, 15 and 20 minutes at temperature 500°C. Electrical discharge method were used in the 1.4% KOH electrolyte to evaluate the effects of sintering time used in the production of silver electrodes on the life of zinc - silver oxide batteries. Scanning electron microscopy was used to examine the microstructures of electrodes and point analysis was accomplished by EDX method. Electrical discharge tests results showed that sintering time of 10 minute with discharge time of eight minutes and forty-seven seconds, is the most optimized sintering time for increase double of the life of zinc - silver oxide batteries. SEM images were showed that with increasing sintering time, the amount and size of apparent pores increased in the Ag electrodes. Also, point analysis results has implies on reduction of electrodes oxygen, with the increasing of sintering time.

Keywords: silver-zinc batteries, sintering time, batterie life, silver electrode, KOH solution.

■ ■

* *Corresponding Author:*

Masoud Sabzi, MSc

Address: Young Researchers and Elite Club, Dezful Branch, Islamic Azad University, Dezful , Iran.

Tel: +98 9169438165

E-mail: mas.metallurg88@gmail.com

ارزیابی تأثیر زمان سینترینگ بکار رفته در تولید الکترودهای نقره بر عمر باتری‌های روی - نقره

* مسعود سبزی^۱، محمدامین قدم‌دزفولی^۲، آرش پوربشارتی^۲، ابراهیم نجفی‌بیرگانی^۲

۱- مربی، باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، واحد دزفول، دانشگاه آزاد اسلامی، دزفول، ایران.

۲- کارشناس ارشد، گروه مهندسی مواد، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران.

۳- کارشناس، باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، واحد دزفول، دانشگاه آزاد اسلامی، دزفول، ایران.

۴- استادیار، گروه مهندسی مواد، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران.

چکیده

در این پژوهش، اثر پارامتر زمان سینترینگ بکار رفته در تولید الکترودهای نقره بر عمر باتری‌های روی - اکسید نقره مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور، ابتدا چهار الکترودهای نقره (صفحه مثبت) با ترکیب ۹۵ درصد وزنی اکسید نقره، ۴/۹ درصد وزنی پودر کربن و ۰/۱ درصد وزنی رزین به روش متالورژی پودر تهیه گردید. سپس هر چهار الکترودهای نقره در زمان‌های ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ دقیقه در دمای ۵۰۰°C تحت عملیات سینترینگ قرار گرفتند. برای بررسی تأثیر زمان سینترینگ بکار رفته در تولید الکترودهای نقره بر عمر باتری‌های روی - نقره از آزمایش تخلیه الکتریکی در الکترولیت ۱/۴ wt% KOH استفاده شد. برای بررسی ریزساختار الکترودها و آنالیز نقطه‌ای آنها از میکروسکوپ الکترونی روبشی و آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) استفاده گردید. نتایج آزمایش‌های تخلیه الکتریکی نشان داد که زمان سینترینگ ۱۰ دقیقه با زمان تخلیه ۸ دقیقه و ۴۷ ثانیه، بهینه‌ترین زمان سینترینگ جهت افزایش دوپرابری عمر باتری‌های روی - نقره می‌باشد. براساس مشاهدات تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، با افزایش زمان سینترینگ، میزان و اندازه تخلخل‌های ظاهری در الکترودهای نقره افزایش می‌یابد. همچنین نتایج آنالیز EDX دلالت بر کاهش اکسیژن الکترودهای نقره با افزایش زمان سینترینگ داشت.

واژه‌های کلیدی: باتری‌های روی - نقره، زمان سینترینگ، عمر باتری، الکترودهای نقره، محلول هیدروکسید پتاسیم.

۱. مقدمه

باتری‌های روی - اکسید نقره از اجزایی نظیر الکترودهای منفی (صفحات روی)، الکترودهای مثبت (صفحات نقره)، جداکننده (سلولزی، سلوفاتی، پنبه‌ای)، الکترولیت (هیدروکسید پتاسیم) ساخته شده‌اند. لذا چگونگی عملکرد این باتری‌ها به اجزای تشکیل دهنده آنها بستگی دارد [۵ و ۶]. 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 نانو ذرات نقره‌ی پوشش داده شده بر روی نانو لوله‌های کربنی تک جداره بر عمر باتری‌های روی - هوا انجام شده [۷]، مشخص شده که در بین نانو ذرات نقره با اندازه‌ی ۵ - ۳، ۸ - ۶ و ۱۵ - ۱۲ نانومتر، نانو ذرات نقره با اندازه‌ی ۵ - ۳ نانومتر، بیشترین زمان تخلیه‌ی الکتریکی را در این باتری‌ها ایجاد می‌کنند.

در تعدادی از تحقیقات [۵ و ۲] پایداری اکسید نقره در تماس با KOH نیز مورد توجه قرار گرفته است. ابتدا Ago به

در آغاز و در آستانه‌ی قرن نوزدهم، این ولتاژ بود که پیل نقره - روی را به عرصه‌ی علوم و تکنولوژی الکتروشیمیایی معرفی کرد. اما کسب رسمیت و کاربرد سیستم قلیایی روی - اکسید نقره بعنوان باتری‌های اولیه و ثانویه تا دهه‌ی پنجم قرن بیستم حاصل نگردید [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 اژدها، 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].

1.. Volta

* نویسنده مسئول:

مهندس مسعود سبزی

نشانی: دزفول، دانشگاه آزاد اسلامی، باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان.

تلفن: ۹۸ ۹۱۶۹۴۳۸۱۶۵+

پست الکترونیکی: mas.metallurg88@gmail.com

الکترودهای مثبت (اکسید نقره) و منفی (روی)، تأثیر زیادی بر عملکرد باتری‌های روی - اکسید نقره دارد، لذا این پژوهش در نظر دارد که به بررسی تأثیر زمان سینترینگ که در روش ساخت الکترودهای اکسید نقره بکار می‌رود بر عمر باتری‌های روی - اکسید نقره بپردازد که در پژوهش‌های پیشین به آن پرداخته نشده بود.

۲. مواد و روش تحقیق

در این پژوهش، ابتدا پودر Ag_2O با اندازه ذره ۵ - ۴ میکرومتر به روش رسوب الکترولیتی تهیه گردید. سپس برای بررسی تأثیر زمان سینترینگ بکار رفته در ساخت الکترودهای اکسید نقره بر عمر پیل‌های روی - اکسید نقره، ابتدا چهار الکترودها با ترکیب ۹۵ درصد وزنی پودر اکسید نقره، ۴/۹ درصد وزنی پودر کربن و ۰/۱ درصد وزنی رزین به روش متالورژی پودر با فشار پرس ۶۰ bar و زمان پرس ۵ ثانیه تولید گردید. سپس هر چهار الکترودها به درون کوره‌ی الکتریکی و اتمسفر معمولی (هوا) قرار گرفته و در دمای $500^{\circ}C$ در زمان‌های ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ دقیقه تحت عملیات سینترینگ قرار گرفتند. در مرحله‌ی بعد، جهت شارژ الکترودها، فرآیند فرماسیون بر روی آنها انجام گرفت. مراحل فرماسیون در جدول ۱ گزارش شده است.

سپس جهت بررسی انواع تخلخل در الکترودهای تولید شده، از روش شناوری در مایعات ارشمیدوس استفاده شد. بدین منظور ابتدا الکترودهای خشک وزن شدند (W_d)، سپس وزن الکترودها حین غوطه‌وری در آب (W_s) و بلافاصله پس از خروج از آب (W_w) اندازه‌گیری شدند. سپس مطابق با استاندارد ASTM B962 [۱۲]، با استفاده از معادله (۲) تخلخل ظاهری الکترودها و با استفاده از معادله (۳) تخلخل واقعی الکترودها محاسبه گردید.

معادله ۲.

$$\text{تخلخل ظاهری} = \frac{W_w - W_d}{W_w - W_s} \times 100$$

معادله ۳.

$$\text{تخلخل واقعی} = \frac{W_d}{W_w - W_s} \times 100$$

معادله ۴.

تخلخل‌های ظاهری - تخلخل‌های واقعی = تخلخل‌های بسته

برای بررسی تأثیر زمان فرآیند سینترینگ بر ریزساختار الکترودهای نقره، از میکروسکوپ الکترونی روبشی و برای بررسی آنالیز شیمیایی آنها پس از فرآیند فرماسیون از آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس استفاده شد. باتوجه به اینکه الکترودهای اکسید نقره هادی الکتروسیسته نمی‌باشند،

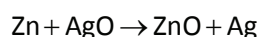
Ag_2O تجزیه می‌شود و سرعت این تجزیه با افزایش دما و افزایش غلظت KOH بیشتر می‌گردد. گزارش شده است که سرعت تجزیه اکسید نقره در KOH ۴۰٪ در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد در حدی است که حضور ZnO سرعت این تجزیه را به طور مشخصی کاهش می‌دهد و این اثر بطور مستقیم در باتری‌های روی - اکسید نقره بکار گرفته می‌شود.

در باتری‌های روی - اکسید نقره، نقره به صورت‌های مختلفی همچون Ag ، AgO ، Ag_2O و نیز مخلوطی از آنها به کار گرفته شده است. تحقیقات نشان داده است که اکسید نقره در حالت Ag_2O نسبت به AgO ، حلالیت بیشتری در محلول هیدروکسید پتاسیم دارد [۷]. یکی از ویژگی‌های مهم Ag_2O برای کاربرد آن به عنوان یک ماده فعال در باتری‌های روی - اکسید نقره، مقاومت داخلی کم آن و انحلال پذیری عالی آن در محیط‌های قلیایی است [۸]. این مقاومت کم Ag_2O نشان دهنده عدم حضور الکترون‌های غیر مستقر یا جفت نشده در شبکه کریستالی آن است.

اکسیدهای AgO و Ag_2O از نظر سازندگان و استفاده کنندگان سلول‌های روی - اکسید نقره، بیشترین اهمیت را در این باتری‌ها دارند. توجه به خواص این مواد در سال‌های اخیر منجر به تحقیقاتی در زمینه‌ی ساختارهای بلوری و رفتار الکتروشیمیایی آنها در محلول آبی هیدروکسید پتاسیم شده است. بررسی‌ها نشان داده است که تجزیه‌ی AgO به Ag_2O بوسیله‌ی آزاد شدن آندی O_2 کنترل می‌شود. از نظر ترمودینامیکی، اکسید یک ظرفیتی در محلول‌های قلیایی آبی اشباع از Ag_2O و اکسیژن در ۷۶۰ torr پایدار بوده و انرژی آزاد تشکیل آن برابر با $11/3 \text{ kJ/mol}$ - می‌باشد. بررسی ساختار بلوری اکسید نقره نشان می‌دهد که Ag_2O و AgO بترتیب دارای ساختارهای کریستالی منوکلینیک^۱ و مکعبی سطوح مرکزدار^۲ می‌باشند. همچنین گزارش شده است که اکسید نقره در حالت Ag_2O نسبت به AgO ، حلالیت بیشتری در محلول آبی هیدروکسید پتاسیم دارد [۹].

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

معادله ۱.



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

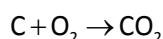
الکترودهای اکسید نقره جهت بکارگیری در باتری‌های روی - اکسید نقره با سه روش پرس خشک، تفجوشی و روش خمیری تولید می‌شوند [۳ و ۱]. باتوجه به اینکه روش ساخت

2. Monoclinic
3. Face Centered Cubic (FCC)

جدول ۱. توضیح مراحل فرآیند فرماسیون اعمال شده بر روی هر چهار الکتروُد.

گام	شرح انجام فعالیت	زمان شروع	زمان پایان	ولتاژ شروع	ولتاژ پایان
اول	خیساندن الکتروُد ها به مدت ۲ ساعت	۱۶:۳۰	۱۸:۳۰	-	-
دوم	شارژ الکتروُد ها با جریان ۱/۲A تا رسیدن به ولتاژ ۲/۴۳V	۱۸:۳۰	۷:۳۰	۱/۵۶	۲/۳۴
سوم	رها سازی الکتروُد ها به مدت ۹۰ دقیقه	۷:۳۰	۹:۰۰	-	-
چهارم	شارژ الکتروُد ها با جریان ۰/۴A تا رسیدن به ولتاژ ۲/۴۳V	۹:۰۰	۱۱:۳۰	۲/۱۸	۲/۳۴
پنجم	رها سازی الکتروُد ها به مدت ۹۰ دقیقه	۱۱:۳۰	۱۳:۰۰	-	-
ششم	شارژ الکتروُد ها با جریان ۰/۲A تا رسیدن به ولتاژ ۲/۳V	۱۳:۰۰	۱۵:۰۰	۲/۱۸	۲/۳۰

ملاحظه می‌شود که با انجام عملیات سینترینگ در زمان‌های مختلف، میزان زیادی تخلخل ظاهری (راه به در)، بر روی الکتروُد های اکسید نقره تشکیل شده است. بطوری که الکتروُد اکسید نقره‌ی سینتر شده به مدت ۵ دقیقه نسبت به الکتروُد اکسید نقره سینتر شده به مدت ۲۰ دقیقه، هم دارای اندازه تخلخل ظاهری کوچکتر و هم حاوی میزان تخلخل ظاهری کمتری است. در واقع تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی دلالت بر افزایش میزان و اندازه‌ی تخلخل‌های ظاهری در اثر افزایش زمان سینترینگ دارند. دلیل این امر آن است که میزان زیادی (۴۹ درصد وزنی) کربن آزاد در الکتروُد نقره وجود دارد که در حین سینترینگ با اکسیژن آزاد شده، ترکیب شده و گازهای دی‌اکسید کربن و مونو اکسید کربن را تشکیل می‌دهد (معادله ۵)، و همین گاز دلیل ایجاد تخلخل در الکتروُد اکسید نقره می‌باشد [۱۳]. در واقع خروج کربن که بوسیله‌ی واکنش با اکسیژن (آزاد شده درون الکتروُد اکسید نقره) و تشکیل گازهای دی‌اکسید کربن و مونو اکسید کربن، عامل ایجاد تخلخل در الکتروُد اکسید نقره می‌باشد. معادله ۵.



لذا هرچقدر زمان سینترینگ بیشتر شده، میزان اکسیژن آزاد شده افزایش یافته و متعاقباً واکنش بین اکسیژن و کربن بیشتر شده است. در نتیجه با افزایش زمان سینترینگ، گازهای دی‌اکسید کربن و مونو اکسید کربن بیشتری تشکیل شده و منجر به افزایش تخلخل در الکتروُد های اکسید نقره شده است. برای بررسی تخلخل‌ها از روش شناوری در مایعات ارشمیدوس استفاده شده و نتایج آن در جدول ۲ گزارش داده شده است. همانطور که از جدول ۲ ملاحظه می‌گردد،

ابتدا سطح الکتروُد ها با طلا پوشش داده شد تا سطح آنها هادی جریان الکتروسیسته شده و از تجمع بارالکتریکی در سطح آنها در حین تصویربرداری با میکروسکوپ الکترونی روبشی جلوگیری شود. همچنین برای اندازه‌گیری اندازه تخلخل‌ها، اندازه چند تخلخل توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی اندازه‌گیری شده و سپس میانگین آنها به همراه انحراف معیار آن گزارش شده است.

به منظور بررسی تأثیر زمان سینترینگ بکار رفته در تولید الکتروُد های اکسید نقره بر ظرفیت نهایی باتری‌های روی - اکسید نقره، ابتدا یک الکتروُد اکسید نقره (مثبت) را در بین دو الکتروُد روی (منفی) قرار داده و سپس جهت جلوگیری از ایجاد اتصال کوتاه بین آنها، از جدا کننده‌ی سلولزی استفاده گردید. در مرحله‌ی بعد الکتروُد های تهیه شده به درون محول KOH wt.% ۱/۴ فرو برده شده و بدین ترتیب یک سلول باتری روی - اکسید نقره تهیه گردید. سپس باتری به یک دستگاه گیرنده جریان متصل گردید و عمل تخلیه تحت جریان ۱۰ آمپر انجام گرفت. همچنین کاهش ولتاژ توسط ولت‌متر مشاهده شده و بر حسب زمان تخلیه ثبت شد.

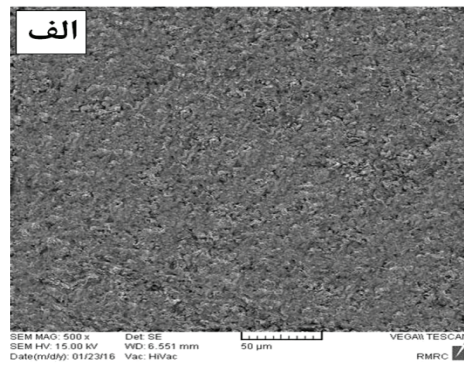
۳. نتایج و بحث

مشاهدات ریزساختاری و بررسی تخلخل‌ها

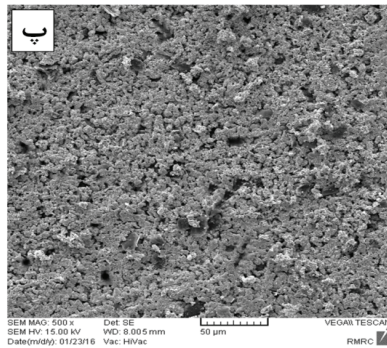
در شکل ۱، تصاویر تهیه شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی از الکتروُد اکسید نقره در قبل از فرآیند سینترینگ و همچنین پس از سینترینگ در زمان‌های ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ دقیقه، نشان داده شده است. همانطور که از شکل ۱ مشاهده می‌گردد، در شرایط قبل از سینترینگ، سطح الکتروُد ها حاوی میزان تخلخل بسیار کمی می‌باشد. اما از این شکل

جدول ۲. میزان تخلخل در الکتروُد های مختلف براساس ASTM B962.

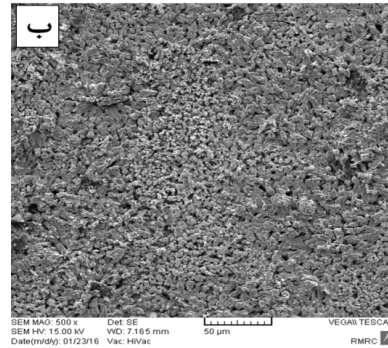
Porosites Size Average (μm)	Closed Porosity (%)	Real Porosity (%)	Apparent Porosity (%)	t _{sinter} (minutes)
۲/۰۴ ± ۰/۰۲	۳ ± ۰/۵	۳۵ ± ۰/۵	۳۲ ± ۰/۵	۵
۲/۳۱ ± ۰/۰۲	۳ ± ۰/۵	۴۹ ± ۰/۵	۴۶ ± ۰/۵	۱۰
۲/۷۵ ± ۰/۰۲	۴ ± ۰/۵	۵۳ ± ۰/۵	۴۹ ± ۰/۵	۱۵
۳/۱۲ ± ۰/۰۲	۶ ± ۰/۵	۷۰ ± ۰/۵	۶۴ ± ۰/۵	۲۰



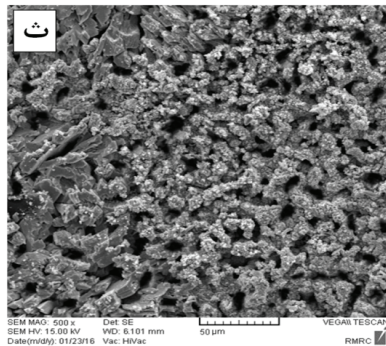
الف.



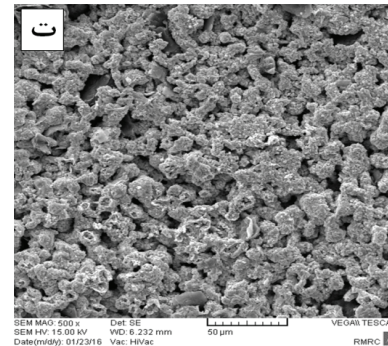
ب.



پ.



ث.



ث.

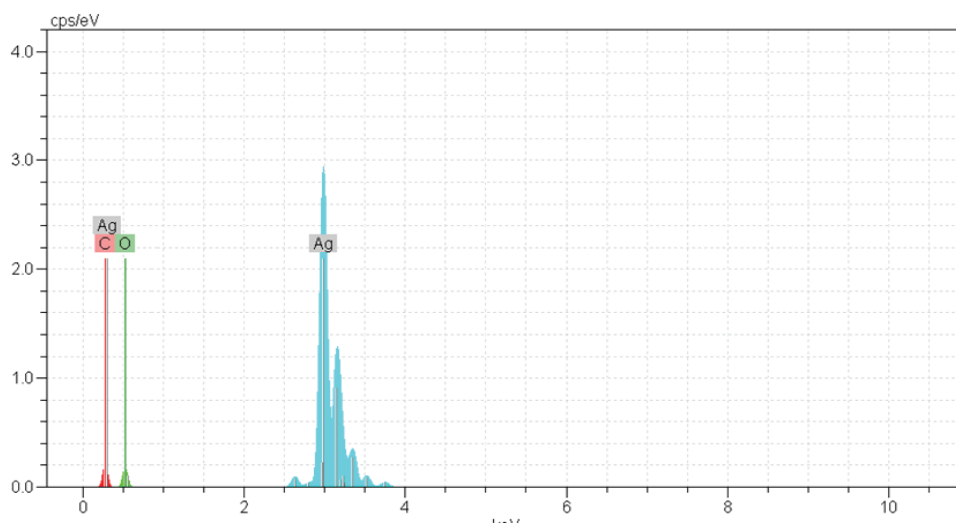
شکل ۱. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از الکتروده نقره در حالت: الف) بدون سینترینگ، ب) سینتر شده به مدت ۵ دقیقه، پ) سینتر شده به مدت ۱۰ دقیقه، ت) سینتر شده به مدت ۱۵ دقیقه، ث) سینتر شده به مدت ۲۰ دقیقه.

سینترینگ الکترودهای اکسید نقره و تولید الکترودهای اکسید نقره‌ی متخلخل مناسب‌تر می‌باشد.

آنالیز EDX الکترودها

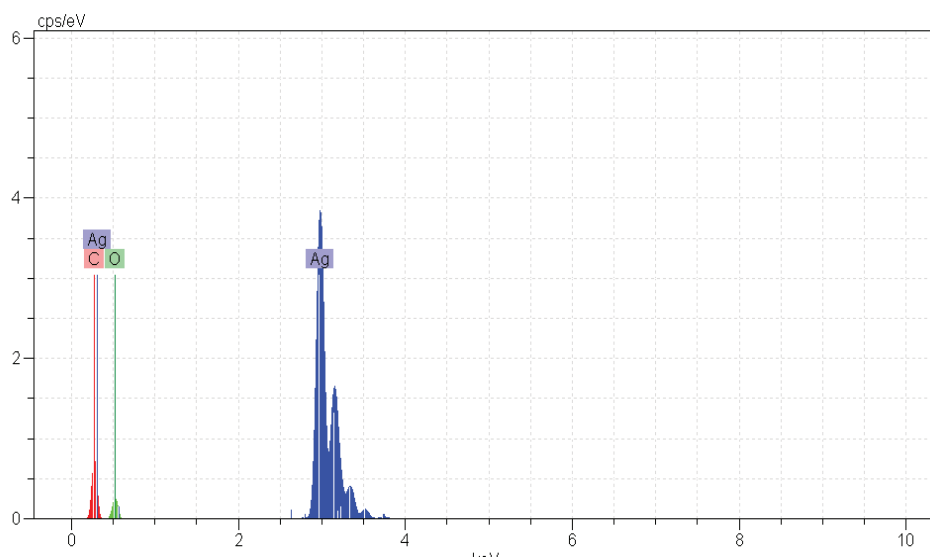
در شکل ۲ الگوهای حاصل از آنالیز نقطه‌ای EDX برای الکترودهای اکسید نقره با زمان‌های سینترینگ ۵ و ۲۰ دقیقه، نشان داده شده است. آنچه در نمودارهای این بررسی به وضوح قابل رؤیت است، کاهش میزان اکسیژن و کربن در اثر افزایش زمان فرآیند سینترینگ می‌باشد. در حقیقت با افزایش زمان سینترینگ، زمان بیشتری جهت واکنش بین کربن و اکسیژن داده شده و در نتیجه میزان گاز دی اکسید کربن و منو اکسید کربن بیشتری در الکترودهای

با افزایش زمان سینترینگ، میزان هر 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 الکتروده موجود در باتری با الکترولیت در تماس مستقیم باشند، لذا افزایش زمان سینترینگ با افزایش میزان تخلخل‌های ظاهری (راه به در) منجر به افزایش نفوذ پذیری الکترولیت در الکتروده اکسید نقره شده و در نهایت منجر به افزایش راندمان باتری خواهد شد. لذا تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی بیانگر این موضوع است که زمان سینترینگ ۲۰ دقیقه نسبت به زمان سینترینگ ۵ دقیقه جهت



الف.

عنصر	%W
C	3.83
O	9.63
Ag	86.54



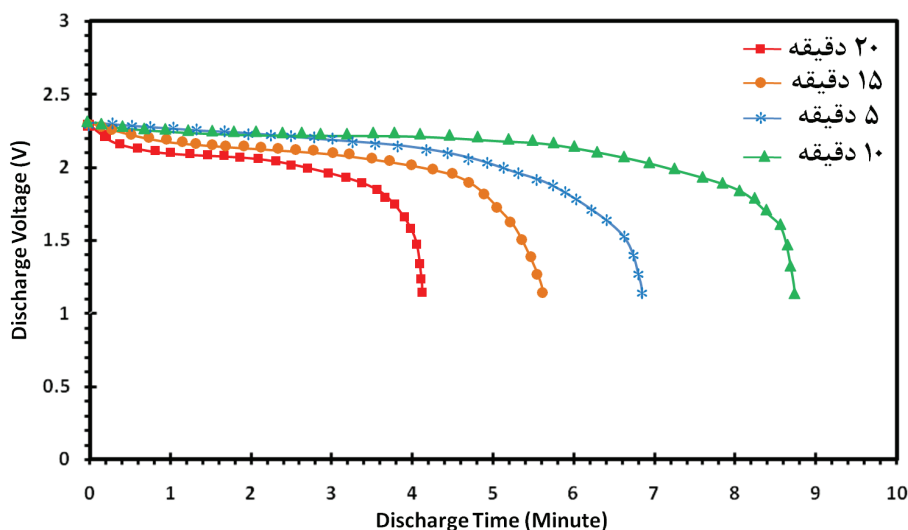
ب.

عنصر	%W
C	10.99
O	14.99
Ag	74.02

شکل ۲. نمودارهای مربوط به آنالیز EDX برای الکترودهای سینتر شده به مدت: الف) ۲۰ دقیقه، ب) ۵ دقیقه.

در الکتروده اکسید نقره‌ی سینتر شده به مدت ۲۰ دقیقه نسبت به الکتروده اکسید نقره‌ی سینتر شده به مدت ۵ دقیقه به دو برابر رسیده است که همین موضوع (افزایش تخلخل در اثر کاهش کربن و اکسیژن) به وضوح در نمودارهای آنالیز نقطه‌ای EDX نمایان شده است.

اکسید نقره تشکیل شده است [۱۴]. نتایج آنالیز نقطه‌ای مشاهدات میکروسکوپ الکترونی روبشی و اندازه‌گیری تخلخل‌های ظاهری را اثبات می‌کند. همانطور که در جدول ۲ مشاهده گردید، افزایش زمان سینترینگ منجر به افزایش میزان تخلخل‌ها می‌شود. بطوریکه میزان تخلخل‌های بسته



شکل ۳. نتایج آزمایش تخلیه الکتریکی برای باتری‌های حاوی الکترودهای نقره‌ی تولید شده در زمان‌های سینتر مختلف.

جدول ۳. متوسط حداقل سه بار تکرار پذیری در آزمایش تعیین زمان تخلیه الکتریکی برای باتری‌های حاوی الکترودهای نقره‌ی تولید شده در زمان‌های سینتر مختلف.

Discharge Time (Second)	t_{sinter} (minute)
416 ± 5	۵
527 ± 5	۱۰
336 ± 5	۱۵
253 ± 5	۲۰

نقره، الکترولیت و الکترودهای روی به درستی اتفاق نمی‌افتد. در زمان‌های سینترینگ بسیار بالا (۱۵ و ۲۰ دقیقه)، میزان تخلخل‌های ظاهری بسیار افزایش یافته و همین امر منجر به کاهش وزن الکترودها شده بود. از جدول ۳ و شکل ۳ ملاحظه می‌گردد که زمان سینتر ۱۰ دقیقه بهینه‌ترین زمان سینترینگ جهت تولید الکترودهای اکسید نقره بمنظور افزایش عمر باتری‌های روی - اکسید نقره می‌باشد. یعنی مدت زمان سینترینگی که منجر به ایجاد ۴۶ درصد تخلخل ظاهری می‌شود. از شکل ۳ مشاهده می‌گردد که بهترین زمان تخلیه الکتریکی پیش از رسیدن به حداقل ولتاژ تعیین شده‌ی ۱/۱ ولت، ۸ دقیقه و ۴۷ ثانیه بوده است. این زمان از الکترودهای اکسید نقره‌ی تولید شده با مدت زمان سینترینگ ۱۰ دقیقه بدست آمده است.

۴. نتیجه گیری

۱. مشاهدات میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد که با افزایش زمان سینترینگ از ۵ دقیقه به ۲۰ دقیقه، اندازه و میزان تخلخل ظاهری (راه به در) افزایش می‌یابد.
۲. با توجه به نتایج بدست آمده از آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX)، مشخص شد که هرچقدر میزان

آزمایش تخلیه الکتریکی

نمودارهای ولتاژ- زمان تخلیه، برای هر چهار الکترودهای تولید شده در شکل ۳ نشان داده شده است. یک پارامتر مهم در نمودارهای ولتاژ- زمان تخلیه، مقدار زمانی است که طول می‌کشد تا ولتاژ به مقدار مشخصی برسد. در کاربرد موردنظر در این پژوهش، این ولتاژ برابر با ۱/۱ ولت بوده است. پارامتر مهم دیگر شیب نمودار است. مسلماً کاهش تدریجی ولتاژ مطلوب‌تر است. چنان که مشاهده می‌شود شیب تغییر ولتاژ در نمودارهای مربوط به باتری‌های حاوی الکترودهای اکسید نقره‌ی ساخته شده با دمای سینتر 500°C ، ملایم است [۱۵ و ۱۶].

پارامتر مهم دیگر زمان است. تغییرات زمان تخلیه برحسب دمای سینترینگ بکار رفته در تولید الکترودهای اکسید نقره در جدول ۳ گزارش شده است. از این جدول مشاهده می‌شود که با افزایش زمان سینترینگ از ۵ دقیقه به ۱۰ دقیقه، زمان تخلیه افزایش یافته ولی در زمان‌های سینترینگ ۱۵ و ۲۰ دقیقه، زمان تخلیه کاهش یافته است. این امر بدلیل آن است که در زمان‌های سینترینگ پایین (۵ دقیقه)، میزان تخلخل‌های ظاهری (راه به در) در الکترودها کاهش یافته و در نتیجه فعل و انفعالات بین الکترودهای اکسید

۴. آزمایش‌های تخلیه الکتریکی دلالت بر افزایش عمر (زمان تخلیه الکتریکی) باتری‌های روی - اکسید نقره در اثر افزایش زمان سینترینگ بکار رفته در تولید الکترودهای اکسید نقره از ۵ دقیقه به ۱۰ دقیقه داشتند. همچنین نتایج آزمایش‌های تخلیه الکتریکی نشان داد که در بین زمان‌های سینترینگ ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ دقیقه، بهینه‌ترین زمان سینترینگ جهت تولید الکترودهای اکسید نقره در روش تفجوشی، مدت زمان ۱۰ دقیقه می‌باشد و در این زمان سینترینگ، باتری‌های روی - اکسید نقره بالاترین زمان تخلیه الکتریکی را از خود نشان دادند.

تخلخل در الکترودهای اکسید نقره افزایش یافته، میزان کربن و اکسیژن آن هم کاهش یافته است.
 ۳. عامل افزایش میزان هر سه نوع تخلخل واقعی، بسته و ظاهری (راه به در) در الکترودهای اکسید نقره در اثر افزایش زمان فرآیند سینترینگ، افزایش واکنش کربن و اکسیژن (با افزایش زمان سینترینگ) و متعاقباً افزایش تشکیل گازهای منواکسید کربن و دی‌اکسید کربن بود. چون با افزایش زمان سینترینگ، میزان اکسیژن آزاد شده از ترکیب اکسید نقره، بیشتر شده و در نتیجه اکسیژن بیشتری جهت واکنش با کربن در دسترس بود.

References

- [1] Habekost, A., "Experimental Investigations of Alkaline Silver-Zinc and Copper-Zinc Batteries", *World Journal of Chemical Education*, Vol. 4, PP. 4-12 (2016).
- [2] Marino, M., Misuri, L., Carati, A., Brogioli, D., "Proof-of-Concept of a Zinc-Silver Battery for the Extraction of Energy from a Concentration Difference", *Energies*, Vol. 7, PP. 3664-3683 (2014).
- [3] Ubelhor, R., Ellison, D., Pierce, C., "Enhanced Thermal Property Measurement of a Silver Zinc Battery Cell Using Isothermal Calorimetry", *Thermochimica Acta*, Vol. 606, PP. 77-83 (2015).
- [4] Salkind, A. J., Karpinski, A. P., Serenyi, J. R., "Secondary Batteries - Zinc Systems, Zinc-Silver", Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering, Vol. 14, PP. 513-523 (2009).
- [5] Sun, Y., Yang, M., Pan, J., Wang, P., Li, W., Wan, P., "Manganese Dioxide-Supported Silver Bismuthate as an Efficient Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction in Zinc-Oxygen Batteries", *Electrochimica Acta*, Vol. 197, PP. 68-76 (2016).
- [6] Huang, Z., Zhang, M., Cheng, J., Gong, Y., Chi, B., Pu, J., Jian, L., "Silver Decorated Alpha-Manganese Oxide Nanostructured Electrocatalyst for Rechargeable Lithium-Oxygen Battery", *Catalysis Communications*, Vol. 61, PP. 44-47 (2015).
- [7] 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*, Vol. 195, PP. 4350-4355 (2010).
- [8] Braam, K. T., Volkman, S. K., Subramanian, V., "Characterization and Optimization of a Printed, Primary Silver-Zinc Battery", *Journal of Power Sources*, Vol. 199, PP. 367-372 (2012).
- [9] Yan, C., Wang, X., Cui, M., Wang, J., Kang, W., Foo, C.Y., Lee, P.S., "Stretchable Silver-Zinc Batteries Based on Embedded Nanowire Elastic Conductors", *Advanced Energy Materials*, Vol. 4, PP. 54-62 (2014).
- [10] Smith, D. F., Brown, C., "Aging in Chemically Prepared Divalent Silver Oxide Electrodes for Silver/Zinc Reserve Batteries", *Journal of Power Sources*, Vol. 96, PP. 121-127 (2001).
- [11] Jun, D., Jiexiang, X., Mengxia, J., Bin, W., Sheng, Y., Yan, C., Zhigang, C., Huaming, L., "New Insight of Ag Quantum Dots With the Improved Molecular Oxygen Activation Ability for Photocatalytic Applications", *Applied Catalysis B*, Vol. 188, PP. 376-387 (2016).
- [12] ASTM B962-14, "Standard Test Methods for Density of Compacted or Sintered Powder Metallurgy (PM) Products Using Archimedes' Principle", ASTM International, West Conshohocken, PA, PP. 1-7 (2014).
- [13] Haghi, A. K., Oluwafemi, O. S., Jose, J. P., Maria, H. J., "Composites and Nanocomposites", *Advances in Materials Science*, Vol. 4, PP. 119-147 (2013).
- [14] Keller, K. A., Jefferson, G., Kerans, R. J., "Handbook of Ceramic Composites", Kluwer Academic Publishers, Vol. 4, PP. 377-421 (2005).
- [15] Karpinski, A. P., Russell, S. J., Serenyi, J. R., Murphy, J. P., "Silver Based Batteries for High Power Applications", *Journal of Power Sources*, Vol. 91, PP. 77-82 (2000).
- [16] Suresh, P., Nagaraju, D.H., Shukla, A.K., Munichandraiah, N., "Analysis of Ac Impedance of AgO-Zn Cells: Effects of State-of-Charge, Temperature and Cycle-Life", *Electrochimica Acta*, Vol. 50, PP. 3262-3272 (2005).