

Spruce wood-derived monolithic carbon cathode for rechargeable zinc-air batteries

Zeinab Oodi Zare¹, Mahdi Mashkour^{*2}, Taghi Tabarsa³, Davood Rasouli⁴,
Mehrdad Mashkour⁵

1. Ph.D. Student, Dept. of Wood Technology and Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran. E-mail: zeinabzare3518@yahoo.com
2. Corresponding Author, Associate Prof., Dept. of Wood Technology and Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran. E-mail: mashkour@gau.ac.ir
3. Professor, Dept. of Wood Technology and Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran. E-mail: tabarsa@gau.ac.ir
4. Assistant Prof., Dept. of Wood Technology and Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran. E-mail: rasouli@gau.ac.ir
5. Postdoc Researcher, Division of Materials Science, Dept. of Engineering Sciences and Mathematics, Luleå University of Technology, Luleå, Sweden. E-mail: mehrdad.mashkour@ltu.se

Article Info

Article type:
Full Length Research Paper

Article history:
Received: 04.27.2024
Revised: 06.07.2024
Accepted: 06.07.2024

Keywords:
Battery,
Carbonized wood,
Cathode electrode,
Electrochemical performance,
Pyrolysis temperature

ABSTRACT

Background and Objectives: Rechargeable zinc-air batteries present a compelling alternative to lithium-ion batteries due to their safety features, affordability, and high theoretical energy density, primarily attributed to non-flammable electrolytes. However, the practical performance of zinc-air batteries is limited by slow air cathode reaction kinetics. This research aims to evaluate the performance of monolithic carbon electrodes derived from spruce wood as air cathodes in zinc-air batteries.

Materials and Methods: Air-dried sapwood of spruce (*Picea orientalis*) was utilized as the starting material for fabricating carbon electrodes. The wood pieces were initially cut into cross-sectional, radial, and tangential blocks with dimensions of 3 × 50 × 50 mm. Monolithic carbon electrodes were then produced by subjecting the wood blocks to slow pyrolysis under an inert atmosphere at specific temperature programs. All pyrolyzed samples were sanded to a thickness of approximately 1 mm. The study investigated and analyzed the effect of the maximum pyrolysis temperature (800 and 1000 °C) and the type of wood cutting on the morphological and physicochemical properties of the carbon electrodes, as well as their electrochemical performance in zinc-air batteries.

Results: The results demonstrated a significant influence of the maximum pyrolysis temperature and the type of wood cutting, relative to the fiber direction, on the electrochemical performance of the fabricated carbon electrodes used as air cathodes. Increasing the maximum pyrolysis temperature from 800 to 1000 °C led to an improvement in the electrochemical performance of the carbon electrodes. Furthermore, monolithic carbon electrodes derived from spruce wood with large cross-sectional surface areas exhibited superior electrochemical characteristics compared to their counterparts with large tangential and radial surface areas. Overall, zinc-air batteries assembled with carbon cathode electrodes of large cross-sectional area, fabricated at a pyrolysis temperature of 1000 °C, demonstrated significantly enhanced electrochemical performance in impedance spectroscopy and linear sweep voltammetry tests.

Conclusion: In summary, the improved electrochemical performance of the air cathodes with an increased maximum pyrolysis temperature was attributed to the development of structural porosity and specific surface area in the fabricated electrodes. For spruce wood-derived electrodes, the presence of longitudinally oriented tracheids, along with the smaller thickness of the monolithic carbon electrodes compared to tracheid length, likely facilitated efficient electrolyte and electron transport within the cathode electrodes' large cross-sectional area. This efficient transport mechanism is believed to contribute to the overall improved electrochemical performance of the cell.

Cite this article: Oodi Zare, Zeinab, Mashkour, Mahdi, Tabarsa, Taghi, Rasouli, Davood, Mashkour, Mehrdad. 2024. Spruce wood-derived monolithic carbon cathode for rechargeable zinc-air batteries. *Journal of Wood and Forest Science and Technology*, 31 (1), 159-178.



© The Author(s).

DOI: 10.22069/JWFST.2024.22350.2059

Publisher: Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources

کاتد کربنی مونولیتیک مشتق شده از چوب نوئل برای باتری‌های روی- هوای قابل شارژ

زینب عودی زارع^۱، مهدی مشکور^{۲*}، تقی طبرسا^۳، داود رسولی^۴، مهرداد مشکور^۵

۱. دانشجوی دکتری گروه تکنولوژی و مهندسی چوب، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران. رایانامه: zeinabzare3518@yahoo.com
۲. نویسنده مسئول، دانشیار گروه تکنولوژی و مهندسی چوب، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران. رایانامه: mashkour@gau.ac.ir
۳. استاد گروه تکنولوژی و مهندسی چوب، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران. رایانامه: tabarsa@gau.ac.ir
۴. استادیار گروه تکنولوژی و مهندسی چوب، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران. رایانامه: rasouli@gau.ac.ir
۵. محقق پسادکتری، بخش علوم مواد، گروه علوم مهندسی و ریاضیات، دانشگاه صنعتی لولتا، لولتا، سوئد. رایانامه: mehrdad.mashkour@ltu.se

| اطلاعات مقاله | چکیده |
|---|---|
| نوع مقاله: مقاله کامل علمی- پژوهشی | سابقه و هدف: باتری‌های قابل شارژ روی- هوا به دلیل چگالی انرژی نسبتاً بالا، سازگاری با محیط‌زیست، ایمنی منتج از الکترولیت‌های غیرقابل اشتعال و مقرون‌به‌صرفه بودن، به‌عنوان سیستم‌های ذخیره انرژی جایگزین امیدوارکننده‌ای برای باتری‌های لیتیوم- یون امروزی در تأمین انرژی به شمار می‌روند؛ اما چگالی انرژی عملیاتی شده نسبت به مقدار تئوری در باتری‌های روی- هوا هم‌چنان بسیار پایین است و سینتیک ضعیف الکتروشیمیایی در واکنش‌های مربوط به کاتد هوا یکی از مهم‌ترین موارد دخیل در این امر می‌باشد. هدف این پژوهش، ارزیابی کارایی الکترودهای کربنی مونولیتیک مشتق‌شده از چوب درخت نوئل به‌عنوان کاتد هوا در باتری روی- هوا می‌باشد. |
| تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۲/۰۸ تاریخ ویرایش: ۱۴۰۳/۰۳/۱۸ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۳/۱۸ | |
| واژه‌های کلیدی: الکتروکاتد، باتری، چوب کربنیزه، دمای پیرولیز، عملکرد الکتروشیمیایی | مواد و روش‌ها: در این پژوهش، از برون‌چوب هواخشک شده درخت نوئل به‌عنوان ماده پیش‌ساز الکترودهای کربنی استفاده شد. نخست مقطوعات چوب اولیه، به بلوک‌های عرضی، شعاعی و مماسی با ابعاد ۳ * ۵۰ * ۵۰ میلی‌متر بریده و با روش پیرولیز آرام در محیطی عاری از اکسیژن، با اعمال برنامه‌های دمایی معین به الکترودهای کربنی یکپارچه تبدیل شدند. تمامی مقطوعات پیرولیز شده با فرآیند سمباده‌زنی به ضخامت حدود ۱ میلی‌متر تبدیل شدند. در ادامه، اثر دمای بیشینه فرآیند پیرولیز (۸۰۰ و ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد) و نوع برش مقطوعات چوبی اولیه بر ویژگی‌های ریخت‌شناسی و فیزیکی- شیمیایی الکترودهای کربنی تولید شده و کارایی الکتروشیمیایی آن‌ها در باتری‌های روی هوا مورد بررسی و تحلیل قرار گرفت. |

یافته‌ها: نتایج به دست آمده تأثیر قابل ملاحظه دمای بیشینه فرآیند پیرولیز و نوع برش مقطوعات چوبی اولیه متناسب با راستای الیاف را بر کارایی الکتروشیمیایی الکترودهای کربنی ساخته شده به عنوان کاتد هوا نشان داد. با افزایش دمای بیشینه پیرولیز از ۸۰۰ به ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد، عملکرد الکتروشیمیایی الکترودهای کربنی تهیه شده بهبود یافت. هم‌چنین، الکترودهای کربنی مونولیتیک مشتق شده از چوب نوتل با سطح مقطع بزرگ عرضی، ویژگی‌های الکتروشیمیایی برتری را نسبت به هم‌تایان خود (نمونه‌های واجد سطح مقطع‌های بزرگ مماسی و شعاعی) نشان دادند. به‌طور کلی، باتری‌های مونتاژ شده با الکترودهای کربنی واجد سطح مقطع بزرگ عرضی و دمای پیرولیز ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد، به‌طور قابل توجهی عملکرد الکتروشیمیایی مطلوب‌تری را در آزمون‌های طیف‌سنجی امپدانس و ولتامتری خطی-جارویی نشان دادند.

نتیجه‌گیری: به‌طور خلاصه، بهبود عملکرد الکتروشیمیایی الکترودهای کاتد هوای ساخته شده با افزایش دمای بیشینه پیرولیز، به توسعه تخلخل ساختاری و سطح ویژه الکترودهای تهیه شده نسبت داده شد. هم‌چنین، در نمونه الکترودهای کربنی مشتق شده از چوب نوتل، با توجه به نقش کلیدی تراکئیدها در سوزنی‌برگان در انتقال جریان مواد در راستای طولی چوب و نیز ضخامت کمتر الکترودهای مونولیتیک کربنی تولید شده نسبت به طول تراکئیدها، به‌نظر می‌رسد انتقال جریان الکترولیت و الکترون در نمونه الکترودهای واجد سطح بزرگ عرضی به‌صورت مؤثرتری نسبت به دو نوع دیگر انجام شده و بنابراین کارایی الکتروشیمیایی پیل بهبود یافت.

استناد: عودی زارع، زینب، مشکور، مهدی، طبرسا، تقی، رسولی، داود، مشکور، مهرداد (۱۴۰۳). کاتد کربنی مونولیتیک مشتق شده از چوب نوتل برای باتری‌های روی- هوای قابل شارژ. *نشریه پژوهش‌های علوم و فناوری چوب و جنگل*، ۳۱ (۱)، ۱۷۸-۱۵۹.

DOI: 10.22069/JWFST.2024.22350.2059



© نویسندگان.

ناشر: دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

مقدمه

در اقتصاد جهانی نوین، ذخیره انرژی به مسأله‌ای اساسی در موضوع توسعه پایدار جوامع بدل شده است. استفاده گسترده از سوخت‌های فسیلی در یک قرن اخیر، برای تأمین نیاز انرژی، تأثیرات نامطلوب اقلیمی متعددی به همراه داشته است. از این رو، توسعه فناوری‌های جایگزین به منظور تبدیل و ذخیره انرژی برای تضمین آینده پایدار ما امری ضروری است (۱). امروزه، تقاضا برای انرژی‌های پاک و تجدیدپذیر در مقیاس جهانی در حال افزایش است (۲). افزایش تقاضا برای انرژی در کنار توسعه آگاهی‌های زیست‌محیطی، نیاز مبرم به ابداع و گسترش دستگاه‌های تبدیل و ذخیره انرژی با چگالی انرژی بالا^۱ را موجب شده است (۳). در این میان، باتری‌های لیتیوم-یون متداول با چگالی انرژی بالا در تأمین انرژی خودروهای الکتریکی و دستگاه‌های قابل حمل بسیار موفق ظاهر شده‌اند. در حال حاضر، تجهیزات مبتنی بر فناوری لیتیوم-یون بیش از ۹۵ درصد از منابع ذخیره‌سازی انرژی را تشکیل می‌دهند. انتظار می‌رود تا سال ۲۰۲۵ تقاضای جهانی برای لیتیوم سه برابر شود. با این حال، به سبب مشکلات مرتبط با کمبود منابع فلز لیتیوم در جهان، قابل پیش‌بینی است که تکیه صرف به افزایش میزان تولید باتری‌های لیتیوم-یون متداول، به تنهایی پاسخ‌گوی نیاز آتی نباشد، چرا که همگام با توسعه فزاینده صنعت الکترونیک، مصرف‌کننده‌های انرژی در اشکال گوناگون از جمله خودروهای برقی به سرعت در حال افزایش می‌باشند (۴). هم‌چنین، چالش‌هایی مانند چگالی انرژی ناکافی باتری‌های لیتیوم-یون متداول (حدود ۳۵۰ وات ساعت بر کیلوگرم) برای برخی کاربردهای ویژه، هزینه بالای مواد الکترود آند و نیز چالش عدم ایمنی مناسب، موانع دیگری در مسیر

توسعه این دسته از انواع باتری‌ها می‌باشند (۵). باتری فلز- هوا^۲ به دلیل چگالی انرژی بالا و هزینه تولید کم، به عنوان یکی از گزینه‌های امیدوارکننده جهت ساخت دستگاه‌های تبدیل و ذخیره انرژی با چگالی انرژی بالا در نظر گرفته می‌شوند. به طور معمول، فلزات واسطه غیرنجیب مانند آلومینیوم، آهن، سدیم، پتاسیم و روی به عنوان آند در این نوع باتری‌ها استفاده می‌شوند (۶). در میان باتری‌های فلز- هوا، باتری‌های روی- هوا (ZAB)^۳، مزایای زیادی از جمله چگالی انرژی تئوری بالا (۱۰۸۶ وات ساعت بر کیلوگرم)، ولتاژ سلولی بالا (۱/۶۵ ولت)، هزینه کم (۲/۶ دلار آمریکا به ازای هر کیلووات بر ساعت)، ایمنی و فراوانی را به همراه دارند. این امر، ZABها را به یک گزینه مناسب برای توسعه فناوری در زمینه ذخیره‌سازی انرژی تبدیل می‌کند (۷، ۸، ۹).

با وجود پیشرفت‌های قابل ملاحظه در تولید ZABها، هنوز چالش‌هایی جدی در مسیر توسعه تجاری آن‌ها برای کاربردهای گوناگون وجود دارد. یکی از چالش‌های مهم پیش روی صنعت ZAB، توسعه الکتروکاتالیست‌های دو منظوره قابل اعتماد و کارآمد برای الکترود هوا است که بتواند بر سینتیک ضعیف الکتروشیمیایی واکنش کاتدی غلبه کند. عملکرد ZABها به فعالیت‌های الکتروکاتالیستی مواد کاتد بستگی دارد که در آن واکنش‌های کاهش اکسیژن (ORR)^۴ و تکامل اکسیژن (OER)^۵ در طول فرآیندهای دشارژ و شارژ انجام می‌شود (۱۰، ۱۱). کاتالیزورهایی از جنس فلزات نجیب گران‌بها با فعالیت کاتالیزوری بالا برای واکنش‌های مرتبط با اکسیژن مانند ایریدیوم، روتینیوم و پلاتین می‌توانند به طور قابل توجهی سینتیک واکنش را افزایش دهند؛

- 2- Metal-air battery
- 3- Zinc-air battery
- 4- Oxygen reduction reaction
- 5- Oxygen evolution reaction

- 1- Energy conversion and storage devices

اما فقدان فعالیت الکتروکاتالیستی دو منظوره، قیمت بالا و مسأله پایداری مانع توسعه استفاده از این فلزات نجیب در ZABها می‌شود. در همین راستا، تلاش‌های زیادی به منظور جایگزینی و استفاده از مواد ارزان‌تر مانند مواد کربنی و مواد مبتنی بر فلزات واسطه غیرنجیب صورت گرفته است (۱۲، ۱۳، ۱۴، ۱۵).

در طی سال‌های اخیر، مطالعات متنوعی در خصوص استفاده مواد کربنی مشتق شده از زیست‌توده از جمله چوب به عنوان الکتروود دستگاه‌های ذخیره انرژی الکتروشیمیایی^۱ انجام شده است (۱۶). چوب به عنوان یک ماده پیش‌ساز تجدیدپذیر و زیست‌تخریب‌پذیر، سازگار با محیط‌زیست و فراوان، متشکل از پلیمرهای زیستی هم‌چون لیگنین و سلولز و ساختاری ناهمسان‌گرد، متخلخل و سلسله‌مراتبی است که موجب می‌شود به پیش‌سازی ارزشمند با پتانسیل کاربردی بالا برای ساخت الکتروودها، جمع‌کننده جریان و جداکننده‌های دستگاه‌های ذخیره انرژی الکتروشیمیایی بدل شود (۱۷، ۱۸، ۱۹).

در مقایسه با مواد الکتروود متداول، الکتروودهای کربنی مبتنی بر چوب دارای مزایای منحصربه‌فردی مانند ساختار متخلخل، شبکه‌ای و درعین‌حال سلسله‌مراتبی، عملکرد مکانیکی مطلوب و رسانایی الکتریکی بالا هستند. از همین روی، کربن مشتق شده از چوب می‌تواند به‌طور قابل‌توجهی انتقال یون‌ها را تسهیل نموده و به‌عنوان یک ماده الکتروودی مطلوب شناخته شود (۲۰).

بر اساس مرور منابع، اولین گزارش پیرامون استفاده از مواد کربنی مشتق شده از چوب به‌عنوان الکتروود در باتری‌های فلز- هوا مربوط به سال ۲۰۰۴ می‌باشد (۲۱). در این پژوهش مشخص شد که ساختار منافذ، گروه‌های عاملی سطحی، مواد اولیه کربن فعال و pH، فاکتورهای مهمی در تعیین

ویژگی‌های خازنی کربن حاصل از چوب هستند. ایوم و همکاران (۲۰۰۶)، با استفاده از کربن فعال برای باتری‌های روی- هوا، الکتروود کاتد تولید کردند و بازده الکتروشیمیایی کاتدهای تولیدشده را براساس نوع کربن فعال مورد بررسی قرار دادند (۲۲، ۲۳). کربن فعال‌های استفاده شده در این پژوهش از نظر نوع ماده پیش‌ساز، شرایط پیرولیز و فرآیند فعال‌سازی متفاوت بودند و بنابراین ریزساختار و توزیع اندازه منافذ آن‌ها متفاوت و در محدوده مزوپورها و ماکروپورها بود (۲۴). براساس نتایج حاصل مشخص شد، تخلخل ساختاری کربن فعال استفاده شده مساحت سطح الکتروود کاتد را تعیین می‌کند و انتظار می‌رود که با افزایش ساختار میکروپورها، فعالیت کاتد افزایش یابد (۲۵). در انتخاب کربن فعال، مهم‌ترین معیار، نسبت سطح ویژه اشغال‌شده توسط ماکروپورها و مزوپورها به سطح ویژه اشغال‌شده توسط میکروپورها است. به‌طور خلاصه، مشخص شد، بهترین بازده الکتروشیمیایی مربوط به کربن فعال واجد سطح ویژه بالای حاصل از حضور ماکروپورها و مزوپورها بود (۲۶).

به‌طورکلی، نتایج پژوهش‌های انجام شده گویای آن است که کربن فعال به دلیل دارا بودن سطح ویژه مناسب می‌تواند به‌عنوان کاتد در باتری‌های روی- هوا مورد استفاده قرار گیرد. کربن فعال به سبب دارا بودن شبکه گسترده‌ای از کانال‌های درون ساختاری برای جریان هوا و فضاهای مناسب انجام واکنش‌های الکتروشیمیایی می‌تواند بازده الکتروشیمیایی را بهبود بخشد (۲۷).

ساختار متخلخل ذاتی چوب و کربن منتج از آن انتقال سریع الکترون‌ها و یون‌ها را میسر می‌کند، ضمن آن‌که این کامپوزیت طبیعی به دلیل ویژگی‌های شیمیایی و ذاتی خود به سهولت قابل اصلاح می‌باشد. با این حال، ترکیب شیمیایی ماده چوب، چگونگی

بنابراین از برون چوب برای ساخت الکترودهای کربنی استفاده شد.

ابتدا، مقطوعات چوبی هوا خشک شده به ابعاد 50×50 میلی‌متر در ضخامت ۳ میلی‌متر تبدیل شدند. مقطوعات با ابعاد مذکور به سه دسته با وجه تمایز، جهت برش در راستای الیاف نسبت به سطح مقطع بزرگ مقطوعات، دسته‌بندی شدند. بر این اساس، سه دسته با سه نوع سطح مقطع بزرگ شعاعی، مماسی و عرضی تهیه شد. این مقطوعات سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای 103 ± 5 درجه سانتی‌گراد خشک شدند. فرآیند پیرولیز درون یک کوره تیوبی (TF5/25-1250، شرکت آذر کوره، ایران) با نرخ گرمایش ۵ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه تحت جریان دائمی گاز آرگون (۸۰ میلی‌لیتر در دقیقه) انجام شد. حد بیشینه دمای اعمال شده در دو سطح ۸۰۰ و ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ماند در دمای بیشینه، ۲ ساعت در نظر گرفته شد. پس از اصلاح ابعاد الکترودهای کربنی ساخته شده با استفاده از سمباده مش ۱۰۰۰، الکترودهای کربنی مذکور به ابعاد نهایی 10×10 میلی‌متر تبدیل شدند. الکترودها، با هدف حذف ذرات به جای مانده ناشی از فرآیند سمباده‌زنی، به مدت ۲۰ دقیقه تحت تیمار حمام اولتراسونیک قرار گرفتند. الکترودهای کربنی تهیه شده در این پژوهش متناسب با جهت برش چوب و دمای بیشینه پیرولیز در جدول ۱ نام‌گذاری شده‌اند. در نهایت کارایی الکترودهای کربنی ساخته شده به‌عنوان الکترو کاتد هوا درون پیکربندی یک باتری روی- هوا ارزیابی شد.

ارتباط فضاهای باز درون شبکه‌ای چوب، ابعاد و توزیع اندازه منافذ و فضاهای متخلخل سازنده چوب و همچنین رفتار وابسته به جهت در انواع پیش‌سازهای چوبی متناسب با نوع گونه و دیگر از عوامل ذاتی و محیطی می‌تواند بسیار متنوع و متفاوت باشد. بنابراین، انتظار می‌رود در صورتی که هدف تهیه الکترودهای کربنی یکپارچه واجد ریزساختار ذاتی اولیه موجود در چوب باشد، باید انتظار رفتارهای وابسته به جهت و نیز وابسته به نوع گونه چوب به‌عنوان ماده پیش‌ساز را در الکترودهای کربنی ساخته شده داشت. از این روی، پژوهش حاضر با هدف ارزیابی تأثیر متغیرهای فرآیندی و ذاتی متأثر از بافت چوب بر ویژگی‌های کاربردی الکترودهای کربنی یکپارچه مشتق شده از یک‌گونه سوزنی‌برگ (نونل) و کارایی الکتروشیمیایی آن در پیکربندی باتری‌های روی- هوا انجام شد. به‌طور خلاصه عوامل متغیر مورد مطالعه در این پژوهش شامل دمای بیشینه فرآیند پیرولیز اعمال شده در تهیه الکترودهای کربنی و نیز نوع برش ماده پیش‌ساز چوبی متناسب با ساختار هرسونایکسان آن بود.

مواد و روش‌ها

تهیه الکترودهای کربنی بر پایه چوب: در پژوهش حاضر، از برون چوب گونه نونل (*Picea orientalis*) به‌عنوان ماده پیش‌ساز الکترو کربنی، استفاده شد. علت استفاده از یک‌گونه سوزنی‌برگ مانند نونل، یکنواختی بیشتر ساختار چوب نسبت به گونه‌های پهن‌برگ بود. همچنین، عدم وجود رسوب مواد استخراجی در برون چوب، احتمال نفوذپذیری بیشتر را برای نمونه‌های پیرولیزشده فراهم می‌نمود و

جدول ۱- کدگذاری تیمارها.

Table 1. Coding of treatments.

| ضخامت (mm) Thickness (mm) | دمای بیشینه پیرولیز (°C) Pyrolysis temperature (°C) | جهت برش چوب (سطح مقطع بزرگ الکتروود) Wood cutting direction (Large electrode cross-sectional area) | کد اختصاری تیمار Treatment short code |
|------------------------------|--|---|--|
| 1 | 800 | شعاعی Radial | R/800/1mm |
| 1 | 800 | مماسی Tangential | T/800/1mm |
| 1 | 800 | عرضی Cross | C/800/1mm |
| 1 | 1000 | شعاعی Radial | R/1000/1mm |
| 1 | 1000 | مماسی Tangential | T/1000/1mm |
| 1 | 1000 | عرضی Cross | C/1000/1mm |

الکترودهای کربنی تهیه شده از یک میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM, TESCAN, MIRAI III جمهوری چک) استفاده شد. تهیه میکروگراف‌های FE-SEM از سطح شکست مماسی الکترودها انجام شد. پیش از بررسی، همه الکترودهای کربنی با استفاده از طلا پوشش‌دهی شدند. شرایط عکس‌برداری در ولتاژ شتاب‌دهنده ۱۰ کیلوولت و بزرگنمایی‌های ۲۰۰، ۱۰۰۰، ۵۰۰۰ و ۱۲۰۰۰ برابر انجام شد.

برای آماده‌سازی نمونه‌ها جهت بررسی با میکروسکوپ نوری، چوب‌ها به نمونه‌هایی با ابعاد تقریبی یک سانتی‌متر مکعب که دارای سطوح عرضی، شعاعی و مماسی دقیق بودند، تبدیل شدند. به منظور نرم شدن بافت چوبی، نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت در آب مقطر غوطه‌ور شدند. سپس با استفاده از میکروتوم (GSL₁، سوئیس)، مقاطع نازک عرضی،

ساختار باتری روی- هوا: در این پژوهش، از یک سیستم دو الکترودی باتری استفاده شد. در ساختار این سیستم، از الکتروود کاتد به‌عنوان الکتروود کار، الکتروود آند (فلز روی) هم‌زمان به‌عنوان الکتروود کمکی و مرجع استفاده شد. برای الکتروولیت باتری نیز از هیدروژل سلولز باکتری^۱ حاوی محلول پتاسیم هیدروکسید^۲ ۶ مولار و استات روی^۳ ۰/۲ مولار استفاده شد. پیش از استفاده از الکترودهای کاتد در ساختار باتری‌های مذکور، همه الکترودهای کربنی ساخته شده برای مدت ۲۰ دقیقه در محلول الکتروولیت قرار داده شدند.

ریخت‌شناسی ساختار چوب و الکترودهای کربنی ساخته شده: در این پژوهش به منظور بررسی ریزساختار چوب نوئل استفاده شده، از یک دستگاه میکروسکوپ نوری (Bel-Fluo₃، ایتالیا) و برای بررسی ریزساختار

- 1- Bacterial cellulose
- 2- KOH
- 3- Zinc acetate

4- Field emission scanning electron microscopy

با استفاده از یک دستگاه طیف‌سنج رامان^۱ (TakRam N1-541, Teksan Company، ایران) با طول موج ۵۳۲ نانومتر و توان لیزر از ۱۰ میلی‌وات تا ۱۰۰ میلی‌وات برای ارزیابی میزان گرافیتی شدن الکترودها استفاده شد. آزمون رامان مستقیماً بر روی الکترودهای کربنی بدون نیاز به پودر کردن آن‌ها انجام شد.

آزمون‌های الکتروشیمیایی: طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)^۲ برای مطالعه رفتار الکتروشیمیایی مانند مقاومت انتقال بار در کل باتری و سنجش میزان ذخیره‌سازی بار الکتریکی انجام شد. همچنین آزمون ولتامتری خطی - جاروبی (LSV)^۳ برای مطالعه جریان و بیشینه توان تولیدی باتری صورت پذیرفت. تمامی آزمون‌های الکتروشیمیایی فوق‌الذکر با استفاده از حالت دو الکترودی (الکتروود کار: الکتروود کاتد و الکتروود کمکی/مرجع: الکتروود روی) توسط دستگاه پتانسیواستات-گالوانواستات (RADstat 1000، کیان‌شار دانش، ایران) انجام گرفت.

نتایج و بحث

ارزیابی ریخت‌شناسی چوب با استفاده از میکروسکوپ نوری: شکل ۱ نتایج ارزیابی ساختار تشریحی چوب نونل مورد استفاده در این پژوهش را با استفاده از میکروسکوپ نوری، پس از رنگ‌آمیزی مقاطع نشان می‌دهد. ساختار هرسونایکسان بافت چوب در سه مقطع عرضی، شعاعی و مماسی کاملاً مشهود است. به‌طور خلاصه، حضور کانال رزینی محوری و افقی (a)؛ مرز حلقه‌های رویش، تغییر تدریجی از چوب آغاز به پایان (b)؛ تراکئیدهای عرضی با اشعه چوبی ناهمگن؛ منافذ میدان تلاقی

شعاعی و مماسی به ضخامت تقریبی پنج میکرومتر از نمونه‌ها تهیه و براساس دستورالعمل گارتنر و شواینگروربر (۲۰۱۳)، با محلول سافرانین/آسترابلو رنگ‌آمیزی شدند (۲۸). مراحل آب‌گیری با الکل ۵۰٪، ۷۵٪ و ۹۶٪ و تثبیت نمونه‌ها روی لام میکروسکوپی با چسب انتلان نیز طبق همان دستورالعمل انجام شد. مقاطع میکروسکوپی تهیه‌شده زیر میکروسکوپ نوری بررسی و با استفاده از دوربین متصل به آن، تصاویر مختلف با بزرگنمایی‌های مختلف از مقاطع تهیه شد.

آزمون دانسیته: برای تعیین مقدار دانسیته الکترودهای کربنی ساخته‌شده، آزمون دانسیته انجام شد. برای این کار، مقطع عرضی به‌عنوان مقطع منتخب در نظر گرفته شد و اثر دمای پیرولیز بر روی میزان دانسیته الکتروود بررسی شد. برای تعیین دانسیته الکترودهای مذکور از کولیس دیجیتال با دقت ۰/۰۰۱ میلی‌متر و ترازو با دقت سه رقم اعشار استفاده شد.

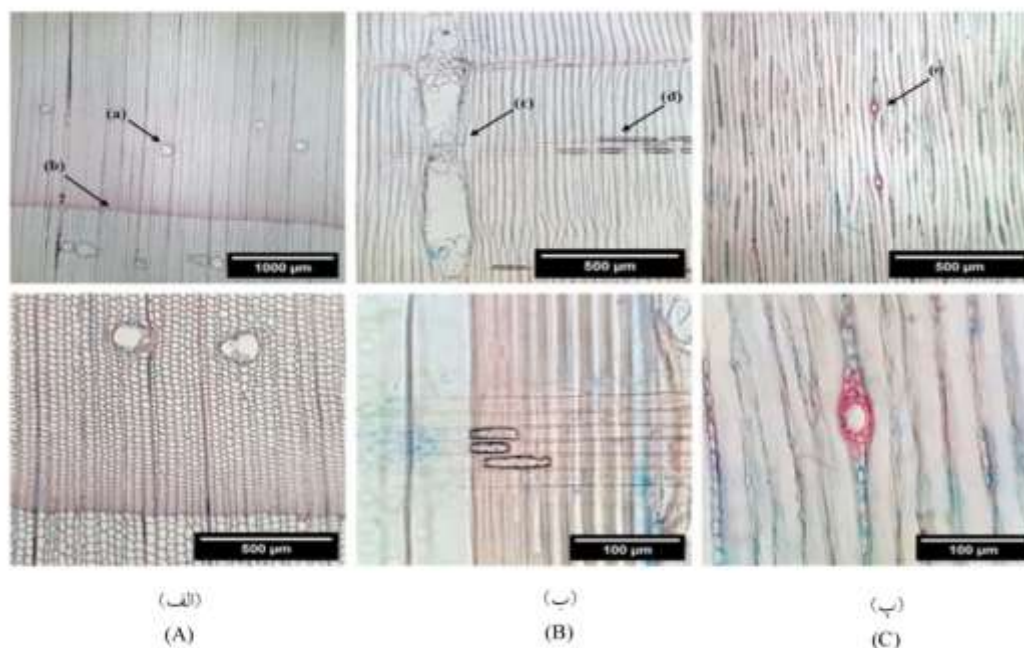
آزمون درصد خاکستر: برای تعیین مقدار خاکستر تولید شده از الکترودهای ساخته‌شده همانند آزمون دانسیته، از مقطع عرضی در دماهای مختلف استفاده شد. آزمون درصد خاکستر طبق روش استاندارد ASTM D-2866 انجام شد. برای این منظور ۵ گرم نمونه آسیاب شده با اندازه مش ۸۰ درون ظرف بوتله چینی بدون درب ریخته و به‌مدت ۸ ساعت در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. بعد از این زمان، بوتله چینی درون دسیکاتور در دمای اتاق قرار داده شد تا سرد شود و مجدداً توزین انجام شد. در پایان، مقدار خاکستر برای هر دو دمای ۸۰۰ و ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد محاسبه گردید.

ارزیابی ویژگی‌های شیمیایی - ساختاری الکترودهای ساخته‌شده: در پژوهش حاضر، ارزیابی ویژگی‌های شیمیایی - ساختاری الکترودهای کربنی ساخته‌شده

1- Raman spectrometry
2- Electrochemical impedance spectroscopy
3- Linear sweep voltammetry

مقاطع مورد بررسی قابل مشاهده است که مجموعاً از ویژگی‌های ذاتی چوب نوئل به حساب می‌آیند.

شبه‌نوئلی، منافذ هاله‌دار بین تراکنید طولی و عرضی (c)؛ منافذ بین تراکنیدی تک ردیفه (d)؛ دیواره درونی اشعه با پارانشیم‌های دندان‌دار و گاهی صاف (e) در



شکل ۱- تصاویر میکروسکوپ نوری از مقاطع مختلف چوب نوئل: (الف) عرضی، (ب) شعاعی، (پ) مماسی.

Figure 1. Optical microscopy images of Picea wood at different sections: (A) Cross section, (B) Radial section, and (C) Tangential section.

آزمون دانسیته: نتایج حاصل از آزمون دانسیته نشان داد با افزایش دمای پیرولیز، دانسیته الکترودهای کربنی ساخته شده کاهش می‌یابد که این مقدار از ۰/۳ گرم بر سانتی‌مترمکعب در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد به ۰/۲۳ گرم بر سانتی‌مترمکعب در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد تقلیل یافت. دلیل این امر، تخریب پلیمرهای سازنده چوب، کاهش جرم الکتروود و حذف عناصر و ترکیبات شیمیایی بیش‌تر در نتیجه پیرولیز در دمای بالاتر (۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد) است (۲۹). هورن و همکاران (۱۹۹۶)، گزارش کردند که دانسیته کربن تولید شده از چوب در کوره‌های سنتی دامنه‌ای بین ۰/۳ تا ۰/۴۳ گرم بر سانتی‌مترمکعب دارد که نسبت به ماده خام کاهش نشان داد و با نتایج این پژوهش همخوانی دارد (۳۰).

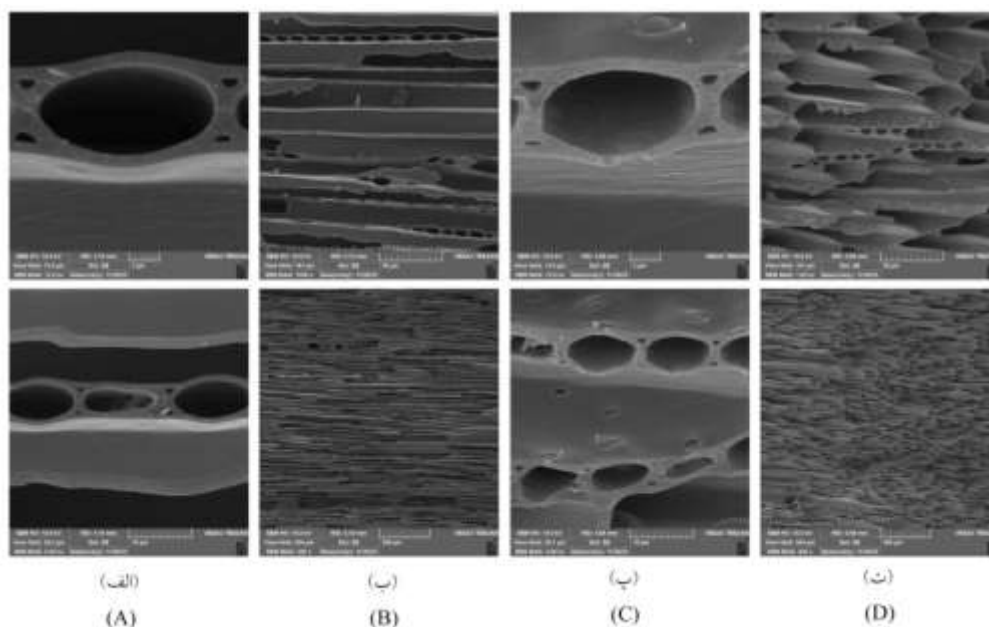
آزمون درصد خاکستر: نتایج بررسی تأثیر دمای پیرولیز بر مقدار خاکستر نشان داد که با افزایش دمای بیشینه پیرولیز، سهم عناصر معدنی نسبت به محتوای کربن در الکترودهای تولید شده افزایش یافت. این مقدار از ۰/۸۱ در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد به ۱/۴۶ درصد در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد رسید. افزایش سهم وزنی مواد معدنی در ساختار الکترودهای کربنی تولید شده می‌تواند به علت از دست دادن آب گروه‌های هیدروکسیل و تجزیه حرارتی ساختارهای لیگنین و سلولز باشد که با نتایج لیانگ و همکاران (۲۰۰۶) در بررسی اثر دمای پیرولیز بر مقدار خاکستر تولید شده، همخوانی دارد. آن‌ها گزارش کردند که در دماهای بالاتر از ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد، مواد آلی تحت تجزیه حرارتی قرار گرفتند (۳۱). هم‌چنین

مؤثر الکترودهای کربنی را افزایش دادند (شکل ۲، ت)، (۳۳). به‌طور کلی، میکروگراف‌های شکل ۲ نشان می‌دهد که ساختار اصلی چوب و تخلخل ذاتی ماده پیش‌ساز چوبی نه‌تنها در ساختار الکترودهای کربنی حاصل از فرآیند پیرولیز حفظ شد، بلکه با افزایش دمای بیشینه پیرولیز، تخلخل هرسونایکسان دیواره سازنده اجزای لیفی کربنیزه شده نیز توسعه یافت که انتظار می‌رود دلیل ایجاد مسیر نفوذ گاز و انتقال بار الکترولیت در واکنش‌های ORR و OER باشد (۳۴). با توجه به ضرورت حفظ هرسونایکسانی و سلسله‌مراتبی بودن ساختار کربن مونولیتیک تهیه‌شده و نیز اهمیت نسبت ساختارهای کربنی واجد جایگاه نقص و کربن گرافیتی شده و درعین حال آگاهی در خصوص امکان کاهش نسبت اتم‌های غیرکربن به اتم‌های کربن با افزایش دمای بیشینه پیرولیز، دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد به‌عنوان حداکثر دمای بهینه اعمال‌شده در این پژوهش انتخاب شد.

افزایش سهم وزنی خاکستر در ترکیب چوب کربنیزه درخت کاج در دمای بین ۳۰۰ تا ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد توسط وانگ و همکاران (۲۰۱۲) نیز گزارش شد (۳۲).

شناسایی ریزساختار الکترودهای کربنی با FESEM

شکل ۲ میکروگراف‌های FESEM حاصل از بررسی سطح شکست مماسی الکترودهای کربنی کاتد هوای ساخته‌شده را نشان می‌دهد. الکترودهای کربنی پیرولیز شده در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد، ساختار منسجم با تعداد منافذ کم را نشان دادند. بستر کربن پیرولیز شده در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد دارای ساختار شبکه‌ای است که مربوط به چوب طبیعی می‌باشد (شکل ۲، الف و ب). پس از افزایش دمای پیرولیز از ۸۰۰ به ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد، حفرات کوچک بیش‌تری روی دیواره الکتروود چوبی نمایان شدند (شکل ۲، پ) که در کنار افزایش قطر حفرات موجود در دیواره الیاف سازنده الکتروود ساخته‌شده، سطح ویژه را بهبود بخشیدند و ساختار شبکه‌ای و سطح

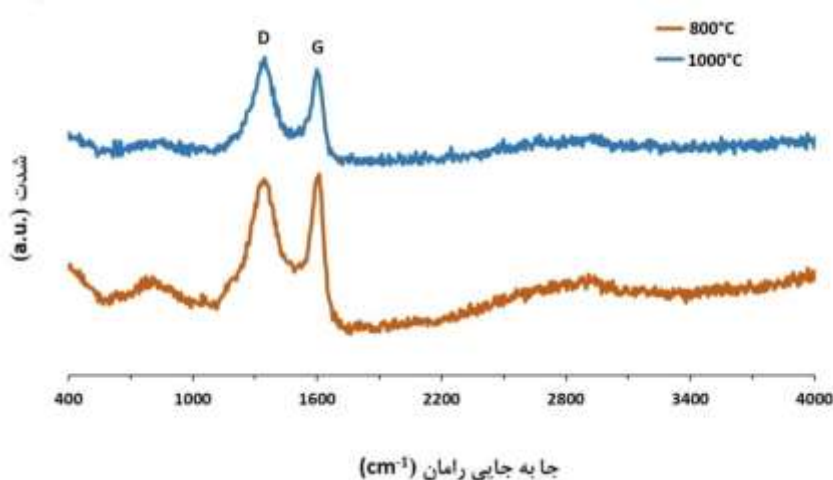


شکل ۲- میکروگراف‌های FESEM از سطح شکست مماسی الکترودهای تولید شده در (الف) و (ب) دمای بیشینه ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد، (پ) و (ت) دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد.

Figure 2. FESEM micrographs of the tangential fracture surfaces of electrodes produced at: (A) and (B) 800 °C and (C) and (D) 1000 °C.

دماهای ۸۰۰ و ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد به ترتیب ۰/۸۳۶ و ۰/۸۴۱ محاسبه شد. این مقادیر تشکیل ساختارهای گرافیتی را در نمونه‌های فوق‌الذکر تأیید می‌کند. مقدار کم‌تر شاخص ID/IG در نمونه ۸۰۰ °C ممکن است متأثر از کاهش میزان اتم‌های نیتروژن، اکسیژن و گوگرد باشد (۳۹). مشاهدات، افزایش نسبت ID/IG در نمونه ۱۰۰۰ °C را نشان می‌دهد. این افزایش را می‌توان به افزایش بی‌نظمی ساختاری و کاهش قابل‌توجه آروماتیک بودن کل شبکه کربن نسبت داد (۴۰). اگرچه ID/IG یک عامل مؤثر بر فعالیت الکتروشیمیایی در طول فرآیند تخلیه است، عوامل دیگری مانند سطح ویژه، اندازه منافذ و حجم منافذ را هم می‌توان از پارامترهای مهم و دخیل در ظرفیت ویژه خازنی در نظر گرفت (۴۱).

طیف‌سنجی رامان: طیف‌سنجی رامان روشی بسیار مفید برای مطالعه درجه گرافیتی شدن مواد کربنی است (۳۵). نتایج طیف‌سنجی رامان از الکترودهای کربنی تولید شده در دو دمای ۸۰۰ و ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد در شکل ۳ نشان داده شده است. دو نوار در حدود 1346 cm^{-1} (D) و 1609 cm^{-1} (G) برای نمونه‌های ۸۰۰ °C و دو نوار در حدود 1346 cm^{-1} (D) و 1598 cm^{-1} (G) برای نمونه‌های ۱۰۰۰ °C توسط طیف رامان نشان داده شد (۳۶). نوار D و G به ترتیب با کربن نامنظم یا جایگاه‌های نقص و ساختارهای منظم کربنی مرتبط هستند (۳۷). نسبت شدت نوار D به G (ID/IG)، گویای مقادیر بی‌نظمی ساختاری با توجه به یک ساختار گرافیتی کامل است (۳۸). شاخص ID/IG نمونه‌های پیرولیز شده در



شکل ۳- اثر دمای پیشینه پیرولیز بر طیف رامان الکترودهای تولید شده در دماهای مختلف (۸۰۰ و ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد).

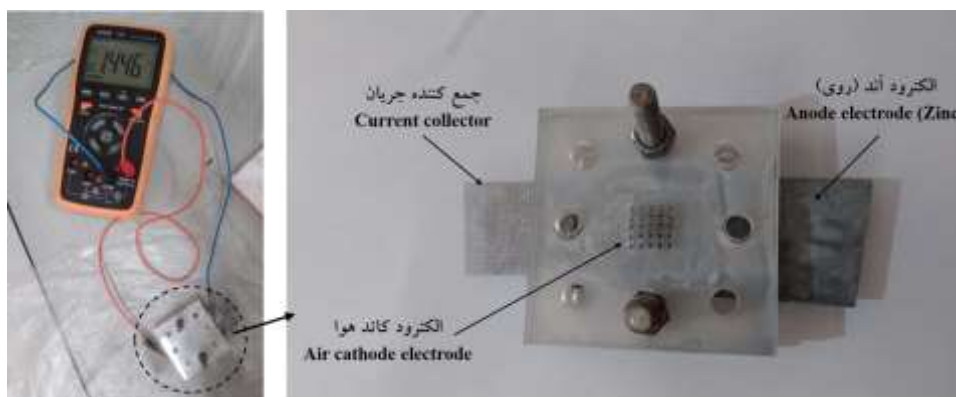
Figure 3. The effect of temperature on the Raman spectrum of electrodes produced at different temperatures (800 °C and 1000 °C).

کربنی ساخته شده مستقیماً به عنوان الکتروود هوا برای ZAB‌های حالت جامد استفاده شد. خواص الکتروشیمیایی باتری توسط یک سیستم دو الکتروودی ارزیابی شد (شکل ۴).

خصوصیات الکتروشیمیایی: به منظور بررسی اثر کاتالیزوری ساختارهای متخلخل سه‌بعدی به عنوان کاتدهای هوای یکپارچه، ZAB با الکترودهای کاتدی مختلف جهت مقایسه ساخته شده‌اند. با بهره‌مندی از مزایای منحصربه‌فرد الکتروود یکپارچه، الکترودهای

ولتاژ مدار باز برای الکترودهای ساخته شده از مقاطع مختلف در دمای پیرولیز ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد نیز به ترتیب برای مقطع عرضی (۱/۴۴۶ ولت)، شعاعی (۱/۴۴۰ ولت) و مماسی (۱/۴۲۲ ولت) به دست آمده آمد. به طور کلی، نتایج گویای آن است که باتری‌های مونتاژ شده با الکترودهای تولید شده از مقطع عرضی و دمای پیرولیز ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد، ولتاژ مدار باز بالاتری نسبت به سایر تیمارها از خود نشان دادند (۴۲).

ولتاژ مدار باز باتری‌های روی- هوای مونتاژ شده با کربن مشتق شده از چوب نوئل که به عنوان الکترودها مورد استفاده قرار گرفت، برای مقاطع عرضی، مماسی و شعاعی در دماهای ۸۰۰ و ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد اندازه‌گیری شد. ولتاژ مدار باز در الکترودهای ساخته شده از مقاطع مختلف در دمای پیرولیز ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد به ترتیب برای مقطع عرضی (۱/۴۱۱ ولت)، شعاعی (۱/۳۷۸ ولت) و مماسی (۱/۳۶۷ ولت) نشان داده شد. همچنین مقادیر



شکل ۴- باتری روی- هوای مونتاژ شده با الکترودهای کربنی ساخته شده.
Figure 4. Assembled battery with manufactured carbon electrodes.

موهومی نمودار نایکوئیست مقایسه می‌شوند که از این مقایسه علی‌رغم عدم مطالعه رفتار تک-الکترودهای می‌توان برتری نسبی عملکرد الکتروشیمیایی الکترودهای کاتد هوا را نیز نتیجه‌گیری نمود، چرا که تنها تفاوت در ستاپ دو الکترودهای یا همان باتری روی- هوا، الکترودهای کاتد هوا می‌باشد و الکترودهای فلز روی با ابعاد مشابه و ساختار باتری و فاصله الکترودها در تمام آزمون‌ها یکسان بود.

اثر مقطع برش: طیف EIS (نمودار نایکوئیست) نشان داد که مقادیر مؤلفه‌های حقیقی و موهومی امپدانس در باتری‌های روی- هوای مونتاژ شده با الکترودهای کربنی با مقاطع برش مختلف، متفاوت است. این امر بیانگر تفاوت عملکرد الکترودها می‌باشد (شکل ۵).

طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی: آزمون امپدانس برای اندازه‌گیری مقاومت‌های مختلف در باتری می‌باشد (۴۳). اساس کار این روش، اندازه‌گیری امپدانس در دامنه‌ای از فرکانس است. به طور کلی دو جزء مختلف در امپدانس دخیل است. اولین جزء ناشی از حضور مقاومت‌ها بوده که با نام مقاومت حقیقی (Z') شناخته می‌شود. جزء دوم نیز از اجزای مدار ناشی می‌شود که به مقاومت موهومی (Z'') معروف است (۴۴).

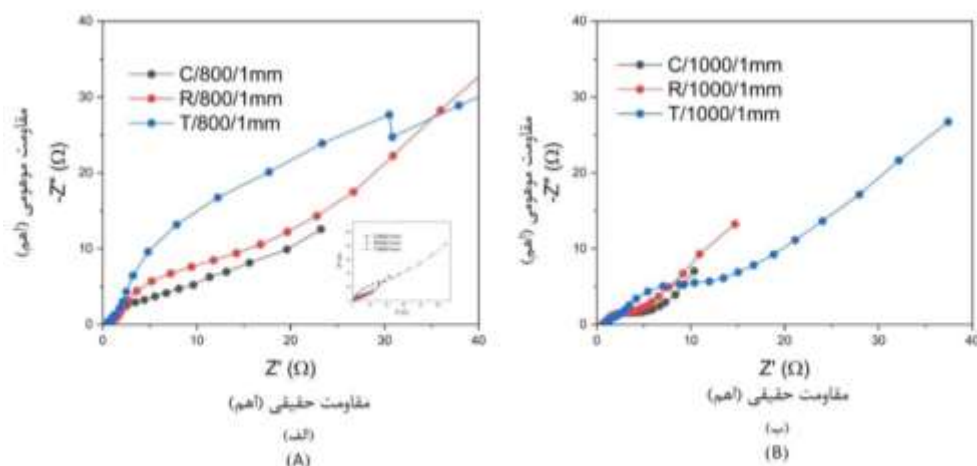
در این پژوهش با توجه به این‌که از ساختار دو الکترودهای بدون حضور الکترودها مرجع در انجام آنالیز امپدانس استفاده شده است، مؤلفه‌های حقیقی و

1- Real impedance
2- Imaginary impedance

بود. تصور می‌شود که این اختلاف در نتایج حاصله در آنالیز امپدانس ناشی از عوامل زیر باشد:

اثر مقطع برش: وجود کانال‌های عرضی در مقطع عرضی مسیر را برای انتقال یون‌ها فراهم می‌کند. جدا از اثر مقطع برش، رسانایی یونی در چوب پیرولیز شده در دمای بالا (۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد) به دلیل افزایش تخلخل و حذف ترکیبات شیمیایی و عناصر بیش‌تر و تسهیل شدن مسیر انتقال یون بیش‌تر از دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد است. ساختار متخلخل الکتروود ساخته شده، مسیر انتقال الکترون و جرم را تحت تأثیر قرار داده و تسهیل کرد. به‌طور کلی، عملکرد باتری روی- هوای مونتاژ شده با الکتروود کاتد هوای ساخته شده را می‌توان به ساختار متخلخل سه‌بعدی الکتروود حاصل که سطح ویژه بیش‌تر، تخلخل بیش‌تر، قرار گرفتن در معرض نقاط واکنش بیش‌تر، دسترسی آسان به الکتروولیت که انتقال سریع بار را فراهم می‌کند و احتمالاً باعث افزایش واکنش کاهش اکسیژن و تأخیر در تبخیر الکتروولیت و عدم نشت آن می‌شود نسبت داد.

نتایج نمودار نایکوئیست آزمون امپدانس الکتروشیمیایی تمام سل باتری‌های روی- هوا در حضور الکتروودهای مختلف در شکل ۵ نشان داده شده است. مقطع عرضی در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد مؤلفه حقیقی ۲۲ اهم را در کم‌ترین مقدار فرکانس اندازه‌گیری شده از خود نشان داده است که به نسبت مقاطع شعاعی (۴۰ اهم) و مماسی (۱۲۰ اهم) مقاومت کم‌تر و رسانایی یونی بیش‌تری داشت (شکل ۵، الف). با توجه به شکل، مقاومت موهومی نیز روندی مشابه برای الکتروودهای ذکر شده نشان داد. هم‌چنین، در دمای پیرولیز ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد، مؤلفه حقیقی امپدانس در فرکانس‌های اندازه‌گیری شده برای تمام مقاطع با افزایش دمای پیرولیز کاهش یافت، به‌طوری‌که مقطع عرضی مؤلفه حقیقی ۱۰ اهم را از خود نشان داد که بیان‌گر رسانایی بسیار بیش‌تر نسبت به مقطع شعاعی با مؤلفه حقیقی ۱۵ اهم و مقطع مماسی با مؤلفه حقیقی ۳۸ اهم بود (شکل ۵، ب). به‌طور کلی، مقطع عرضی در تمامی دماهای پیرولیز، بهترین عملکرد الکتروشیمیایی را از خود نشان داد. هم‌چنین، در میان دماهای مختلف، دمای بیشینه ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد دارای عملکرد مطلوبی



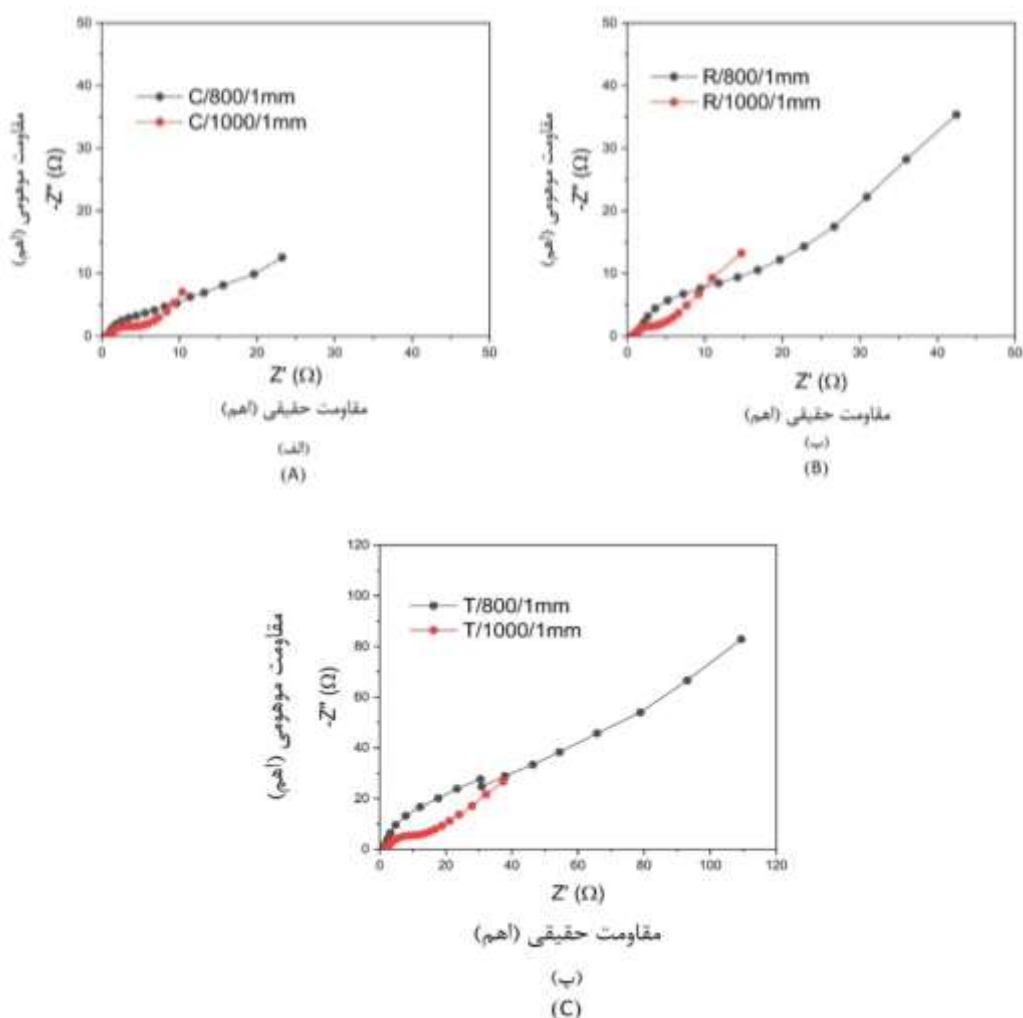
شکل ۵- نمودارهای نایکوئیست اندازه‌گیری شده از باتری تحت جهت‌های مختلف برش؛ تأثیر اثر مقطع بر طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد (الف) و دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد (ب).

Figure 5. Nyquist plots of the battery measured under different cutting direction; the effect of the section on electrochemical impedance spectroscopy: 800 °C (A) and 1000 °C (B).

به ترتیب از ۲۵، ۴۲ و ۱۱۰ اهم در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد به مقادیر ۱۲، ۱۵ و ۴۰ اهم در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد کاهش یافته است.

همان طور که در بالا اشاره شد، تأثیر مطلوب افزایش دمای پیرولیز بر کاهش مقاومت درونی باتری می تواند ناشی از افزایش رسانایی یونی به دلیل افزایش تخلخل در اثر حذف ترکیبات مزاحم و افزایش سهولت در مسیر انتقال یونی باشد.

اثر دمای بیشینه پیرولیز: طیف EIS (نمودار نایکوئیست) نشان می دهد که در باتری های روی- هوای مونتاژ شده با الکترودهای چوبی، الکترودهای ساخته شده با افزایش دمای پیرولیز عملکرد مطلوب تری به نمایش گذاشتند (شکل ۶). همان طور که در شکل ۶ (الف- پ) نشان داده شده است با افزایش دمای پیرولیز، مقادیر مؤلفه های نمودار نایکوئیست برای مقاطع مختلف کاهش یافته است. این مقادیر برای مقطع عرضی، شعاعی و مماسی



شکل ۶- نمودارهای نایکوئیست اندازه گیری شده از باتری تحت دماهای مختلف پیرولیز، اثر دما بر طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی مقطع عرضی (الف)؛ مقطع شعاعی (ب)؛ مقطع مماسی (پ).

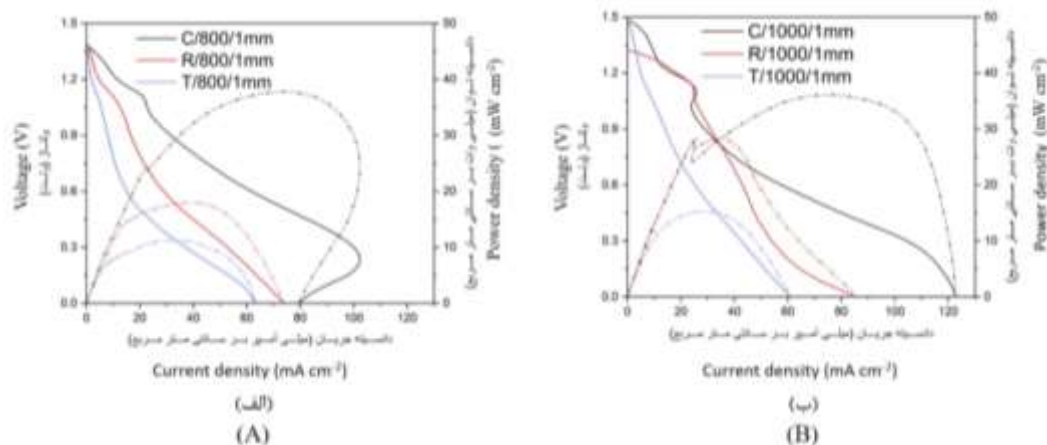
Figure 6. Nyquist plots of the battery measured under different pyrolysis temperature, the effect of the temperature on electrochemical impedance spectroscopy: Cross section (A), Radial section (B), Tangential section (C).

۱۸ میلی‌وات بر سانتی‌مترمربع و مماسی با مقدار ۱۰ میلی‌وات بر سانتی‌مترمربع فراتر رفت (شکل ۷ الف و ب). علاوه بر این، با افزایش دمای پیرولیز، نتایج نشان‌دهنده تأیید عملکرد مناسب مقطع عرضی بود. به طوری که با افزایش دمای بیشینه پیرولیز از ۸۰۰ به ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد، بیشینه چگالی توان مقطع عرضی با مقدار حدود ۳۸ میلی‌وات بر سانتی‌مترمربع بیش‌تر از مقاطع شعاعی و مماسی با بیشینه چگالی توان به ترتیب ۲۸ و ۱۵ میلی‌وات بر سانتی‌مترمربع نشان داده شد.

نتایج حاصل از این آزمون، عملکرد مطلوب مقطع عرضی در تأثیر اثر مقطع برش بر آزمون طیف‌سنجی امپدانس را تأیید می‌کند و نشان می‌دهد که الکترودهای برش‌خورده در مقطع عرضی، عملکرد مطلوب‌تری نسبت به سایر مقاطع برش از خود نشان دادند.

آزمون ولتامتری خطی - جارویی: آزمون ولتامتری خطی - جارویی (LSV) برای ارزیابی میزان جریان و بیشینه توان تولیدی توسط باتری انجام شد. منحنی‌های LSV در شکل ۷ براساس اثر مقطع برش الکترود کاتد ترسیم شده‌اند تا اثر این متغیر، بر روی عملکرد باتری بررسی شود. لازم به ذکر است که الکترود آند و الکترولیت در تمام آزمون‌ها یکسان بوده و فقط الکترود کاتد تغییر کرده است؛ بنابراین تغییر رفتار باتری را می‌توان به الکترود کاتد نسبت داد.

اثر مقطع برش: اثر مقطع برش الکترودهای ساخته‌شده بر پلاریزاسیون خطی - جارویی باتری مونتاژ شده با این الکترودها مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد بالاترین چگالی توان ZABهای مبتنی بر الکترودهای کربنی در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد برای مقطع عرضی به ۴۰ میلی‌وات بر سانتی‌مترمربع رسید که از مقادیر همتایان خود در مقاطع شعاعی با



شکل ۷- دانسیته توان باتری به‌عنوان تابعی از دانسیته جریان در جهت‌های مختلف برش، اثر مقطع بر پلاریزاسیون خطی - جارویی (LSV) دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد (الف) و دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد (ب).

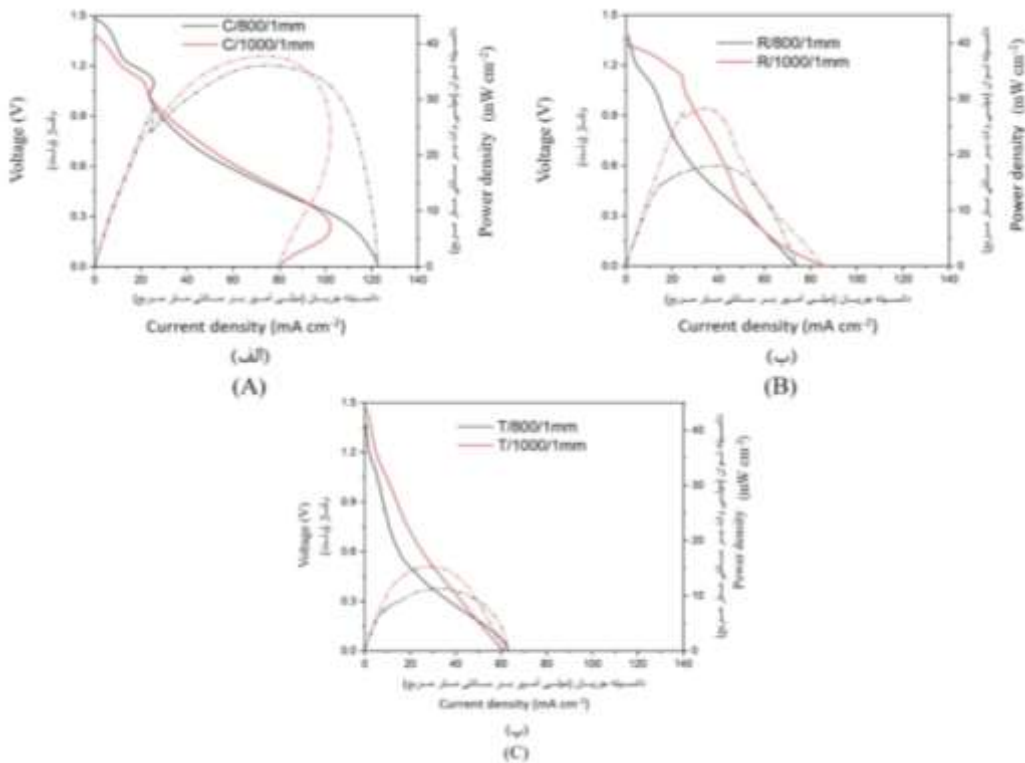
Figure 7. Power densities of the battery as a function of current density at different cutting direction, the effect of section on Liner Sweep polarization (LSV): 800 °C (A) and 1000 °C (B).

پیرولیز ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد در تمامی مقاطع، بیشینه چگالی توان بالاتری نسبت به دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد از خود نشان داده است. همان‌طور که در

اثر دمای بیشینه پیرولیز: به‌منظور تعیین دمای بهینه پیرولیز، اثر دمای بیشینه پیرولیز بر کارایی الکترودهای ساخته‌شده بررسی شد. نتایج نشان داد که دمای

مماسی با مقادیر به ترتیب ۱۸ و ۱۴ میلی‌وات بر سانتی‌مترمربع داشت. به‌طورکلی، نتایج حاصل از تأثیر دمای بیشینه پیرولیز بر عملکرد باتری در آزمون پلاریزاسیون خطی - جارویی با آزمون طیف‌سنجی امپدانس مطابقت دارد و دمای پیرولیز ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد را به‌عنوان دمای بهینه تأیید می‌کند.

شکل ۸ مشاهده می‌شود، در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد، بیشینه چگالی توان مقاطع عرضی، شعاعی و مماسی به ترتیب ۳۵، ۲۰ و ۱۰ میلی‌وات بر سانتی‌مترمربع نشان داده شد. با افزایش دما از ۸۰۰ به ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد، این مقادیر برای مقطع عرضی به حدود ۴۰ میلی‌وات بر سانتی‌مترمربع رسید که مجدداً بالاترین مقدار را نسبت به مقطع شعاعی و



شکل ۸- دانسیته توان باتری به‌عنوان تابعی از دانسیته جریان در دماهای مختلف پیرولیز، اثر دما بر پلاریزاسیون

خطی - جارویی (LSV) مقطع عرضی (الف)، مقطع شعاعی (ب)، مقطع مماسی (پ).

Figure 8. Power densities of the battery as a function of current density at different pyrolysis temperature, the effect of temperature on Liner Sweep polarization (LSV): Cross section (A), Radial section (B), Tangential section (C).

ساخته‌شده از مقطع عرضی است که از مقادیر به‌دست‌آمده در باتری‌های مبتنی بر الکتروود ساخته‌شده از مقطع شعاعی و مماسی فراتر رفت. این امر تأیید می‌کند که باتری مبتنی بر الکتروود ساخته‌شده از مقطع عرضی عملکرد بسیار خوبی را نسبت به سایرین داشته است.

با در نظر گرفتن نتایج امپدانس و LSV می‌توان ادعا کرد که در گونه نونل اثر مقطع برش و دمای بیشینه پیرولیز به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای بر کارایی الکتروشیمیایی آن به‌عنوان کاتد هوا در باتری روی-هوا تأثیرگذار است. به‌طورکلی، بزرگ‌ترین بیشینه چگالی توان مربوط به باتری مبتنی بر الکتروود

نتیجه‌گیری کلی

پژوهش حاضر با هدف استفاده از مواد پیش‌ساز چوبی به‌عنوان جایگزینی برای فلزات گران‌قیمت مانند لیتیوم و پلاتین در تولید الکتروود کربنی کاتد انجام شد. الکتروودهای کربنی مونولیتیک ساخته‌شده به‌عنوان الکتروود کاتد هوا در باتری‌های روی-هوا به کار گرفته و اثر متغیرهای فرآیندی و ذاتی ماده پیش‌ساز چوبی مورد ارزیابی قرار گرفت.

بررسی نتایج حاصل از این پژوهش تعیین‌کننده این مطلب است که تغییر در جهت برش چوب و دمای بیشینه پیرولیز باعث تحت‌تأثیر قرار گرفتن ویژگی‌های فیزیکی و الکتروشیمیایی الکتروودهای کربنی می‌شود. با توجه به نتایج می‌توان گفت که جهت برش به‌ویژه در مقطع عرضی، تأثیر مطلوبی در عملکرد الکتروودهای کربنی تولید شده دارد. هم‌چنین دمای بالای پیرولیز (۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد) به‌دلیل افزایش تخلخل و سطح ویژه در اثر حذف بیش‌تر عناصر و ترکیبات غیرضروری، برای کارایی مفیدتر الکتروودهای مذکور مناسب می‌باشد. نتایج نشان می‌دهد که تغییرات جزئی در آماده‌سازی و فرآیند

تولید الکتروودها می‌تواند عملکرد آن‌ها را به‌شدت تحت‌تأثیر قرار دهد. نتایج حاصل از آزمون طیف‌سنجی امپدانس در بررسی اثر مقطع برش چوب و دمای بیشینه پیرولیز به‌ترتیب مقاومت حقیقی اندک ۲۲ اهم و ۱۰ اهم را برای مقطع عرضی در دمای پیرولیز ۸۰۰ و ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد نشان داد. هم‌چنین چگالی توان ۴۰ و ۳۸ میلی‌وات بر سانتی‌مترمربع برای مقطع عرضی در دماهای ۸۰۰ و ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد در آزمون ولتامتری خطی- جارویی، عملکرد مناسب مقطع و دمای بهینه منتخب در پژوهش را تأیید می‌کند و نشان می‌دهد که مقادیر امپدانس و ولتامتری خطی- جارویی به‌دست‌آمده از الکتروودهای هدف در پژوهش حاضر، عملکردی مشابه الکتروودهای کربنی تجاری دارند. جایگزینی الکتروودهای کاتد کربنی با الکتروودهای مبتنی بر فلزات گران‌بها در باتری‌های روی- هوا، علاوه بر این‌که این باتری‌ها را در زمره منابع پاک ذخیره‌سازی انرژی قرار می‌دهد، سبب کاهش هزینه‌های تولید در سیستم‌های ذخیره‌سازی انرژی نیز خواهد شد.

منابع

1. Chang, H., Shi, L. N., Chen, Y. H., Wang, P. F., & Yi, T. F. (2022). Advanced MOF-derived carbon-based non-noble metal oxygen electrocatalyst for next-generation rechargeable Zn-air batteries. *Coordination Chemistry Reviews*. 473, 214839.
2. Kumar, Y., Mooste, M., & Tammeveski, K. (2023). Recent progress of transition metal-based bifunctional electrocatalysts for rechargeable zinc-air battery application. *Current Opinion in Electrochemistry*. 38, 101229.
3. Armand, M., Axmann, P., Bresser, D., Copley, M., Edström, K., Ekberg, C., & Zhang, H. (2020). Lithium-ion batteries—Current state of the art and anticipated developments. *J. of Power Sources*, 479, 228708.
4. Yang, D., Tan, H., Rui, X., & Yu, Y. (2019). Electrode materials for rechargeable zinc-ion and zinc-air batteries: current status and future perspectives. *Electrochemical Energy Reviews*. 2, 395-427.
5. Hu, S., & Zhu, M. (2023). Semiconductor for oxygen electrocatalysis in photo-assisted rechargeable zinc air batteries: Principles, Advances, and Opportunities. *Energy Storage Materials*. 102866.
6. Deng, X., Jiang, Z., Chen, Y., Dang, D., Liu, Q., Wang, X., & Yang, X. (2023). Renewable wood-derived hierarchical porous, N-doped carbon sheet as a robust self-supporting cathodic electrode for zinc-air batteries. *Chinese Chemical Letters*. 34 (1), 107389.

7. Liu, H., Guan, J., Yang, S., Yu, Y., Shao, R., Zhang, Z., ... & Xu, Q. (2020). Metal-organic-framework-derived Co₂P nanoparticle/ multi-doped porous carbon as a trifunctional electrocatalyst. *Advanced Materials*, 32 (36), 2003649.
8. Zhao, Z., Fan, X., Ding, J., Hu, W., Zhong, C., & Lu, J. (2019). Challenges in zinc electrodes for alkaline zinc-air batteries: obstacles to commercialization. *ACS Energy Letters*, 4 (9), 2259-2270.
9. Gu, P., Zheng, M., Zhao, Q., Xiao, X., Xue, H., & Pang, H. (2017). Rechargeable zinc-air batteries: a promising way to green energy. *Journal of Materials Chemistry A*, 5 (17), 7651-7666.
10. Schmitt, T., Arlt, T., Manke, I., Latz, A., & Horstmann, B. (2019). Zinc electrode shape-change in secondary air batteries: A 2D modeling approach. *J. of Power Sources*, 432, 119-132.
11. Sun, Q., Dai, L., Luo, T., Wang, L., Liang, F., & Liu, S. (2023). Recent advances in solid-state metal-air batteries. *Carbon Energy*, 5 (2), e276.
12. Zhou, Q., Zhang, Z., Cai, J., Liu, B., Zhang, Y., Gong, X., ... & Chen, Z. (2020). Template-guided synthesis of Co nanoparticles embedded in hollow nitrogen doped carbon tubes as a highly efficient catalyst for rechargeable Zn-air batteries. *Nano Energy*, 71, 104592.
13. Jiang, J., Zhang, L., Wang, X., Holm, N., Rajagopalan, K., Chen, F., & Ma, S. (2013). Highly ordered macroporous woody biochar with ultra-high carbon content as supercapacitor electrodes. *Electrochimica Acta*, 113, 481-489.
14. Wang, Z., Zhou, X., Jin, H., Chen, D., Zhu, J., Hempelmann, R., ... & Mu, S. (2022). Ionic liquid-derived FeCo alloys encapsulated in nitrogen-doped carbon framework as advanced bifunctional catalysts for rechargeable Zn-air batteries. *J. of Alloys and Compounds*, 908, 164565.
15. Wang, X., Liao, Z., Fu, Y., Neumann, C., Turchanin, A., Nam, G., ... & Feng, X. (2020). Confined growth of porous nitrogen-doped cobalt oxide nanoarrays as bifunctional oxygen electrocatalysts for rechargeable zinc-air batteries. *Energy Storage Materials*, 26, 157-164.
16. Chen, C., & Hu, L. (2018). Nanocellulose toward advanced energy storage devices: structure and electrochemistry. *Accounts of chemical research*, 51 (12), 3154-3165.
17. Teng, S., Siegel, G., Wang, W., & Tiwari, A. (2014). Carbonized wood for supercapacitor electrodes. *ECS Solid State Letters*, 3 (5), M25.
18. Cuna, A., Tancredi, N., Bussi, J., Barranco, V., Centeno, T. A., Quevedo, A., & Rojo, J. M. (2014). Biocarbon monoliths as supercapacitor electrodes: influence of wood anisotropy on their electrical and electrochemical properties. *J. of the Electrochemical Society*, 161 (12), A1806.
19. Moreno-Castilla, C., Pérez-Cadenas, A. F., Maldonado-Hodar, F. J., Carrasco-Marín, F., & Fierro, J. L. G. (2003). Influence of carbon-oxygen surface complexes on the surface acidity of tungsten oxide catalysts supported on activated carbons. *Carbon*, 41 (6), 1157-1167.
20. Jiang, F., Li, T., Li, Y., Zhang, Y., Gong, A., Dai, J., ... & Hu, L. (2018). Wood-based nanotechnologies toward sustainability. *Advanced Materials*, 30 (1), 1703453.
21. Wu, F. C., Tseng, R. L., Hu, C. C., & Wang, C. C. (2004). Physical and electrochemical characterization of activated carbons prepared from firwoods for supercapacitors. *J. of Power Sources*, 138 (1-2), 351-359.
22. Eom, S. W., Lee, C. W., Yun, M. S., & Sun, Y. K. (2006). The roles and electrochemical characterizations of activated carbon in zinc air battery cathodes. *Electrochimica acta*, 52 (4), 1592-1595.
23. Figueiredo, F. (2013). On the prediction of popularity of trends and hits for user generated videos. In *Proceedings of the sixth ACM international conference on Web search and data mining*. Pp: 741-746.
24. Marsh, H., Martínez-Escandell, M., & Rodríguez-Reinoso, F. (1999). Semicokes from pitch pyrolysis: mechanisms and kinetics. *Carbon*, 37 (3), 363-390.

25. Burchell, T. D., Contescu, C. I., & Gallego, N. C. (2017). Activated carbon fibers for gas storage. In *Activated Carbon Fiber and Textiles*. Woodhead Publishing. Pp: 305-335.
26. Sevilla, M., & Mokaya, R. (2014). Energy storage applications of activated carbons: supercapacitors and hydrogen storage. *Energy & Environmental Science*. 7 (4), 1250-1280.
27. Maruyama, J., & Abe, I. (2005). Enhancement effect of an adsorbed organic acid on oxygen reduction at various types of activated carbon loaded with platinum. *J. of Power Sources*. 148, 1-8.
28. Gärtner, H., & Schweingruber, F. H. (2013). Microscopic preparation techniques for plant stem analysis (*No Title*).
29. Chang, H., Shi, L. N., Chen, Y. H., Wang, P. F., & Yi, T. F. (2022). Advanced MOF-derived carbon-based non-noble metal oxygen electrocatalyst for next-generation rechargeable Zn-air batteries. *Coordination Chemistry Reviews*. 473, 214839.
30. Horne, P. A., & Williams, P. T. (1996). Influence of temperature on the products from the flash pyrolysis of biomass. *Fuel*. 75 (9), 1051-1059.
31. Liang, B., Lehmann, J., Solomon, D., Kinyangi, J., Grossman, J., O'Neill, B. J. O. J. F. J. J. E. G., ... & Neves, E. G. (2006). Black carbon increases cation exchange capacity in soils. *Soil science society of America J*. 70 (5), 1719-1730.
32. Wang, T., Camps-Arbestain, M., Hedley, M., & Bishop, P. (2012). Predicting phosphorus bioavailability from high-ash biochars. *Plant and Soil*. 357, 173-187.
33. Wu, C., Zhang, S., Wu, W., Xi, Z., Zhou, C., Wang, X., ... & Chen, D. (2019). Carbon nanotubes grown on the inner wall of carbonized wood tracheids for high-performance supercapacitors. *Carbon*. 150, 311-318.
34. Yaqoob, A. A., Ibrahim, M. N. M., & Umar, K. (2021). Electrode material as anode for improving the electrochemical performance of microbial fuel cells. In *Energy Storage Battery Systems-Fundamentals and Applications*. IntechOpen.
35. Cui, X., Liu, Y., Han, G., Cao, M., Han, L., Zhou, B., ... & Jiang, J. (2021). Wood-Derived Integral Air Electrode for Enhanced Interfacial Electrocatalysis in Rechargeable Zinc-Air Battery. *Small*. 17 (38), 2101607.
36. Maruyama, J., & Abe, I. (2005). Enhancement effect of an adsorbed organic acid on oxygen reduction at various types of activated carbon loaded with platinum. *J. of Power Sources*. 148 (1-8), 37-41.
37. Sevilla, M., & Fuertes, A. B. (2006). Catalytic graphitization of templated mesoporous carbons. *Carbon*. 44 (3), 468-474.
38. Punon, M., Jarernboon, W., & Laokul, P. (2022). Electrochemical performance of Palmyra palm shell activated carbon prepared by carbonization followed by microwave reflux treatment. *Materials Research Express*. 9 (6), 065603.
39. Santangelo, S., Messina, G., Faggio, G., Abdul Rahim, S. H., & Milone, C. (2012). Effect of sulphuric-nitric acid mixture composition on surface chemistry and structural evolution of liquid-phase oxidised carbon nanotubes. *J. of Raman Spectroscopy*. 43 (10), 1432-1442.
40. Guo, Z., Ma, Y., Zhao, Y., Song, Y., Tang, S., Wang, Q., & Li, W. (2022). Trimetallic ZIFs-derived porous carbon as bifunctional electrocatalyst for rechargeable Zn-air battery. *J. of Power Sources*. 542, 231723.
41. Sindhuja, M., Harinipriya, S., Bala, A. C., & Ray, A. K. (2018). Environmentally available biowastes as substrate in microbial fuel cell for efficient chromium reduction. *J. of Hazardous Materials*. 355, 197-205.
42. Wei, L., Karahan, H. E., Zhai, S., Liu, H., Chen, X., Zhou, Z., ... & Chen, Y. (2017). Amorphous bimetallic oxide-graphene hybrids as bifunctional oxygen electrocatalysts for rechargeable Zn-air batteries. *Advanced Materials*. 29 (38), 1701410.
43. Chang, B. Y., & Park, S. M. (2010). Electrochemical impedance spectroscopy. *Annual Review of Analytical Chemistry*. 3, 207-229.
44. Jüttner, K. (1990). Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) of corrosion processes on inhomogeneous surfaces. *Electrochimica Acta*. 35 (10), 1501-1508.