

## افزایش ظرفیت و طول عمر باتری‌های لیتیم-هوا با نانوجندسازه $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{C}$ به‌عنوان کاتالیست و مایع یونی $[\text{C}_2\text{mim}][\text{BF}_4]$ به‌عنوان الکترولیت

مهدی حسینی<sup>۱\*</sup> و ناصر جلیلی‌جهانی<sup>۲</sup>

۱- استادیار شیمی تجزیه، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آیت ... بروجردی، بروجرد، ایران  
 ۲- دکترای شیمی تجزیه (مدرس مدعو گروه شیمی)، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آیت ... بروجردی، بروجرد، ایران

دریافت: دی ۱۳۹۷، بازنگری: اسفند ۱۳۹۷، پذیرش: اسفند ۱۳۹۷

**چکیده:** امروزه باتری‌های قابل باردارشدن لیتیم-هوا در وسایل با قابلیت ذخیره انرژی کاربرد گسترده‌ای پیدا کرده‌اند. به‌منظور افزایش کارایی و طول عمر این نوع باتری‌ها، استفاده از کاتالیست و الکترولیت، امری ضروری است. بنابراین، کاتالیستی از جنس فلز-اکسید فلزات واسطه بر پایه کربن  $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{C}$  در ساخت کاتد باتری استفاده شده است. به‌منظور افزایش ایمنی، طول عمر و ظرفیت باردارشدن-بی‌بارشدن باتری، از مایع یونی ۱-اتیل-۳-متیل ایمیدازولیم تترافلوروبورات  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{BF}_4]$  به‌عنوان الکترولیت استفاده شده است. ویژگی‌های کاتالیست به کمک روش‌های طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR)، تجزیه وزن‌سنجی گرمایی (TGA)، پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی شد. نتایج نشان داد که کاتالیست ساختاری همگن دارد و میانگین اندازه ذره‌های آن ۳۰ نانومتر است. کاتالیست در ابعاد نانو و الکترولیت یونی با رسانایی بالا سبب شده که ظرفیت بی‌بارشدن باتری با و بدون کاتالیست به ترتیب برابر با  $2360$  و  $815 \text{ mAh g}^{-1}$  در چگالی جریان  $0.1$  میلی‌آمپر/سانتی‌متر باشد. در چگالی جریان  $0.2$  میلی‌آمپر/سانتی‌متر، ظرفیت بی‌بارشدن برای باتری با و بدون کاتالیست به ترتیب برابر با  $710$  و  $535 \text{ mAh g}^{-1}$  به‌دست آمد. افزایش تعداد چرخه‌های باردارشدن-بی‌بارشدن در حضور کاتالیست (بیش از ۱۰۰۰ بار) نسبت به باتری بدون کاتالیست (بیشتر از ۳ بار) نشان‌دهنده کارایی کاتالیست به‌کارگرفته شده است. به دلیل پایداری گرمایی الکترولیت یونی، طول عمر باتری حدود ۲ برابر نسبت به باتری با الکترولیت آلی معمول بیشتر است. کاهش تفاوت پتانسیل بین فرایندهای باردار و بی‌بارشدن نیز یکی از مزیت‌های باتری ساخته شده است. نتایج نشان داد که کاتالیست  $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{C}$ ، سبب افزایش قابل توجهی در ظرفیت بی‌بارشدن باتری شده است.

**واژه‌های کلیدی:** باتری لیتیم-هوا، کاتالیست  $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{C}$ ، الکترولیت مایع یونی  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{BF}_4]$ ، افزایش کارایی

### مقدمه

تشکیل شده از کربن-هوا بوده و الکترولیت رسانا بین دو نیم‌سل با ساختار منحصربه‌فرد و عملکرد ویژه است. در میان باتری‌های فلز-هوا، باتری‌های لیتیم-هوا بیشتر مورد توجه قرار دارد [۲]. باتری نسل آینده، بنابر نظر خیلی از پژوهشگران، باتری لیتیم-هوا

به‌تازگی، باتری‌های فلز-هوا به دلیل ظرفیت ویژه بالای انرژی بسیار مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است [۱]. دلیل بالا بودن این ظرفیت این است که باتری شامل یک فلز به‌عنوان آند، کاتد



پس از چیدمان باتری، لیتیم در آند با اکسیژن وارده از حفره‌های کاتد به درون باتری و به صورت حل شده در الکترولیت، به صورت خودبه‌خودی واکنش داده و باتری بی‌بارشیدن یا تخلیه می‌شود. فرآورده‌های بی‌بارشیدن که شامل لیتیم اکسید  $\text{Li}_2\text{O}$  و یا لیتیم‌دی اکسید  $\text{Li}_2\text{O}_2$  (بسته به مقدار اکسیژن در دسترس) تولید شده که این فرآورده‌های به درون لایه‌های کربنی متخلخل موجود در کاتد هوای باتری رسوب یا نفوذ پیدا کرده (واکنش‌های ۳ و ۴) و این واکنش‌ها به فرایند ORR<sup>۱</sup> یا «واکنش کاهنده اکسیژن» معروف هستند. در طی فرایند باردارشدن، به کمک جریان الکتروسیسته فرآورده‌های بی‌بارشیدن تجزیه شده و طی آن اکسیژن آزاد شده از کاتد باتری خارج می‌شود و لیتیم به آند یعنی محل اولیه خود برمی‌گردد که این فرایند به OER<sup>۲</sup> یا «واکنش بقاء اکسیژن» معروف است. اگر در طی فرایند باردارشدن، تمامی لیتیم اکسید (به‌عنوان فرآورده بی‌بارشیدن) به فرآورده‌های لیتیم و اکسیژن اولیه خود تبدیل نشود، یعنی واکنش از نظر ترمودینامیکی به مرور زمان به‌طور کامل برگشت‌پذیر نباشد، به علت تجمع همین فرآورده‌های بی‌بارشیدن، مسدودشدن حفره‌های کاتد رخ داده و سبب پایان یافتن عمر باتری می‌شود. به‌طور کلی، چالش‌هایی که باتری‌های لیتیم-هوا با آن مواجه‌اند، عبارت‌اند از [۱۰]:

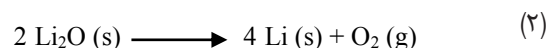
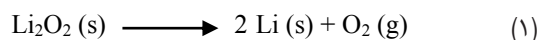
کاتد: باید بتواند کربن دی‌اکسید و آب به شکل رطوبت موجود در هوا را در خود جذب کند و اکسیژن را عبور دهد.  
ولتاژ: اختلاف ولتاژ بین باردارشدن و بی‌بارشیدن باید کاهش یابد (مقدار بیش‌ولتاژ باید کمترین مقدار باشد) و به عبارتی، این باتری حین باردارشدن هر مقدار ولتاژی را که دریافت می‌کند، باید همان ولتاژ (حین بی‌بارشیدن) را از خود آزاد کند.

ظرفیت: ظرفیت باتری پس از چند چرخه محدود بنا به دلایل متفاوت نباید کاهش یابد.

است چرا که این باتری‌ها دارای چگالی انرژی بسیار بالایی در مقایسه با سایر باتری‌هاست.

در ابتدا، در باتری‌های لیتیم-هوا از الکترولیت‌های آبی استفاده می‌شد. مشکل این است که الکترولیت به مرور تبخیر شده و همچنین، به علت واکنش با لیتیم فلزی موجود در آند، سبب پایان یافتن عمر باتری می‌شود. در سال ۲۰۰۹، دو دانشمند به نام آبراهام و جیانگ گزارش کردند که باتری‌های لیتیم-هوا با الکترولیت‌های غیر آبی نیز قابل تهیه هستند [۳]، اما حلالیت کم اکسیژن و فرآورده‌های بی‌بارکردن در این نوع الکترولیت‌ها منجر به کم‌شدن چگالی انرژی باتری می‌شود [۴]. تلاش‌های زیادی انجام شد تا اینکه به‌تازگی، از مایعات یونی به‌عنوان جایگزین الکترولیت‌های غیرآبی (آلی) که می‌تواند فرآورده‌های بی‌بارشیدن و اکسیژن را در خود حل کند، استفاده شده است [۵]. مایعات یونی به دلیل داشتن ویژگی‌های منحصربه‌فردی مانند فراریت (فشار بخار) کم، گرانروی بالا، رسانایی و رسانایی الکتروسیسته زیاد، غیرآتشگیر بودن، مقاومت گرمایی بالا [۶ و ۷] به‌طور چشم‌گیری می‌تواند نقش الکترولیت را در این نوع باتری‌ها ایفا کند [۸].

یکی دیگر از مشکلات عمده این نوع باتری‌ها حتی در صورت به‌کارگیری مایعات یونی با قابلیت انحلال بالای فرآورده‌های بی‌بارشیدن و حل کردن اکسیژن در خود این است که با گذشت زمان مقدار مشخصی از فرآورده‌های بی‌بارشیدن (اکسیدهای لیتیم) تشکیل شده قابلیت برگشت برای فرایند باردارشدن مجدد را نداشته و سبب مسدودشدن حفرات کاتد (اغلب از جنس کاغذ کربنی متخلخل) و عدم ورود هوا برای تأمین اکسیژن موردنیاز کاتد می‌شود [۹]. واکنش‌های شیمیایی انجام‌گرفته طی فرایند باردارشدن به صورت معادلات شیمیایی ۱ و ۲ و طی بی‌بارشیدن به صورت معادلات شیمیایی ۳ و ۴ یاد شده‌اند.



1. Oxygen reduction reaction 2. Oxygen emission reaction

Pd/C، [۱۴] MnO<sub>2</sub>، [۲۳] V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>، [۱۳] CeO<sub>2</sub>، [۱۲] Pt/Au La/، [۱۸] Ir/CNTs، [۱۷] Sr/Ce/CoO<sub>3</sub>، [۱۶] PdO/C، [۱۵] Sr/MnO<sub>3</sub>، [۱۹] Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>، [۲۰] Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/C، [۲۱] NiO، [۲۲] Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>، [۲۳] CuO و [۲۴] CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> و [۲۵] بوده‌اند [۲۶]. در سال ۲۰۱۲، از ترکیب Sr<sub>0.95</sub>Ce<sub>0.05</sub>CoO<sub>3</sub> بر پایه نانوذرات مس به‌عنوان کاتالیست دو عاملی برای واکنش‌های ORR و OER در باتری‌های لیتیم-هوا استفاده شده است. نتایج نشان داد که کارایی این کاتالیست نسبت به کاتالیست Vulcan XC-72 چندین مرتبه بهتر است [۲۷]. در سال ۲۰۱۳، گزارش شد که به‌کارگیری چندسازه نانوکره‌های Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Cu به‌عنوان کاتالیست دو عاملی تأثیر فراوانی بر کارایی تعداد دفعات باردارشدن-بی‌بارشدن باتری‌های لیتیم-هوا دارد [۲۸]. در سال ۲۰۰۵، مایع یونی با نام ۱-اتیل-۳-متیل ایمیدازولیم بیس (تری فلئوئورومتان سولفونیل) امید به‌عنوان الکترولیت در باتری لیتیم-هوا استفاده شد. نتایج نشان داد که باتری پس از ۵۶ روز کارکرد، ظرفیت بی‌بارشدن ۵۳۶۰ mAh g<sup>-1</sup> از خود نشان داد [۲۹]. در سال ۲۰۱۴، مایع یونی N-بوتیل-N-متیل پیرولیدینیم بیس (تری فلئوئورومتان سولفونیل) امید در باتری‌های لیتیم-هوا به‌کار گرفته شد و نتایج نشان داد که مقدار طول عمر باتری به‌طور چشم‌گیری افزایش یافت [۳۰].

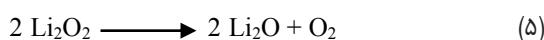
در کار حاضر، برای نخستین بار نانوجندسازه MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/C به‌عنوان کاتالیست مؤثر در ساخت کاتد هوای باتری لیتیم-هوا به‌کار گرفته شده تا اثر آن بر طول عمر و کارایی بررسی شود. ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی این کاتالیست با روش‌های FTIR، XRD، TGA/DTG و SEM مورد بررسی قرار گرفت. همچنین، به‌منظور افزایش طول عمر و جلوگیری از گرم شدن بیش از حد باتری و کاهش مقدار اشتعال‌پذیری الکترولیت باتری، از یک الکترولیت به‌طور کامل یونی از خانواده مایع‌های یونی مایع در دمای اتاق (با نقطه ذوب کمتر از ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد) به نام ۱-اتیل-۳-متیل ایمیدازولیم تترافلئوئوربورات<sup>۲</sup> [C<sub>2</sub>mim][BF<sub>4</sub>] استفاده شد. همچنین، از کاغذ صافی معمولی به‌عنوان صفحه

الکترولیت: باید پایداری، رسانایی زیاد، فرار بودن کم، حلالیت اکسیژن و نفوذپذیری زیاد را داشته باشد.

الکتروسینتیک: به‌طور کلی، سرعت واکنش بین اکسیژن و لیتیم کند است و برای استفاده در باتری‌های قابل باردارشدن مناسب نخواهد بود.

به‌طور کلی کارایی باتری‌های فلز-هوا، بیشتر به دلیل فعال‌سازی واکنش‌های تدریجی و واکنش‌های کاهنده اکسیژن (ORR)، محدود است. افزایش مساحت سطح الکترودها می‌تواند باعث افزایش سرعت واکنش‌ها بر سطح الکترودها شود و در باردارشدن و بی‌بارشدن باتری‌ها نیز مؤثر خواهد بود.

واکنش کاهنده اکسیژن ORR و واکنش ابقای اکسیژن OER که در کاتد رخ می‌دهد، دارای سینتیک آهسته بوده و به همین دلیل کارایی این باتری‌ها کاهش می‌یابد. ORR و OER در یک محلول آلی (بدون پروتون) آهسته رخ داده و این نشان می‌دهد که الکترود هوا در یک الکترولیت آبی بهتر عمل می‌کند، ولی به‌کارگیری الکترولیت آبی نیز معایب ویژه خود را دارد که پیش از این اشاره شد. پژوهش‌های بسیار زیاد در زمینه افزایش طول عمر باتری، افزایش سینتیک واکنش‌های ORR و OER، بازده، ظرفیت، تعداد چرخه باردارشدن-بی‌بارشدن، نشان‌داده‌اند که به‌کارگیری کاتالیست‌ها در ساخت باتری‌ها، سبب افزایش تعداد چرخه‌های باردارشدن-بی‌بارشدن، کاهش ولتاژ باردارشدن، افزایش ولتاژ بی‌بارشدن، افزایش کارایی باتری و طول عمر آن می‌شود. افزون‌بر به‌کارگیری کاتالیست‌ها که سبب آسان شدن تخریب Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> می‌شود، استفاده از محیط‌های الکترولیت غیرآبی نیز سبب تخریب فرآورده‌های بی‌بارشدن (یعنی Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) برای انجام واکنش ۵ حین باردارشدن دوباره آن می‌شود [۱۱].



در طی سال‌های اخیر، بیش‌ترین کاتالیست‌هایی که به‌منظور افزایش کارایی باتری‌های لیتیم مورد استفاده قرار گرفته‌اند، شامل

1. Room temperature ionic liquid (RTILs) 2. 1-Ethyl-3-methyl imidazolium tetrafluoroborate

سنتر مایع یونی شامل ۱- کلرواتان، ۱- متیل ایمیدازول و سدیم تترافلوئوروبورات از نمایندگی‌های شرکت سیگما-آلدریج با بالاترین خلوص خریداری شد. از فویل لیتیومی آماده برای تهیه آند باتری و پلی‌تترافلوئورواتیلن<sup>۱</sup> (PTFE) به‌عنوان چسباننده<sup>۲</sup> کاتالیست بر کاتد کربنی از شرکت‌های مرک (آلمان) و سگیما-آلدریج (آمریکا) تهیه شدند. از حلال ۲- پروپانول (مرک) برای ایجاد لجن حاوی کاتالیست و عامل چسباننده استفاده شد. از کربن سیاه سوپر- P<sup>۳</sup> (SPCB) (مرک) به‌عنوان عامل کمکی در پیوند کاتالیست و عامل چسباننده بر بستر کاغذ کربنی استفاده شد. کربن سیاه سوپر-P، از اکسایش جزئی مواد حدواسط خالص تولیدی در پتروشیمی‌ها به‌دست می‌آید. این نوع کربن مساحت سطح ویژه و ابرسانایی الکتریکی<sup>۴</sup> دارد و می‌تواند به مقدار قابل توجهی نقش کاتالیست را داشته باشد که به همین دلایل به‌عنوان افزودنی در الکترودها برای افزایش رسانایی الکتریکی باتری‌ها، به‌کارگرفته می‌شود [۳۲].

#### روش تهیه کاتالیست $MnFe_2O_4/C$

پس از جمع‌آوری برگ درختان بید حدود چند مرتبه با آب مقطر شستشو داده تا گرد و خاک و سایر ناخالصی‌های موجود بر آن حذف شود. سپس، به مدت ۶ ساعت در دمای ۵۵ تا ۶۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده تا برگ‌ها به‌طور کامل خشک شوند. سپس، برگ‌ها به مدت ۶۰ دقیقه در دمای ۴۰ تا ۵۰ درجه سانتی‌گراد درون کوره قرارگرفته تا فرایند کلسینه و کربنی‌شدن آن انجام شود. سپس، محتویات کوره را خارج کرده و با استفاده از هاون چینی پودر شده و با استفاده از الک شماره ۳۲۵ دانه‌بندی می‌شود تا پودر سیاه‌رنگ همگنی به‌دست آید. پس از آن، ۵ گرم پودر کربن به‌دست آمده را به ۲۵۰ میلی‌لیتر محلول حاوی منگنز کلرید تک‌آبه (۰٫۵ مولار) و آهن کلرید (۱٫۵ مولار) افزوده و هم‌زده شد. سپس، ۲۵۰ میلی‌لیتر محلول سدیم هیدروکسید با غلظت ۰٫۵ مولار به‌صورت قطره‌قطره و آهسته

جداکننده آند/کاتد باتری برای ساده‌سازی ساخت آن استفاده شد.

## بخش تجربی

### تجهیزات و دستگاه‌ها

کاغذ کربنی (wet proofed, 090, Toray, Japan) به‌عنوان بستر اصلی کاتد باتری (با مساحت ۷٫۱ سانتی‌متر مربع) و کاغذ صافی واتمن معمولی به صورت دولایه (250 mesh) به‌عنوان جداکننده آند و کاتد به‌کارگرفته شد. به‌منظور بررسی و شناسایی کمی و کیفی گروه‌های عاملی و پیوندهای شیمیایی موجود در ساختار کاتالیست سنتز شده، دستگاه طیف‌سنج فرسرخ تبدیل فوریه (FTIR) مدل (Thermo-Nicolet-is10) به‌کارگرفته شد. میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) (دستگاه مدل LEO 1430VP) به‌منظور تصویربرداری از سطوح کاتالیست به‌کارگرفته شد. به کمک دستگاه گراموزن‌سنجی (مدل SDT Q600 از شرکت بی‌م‌گستر تابان تهران) اطلاعاتی در مورد ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی به‌ویژه استحکام مکانیکی مواد در مقابل گرما به‌دست آمد. در این دستگاه، تغییر جرم نمونه به‌عنوان تابعی از دما در حالت روبش یا تابعی از زمان در حالت هم‌دما اندازه‌گیری می‌شود. تغییرات گرمایی در ارتباط با تغییر جرم نمونه از قبیل تجزیه، تصعید کاهش، واجذب و تبخیر در TGA اندازه‌گیری می‌شوند. از دست دادن آب و افزایش یا کاهش وزن به دلیل جذب یا اکسایش و همچنین، خروج گازها با استفاده از این دستگاه قابل‌بررسی است. به‌منظور آزمون باتری و بررسی تعداد چرخه‌های باردارشدن و بی‌بارشدن و نیز سنجش توان باتری دستگاه آزمون باتری (مدل Kimia State 126) به‌کارگرفته شد. نوع فاز و اندازه ذرات کاتالیست با دستگاه پراش پرتو ایکس (مدل X'Pert PRO MPD PANalytical Company) پیش‌بینی شد.

### مواد شیمیایی و حلال‌ها

مایع یونی ۱- اتیل-۳- متیل ایمیدازولیم تترافلوئوروبورات  $[C_2mim][BF_4]$  به‌عنوان الکترولیت همانند کارهای پیشین سنتز و مورد استفاده قرار گرفت [۳۱]. مواد شیمیایی موردنیاز

1. Polytetrafluorethylene 2. Binder 3. Super P carbon black (SPCB) 4. Super electrical conductivity

پس از ساخت بلافاصله یک یا دو قطره از محلول الکترولیت آلی از پیش ساخته شده بر آن ریخته می شود.

#### سنتر مایع یونی و تهیه محلول الکترولیت یونی

سنتر مایع یونی مورد استفاده در دو مرحله جداگانه انجام شد. در مرحله نخست، مقدارهای مولی یکسان از ۱-کلرواتان با ۱-متیل ایمیدازول در داخل بالن سه دهانه با ورودی گاز بی اثر نیتروژن ریخته و به مدت ۴۸ ساعت در داخل حمام روغن در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد تحت شرایط بازروانی اجزاء هم زده شد. پس از گذشت زمان بالا، مخلوطی گرانرو رنگ زرد کم رنگ  $[C_2mim][Cl]$  به دست آمد. به منظور حذف ناخالصی های احتمالی و همچنین، واکنشگر واکنش نکرده، مخلوط را سه بار و هر بار با ۱۰ میلی لیتر اتیل استات شسته و سپس، حلال سرریز<sup>۱</sup> شد. در پایان، به کمک دستگاه تبخیرکننده چرخان، مایع یونی خالص  $[C_2mim][Cl]$  به مدت ۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد گرمادهی شد تا حلال باقیمانده تبخیر شود.

در مرحله دوم، مقدار مولی یکسان از مایع یونی سنتز شده  $[C_2mim][Cl]$  با نمک سدیم تترافلوئوربورات  $NaBF_4$  در حلال متانول-آب (۴۰:۶۰) و در درون بالن تک دهانه ریخته شد. سپس، به مدت ۲ ساعت اجزاء در دمای آزمایشگاه به شدت هم زده شد تا جایگزینی آنیونی اتفاق افتد. یعنی آنیون  $BF_4^-$  جانشین آنیون موجود در مایع یونی آبدوست شده  $[C_2mim][Cl]$  و  $Cl^-$  که گروه ترک شونده بهتری است، از ساختار مایع یونی خارج شود تا مایع یونی آب گریز  $[C_2mim][BF_4]$  به دست آید. به منظور اطمینان از خروج کامل آنیون ترک شونده، هر بار محلول رویی حاوی آنیون کلر سرریز شده و با محلول جدیدتر حلال به متانول-آب عملیات شستشو انجام شد. پس از تکرار چندین بار و سنجش مقدار کلر با محلول نقره نیترات با روش تیتراژ، حلال باقیمانده موجود در مایع یونی  $[C_2mim][BF_4]$  در دمای ۵۰ تا ۶۰ درجه سانتی گراد تبخیر شد. سازوکار سنتر مایع یونی در شکل ۱ نشان داده شده است.

به مخلوط افزوده تا pH به ۸٫۵ تا ۹ برسد. تعلیق ایجاد شده در دمای ۹۰ تا ۹۵ درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت گرمادهی شد. پس از سرد شدن، جامد سنتز شده  $(MnFe_2O_4/C)$  با یک آهنربا از محلول آبی جدا و چندین مرتبه با آب مقطر و سپس استن شسته شد تا سود اضافی خنثی و آلودگی احتمالی خارج شود. جامد به دست آمده به مدت ۶ ساعت در دمای ۱۰۵ درجه سانتی گراد به طور کامل خشک و سپس با کمک هاون چینی همگن شد [۳۳].

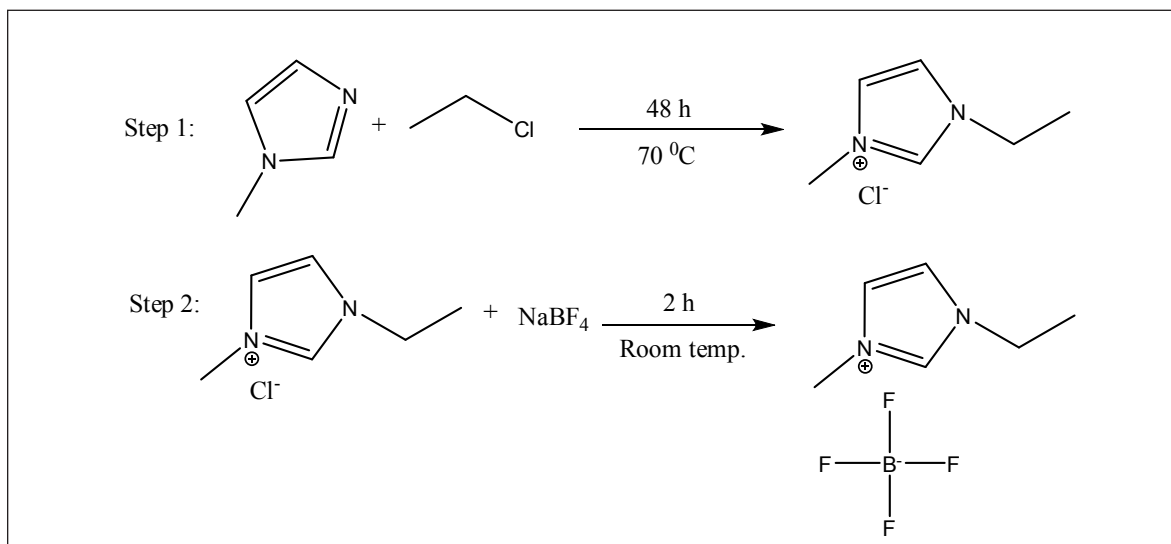
#### ساخت کاتد هوا

کاتد موجود در این باتری ها به نام کاتد هوا شناخته می شود. کاتد هوا در این باتری بدین صورت ساخته شد که مخلوطی از سه جزء کربن سوپر-p: کاتالیست: PTFE با نسبت وزنی ۶۷:۲۱:۱۲ (برحسب mg) در ۲ میلی لیتر حلال ۲-پروپانول و ۲ میلی لیتر آب مقطر مخلوط و سپس، بر ورق کربنی در فاصله نیم متری به کمک دستگاه مه پاش افشاندند. سپس، لجن بر صفحات کربنی در دمای آزمایشگاه خشک و حلال آن تبخیر و در نهایت، کاتد هوا برای قرار گرفتن در باتری آماده شد.

#### تهیه آند باتری

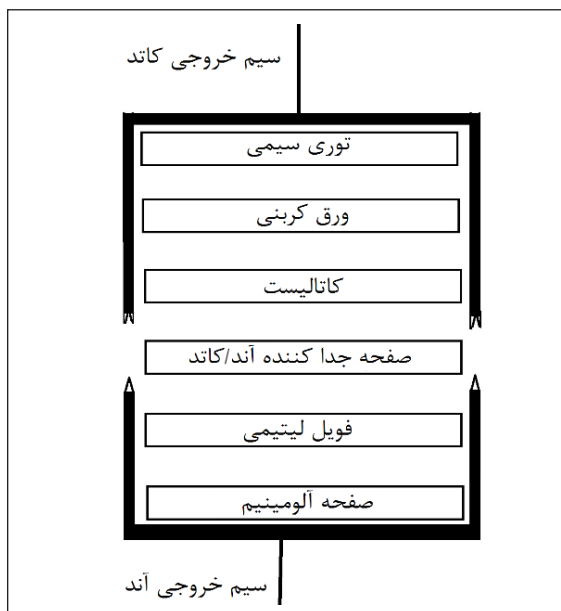
ابتدا، صفحه ای با قطر حدود ۲-۳ میلی متر از آلومینیم با مساحت  $71$  سانتی متر مربع تهیه و به طور کامل با آب شسته و با استن خشک شد. پس از آن، فویل لیتیومی بر آن قرار داده شد و هم زمان کاغذ صافی آغشته به چند قطره محلول الکترولیت به عنوان جداکننده بر آن گذاشته شد تا در زیر دستگاه پرس قرار داده شود. هدف از این کار محافظت فویل لیتیومی به منظور جلوگیری از اکسید شدن است. فشار دستگاه پرس حین پرس کردن جزئی حدود ۱۰ بار بود. فشار بیشتر سبب پاره شدن کاغذ صافی و اکسایش لیتیوم با هوا، می شود. همچنین، تا هنگامی که آند لیتیومی در داخل محفظه های پلاستیکی باتری و بر کاتد هوا قرار داده نشده است. به منظور جلوگیری از اکسایش،

1. Decant



شکل ۱ طرح‌واره سازوکار سنتز مایع یونی  $[C_2mim][BF_4]$

در شکل‌های ۲ و ۳ اجزای باتری و چگونگی چیدمان اجزاء باتری به صورت طرح‌واره نشان داده شده است. هدف استفاده از صفحه آلومینیومی در بستر آند و توری سیمی در بستر کاتد، در واقع جمع‌کنندگی جریان است.



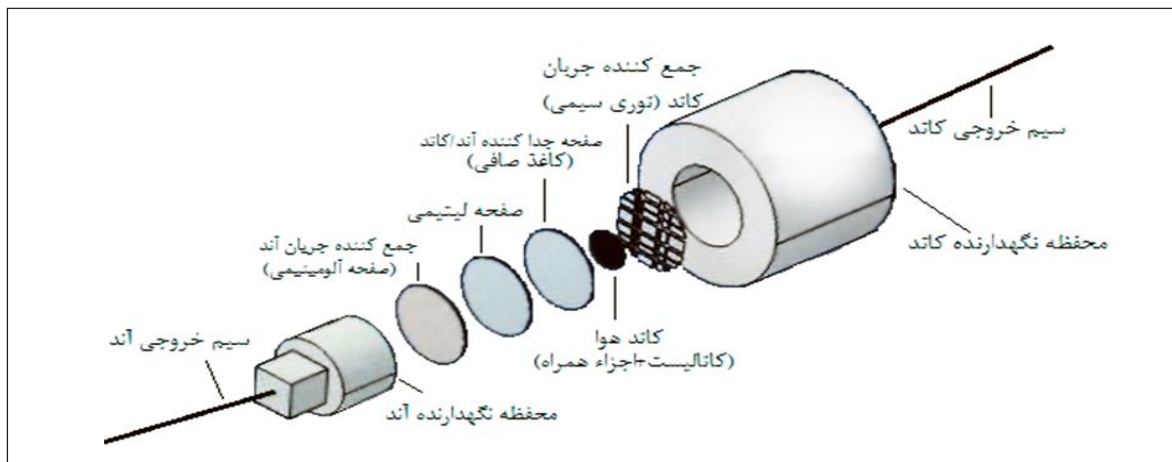
شکل ۲ اجزای باتری لیتیم-هوا

مایع یونی  $[C_2mim][BF_4]$ ، گرانی متوسطی داشت و به رنگ زرد کم‌رنگ بود. این مایع قابلیت به‌کارگیری به‌طور مستقیم را داشت زیرا گرانی آن زیاد نبود. اما برای اطمینان، محلول ۹۰٪ وزنی مایع یونی با حلال آلی اتیل استات به‌عنوان رقیق‌کننده، تهیه شد. باید مقدار حلال به علت پایین بودن نقطه جوش حلال کم باشد تا تبخیر نشود (به علت باز بودن کاتد هوا). به همین منظور، کمترین مقدار حلال به‌طوری که مقداری گرانی مایع یونی را کاش دهد، به‌کار گرفته شد.

#### جداکننده بین آند و کاتد باتری

به‌منظور ساده‌سازی و کاهش هزینه در طراحی باتری از کاغذ صافی واتمن معمول مورد استفاده در آزمایشگاه‌ها به‌عنوان جداکننده آند/کاتد استفاده شد. مزیت آن این است که حین تهیه آند لیتیمی و برای جلوگیری از اکسایش لیتیم تا هنگام قرارگیری در محفظه باتری، کاغذ صافی آغشته به الکترولیت مایع یونی بر آند قرار گرفته و سپس، سر جای خود در محفظه باتری قرار می‌گیرد.

#### چیدمان باتری



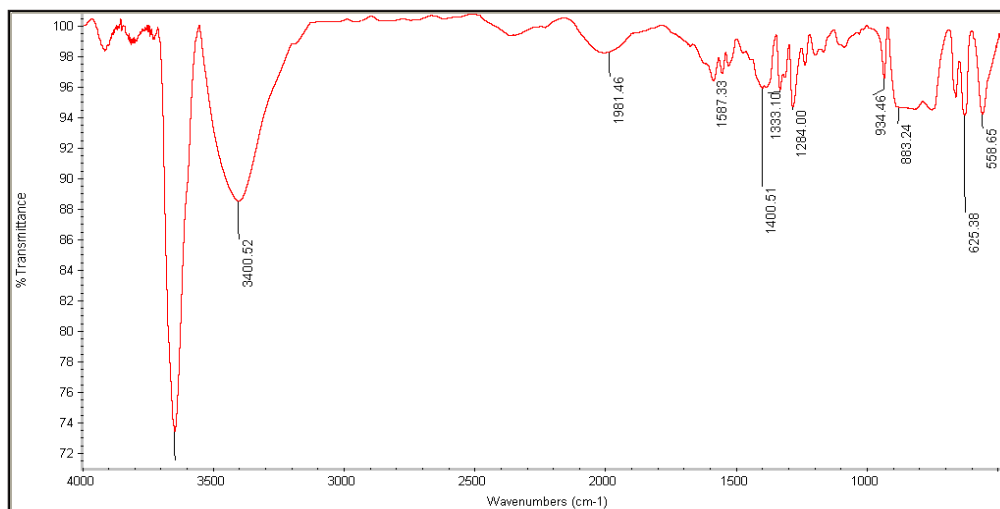
شکل ۳ چگونگی چینش اجزای باتری ساخته شده

### نتیجه‌ها و بحث

بررسی طیف‌های مایع یونی تهیه شده

$\text{CH}_2$ - و متیلی  $\text{CH}_3$ - زنجیره آلیفاتیکی اتیل، نوار جذبی موجود در  $1284, 100, 51 \text{ cm}^{-1}$  تا  $1333, 10 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات پیوند C-N، نوار جذبی موجود در  $1400, 51 \text{ cm}^{-1}$  تا  $1587, 33 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات پیوندهای C-C- موجود در حلقه متیل ایمیدازول و نوار موجود در  $3400, 52 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی پیوند O-H- و به دلیل رطوبت موجود در ساختار مایع یونی است.

در شکل ۴ طیف FTIR مایع یونی  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{BF}_4]$  نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که نوار موجود در  $558, 65 \text{ cm}^{-1}$  تا  $934, 46 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات ناحیه اثر انگشتی و همچنین پیوندهای B-F آنیون  $\text{BF}_4^-$ ، به ویژه نوار جذبی  $883, 24 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات پیوند C-H به فرم متیلنی



شکل ۴ طیف FTIR مایع یونی  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{BF}_4]$



به شکل رطوبت جذب‌شده در ذرات کاتالیست سنتز شده است. به‌منظور بررسی رفتار گرمایی و پایداری گرمایی کاتالیست، تجزیه وزن‌سنجی گرمایی در جوی از گاز بی‌اثر نیتروژن انجام شده است. برپایه نتایج موجود، در گستره دمایی کمتر از ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد، کمتر از ۵٪ کاهش وزن مشاهده شد، این مقدار کاهش وزن به دلیل حذف آب جذب‌سطحی (به شکل فیزیکی) و همچنین، خروج گازهای فرار احتمالی دیگر بر سطح کاتالیست است. در گستره دمایی بین ۶۰۰ تا ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد حدود ۲۰٪ کاهش وزن مشاهده شد که این کاهش وزن به دلیل خروج مواد معدنی باقیمانده از جمله کلریدهای باقیمانده در اطراف کاتالیست و خروج به شکل گاز است. در این دما بالاترین خلوص کاتالیست به‌دست آمد. در دماهای بالاتر از ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد وزن نمونه کمتر از ۵٪ کاهش پیدا کرده که این کاهش وزن برای به‌دست آمدن به خالص‌ترین ساختار کاتالیست بدون هرگونه ناخالصی احتمالی ناشی از اتمسفر و واکنشگر باقیمانده است. در مجموع نمونه در گستره دمایی صفر تا ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد حدود ۳۰٪ کاهش وزنی داشته است. بنابراین، می‌توان گفت که تا رسیدن به حالت خالص و مورد انتظار از کاتالیست، کاهش وزن ۳۰٪ از نمونه اولیه باید اتفاق بیفتد. همچنین، مقدار مقاومت مکانیکی کاتالیست که نشانه‌ای از پایداری گرمایی آن است، در سطح بالایی قرار دارد.

به‌منظور بررسی مطالعات فازی و تعیین اندازه ذره‌های تشکیل‌دهنده کاتالیست سنتز شده، الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه مورد مطالعه قرار گرفت. در این الگو، قله‌های پیک در زوایای  $18.1^\circ$ ،  $29.7^\circ$ ،  $35.0^\circ$ ،  $42.5^\circ$ ،  $52.8^\circ$  و  $61.9^\circ$  که به ترتیب به صفحه‌های بلوری (۱۰۱)، (۱۱۲)، (۲۰۰)، (۱۰۳)، (۲۱۱) و (۲۰۲) مربوط می‌شود که با الگوی کارت استاندارد JCPDS No. 89-4319 فاز  $MnFe_2O_4$  همخوانی دارد [۳۵]. همچنین، با معادله براگ میانگین اندازه ذره‌های تشکیل‌دهنده کاتالیست کمتر از ۳۰ نانومتر به‌دست آمد.

در شکل‌های ۵ و ۶ تصاویر SEM کاتالیست  $MnFe_2O_4/C$  سنتز شده، در دو مقیاس متفاوت نشان داده شده‌اند. همانگونه

در طیف C-NMR مایع یونی  $[C_2mim][BF_4]$ ، پیک موجود در  $14.7$  ppm مربوط به کربن  $-CH_3$  در زنجیر اتیل، پیک موجود در گستره  $33.3$  تا  $34.1$  ppm تا مربوط به کربن‌های متیلنی  $-CH_2$  پیک موجود در  $54.7$  ppm مربوط به کربن متیلی  $-CH_3$  متصل به اتم نیتروژن در حلقه ایمیدازول و پیک موجود در گستره  $12.0$  تا  $13.7$  ppm مربوط به کربن‌های  $-CH$  موجود در حلقه ایمیدازول است.

در طیف H-NMR مایع یونی پیک موجود در گستره  $1.2$  تا  $1.4$  ppm مربوط به هیدروژن‌های کربن  $-CH_2$  موجود در زنجیر اتیل، پیک موجود در گستره  $3.5$  تا  $3.6$  ppm مربوط به هیدروژن‌های کربن  $-CH_3$  موجود بر حلقه متیل ایمیدازول، پیک‌های موجود در گستره  $6.8$  تا  $9.9$  ppm مربوط به هیدروژن‌های  $-CH$  موجود در حلقه ایمیدازول است.

بررسی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی کاتالیست  $MnFe_2O_4/C$  در طیف فرسرخ تبدیل فوریه FTIR کاتالیست  $MnFe_2O_4/C$  نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که نوارهای جذبی موجود در گستره  $517.90$  تا  $712.14$   $cm^{-1}$  مربوط به ناحیه اثر انگستی نمونه کاتالیست ناشی از پیوندهای  $Mn-Fe$ ،  $Fe-Fe$  و یا  $Mn-Fe-Mn$  است. نوارهای جذبی موجود در گستره  $867.86$  تا  $1073.63$   $cm^{-1}$  مربوط به ارتعاش‌های فلز-اکسیژن  $Mn-Fe-O$  و یا  $Fe-O$  است [۳۴]. همچنین، این گستره مربوط به پیک جذبی برای ساختار اسپینل فریت است. نوار جذبی موجود در  $1404.01$  تا  $1509.71$   $cm^{-1}$  مربوط به ارتعاش‌های پیوند C-C به علت وجود ساختارهای آروماتیک، نوار جذبی موجود در  $1648.58$   $cm^{-1}$  مربوط به ارتعاش‌های پیوند  $C=C$ ، نوار جذبی موجود در  $1743.20$   $cm^{-1}$  مربوط به ارتعاش‌های گروه کربونیل  $C=O$  و نوار جذبی موجود در گستره  $2855.15$  تا  $2922.15$   $cm^{-1}$  مربوط به ارتعاش‌های پیوند C-H و همچنین، پیوند O-H به فرم دیمری که کل این گستره ( $1400$  تا  $3000$   $cm^{-1}$ ) به دلیل وجود ترکیب‌های آلی موجود در کربن کاتالیست است. نوار جذبی پهن موجود در  $3491.26$   $cm^{-1}$  مربوط به گروه هیدروکسیل OH

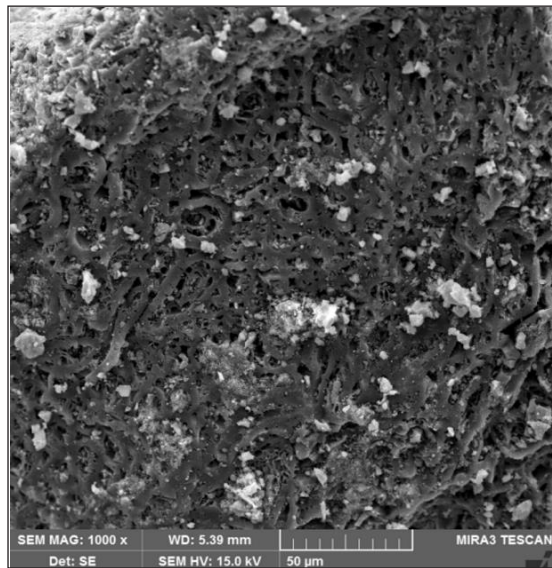


آزمون عملکرد باتری

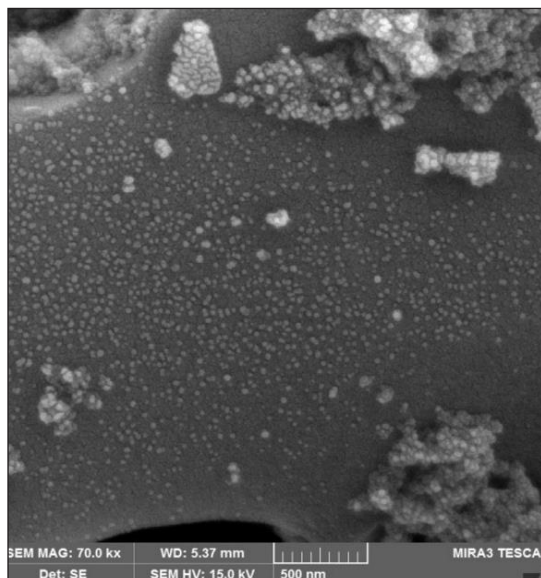
در شکل ۷ نمودار باردارشدن-بی بارشدن به دست آمده برای باتری ساخته شده با کاتد کربنی با کاتالیست  $MnFe_2O_4/C$  در چرخه های متفاوت باردارشدن-بی بارشدن نشان داده شده است. در حین انجام آزمایش نخستین چرخه باردارشدن در حدود ۶۰ دقیقه انجام شد ولی بی بارشدن آن سریع و کمتر از ۱ دقیقه اتفاق افتاد ولی در چرخه های پس از آن، باردارشدن-بی بارشدن پشت سر هم و به سرعت انجام شد. در این نمودارها محور عمودی نشان دهنده ولتاژ بر حسب میلی ولت و محور افقی بر حسب زمان (ثانیه) است. می توان مشاهده کرد که باتری ساخته شده با کاتالیست نانوجندسازه  $MnFe_2O_4/C$  به خوبی قابلیت برگشت پذیری در طی فرایند باردارشدن-بی بارشدن را دارد. پایداری باتری در حضور این کاتالیست واضح و مشخص است زیرا با افزایش تعداد چرخه باردارشدن-بی بارشدن کاهش در ولتاژ باردارشدن مورد نیاز و یا بی بارشدن خروجی رخ نداده است. همچنین، برگشت پذیری باتری در تعداد دفعات باردارشدن و بی بارشدن تا چرخه های ۱۰۰۰ بار آزمون شده به خوبی قابل انجام است. در جدول ۱ خلاصه مشخصات وضعیت باتری شامل ولتاژ باردارشدن و بی بارشدن، جریان ورودی و خروجی و همچنین، توان باتری ساخته شده در حضور این کاتالیست آورده شده است. با توجه به نمودارهای چرخه باردارشدن-بی بارشدن مشاهده می شود که ولتاژ بی بارشدن در گستره ۳ تا  $3/2$  ولت به دست آمده و مقدار ولتاژ باردارشدن اولیه ۴ ولت بوده است. این نتیجه یعنی اینکه مقدار بیش ولتاژ در حدود  $0/8$  تا  $1/0$  ولت است. همچنین، پیک های منظمی از نظر ارتفاع و فواصل افقی که نشان از رفتار تکرار پذیری باتری در حضور کاتالیست مورد استفاده است، مشاهده می شود. همچنین، با افزایش تعداد دفعات چرخه باردارشدن-بی بارشدن هیچ روند کاهشی در مقدار ولتاژ بی بارشدن پس از ۱۰۰۰ چرخه مشاهده نمی شود. نتایج به طور کامل مشابه برای ۱۰۰۰ چرخه فرایند باردارشدن-بی بارشدن باتری پس از گذشت ۳۰ روز از کارکرد مداوم باتری نیز به دست آمد.

شایان ذکر است که آزمون های باردارشدن-بی بارشدن برای

که مشاهده می شود، کاتالیست سنتز شده به صورت اسفنجی است. همگن بودن ذره های تشکیل دهنده کاتالیست نیز از ویژگی چشمگیر دیگر کاتالیست سنتز شده است که اندازه آن ها کمتر از ۳۰ نانومتر است. شکل ذره ها مایل به کروی است. با توجه به همگن بودن ریخت کاتالیست، می توان ادعا کرد که فعالیت کاتالیستی آن در هر مکان یکسان خواهد بود [۳۶].



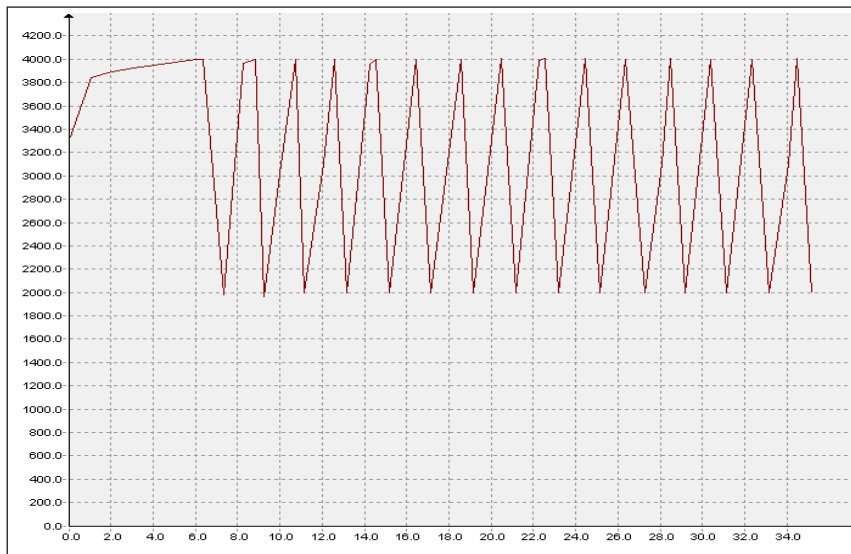
شکل ۵ تصویر SEM کاتالیست در مقیاس ۵۰ میکرومتر



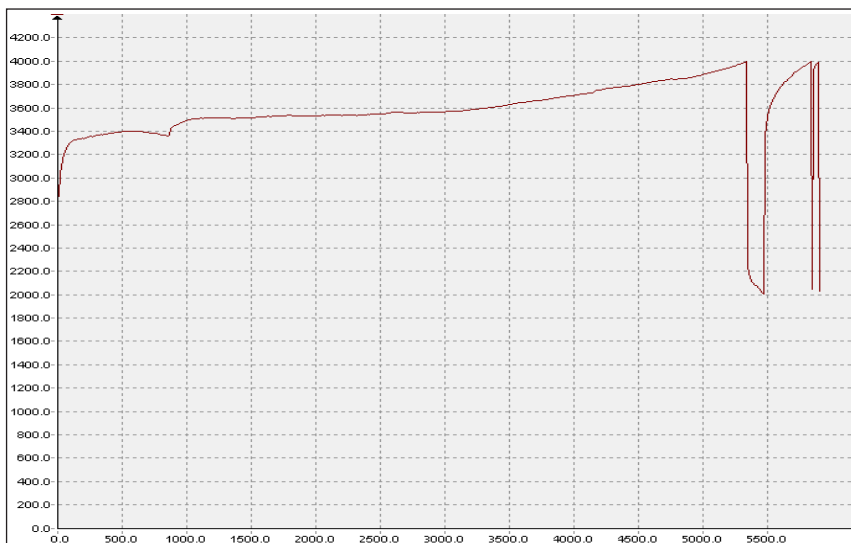
شکل ۶ تصویر SEM کاتالیست در مقیاس ۵۰۰ نانومتر

چرخه‌ها برگشت‌پذیر نبوده و مقدار ارتفاع یا مساحت پیک‌های باردارشدن و بی‌بارشدن یکسان نیست. همچنین، مدت موردنیاز برای باردارشدن باتری خیلی بیشتر از باتری بدون کاتالیست است که در محور افقی این نمودارها قابل مشاهده است، در حالی که باتری با کاتالیست به سرعت یعنی در زمان کمتری باردارشدن و بی‌بارشدن می‌شود. این نتایج بیانگر تأثیر کاتالیست در این نوع باتری‌ها است.

باتری ساخته‌شده بدون کاتالیست با ۳ چرخه برای مقایسه نیز انجام شد که نتایج نمودار به‌دست آمده در شکل ۸ نشان داده که بیش‌ترین تعداد دفعات چرخه باردارشدن-بی‌بارشدن برای باتری بدون کاتالیست بین ۱ تا ۳ مرتبه و آن هم نامنظم است و در چرخه‌های بیشتر، باتری رفتار برگشت‌پذیری از خود نشان نداد و نمودار به صورت افقی درآمد. برای باتری بدون کاتالیست رفتار



شکل ۷ منحنی باردارشدن-بی‌بارشدن برای ۱۵ چرخه از باتری لیتیوم-هوا در حضور نانوکاتالیست



شکل ۸ منحنی باردارشدن-بی‌بارشدن برای ۳ چرخه از باتری لیتیوم-هوا بدون حضور کاتالیست

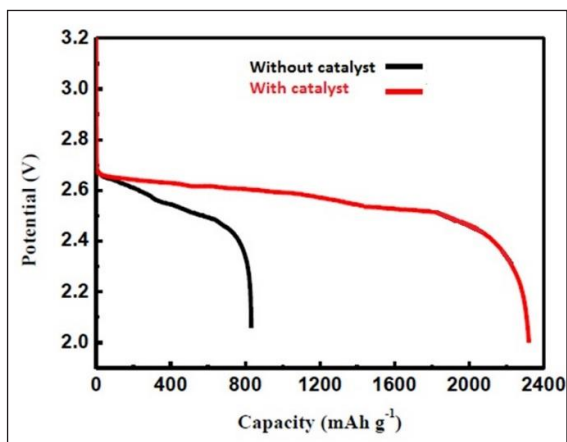
جدول ۱ مشخصات باتری ساخته شده لیتیم-هوا در حضور نانوکاتالیست

ولتاژ باردارشدن (mV)	ولتاژ بی بارشدن (mV)	جریان ورودی (mA)	جریان خروجی (mA)	توان (mW)	دفعات باردارشدن-بی بارشدن
۴۰۰۰	۳۰۰۰-۳۲۰۰	۶/۹۰۰	-۶/۹۰۰	۳۸-۳۵	>۱۰۰۰

بازه زمانی ۳۰ روزه، دو باتری با ساختار به طور کامل یکسان ولی الکترولیت متفاوت (یکی مایع یونی مورد استفاده و دیگری نمک لیتیم (به یس تری فلئورومتان سولفونیل) امید حل شده در پرکلریک اسید و حلال آلی دی متیل کربنات) رفتار باتری پس از دفعات مکرر باردارشدن-بی بارشدن مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که باتری با الکترولیت مایع یونی  $[C_2mim][BF_4]$  پس از گذشت ۳۰ روز (هر روز باتری به مدت ۶ ساعت باردارشدن و در چرخه ۱۰۰۰ بی بارشدن می شد) هیچ گونه تغییری در رفتار برگشت پذیری چرخه های باردارشدن-بی بارشدن آن مشاهده نشد. برای باتری دارای الکترولیت آلی حاوی نمک لیتیم، پس از گذشت ۳۰ روز حدود ۴۰٪ ارتفاع پیک های باردارشدن-بی بارشدن کاهش یافت. بنابراین، با توجه به کوچک بودن ابعاد باتری و مساحت های آند و کاتد می توان گفت که دلیل کاهش ارتفاع پیک ها به علت رفتار غیر برگشت پذیر فرایندهای رخ داده در باتری (یعنی ORR و OER) بود که این نتیجه خود به دلیل تبخیر حلال آلی است. همچنین، به طور چشمی در هر روز بازدیدی از کاتد که در پیچه ورود/خروج برای تأمین/خروج اکسیژن هوا داشت، به کمک آینه ای معمولی مقدار بخارهای نشت کرده بر آن بررسی شد. برای این باتری پس از گذشت روزهای متوالی مقداری بخار (ناشی از تبخیر حلال الکترولیت) مشاهده شد. این نتایج نشان می دهد که استفاده از مایع یونی در مقایسه با حلال آلی رایج مورد استفاده مزیت هایی مانند پایداری و مقاومت در برابر تبخیرشدن و کاهش بازده و طول عمر باتری دارد. همچنین می توان نتیجه گرفت که به دلیل پایداری گرمایی الکترولیت (نقطه جوش بیشتر از ۳۵۰ درجه سانتی گراد)، امکان تخریب باتری در صورت کارکرد بیش از حد و یا حالت انفجاری آن کاهش می یابد که رسالت اصلی این نوع الکترولیت ها به حساب می آید.

بررسی رفتار الکتروشیمیایی باتری در حضور کاتالیست  $MnFe_2O_4/C$

در شکل ۹ اثر نانوکاتالیست  $MnFe_2O_4/C$  بر کارایی بی بارشدن باتری لیتیم-هوا در چگالی جریان ۰/۱ میلی آمپر بر سانتی متر نشان داده شده است. ولتاژ بی بارشدن و ظرفیت باتری با و بدون کاتالیست بررسی شده و این مقدار برای باتری با داشتن کاتالیست افزایش یافته است. همان طور که در شکل ۹ نشان داده شده، ظرفیت بی بارشدن اولیه در چگالی جریان ۰/۱ میلی آمپر/سانتی متر برای باتری با کاتالیست برابر با  $2360 \text{ mAh g}^{-1}$  و برای باتری بدون کاتالیست برابر با  $815 \text{ mAh g}^{-1}$  است. همچنین، در چگالی جریان ۰/۲ میلی آمپر/سانتی متر ظرفیت بی بارشدن برای باتری با کاتالیست برابر با  $710 \text{ mAh g}^{-1}$  و برای باتری بدون کاتالیست برابر با  $535 \text{ mAh g}^{-1}$  به دست آمد.



شکل ۹ ویژگی بی بارشدن باتری در چگالی جریان ۰/۱ میلی آمپر/سانتی متر

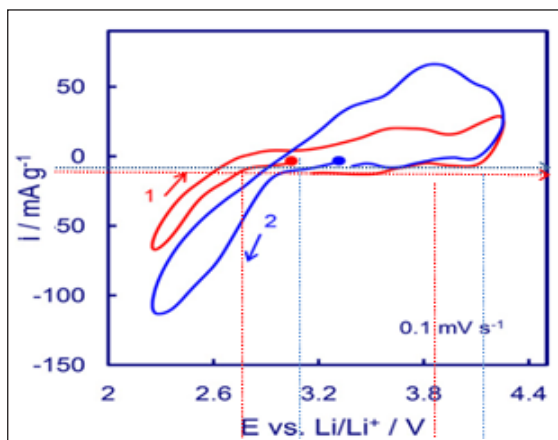
به منظور بررسی طول عمر باتری که به عنوان یکی از مزیت های استفاده از مایع یونی به عنوان الکترولیت بشمار می رود، در یک

نمودار ولتاسنجی چرخه‌ای سل لیتیم-هوا

در شکل ۱۰ نتایج آزمون ولتاسنجی چرخه‌ای نخستین چرخه برای باتری (سل) لیتیم-هوا با و بدون کاتالیست نشان داده شده است. می‌توان دید که کاهش اکسیژن در پتانسیل ۲/۹۴ ولت نسبت به الکتروود لیتیم در سل با کاتالیست و برای باتری بدون کاتالیست در پتانسیل ۲/۸۰ ولت شروع شده است. این کاهش اکسیژن متعلق به واکنش بی‌بارشیدن و تولید فراورده لیتیم دی‌اکسید  $Li_2O_2$  است و حدود ۰/۱۴ ولت نسبت به باتری بدون کاتالیست جابه‌جا شده که این جابه‌جایی در پتانسیل کاهش مربوط به اثرات کاتالیستی است. افزون به این، سل با کاتالیست جریان کاهش بالاتری نسبت به سل بدون کاتالیست دارد. این نتیجه نشان می‌دهد که کاتالیست،

مقدار قطبیده‌شدن را در سلول کاهش داده و بر واکنش اکسایش  $Li_2O_2$  نیز مؤثر بوده است. یعنی اینکه عکس واکنش کاهش برای اکسیژن، اکسایش از ولتاژ ۴/۰ شروع شده و پیک اکسایشی در ولتاژ ۳/۸ ولت نسبت به لیتیم مشاهده شده است. در سل بدون کاتالیست پیک اکسایشی مشابهی به نظر می‌رسد که تا زمانی که پتانسیل به ۴/۱ ولت افزایش یابد، مشاهده می‌شود.

مقایسه کارایی باتری ساخته‌شده با دیگر باتری‌های لیتیم-هوا در جدول ۲ به مقایسه کارایی کاتالیست مورد استفاده در باتری لیتیم-هوا با دیگر باتری‌های لیتیم هوا پرداخته شده است. روشن است که هرچقدر مقدار ظرفیت بی‌بارشیدن باتری بالا (توانایی



شکل ۱۰- نمودار ولتاسنجی چرخه‌ای نخستین چرخه سل باتری لیتیم-هوا ساخته‌شده

(نمودارهای ۱ و ۲ به ترتیب برای باتری‌های بدون و با کاتالیست است.)

(آزمون در سامانه سه الکترودی بین ولتاژ ۲/۲ و ۴/۳ در سرعت اسکن ۰/۱ میلی‌ولت بر ثانیه انجام شده است.)

جدول ۲ مقایسه کارایی باتری ساخته‌شده با دیگر باتری‌های لیتیم هوا

مرجع	ظرفیت ویژه بی‌بارشیدن (mAh/g)	مقدار بیش‌ولتاژ (V)	پتانسیل باردارشدن (V)	پتانسیل بی‌بارشیدن (V)	نوع کاتالیست
[۲۶]	۱۱۵۰	۱/۴	۳/۶	۲/۱	Pt-Au کاتالیست
[۳۷]	۴۳۰۰	۲/۳	۴/۳	۲/۰	نانوچندسازه $C/Co_3O_4$
[۳۸]	۲۲۶۰	۰/۷	۳/۳	۲/۶	کاتالیست $V_2O_5$
[۳۹]	۲۱۲۸	۰/۸	۳/۴	۲/۶	نانوکاتالیست $CeO_2$
[۲]	۳۶۵۰	۰/۹-۰/۷	۳/۶	۲/۹-۲/۷	کاتالیست $\alpha-MnO_2/Pd$
کار حاضر	۲۲۶۰	۰/۸	۴/۰	۳/۲-۳/۰	کاتالیست $MnFe_2O_4/C$

شامل بالابودن جریان بی‌بارشیدن خروجی و کم‌بودن مقدار بیش‌ولتاژ در سامانه باتری است. به دلیل استفاده از مایع یونی با مقاومت گرمایی بالا (نقطه جوش مایع یونی بالاتر از ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد) به‌عنوان الکترولیت مقدار خطر انفجاری باتری به‌طور چشمگیری کاهش می‌یابد. همچنین، در صورت تخریب باتری و ورود مواد سازنده باتری پس از استفاده طولانی مدت، به دلیل سب‌بودن (پایین‌بودن فشار بخار) ضرری برای محیط‌زیست ندارد. از طرفی با کارکرد زیاد باتری، گرم‌شدن آن مشکلی در کارایی باتری ایجاد نخواهد کرد. بالا بودن ظرفیت بی‌بارشیدن در حضور کاتالیست در مقایسه با بدون کاتالیست و همچنین، بررسی تعداد چرخه‌های باردارشدن-بی‌بارشیدن نشان از کارایی کاتالیست در باتری است. بالا بودن تعداد چرخه باردارشدن-بی‌بارشیدن بدون افت ولتاژ و جریان نشان‌دهنده تکرارپذیر بودن فرایند باردارشدن-بی‌بارشیدن و عملکرد باتری است. برپایه نتایج ولتامتری چرخه‌ای وجود پیک‌های کاتدی و آندی جریان و ولتاژ نشان‌دهنده برگشت‌پذیر بودن واکنش‌های OER و ORR است. همچنین، اثرات کاتالیستی با جابه‌جایی مقدار پتانسیل کاهش به سمت مقادیر ولتاژ بزرگ‌تر خود را نشان داد. سادگی در طراحی باتری مانند استفاده از کاغذ صافی به‌عنوان صفحه جداکننده و آسانی به‌کارگیری آن، یکی دیگر از مزیت‌های باتری ساخته‌شده است.

باتری در خروجی جریان ولتاژ خود بر حسب گرم کاتد، ولتاژ موردنیاز باردارشدن پایین (ولتاژ و انرژی موردنیاز باردارشدن باتری)، ولتاژ بی‌بارشیدن خروجی بالا (یعنی ولتاژ خروجی باتری) و مقدار بیش‌ولتاژ که نشان‌دهنده مقدار اختلاف ولتاژ باردارشدن-بی‌بارشیدن است، کم باشد، باتری کارایی مناسب‌تری دارد. با توجه به جدول ۲ مشاهده می‌شود که باتری ساخته‌شده نسبت به بیشتر باتری‌های مقایسه شده اورلتاژ کمتری دارد. همچنین، مقدار ظرفیت بی‌بارشیدن خروجی بالا و قابل مقایسه‌ای دارد. شایان ذکر است که مقدار عامل‌های مقایسه شده به مساحت کاتد و آند مورد استفاده، چگالی جریان آزمون شده و همچنین، استفاده از هوا یا اکسیژن به عنوان ورودی کاتد هنگام آزمون بستگی دارد. با توجه به اینکه کارهای مقایسه شده تا حدودی از نظر شرایط آزمون با هم متفاوت است، قیاس انجام‌شده کلی و کیفی است.

### نتیجه‌گیری

نانوکاتالیست  $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{C}$  برای نخستین بار است که به‌عنوان افزودنی کاتد در ساخت باتری‌های لیتیوم-هوا مورد استفاده قرار می‌گیرد. این کاتالیست دارای مزایایی مانند سنتز آسان، بازده بالای سنتز، در دسترس بودن واکنشگر و مساحت سطح خوب به دلیل ریزبودن اندازه ذره‌ها برای جلوگیری از مسدودشدن حفره‌های کاتد نقش ایفا می‌کند. ویژگی‌های باتری ساخته‌شده

### مراجع

- [1] Hosseini, M.; Soleymani, M.; Dashti-Khavidaki, H.; Iran. J. Anal. Chem. 6, 54–62, 2019.
- [2] Kumar-Thapa, A.; Ishihara, T.; J. Power Sources 196, 7016–7020, 2011.
- [3] Abraham, K.M.; Jiang, Z.; J. Electrochem. Soc. 143, 7016–7020, 1996.
- [4] Read, J.; Mutolo, K.; Ervin, M.; Behl, W.; Wolfenstine, J.; Driedger, A.; Foster, D.; J. Electrochem. Soc. 150, A1351–A1356, 2003.
- [5] Elia, G.A.; Hassoun, J.; Kwak, W.J.; Sun, Y.K.; Scrosati, B.; Mueller, F.; Bresser, D.; Passerini, S.; Oberhumer, P.; Tsiouvaras, N.; Reiter, J.; Nano Lett. 14, 6572–6577, 2014.
- [6] Hosseini, M.; Dalali, N.; Moghaddasfar, S.; J. Anal. Chem. 69, 1141–1146, 2014.
- [7] Hosseini, M.; Dalali, D.; Sep. Sci. Technol. 49, 1889–1894, 2014.
- [8] Kuboki, T.; Okuyama, T.; Ohsaki, T.; Takami,

- N.; J. Power Sources 146, 766–769, 2005.
- [9] Yang, W.; Salim, J.; Ma, C.; Ma, Z.; Sun, C.; Li, J.; Chen, L.; Kim, Y.; Electrochem. Commun. 28, 13–16, 2013.
- [10] Lu, J.; Chem. Rev. 114, 5611–5640, 2014.
- [11] Kravtsov, A.; Ein-Eli, Y.; J. Power Sources 196, 886–893, 2011.
- [12] Lu, Y.C.; Xu, Z.C.; Gasteiger, A.; Chen, S.; Kimberly, H.S.; Yang, S.H.; J. Am. Chem. Soc. 132, 12170–12178, 2010.
- [13] Lin, X.; Zhou, L.; Huang, T.; Yu, A.; Int. J. Electrochem. Sci. 7, 9550–9559, 2012.
- [14] Jin, L.; Xu, L.P.; Morein, C.; Chen, C.H.; Lai, M.; Dharmarathna, S.; Doble, A.; Suib, S.L.; Adv. Funct. Mater. 20, 3373–3380, 2010.
- [15] Lu, Y.C.; Gasteiger, H.A.; Shao-Horn, Y.; J. Am. Chem. Soc. 133 (47), 19048–19051, 2011.
- [16] Cheng, H.; Scott, K.; Applied Catalysis B: Environm. 108, 140–151, 2011.
- [17] Li, S.; Sun, C.; Chen, L.; Goodenough, J.B.; Kim, Y.; J. Mater. Chem. 22, 18902–18907, 2012.
- [18] Zhang, Y.; Li, X.; Zhang, M.; Liao, S.; Dong, P.; Xiao, J.; Zhang, Y.; Zeng, X.; Ceramics Inter. 43 (16), 14082–14089, 2017.
- [19] Fu, Z.H.; Lin, X.J.; Huang, T.; Yu, A.S.; J. Solid State Electrochem. 16, 1447–1453, 2012.
- [20] Feng, N.; Mu, X.; Zheng, M.; Wang, C.; Lin, Z.; Zhang, X.; Shi, Y.; He, P.; Zhou, H.; Nanotechnol. 27(36), 365402–365410, 2016.
- [21] Wu, M.C.; Zhao, T.S.; Tan, P.; Jiang, H.R.; Zhu, X.B.; Electrochim. Acta. 211, 545–551, 2016.
- [22] Yin, J.; Li, Y.; Lv, F.; Fan, Q.; Zhao, Y.Q.; Zhang, Q.; Wang, W.; Cheng, F.; Xi, p.; Guo, S.; ACS Nano 11 (2), 2275–2283, 2017.
- [23] Cui, Y.M.; Wen, Z.Y.; Liu, Y.; Energ. Environ. Sci. 4, 4727–4731, 2011.
- [24] Zhao, G.; Zhang, L.; Wang, B.; Sun, K.; Electrochim. Acta. 184, 117–123, 2015.
- [25] Sener, T.; Kayhan, E.; Metin, O.; Sevim, M.; J. Power Sources 288, 36–41, 2015.
- [26] Zhang, J.; Chen, G.; An, M.; Wang, P.; Inter. J. Electrochem. Sci. 7, 11957–11965, 2012.
- [27] Yang, W.; Salim, J.; Li, S.; Sun, C.; Chen, L.; Goodenough, J.B.; Kim, Y.; J. Mater. Chem. 22, 18902–18907, 2012.
- [28] Yang, W.; Salim, J.; Ma, C.; Ma, Z.; Sun, C.; Li, J.; Chen, L.; Kim, Y.; Electrochem. Communications 28, 13–16, 2013.
- [29] Kuboki, T.; Okuyama, T.; Ohsaki, Y.; Takami, N.; J. Power Sources 146, 2766–769, 2005.
- [30] Grande, L.; Paillard E.; Kim, G. T.; Monaco, S.; Inter. J. Molecular Sci. 15, 8122–8137, 2014.
- [31] Hosseini, M.; Dalali, N.; Mohammad Nejad S.; J. Chin. Chem. Soc. 59, 872–878, 2012.
- [32] Peng, B.; Xu, Y.; Wang, X.; Shi, X.; Mulder, F.M.; Sci. China-Phys. Mech. Astron. 60 (6), 64611–64618, 2017.
- [33] Pacaldo, R.S.; Aydın, M.; Sivacioglu, A.; Aspects of Appl. Bio. 112; 131–138, 2011.
- [34] Altincekica, T.G.; Boza, I.; Baykal, A.; Kazan, S.; Topkaya, R.; Toprak, M.S.; J. Alloys Compounds 493, 493–498, 2010.
- [35] Rahmani, Ar.; Karimi, G.R.; Rahmani, Ab.; Hosseini, M.; Rahmani, As.; Desalination Water Treat., 89, 250–257, 2017.
- [36] Agouriane, E.; Rabi, B.; Essoumhi, A.; Razouk, A.; Sahlaoui, M.; Costa, B.F.O.; Sa-

- jjeddine, M.; J. Mater. Environment Sci. 7, 4116-4120, 2016.
- [37] Park, C.S.; Kim, K.S.; Park, Y.J.; J. Power Sources 244, 72-79, 2013.
- [38] Lim, S.H.; Kim, B.K.; Yoon, W.Y.; J. Appl. Electrochem. 42, 1045-1048, 2012.
- [39] Lin, X.; Zhou, L.; Huang, T.; Yu, A.; Int. J. Electrochem. Sci. 7, 9550-9559, 2012.



## Increasing in the capacity and lifetime of lithium-air batteries using nano-composite of $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{C}$ as catalyst and ionic liquid of $[\text{C}_2\text{mim}][\text{BF}_4]$ as electrolyte

Mehdi Hosseini<sup>1,\*</sup>, Nasser Jalili Jahani<sup>2</sup>

1. Assistance Prof. of Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, Ayatollah Boroujerdi University, Boroujerd, Iran
2. Ph.D. in Analytical Chemistry, Department of Chemistry (visiting lecturer), Faculty of Science, Ayatollah Boroujerdi University, Boroujerd, Iran

Received: December 2018, Revised: February 2019, Accepted: February 2019

**Abstract:** Today, air-lithium rechargeable batteries have wide applications in devices with energy saving capabilities. To increase performance and lifetime on these batteries, use of a catalyst and electrolyte are necessary. So, use of a catalyst from metal-transitional metals oxide based on carbon  $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{C}$  with high surface in construction of battery cathode. To increase safety, lifetime and battery charging-discharging capacity, an ionic liquid of 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{BF}_4]$  as electrolyte may be used. Properties of catalyst by using common techniques such as FTIR, TGA/DTG, XRD, and SEM were examined. Results showed that catalyst had porous, homogeneous structure, and particles size of 30 nm. Use of a catalyst at nanodimensions and ionic electrolyte with high conductivity caused to discharge capacity of battery to  $2360 \text{ mAh g}^{-1}$  and for battery without any catalyst to  $815 \text{ mAh g}^{-1}$  at current density of  $0.1 \text{ mA cm}^{-1}$ . At current density of  $0.2 \text{ mA cm}^{-1}$  discharge capacities for battery with catalyst  $710 \text{ mAh g}^{-1}$  and without catalyst  $535 \text{ mAh g}^{-1}$  were obtained. Increase in discharge-charge cycles in presence of catalyst ( $>1000$  times) compared with battery without catalyst (up to 3 times) represent performance of used catalyst. Due to ionic electrolyte stability, lifetime of battery about 2 times more than rather battery with common electrolyte. Decrease in difference between discharge and charge processes potential is one of the advantages of battery. Results showed that the use a catalyst of  $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{C}$  caused to significantly increasing in battery discharge capacity.

**Keywords:** Lithium-air battery, catalyst of  $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{C}$ , ionic liquid of  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{BF}_4]$ , increasing in performance