

اثر پرتودهی فراآوایی بر ساختار و عملکرد نانوذرات دی اکسید منگنز الکترولیتی به عنوان کاتالیزور برای واکنش احیای اکسیژن در باتری هوا- روی

زهرا مردانی کرانی، محمدصفی رحمانی فر*، اباذر حاج نوروزی، زهرا گرامی

دانشکده علوم پایه، دانشگاه شاهد

دریافت: ۱۳۹۹/۰۵/۰۴، پذیرش: ۱۳۹۹/۱۲/۱۲

چکیده

تنوع اثرات القاشده در فرآیندهای آوابرقاشیمیایی با امواج فراآوا می تواند به تولید، رشد و فروپاشی میکروحباب در الکترولیت منجر شود. هدف از انجام این پژوهش بررسی اثر امواج فراآوا و انرژی حاصل از فروپاشی میکروحبابها بر ساختار و کارایی کاتالیزوری دی اکسید منگنز الکترولیتی برای واکنش اکسیژن است. در این پژوهش ابتدا نانوذرات دی اکسید منگنز الکترولیتی با دو روش برقاشیمی و آوابرقاشیمی با ولتاژ ۲۸۰۰ میلی ولت تولید و سپس اثر امواج فراآوا بر فاز نانوذرات با روش تفرق اشعه ایکس، ساختار نانوذرات دی اکسید منگنز با استفاده از میکروسکوپ الکترونیکی عبوری تی ای ایم، اندازه ذرات و شکل نانوذرات میکروسکوپ الکترونی، ساختار ملکولی ذرات با رامان و اندازه حفرات و تخلخل و مساحت سطح نانوذرات با بی ای تی بررسی گردید. آن گاه مواد مذکور در باتری هوا- روی به عنوان کاتالیزور واکنش کاهش اکسیژن مورد آزمایش قرار گرفتند. برای بررسی خواص آوابرقاشیمیایی از قطبش کاتد و باتری و هم چنین تخلیه باتری در جریان های مختلف و شارژ و تخلیه باتری استفاده شد. بررسی منحنی های شارژ/تخلیه، قطبش و چگالی توان نشان دادند که دی اکسید منگنز الکترولیتی ساخته شده در حضور امواج فراآوا در مقایسه با دی اکسید منگنز الکترولیتی توانایی شارژ بهتر و هم چنین عملکرد بسیار خوبی را دارا می باشد، هم چنین وابستگی ولتاژ باتری به زمان تخلیه در چگالی جریان های مختلف (۵-۱۰-۲۰-۵۰-۱۰۰-۱۵۰ میلی آمپر) در نانوذرات تشکیل شده در حضور فرا آوا بیش از نانوذرات تشکیل شده در عدم حضور فرا آوا می باشد.

کلیدواژه ها: دی اکسید منگنز الکترولیتی، آوابرقاشیمی، کاتالیزور، حداکثر توان، واکنش احیای اکسیژن.

۱. مقدمه

روی، نیاز به الکتروکاتالیستی کارآمد مانند کاتالیزور کربن پلاتین، که بسیار پرهزینه است [۶]، را ضروری می سازد. دی اکسید منگنز یک اکسید فلزی واسطه است که به عنوان یک الکتروکاتالیست جایگزین امیدوارکننده برای واکنش احیای اکسیژن مورد مطالعه قرار گرفته و علاوه بر باتری هوا- روی در پیل سوختی میکرو- هوا نیز مورد آزمایش قرار گرفته است [۷-۱۱]. هنگامی که یک فرآیند برقاشیمیایی در حضور امواج فراآوا انجام می شود، تعدادی از اثرات شناخته شده ناشی از کاواک زایی صوتی از جمله افزایش انتقال جرم، نازک شدن لایه انتشار و حرارت موضعی رخ می دهد. این پدیده به عنوان آوابرقاشیمی شناخته شده است [۱۲]. در این مقاله نانوذرات دی اکسید منگنز با دو روش برقاشیمی و آوابرقاشیمی تولید و در باتری هوا- روی قابل شارژ استفاده گردیدند و عملکرد آن ها بررسی شد. با توجه به نتایج آزمایش

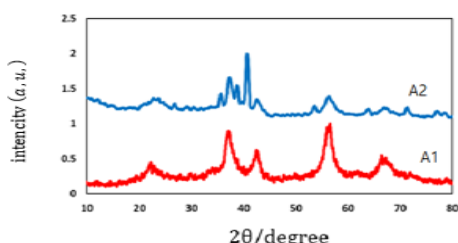
با توجه به اکثر نگرانی های امروزه درباره بحران انرژی و کاهش سوخت های فسیلی توجه بسیاری از اندیشمندان برای ذخیره سازی انرژی های تجدیدپذیر بسیار کارآمد و سازگار با محیط زیست و فن آوری های تبدیل، مانند باتری ها و یاخته های (سلول های) سوختی را به خود جذب کرده است [۱-۳]. در بین دستگاه های ذخیره سازی مختلف انرژی، باتری هوا- روی به دلیل چگالی انرژی بالا، هزینه کم، ایمنی مناسب و فراوانی در طبیعت به عنوان یکی از فن آوری های امیدوارکننده برای جایگزینی باتری های لیتیوم یون برای وسایل نقلیه برقی و سایر دستگاه های متقاضی انرژی در نظر گرفته شده است [۴-۵]. سرعت کم واکنش احیای اکسیژن در کاتد باتری هوا-

* نویسنده پاسخگو: rahmanfm@shahed.ac.ir

۳. نتایج

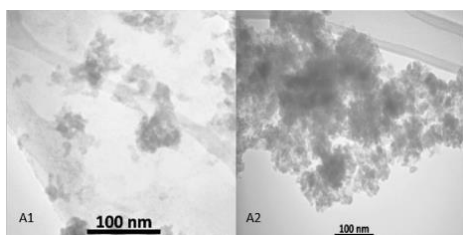
ایکس آردی نمونه ساخته شده به روش برقاشیمیایی (A1) دارای هفت قله است که همگی مربوط به کارت جی سی پی دی اس^۳ شماره ۳۴۷۶-۹۰۰-۹۶ می باشد که نشان دهنده وجود ترکیب دی اکسید منگنز الکترولیتی در ماده است.

ایکس آردی نمونه ساخته شده به روش آوایر قاشیمی (A2) دارای ۱۱ قله است که با خط چین قرمز رنگ نشان داده شده است. اگر چه در نمونه A2 تنها ماده موجود دی اکسید منگنز الکترولیتی است اما تفرق صفحات براگ مربوط به دو کارت جی سی پی دی اس شماره ۰۸۲۰-۰۳۰-۰۰ و ۲۸۱۵-۰۰۲-۹۸ می باشد (شکل ۱).



شکل ۱ طیف پراش اشعه ایکس نمونه برقاشیمی - A1، آوایر قاشیمی - A2.

با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری تی ای ام از دو نمونه برقاشیمی (A1) و آوایر قاشیمی (A2) تصویربرداری شد (شکل ۲).



شکل ۲ تصاویر تی ای ام مربوط به نمونه برقاشیمی - A1، آوایر قاشیمی - A2 در بزرگنمایی ۱۰۰ نانومتر.

مطالعه ریخت شناختی دو نمونه برقاشیمی و آوایر قاشیمی با بزرگنمایی مختلف در شکل ۳ نشان داده شده است. بررسی شکل ذرات، تفاوت چندانی در شکل ذرات سازنده

عملکرد بهتر آوایر قاشیمی نسبت به برقاشیمی مشاهده شد.

۲. شرح آزمایش

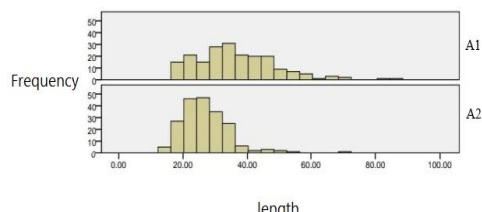
برای تولید دی اکسید منگنز الکترولیتی، ابتدا محلولی که نسبت به استات منگنز ۱ مولار و نسبت به اسید سولفوریک ۰/۵ مولار بود عنوان الکترولیت تهیه و در ظرف الکترولیز به عنوان قطب مثبت بر سطح فلز تیتانیوم تحت ولتاژ ثابت ۲۸۰۰ میلی ولت قرار گرفت. برای تولید نانوساختار دی اکسید منگنز آوایر قاشیمی تابش فراآوا، توسط دستگاه مولد فراآوا (هایل اسچر آپ ۲۰۰ اس)^۱ با نوک تیتانیومی به قطر ۱۴ میلی متر انجام شد. نوک پروب به اندازه ۵ میلی متر درون محلول تولید دی اکسید منگنز الکترولیتی قرار داده شد و حجم محلول تحت تابش ۱۰۰ میلی لیتر تنظیم گردید. توان دستگاه روی ۲۰ درصد توان و دوره زمانی ۱۰۰ درصد (پیوسته) بود. توان مولد فراآوا در شرایط فوق با روش کالری متری اندازه گیری شد و معادل 16.97 ± 0.67 وات بود. شناسایی دو نمونه برقاشیمی و آوایر قاشیمی توسط پراش اشعه ایکس، میکروسکوپ الکترونیکی عبوری تی ای ام^۲، ریخت شناختی (مورفولوژی) میکروسکوپ الکترونی و رامان مورد بررسی قرار گرفت. سپس خواص کاتالیزوری این دو نانوساختار برای کاهش اکسیژن هوا در باتری هوا- روی به کار برده شد هر آزمایش سه بار تکرار و میانگین گیری انجام پذیرفت. از نانوساختارهای تولید شده برای ساخت کاتد گازی نفوذی استفاده گردید و سپس در باتری هوا- روی مورد استفاده قرار گرفت. باتری های ساخته شده با نانوساختارهای به دست آمده به روش تخلیه باتری هوا- روی با جریان ثابت (۵-۱۰-۲۰-۵۰-۱۰۰-۱۵۰-۲۰۰ میلی آمپر) مورد آزمایش قرار گرفتند، قطبش باتری هوا- روی با سرعت روبش یک میلی ولت بر ثانیه در محدوده ولتاژ مدار باز باتری تا ۱۰۰ میلی ولت، و شارژ و تخلیه باتری هوا- روی با جریان ۱۰ میلی آمپر در ۱۲۰ ثانیه به تعداد ۱۰۰ چرخه انجام پذیرفت.

^۱ Hielscher UP 200 s

^۲ TEM

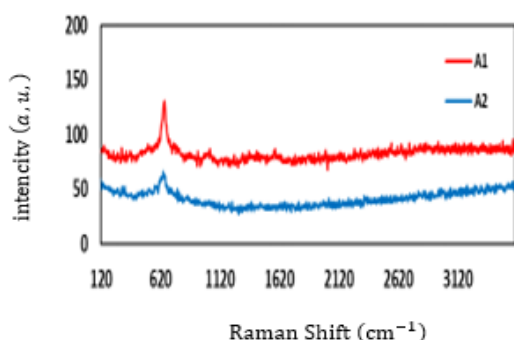
^۳ JCPDS

بیشتر از نمونه A۲ است و بیشترین تعداد را در محدوده ۳۲ تا ۳۶ نانومتر دارد در حالی که نمونه A۲ بیشترین تعداد را در محدوده ۲۴ تا ۲۸ نانومتر دارد.



شکل ۴ توزیع اندازه‌ی ذرات نانوساختارهای تولیدشده به روش آواشیمی-A۱، آابرقاشیمی-A۲.

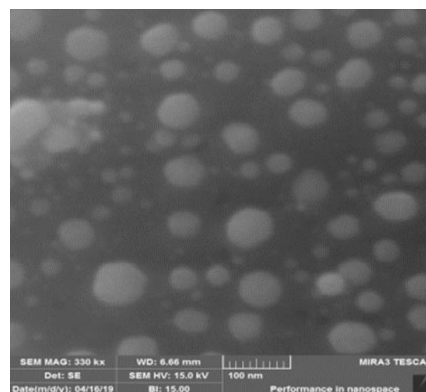
از آن جایی که طیف پراش اشعه ایکس دو نوع بلور مختلف را برای نمونه در حضور امواج فراآوا نشان داد، برای مطالعه بسامد ارتعاشات Mn-O از طیفسنجی رامان نمونه‌های تولیدشده استفاده شد. در طیف رامان هر دو نمونه یک قله در محدوده 645 cm^{-1} نشان دادند که مربوط به ارتعاشات کشش متقارن پیوندهای (Mn-O) است (شکل ۵).



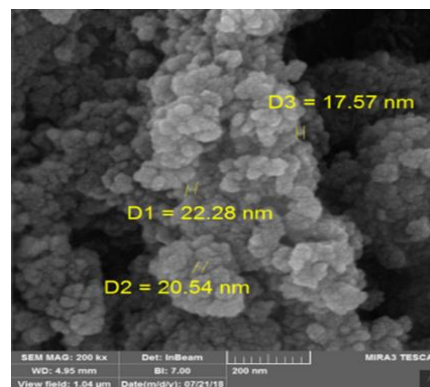
شکل ۵ طیف رامان نمونه‌های ساخته شده به روش برقاشیمی-A۱، آابرقاشیمی-A۲.

یکی از ویژگی‌های مهم یک ماده در نقش کاتالیزور مساحت سطح ویژه واکنش آن ماده می‌باشد به همین دلیل با استفاده از روش بی‌ای-تی^۵ سطح ویژه و حجم نمونه‌های تولیدشده از دی اکسید منگنز مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۶ مساحت سطح ویژه و حجم نمونه‌های دی اکسید منگنز الکترولیتی در حضور و عدم حضور فراآوا را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که در حضور فراآوا در

دو نمونه نشان نمی‌دهد اما تجمع در نمونه A۲ بیش‌تر از نمونه A۱ است. ارزیابی اندازه ذرات نشان داد که میانگین اندازه ذرات در نمونه ساخته شده به روش آابرقاشیمی کوچک‌تر از روش برقاشیمی است.



(الف)



(ب)

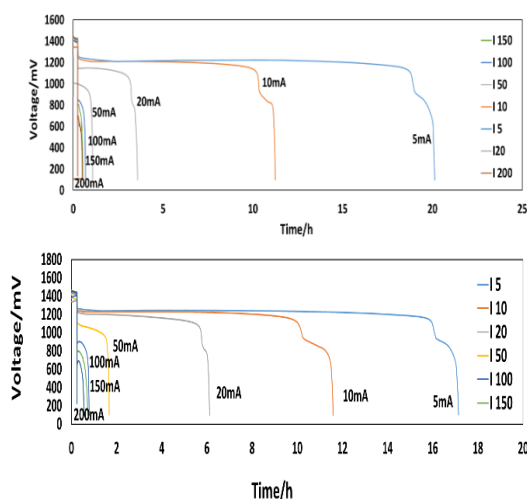
شکل ۳ ریخت‌شناختی میکروسکوپ الکترونی در بزرگنمایی ۱۴۰,۰۰۰ برابر و ۲۰۰,۰۰۰ برابر برای نمونه برقاشیمی-A۱، آابرقاشیمی-A۲، (الف) نمونه A۱ در بزرگنمایی ۱۴۰,۰۰۰ برابر، (ب) نمونه A۲ در بزرگنمایی ۲۰۰,۰۰۰ برابر.

شکل ۴ منحنی توزیع اندازه ذرات برای هر دو نمونه با توجه به تصاویر میکروسکوپ الکترونی و با انتخاب ۲۰۰ ذره با استفاده از نرم افزار دیجی مایزر ۴.۱.۱.۰^۴ را نشان می‌دهد که هر دو نمونه نانوساختار تولیدشده در محدوده مشخصی (بین ۱۲ تا ۷۰ نانومتر (دارای بیشترین فراوانی هستند با این حال اندازه بیشینه طول نانوساختار در نمونه A۲ که در حضور فراآوا ساخته شده به نسبت نمونه A۱ کاهش یافته است. ضمناً تراکم توزیع اندازه در نمونه A۱

⁵ BET

⁴ Digimizer 4.1.1.0

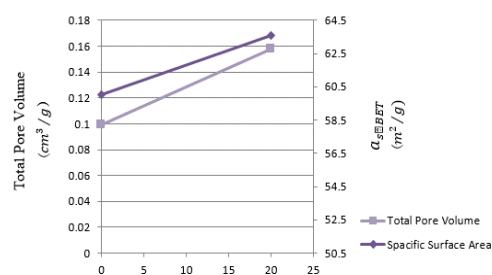
می شود با یکدیگر تفاوت دارند در این ناحیه به علت سطح بیش تر نمونه ساخته شده در حضور امواج فراآوا چگالی حد اکثر جریان قابل ارائه افزایش یافته و از ۲۲۶ میلی آمپر بر سانتی متر مربع به جریان ۲۷۹ میلی آمپر بر سانتی متر مربع رسیده است. برای مطالعه بیش تر نمودار چگالی توان در شکل ۷- ب نشان داده شده است از نظر چگالی توان دو نوع کاتالیزور ساخته شده تقریباً به هم نزدیک هستند و قادر به تولید ۱۴۱ میلی وات بر سانتی متر مربع توان می باشند ولی حداکثر جریان منحنی قطبش نانوساختار آوا برقاشیمی در محدوده پتانسیل بیش تر قابل تولید می باشد اما در نمونه برقاشیمی این حداکثر توان در محدوده کوچک تری از پتانسیل قابل حصول است. آزمایش تخلیه باتری هوا- روی که به روش تخلیه باتری های ساخته شده در جریان ثابت و مختلف ۵ میلی آمپر الی ۲۰۰ میلی آمپر انجام پذیرفت (شکل ۸).



شکل ۸ نمودار تخلیه باتری هوا- روی در جریان ثابت (۵-۱۰-۲۰-۵۰-۱۰۰-۱۵۰-۲۰۰ میلی آمپر) نمونه برقاشیمی - A۱، آوا برقاشیمی - A۲.

در این آزمایش ها مشاهده شد که هر چقدر جریان تخلیه بیش تر شده زمان تخلیه کم تر شده است. سپس باتری ها تحت آزمون شارژ/تخلیه متوالی قرار گرفتند. برای بررسی پایداری کاتالیزورهای تولید شده عملکرد شارژ و تخلیه باتری هوا- روی با استفاده از جریان ثابت ۱۰ میلی آمپر و ۱۲۰ ثانیه شارژ و ۱۲۰ ثانیه تخلیه قرار گرفت و طبق نمودار شکل ۹ نمونه دی اکسید منگنز آوا برقاشیمی تغییر پتانسیلی در محدوده ۱۲۰۰ الی ۱۵۰۰ میلی ولت را نشان

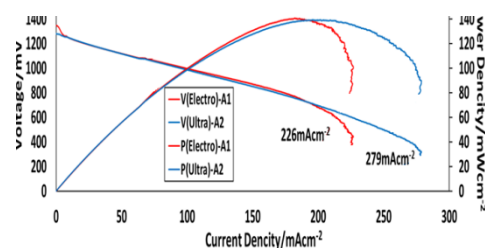
زمان تولید برقاشیمیایی نانوذرات، مساحت سطح ویژه و حجم کل حفره، هر دو افزایش می یابند.



توان دستگاه فراصوت

شکل ۶ رابطه بین مساحت سطح ویژه و حجم کل حفره در نمونه های دی اکسید منگنز الکترولیتی ساخته شده در حضور و عدم حضور فراآوا.

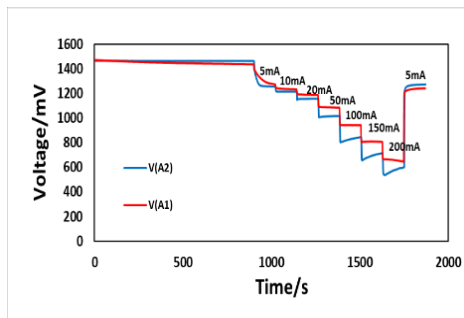
برای مطالعه خواص کاتالیزوری نانوذرات تولید شده از روش های برقاشیمیایی استفاده شد. برای این منظور ابتدا منحنی قطبش دو نمونه در حضور هوا مورد بررسی قرار گرفت. در این روش پتانسیل الکترودهای گازی نفوذی که شامل نمونه های ساخته شده بودند را از پتانسیل مدار باز باتری تا پتانسیل ۱۰۰ میلی ولت با سرعت ۱ میلی ولت بر ثانیه روبش نموده جریان های تولیدی توسط باتری های مذکور ثبت می گردد. با رسم نمودار پتانسیل بر حسب جریان و هم چنین توان بر حسب جریان اطلاعات برقاشیمیایی ارزشمندی از واکنشی که در سطح الکتروده رخ می دهد به دست می آید. شکل ۷- الف نمودار قطبش دو نمونه ساخته شده را نشان می دهد.



شکل ۷ نمودار قطبش و چگالی توان مربوطه نمونه برقاشیمی - A۱، آوا برقاشیمی - A۲ در محدوده پتانسیل ولتاژ مدار باز تا ۱۰۰ میلی ولت با سرعت روبش ۱ میلی ولت بر ثانیه.

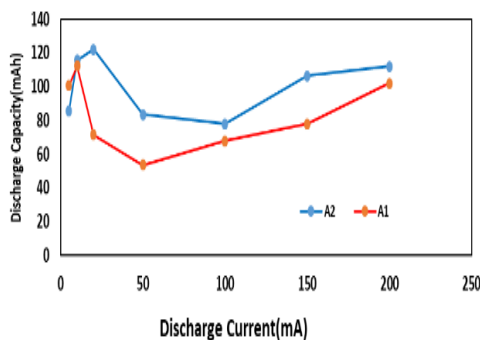
با توجه به نمودار قطبش دو باتری این نتیجه به دست آمد که رفتار این دو نانوساختار بسیار به یکدیگر نزدیک بوده و تنها در بخش انتهایی که ناحیه قطبش غلظتی نامیده

از ۱۴۰۰ تا ۵۵۰ میلی ولت است. البته رفتار عمومی باتری‌ها در این دو نوع باتری نیز مشاهده شد که با افزایش جریان تخلیه، سکوی ولتاژ تخلیه کاهش یافت (شکل ۱۰) که دلیل آن مربوط به مقاومت داخلی باتری است.



شکل ۱۰ منحنی نمودار تخلیه باتری در جریان‌های متوالی ۵، ۱۰، ۲۰، ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰ میلی آمپر به‌طور هم‌زمان در باتری هوا-روی نمونه‌های برق‌اشیمی - A1، آوایر قاشیمی - A2.

برای بررسی بیش‌تر تفاوت بین دو نانوساختار به تفاوت ظرفیت‌های آن‌ها در جریان‌های بالا توجه می‌شود. با توجه به چگالی ظرفیت در آوایر قاشیمی نسبت به چگالی ظرفیت در برق‌اشیمی مطابق شکل ۱۱ این نتیجه حاصل می‌شود که باتری نانوساختار دی اکسید منگنز به روش آوایر قاشیمی برای باتری هوا-روی بهتر جواب می‌دهد. پس نانوساختار آوایر قاشیمی توانایی شارژ بهتر و هم‌چنین عملکرد تخلیه بهتری دارد.

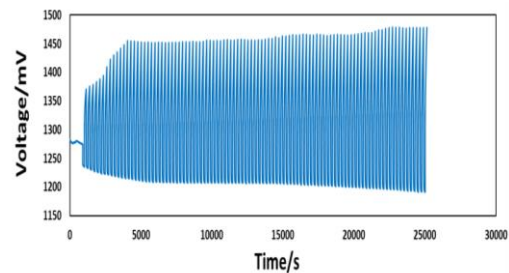
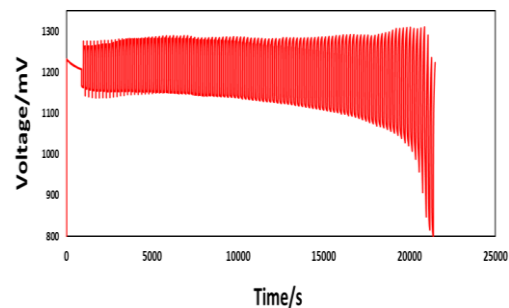


شکل ۱۱ منحنی چگالی ظرفیت باتری هوا-روی دارای نمونه برق‌اشیمی - A1، آوایر قاشیمی - A2.

۴. بحث

بررسی پراش اشعه ایکس نمونه‌ها نشان‌دهنده تشکیل دی اکسید منگنز الکترولیتی در حضور و عدم حضور امواج فراآوا می‌باشد اگر چه در عدم حضور امواج تنها یک نوع

داد اما نمونه دی اکسید منگنز بدون حضور امواج فراآوا پتانسیل در محدوده ۸۰۰ الی ۱۳۰۰ میلی ولت تغییر نمود و تغییرات قابل توجهی در طول ۱۰۰ چرخه در باتری با نانوذرات تولیدشده به روش برق‌اشیمی مشاهده شده است که نشان‌دهنده ناپایداری کاتالیزور و از بین رفتن آن می‌باشد زیرا بعد از حدود ۲۰,۰۰۰ ثانیه که معادل ۸۵ چرخه شارژ/تخلیه است باتری دیگر قادر به شارژ مجدد و ذخیره انرژی نبود اما باتری با کاتالیزور تولیدشده به روش آوایر قاشیمی هم‌چنان قادر به شارژ شدن و ذخیره انرژی بود (شکل ۹).



شکل ۹ منحنی شارژ و تخلیه باتری‌های هوا-روی دارای نمونه برق‌اشیمی - A1، آوایر قاشیمی - A2 در طول ۱۰۰ چرخه.

برای مطالعه بیش‌تر پایداری کاتالیزور عملکرد تخلیه باتری در جریان‌های متوالی ۵، ۱۰، ۲۰، ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰، ۲۵۰، ۳۰۰ میلی آمپر برای نمونه‌های A1 و A2 بررسی شد (شکل ۱۰).

هر دو نمونه در جریان‌های مورد استفاده پایدار بوده و با بازگشت به جریان ۵ میلی آمپر دوباره رفتار قبلی خود که ارائه سکوی پتانسیل ۱۳۵۰ میلی ولت است را نشان می‌دهند هم‌چنین نمودار مذکور نشان می‌دهد که افت ولتاژ در نمونه A1 در جریان ۵-۱۰-۲۰-۵۰-۱۰۰-۱۵۰-۲۰۰ میلی آمپر از ۱۴۰۰ تا ۶۵۰ میلی ولت و در نمونه A2 در جریان‌های ۵-۱۰-۲۰-۵۰-۱۰۰-۱۵۰-۲۰۰ میلی آمپر

است که این پدیده در مواد فعال باتری‌های اسید-سرب، نیکل-کادمیوم و باتری‌هایی که در آن‌ها دی اکسید منگنز به عنوان مواد فعال باتری به کار می‌رود نیز مشاهده می‌گردد. این احتمال که یکی از بلورها نسبت به دیگری در انرژی‌های بیش‌تر (انرژی برق‌شیمیایی و فراآوا) تشکیل و تخریب آن نیز نیاز به زمان بیش‌تری داشته باشد وجود دارد. در هر حال مطالعات بیش‌تر در این زمینه لازم است.

جدول ۱ مقایسه مقادیر حداکثر توان و جریان برخی از مقالات منتشرشده در زمینه باتری هوا-روی که از کاتالیزور دی اکسید منگنز استفاده نموده‌اند.

نوع کاتالیزور	حداکثر توان mW cm^{-2}	جریان در حد اکثر توان mA cm^{-2}	منبع
MnO_x / CB	۶۸	۱۰۵	[۷]
MnO_x / KB	۱۳۳	۱۸۸	[۸]
$\text{MnO}_x / \text{RGO}$	۱۲۰	۲۰۰	[۹]
$\text{MnO}_x / \text{Carbon paper}$	۱۰۸	۱۶۸	[۱۰]
MnO_x / C	۱۲۲	۱۷۰	[۱۱]
MnO_x آوا برقاشیمیایی	۱۴۰	۲۰۰	کار حاضر

۵. نتیجه‌گیری

در این پژوهش ابتدا نانوذرات دی اکسید منگنز به روش برق‌شیمی و آوا برقاشیمی ساخته شدند. پس از بررسی ساختار بلوری، شکل، اندازه و سطح مؤثر واکنش نمونه‌ها به بررسی‌های برق‌شیمیایی آن‌ها پرداخته شد. نتایج نشان دادند که دو نمونه دی اکسید منگنز الکترولیتی ساخته شده از نظر ابعاد نانوذرات و سطح مؤثر واکنش با یکدیگر متفاوت بودند. از نظر نوع ماده یکسان اما از نظر بلوری در آن‌ها تفاوت‌هایی مشاهده شد. اندازه بیشینه طول نانوساختار در نمونه A۲ که به روش آوا برقاشیمی ساخته شده است به نسبت نمونه A۱ کاهش یافته و تفاوت اندازه‌های آن‌ها اختلاف معناداری با هم دارند. سپس از هر دو نمونه به عنوان کاتالیست در الکترود باتری‌های هوا-روی به کار برده شد و با انجام آزمون قطبش باتری مشخص شد که حضور فراآوا باعث بهبود عملکرد دی اکسید منگنز الکترولیتی به عنوان کاتالیزور احیای اکسیژن در باتری شده است و باتری‌های ساخته شده با

بلور و در حضور امواج دو ساختار بلوری از ترکیب دی اکسید منگنز الکترولیتی در ماده تولید شده است. که می‌توان آن‌را به وجود انرژی فراآوا به همراه انرژی برق‌شیمیایی به صورت هم‌زمان نسبت داد.

در بررسی تصاویر میکروسکوپ عبوری و روبشی مشاهده می‌شود که ذرات در حضور امواج فراآوا دارای اندازه‌های یکنواخت‌تر و نسبت به نمونه برق‌شیمیایی کوچک‌تر می‌باشند که دلیل آن خردایش ذرات بزرگ‌تر در فرآیند فروپاشی میکرو حباب‌های تولیدشده ناشی از امواج فراآوا است. هم‌چنین این پدیده باعث به هم چسبیدن (اگلومریزاسیون) ذرات تولیدشده نیز می‌گردد که در تصویر میکروسکوپ عبوری قابل مشاهده است. بررسی جذب و واجذب گاز این پدیده را تایید می‌نماید زیرا با کوچک شدن ابعاد ذرات، افزایش مساحت سطح ویژه دی اکسید منگنز الکترولیتی سنتز شده در حضور امواج فراآوا رخ داده است.

بررسی منحنی قطبش و توان دو نمونه نشان می‌دهد که نمونه سنتز شده در حضور امواج فراآوا که دارای مساحت سطح ویژه بیش‌تری می‌باشد دارای مشخصه‌های برق‌شیمیایی بهتری نیز در باتری هوا-روی بوده است. برخی از کارهای مشابه که از کاتالیزور دی اکسید منگنز استفاده نموده‌اند جهت مقایسه در جدول ۱ ارائه و مقادیر حداکثر توان و جریان در این مقدار برای آن‌ها گزارش شده است.

بررسی‌های انجام شده روی عملکرد باتری هوا-روی و نقش کاتالیزور دی اکسید منگنز الکترولیتی سنتز شده در حضور فراآوا نشان دادند که باتری‌های ساخته شده قادر به تولید چگالی جریان‌های بیش‌تری نسبت به نمونه الکترولیتی می‌باشند که این پدیده به دلیل افزایش مساحت سطح ویژه نمونه است. اما در مطالعه چرخه‌های شارژ دشارژ مقایسه بین دو نمونه نشان داد که نمونه در حضور امواج فراآوا دارای چرخه عمر بیش‌تری نسبت به نمونه عدم حضور است. دلیل آن وجود دو نوع فاز بلوری مختلف در نمونه فراآوا می‌باشد به عبارت دیگر از آنجایی که نمونه در عدم حضور فراآوا تنها از یک نوع بلور و نمونه در حضور فراآوا از دو نوع بلور مختلف با صفحات پراش متفاوت تشکیل شده طول عمر چرخه‌ای بیش‌تری نیز پیدا کرده

high surface area carbon,” *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, vol. 6, pp. 1-8, 2003.

- [7] P. Li, C. Hu, T. Lee, W. Chang, T. Wang, J. Theerthagiri, “Synthesis and characterization of carbon black/manganese oxide air cathodes for Zinc-air batteries,” *Journal of Power Sources*, vol. 269, pp. 88-97, 2014.
- [8] M.C. Wu, T.S. Zhao, H.R. Jiang, L. Wei, Z. H. Zhang, “Facile preparation of high-performance MnO_2/KB air cathode for Zn-Air Batteries,” *Electrochimica Acta*, vol. 222, pp. 1438-1444, 2016.
- [9] J. Lee, T. Lee, H. Song, J. Cho, B. Kim, “Ionic liquid modified grapheme nanosheets anchoring manganese oxide nanoparticles as efficient electrocatalysts for Zn-Air batteries,” *Energy & Environmental Sciences*, vol. 4, pp. 4148-4154, 2011.
- [10] A. Sumboj, X. Ge, F.W.T. Goh, B. Li, D. Geng, T.S.A. Hor, Y. Zong, Z. Liu. “Manganese Oxide Catalyst Grown on Carbon Paper as an Air Cathode for High-Performance Rechargeable Zinc-Air Batteries,” *ChemPlusChem*, vol. 80, pp. 1341-1346, 2015.
- [11] Q. Wu, L. Jiang, L. Qi, E. Wang, G. Sun, “Electrocatalytic performance of Ni modified MnO_x/C composites toward oxygen reduction reaction and their application in Zn-Air battery,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, pp. 3423-3432, 2014.
- [12] J. Madhavan, S. Jun Lee, M.Y. Choi, M. Ashokkumar, B.G. Pollet, “Sonoelectrochemistry for energy and environmental applications,” *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 63, no. 104960, 2020.

دی اکسید منگنز الکترولیتی صوتی بیشترین توان و بیشترین جریان تخلیه را نسبت به نمونه در عدم حضور امواج فراآوا دارد و شارژ و تخلیه باتری در نمونه تولیدشده در حضور امواج تعداد چرخه های بیشتری نسبت به نمونه در عدم حضور امواج فراآوا است. همچنین چگالی ظرفیت باتری های ساخته شده با نمونه های سنتز شده در حضور امواج فراآوا بیشتر از نمونه در عدم حضور امواج فراآوا می باشد. در مجموع می توان نتیجه گرفت که حضور فراآوا در تولید آوا برقاشیمی سبب بهبود عملکرد نانوذرات به عنوان کاتالیزور در واکنش احیای اکسیژن می شود.

۶. تقدیر و تشکر

نویسندگان از حمایت مالی، علمی و آزمایشگاهی دانشگاه شاهد قدردانی می نمایند.

فهرست منابع

- [1] Y. Wang, Y. Yang, S. Jia, X. Wang, K. Lyu, Y. Peng, H. Zheng, X. Wei, H. Ren, L. Xiao, “Synergistic Mn-Co catalyst outperforms Pt on high-rate oxygen reduction for alkaline polymer electrolyte fuel cells,” *Nature Communications*, vol. 10, no. 1506, 2019.
- [2] G. Liu, J. Li, J. Fu, G. Jiang, G. Lui, D. Luo, Y.P. Deng, J. Zhang, Z.P. Cano, A. Yu, “Zinc-air batteries: An oxygen-vacancy-rich semiconductor-supported bifunctional catalyst for efficient and stable zinc-air batteries,” *Advanced Materials*, vol. 31, no. 6, 2019.
- [3] Y. Chen, S. Ji, S. Zhao, W. Chen, J. Dong, W.C. Cheong, R. Shen, X. Wen, L. Zheng, A.I. Rykov, S. Cai, H. Tang, Z. Zhuang, C. Chen, Q. Peng, D. Wang, Y. Li, “Enhanced oxygen reduction with single-atomic-site iron catalysts for a zinc-air battery and hydrogen-air fuel cell,” *Nature Communications*, vol. 9 no. 5422, 2018.
- [4] Y. Li, J. Lu, “Metal-air batteries: Will they be the future electrochemical energy storage device of choice,” *ACS Energy Letters*, vol. 2, no. 6, pp. 1370-1377, 2017.
- [5] J. Qian, X. Guo, T. Wang, P. Liu, H. Zhang, D. Gao, “Bifunctional porous Co-doped NiO nanoflowers electrocatalysts for rechargeable zinc-air batteries,” *Applied Catalysis B*, vol. 250, pp. 71-77, 2019.
- [6] A.L.N. Pinheiro, A. Oliveira-Neto, E.C. De Souza, J. Perez, V.A. Paganin, E.A. Ticianelli, E.R. Gonzalez, “Electrocatalysis on noble metal and noble metal alloys dispersed on

(Research Article)

Effect of ultrasonic irradiation on structure and performance of electrolytic Manganese Dioxide nano particles as catalyst for Oxygen reduction reaction on Zinc-air battery

Z. Mardani, M. S. Rahmanifar^{*}, A. Hajnorouzi, Z. Gerami

Faculty of Basic Science, Shahed University

Abstract

The variety of effects induced in electrochemical processes by ultrasound can lead to the production, growth and collapse of micro-bubbles in the electrolyte. The aim of this study was to investigate the effect of ultrasound and energy resulting from the collapse of microbubbles on the structure and catalytic efficiency of electrolytic manganese dioxide (EMD) for oxygen reduction reaction. In this study, MnO_2 nanoparticles were first produced by sono-electrochemical and electrochemical methods with voltage of 2800 mV and then phase identification of nanoparticles by XRD method, particle size and shape by electron microscope, the molecular structure by Raman and the pore size by BET method were done. We tested these two samples on a Zinc-Air battery as electrocatalysis for Oxygen Reduction Reaction. To investigate the electrochemical properties, the battery polarization and battery discharge at different battery currents and battery charge and discharge were used. The charge discharge, polarization curve and power density of the battery showed that manganese dioxide synthesized by sono-electrochemical method had better performance than the other sample, as well as battery voltage dependence on discharge time compared for as the synthesized samples. Also the results showed that at different discharge current densities (5-10-20-50-100-150-200 mA) in sono-electrochemical nanoparticles correlation between potential/time is more than in electrochemical nanoparticles.

Keywords: Electrolytic manganese dioxide, Sonoelectrochemistry, Catalyst, Maximum power, Oxygen reduction reaction.

pp. 89-95 (In Persian)

^{*} Corresponding author E-mail: rahmanfm@shahed.ac.ir