



ZIENTZIA ETA TEKNOLOGIA FAKULTATEA LEIOA

GRADU AMAIERAKO LANA

INGENIARITZA KIMIKOA

GRAFENOAN OINARRITURIKO
AIRE ELEKTRODOA
METAL/AIRE BATERIETARAKO

Ikaslea *Ibarrola de Miguel, Leire*
Data *2015eko ekaina*

Zuzendaria
Martín Olazar eta Mikel Insausti

Ikasturtea
2014/15

AURKIBIDEA

1.	HELBURUAK.....	1
2.	SARRERA.....	2
2.1.	BATERIAK.....	2
2.1.1.	Boltaje teorikoa.....	4
2.1.2.	Kapazitate teorikoa.....	4
2.1.3.	Energia teorikoa.....	4
2.1.4.	Eraginkortasun energetikoa.....	4
2.2.	METAL-AIRE BATERIA SEKUNDARIOAK.....	5
2.2.1.	Ezaugarri orokorrak.....	5
2.2.2.	Zink-aire bateriak.....	7
2.2.3.	Aluminio-aire bateriak.....	7
2.2.4.	Magnesio-aire bateriak.....	7
2.2.5.	Litio-aire bateriak.....	7
2.2.6.	Burdin-aire bateriak.....	8
2.3.	AIRE ELEKTRODOA.....	10
2.3.1.	Elektrodoaren funtzioak eta osagaiak.....	10
2.3.2.	Oxigenoaren elektrokimika.....	10
2.3.3.	Elektrodoaren egitura.....	11
2.3.4.	Geruzen morfologia.....	12
2.3.5.	Katalizatzailea.....	13
2.3.6.	Euskarria.....	14
2.3.7.	Elektrodo komertziala.....	14
3.	GARAPENA.....	16
3.1.	KONPOSATUAK.....	16
3.2.	EUTSITAKO KATALIZATZAILEAREN SINTESIA.....	16
3.3.	POST-TRATAMENDU TERMIKOA.....	17
3.4.	KATALIZATZAILEEN KARAKTERIZAZIOA.....	18
3.5.	KATALIZATZAILEEN KARAKTERIZAZIO ELEKTROKIMIKOA.....	18
3.5.1.	Disko birakariko elektrodoak.....	18
3.5.2.	Potentziostatoa.....	19
3.5.3.	Tinten prestatzea.....	20

3.5.4.	ORRren analisi elektrokimikoa	20
3.5.5.	OERren analisi elektrokimikoa	20
3.6.	ELEKRODOEN FABRIKAZIOA	20
3.6.1.	Geruza bakarreko elektrodoak.....	20
3.6.2.	Geruza bikoitzeko elektrodoa.....	23
3.7.	ELEKTRODOEN PORTAERA ELEKTROKIMIKOAREN ANALISIA ..	24
3.7.1.	Aire elektrodoen saiaketarako gelaxka	24
3.7.2.	Portaeraren analisirako saiakuntzak	25
3.7.3.	Karga etapa jarraiekiko erresistentzia aztertzeke saiakuntza	25
4.	EMAITZAK.....	26
4.1.	KATALIZATZAILEEN EGITURAREN ETA KONPOSIZIOAREN ANALISIA	26
4.2.	KATALIZATZAILEEN ANALISI ELEKTROKIMIKOA	28
4.2.1.	Oxigenoaren erredukzio erreakzioa (ORR)	28
4.2.2.	Oxigenoaren eboluzio erreakzioa (OER).....	32
4.3.	ELEKTRODOEN ANALISI ELEKTROKIMIKOA.....	33
4.3.1.	%15,85 PTFE duten geruza bakarreko elektrodoen jokaera	33
4.3.2.	%30 PTFE duen MnO ₂ /grafenozko geruza bakarreko elektrodoaren jokaera	36
4.3.3.	Geruza bikoitzeko MnO ₂ /grafenozko elektrodoaren jokaera.....	39
4.3.4.	Geruza bikoitzeko elektrodoaren eta MOC elektrodo komertzialaren arteko konparaketa	41
4.3.5.	Geruza bikoitzeko elektrodoaren erresistentzia karga etapa jarraiekiko ..	43
5.	ONDORIOAK	47
6.	NOMENKLATURA	48
6.1.	SINBOLOAK	48
6.2.	LABURDURAK.....	49
7.	BIBLIOGRAFIA	50

1. HELBURUAK

Proiektu honen helburu nagusia funtzio bikoitza betetzen duen, hau da, oxigenoaren erredukzio eta eboluzio erreakzioak ahalbidetzen dituen, aire elektrodoak eraikitzea da metal-aire bateriatarako.

Horretarako, lehenik eta behin, eutsitako katalizatzailearen sintesia, hain zuzen ere, MnO_2 -grafeno katalizatzailearen sintesia, burutuko da metodo hidrotermiko baten bidez. Ondoren, laginaren parte bat kaltzinatuko da eta katalizatzaileen aktibitatea erredukzio eta eboluzio erreakzioekiko aztertzekeo haien analisi elektrokimikoa burutuko da disko birakariko elektrodoak (RDE) erabiliz.

Katalizatzaileekin elektrodoak eraiki eta haien jokaera aztertuko da aire elektrodoaren saiaketarako gelaxkan. Elektrodoan hautsaren substantzia lotzailea den tefloiaren proportzioa optimizatuko da eta honela, katalizatzaile hoberena eta tefloi proportzio egokia dituen geruza bikoitzeko elektrodoak fabrikatuko da.

Azkenik, amaierako elektrodoarekin karga deskarga etapa jarraituak burutuko dira eta haren jokaera eta zikloekiko erresistentzia aztertuko dira.

2. SARRERA

Energia eskariaren etengabeko hazkuntza eta baliabide fosilek eragiten duten berotegi efektua eta haien agortzea direla eta, energia berriztagarrien garapena, hala nola, haize eta eguzki energien eta biomasaren garapena, aurrera doa azkar. Energia mota hauen aprobetxamendua maximoa izatea gaur egungo erronka da. Horretarako, horniketari aurre egiteko eskala handiko biltegiatze energetikoen lorpena beharrezkoa da.

Metagailu elektriko hauen zeregina, produzitzen den gehiegizko elektrizitatea bildu eta eskari aldian askatzea da, modu honetan energia galerak minimoak izateko. Bideragarriak izan daitezten instalazio kostu baxua, 5000 ziklo edo gehiagoko bizitza eta eraginkortasun altua karga eta deskarga prozesu jarraietan izan behar dute. Ezaugarri hauek kontuan izanda, metal-aire bateria sekundarioak nabarmentzen dira aplikazio honetarako.

Metal-aire bateriak elektrodo metaliko batez eta aire elektrodo batez osaturik daude eta haien energia espezifiko teoriko altuagatik nabarmentzen dira. Gaur egun, metal-aire bateria primarioak, hau da, berriz kargatu ezin direnak, daude merkatuan, hala nola, zink-aire eta aluminio-aire bateriak, baina deskarga prozesuaz gain karga jasan dezakeen aire elektrodoa diseinatzeak bateria hauen aplikazio eremua zabalduko luke.

Aire elektrodoek oxigenoa produzitzen dute karga prozesuan eta deskargan, berriz, kontsumitu. Bateriek aire elektrodo bat izatean, elektrodo positiboko material aktiboa (oxigenoa) ingurunetik hartzen da eta soilik elektrodo negatiboko material aktiboa biltzea da beharrezkoa. Honela, bateriaren pisua murriztea lortzen da ezaugarri erakargarria dena.

Aire elektrodoek oxigenoaren erredukzio-eboluzio erreakzioak mesedetzen dituen katalizatzailea izan behar dute karga-deskarga prozesuak ahalbidetzeko. Orain arte, platinoa eta haren aleazioak eta zilarra izan dira nagusi oxigenoaren erredukzioa katalizatzean, baina hauek ez dute oxigenoaren eboluzio erreakzioa ahalbidetzen. Proiektu honetan manganeso oxidoa ikertua izan da bere kostu baxuak, aktibitate katalitiko altuak oxigenoaren erredukzio eta eboluzio erreakzioetan eta ez toxikotasunak erakargarria bihurtzen baitute. Katalizatzailearen euskarriari dagokionez, haren ezaugarriek eragin handia dute elektrodoaren jokabidean. Gainazal espezifiko altua izan behar du eta baita porositate egokia ere elektrolitoaren eta oxigenoaren sarrera eta irteera gune aktiboetara ahalbidetzeko eta aldi berean inguruneko baldintzak gelaxkan eraginik ez izatea lortzeko. Gainera, karga prozesuko potentzialarekiko erresistentea, hau da, oxidazioarekiko erresistentea, izan behar da degradazioa sahiestuz.

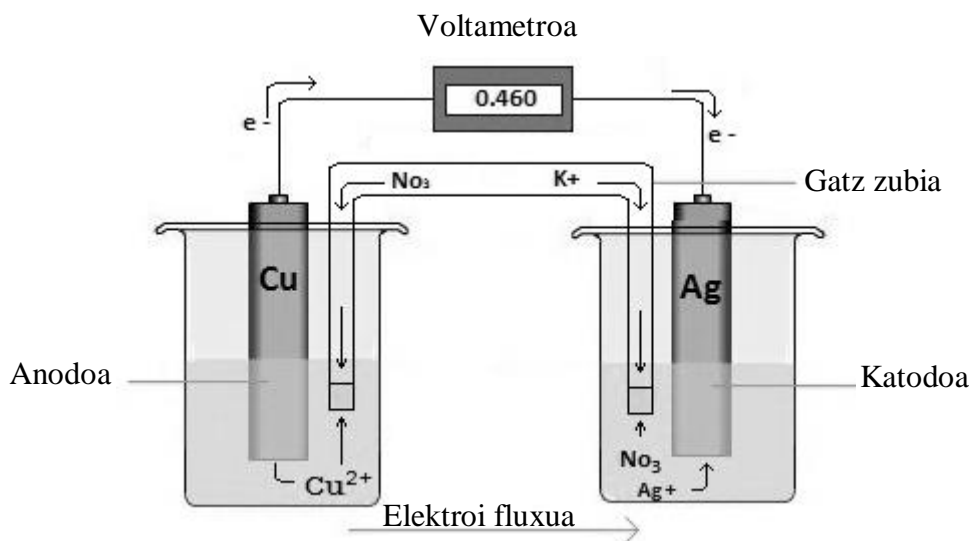
Orain arte, karbonoa erabili da euskarritzat, eroankortasun eta gainazal espezifiko altuengatik, baina karga prozesuan oxidazioarekiko erresistentzia baxuak haren erabilera mugatzen du, hau da, soilik bateria primarioetarako da baliogarria. Proiektu honetan, euskarri gisa grafenoa erabiltzea erabaki da, hainbat ikerkuntzen arabera oxidazioarekiko erresistentzia altuagoa aurkezten baitu.

Honela, grafenoan eutsitako manganeso oxidoan oinarrituz, funtzio bikoitza betetzen duen elektrodoa lortzea proiektu honetako helburu nagusia da.

2.1. BATERIAK

Bateriak erreaktiboetan biltegiatutako energia kimikoa energia elektrikoan bihurtzen duten gelaxka elektrokimikoak dira. Bigarren mailako bateriak deskarga prozesua burutu ondoren,

korrontearen norantza aldatuz karga daitezke. Lehen mailakoek aldiz, deskarga eta gero, ez dute hasierako baldintzak berreskuratzeko gaitasunik (J. Garche eta kol. (2009)). 1. Irudian Cu/Ag bateria sekundarioa ikus daiteke.



1. Irudia. Cu/Ag bateria elektrokimikoa.

Bateriak elektrodo negatibo batez eta elektrodo positibo batez osatuta egoten dira, hauek ioi eroalea den elektrolitoan murgildurik. Normalean, material polimeriko porotsu baten bidez egoten dira banatuta elektrodoen arteko kontaktua ekiditeko. Elektrodo bakoitza, material aktiboz eta korrante biltzailez osatzen da eta garrantzitsua da bateria osatzen duten osagaien arteko interfasean erreakziorik ez gertatzea zirkuitu irekian dagoenean, bestela, bateriaren bizitza laburra izaten baita (D. Linden eta T. B. Reddy (2011)).

Bateriaren deskarga prozesuan, elektrodo negatiboak anodo gisa jotzen du eta bere material aktiboaren oxidazioa gertatzen da. Elektrodo positiboak, aldiz, katodotzat jotzen du eta bere material aktiboa erreduzitzen da elektroio hartuz. Karga prozesuan, elektroiek kontrako bidea jarraitzen dute. Elektrodo positiboko (orain anodoa dena) material aktiboa oxidatu eta askatzen dituen elektroioen mugimendua gertatzen da elektrodo negatiboko materiala erreduzitzeko.

Lehen mailako baterien artean zink-karbono bateriak, bateria alkalinoak eta litiozko bateriak (litio-burdina, litio-manganeso, litio-karbono...) dira nagusi. Lehenengoen disoluzio gatzuna dute elektrolito gisa eta bigarrenek aldiz, potasio hidroxidoa. Hauek etxetresna elektrikoetan erabili ohi dira. Litiozko bateriek iraupen luzeagoa dute eta argazki kameratan eta etxeke telefonoetan erabiltzen dira beste batzuen artean.

Bestalde, bigarren mailako baterien artean berun-azido (autoetan), nikel-kadmio eta nikel-ioi (sakelako telefonoetan, ordenagailu eramangarrietan...) bateriak dira gehien erabiltzen direnak.

2.1.1. Boltaje teorikoa

Baterien potentzial estandarra barnean duen material aktiboaren arabera da. Materialen boltajea era esperimentalean zein energia askearen datua izanik jakin daiteke.

$$\Delta G^0 = -n F E^0 \quad (1)$$

Bestalde, bateria osoaren potentzial estandarra elektrodoen potentzialen bidez kalkulatzen da:

$$\text{Anodoa (oxidazio potentziala) + Katodoa (erredukzio potentziala) = Bateriaren potentziala} \quad (2)$$

$$E_{\text{Bateria}}^0 = E_{\text{oxidazioa}}^0 + E_{\text{erredukzioa}}^0 \quad (3)$$

2.1.2. Kapazitate teorikoa

Baterien kapazitate teorikoa material aktiboen kantitateen menpekoa da eta erreakzio elektrokimikoan parte hartzen duen elektrizitate kantitatea adierazten du ampere-ordutan (D. Linden eta T. B. Reddy (2011)). Teorian, kapazitate espezifikoa, hau da, material aktiboaren gramoko, honela kalkulatzen da:

$$C = \frac{n}{PM} F \quad (4)$$

Bateria osoaren kapazitate espezifikoa, bestalde;

$$\frac{1}{C_{\text{anodoa}}} + \frac{1}{C_{\text{katodoa}}} = \frac{1}{C_{\text{bateria}}} \quad (5)$$

Kapazitatea oinarri bolumetrikokoan ere adieraz daiteke materialaren dentsitatea ezagutuz.

2.1.3. Energia teorikoa

Bateriaren kapazitatea eta boltajea ezagunak izanik energia teorikoa kalkula daiteke. Balio hau sistema elektrokimiko zehatz batek eman dezakeen energia balio maximoa da:

$$\text{Energia} = \text{Boltajea} * \text{Kapazitatea} \quad (6)$$

Material aktiboen gramoko adierazi nahi izanez gero;

$$\text{Energia espezifikoa} = \text{Boltajea} * \text{Kapazitate espezifikoa} \quad (7)$$

2.1.4. Eraginkortasun energetikoa

Bateriaren eraginkortasun energetikoa kalkulatzeko kapazitatearen eta boltajearen eraginkortasunak ezagutu behar dira:

Kapazitatearen eraginkortasuna:

$$EC = \frac{\text{Kapazitatea deskargan}}{\text{Kapazitatea kargan}} * 100 \quad (8)$$

Boltajearen eraginkortasuna:

$$EV = \frac{\text{Boltajea deskargan}}{\text{Boltajea kargan}} * 100 \quad (9)$$

Beraz, bateriaren eraginkortasun energetikoa hurrengo eran kalkula daiteke:

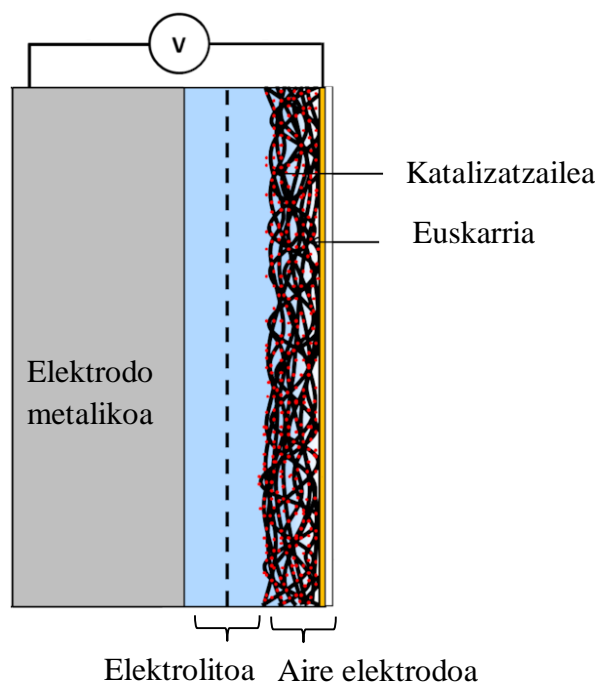
$$EE = EC * EV \quad (10)$$

2.2. METAL-AIRE BATERIA SEKUNDARIOAK

Metal-aire bateria sekundarioak berriz karga daitezkeen bateriak dira, medio alkalino, neutro, zein ez urtsu baten barnean metalezko elektrodo bat eta aire elektrodo bat edo gehiago dituztenak. Normalean, disoluzio alkalinoak erabiltzen dira elektrolito gisa aire elektrodoaren jardura hobea eta elektrodo metalikoaren korrosioa txikiagoa dira eta.

Elektrodo positiboaren material aktiboa inguruneko airean dagoen oxigenoa da. Material hau agente oxidatzaile indartsua eta arina da. Gainera, naturarekiko errespetutsua da eta ez du inolako kontsumo mugarik, edonon eskuragarria da. Kanpotik elikatzen denez, bateriaren pisu gehiena soilik elektrodo negatiboari dagokio eta honek, kapazitate teoriko altua ematen dio bateriari.

Elektrodo metalikoak bestalde, hainbat baldintza bete behar ditu; ahalmen erreduktore handia izan behar du (hidrogenozko elektrodoarena baino potentzial negatiboagoarekin) bateriaren potentziala handia izan dadin, pisu molekular baxua, dentsitate altua eta balentzia aldaketa zabala izan behar du kapazitate handia lortzeko eta merkea, ugaria eta naturarekin errespetutsua izan behar du.

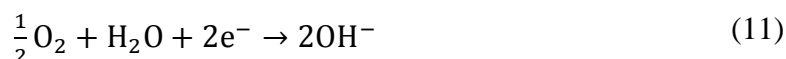


2. Irudia. Metal-aire bateria.

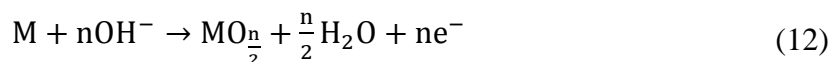
2.2.1. Ezaugarri orokorrak

Metal/aire baterien erreakzio elektrokimikoak M metal batekin ondorengoak dira:

Elektrodo positiboan:



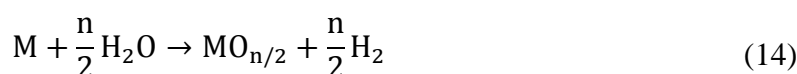
Elektrodo negatiboan:



Erreakzio orokorra:



Elektrolito gisa disoluzio urtsua erabiltzen denean, indar erreduzizaile handiko metalak ura deskonposa dezake hidrogenoa sortuz, bateriaren bizitza laburtzen duena;



Metalen egonkortasuna medio urtsuan txikitzen da haren boltaje teorikoa handitzen den heinean. Bestalde, disoluzio azidoen erabilpena ezinezkoa da hidrogenoaren eboluzioaren aktibitatea altua baita. Bigarren mailako erreakzio hau ahulagoa da pasibazio filma sortzen denean elektrodo negatiboko metalaren gainazalean.

Oxigenoa katodorako material aktibo erakargarria da. Oxidatzeko gaitasun handia du ($E^0=0,401$ V vs. NHE pH=14-an) eta kapazitate espezifiko altua du (3,35 Ah/g) (J. Garche eta kol. (2009)).

Metal/aire baterien boltajea eta dentsitate energetikoa elektrodo negatiboan erabilitako material aktiboaren menpekoa da. Litioa, aluminioa, magnesioa, zinka eta burdina etorkizun handiko hautagaiak dira. (3), (5) eta (7) ekuazioetan oinarrituz, bateria desberdinen ezaugarriak kalkulatu dira (1. Taula).

1. Taula. Metal-aire bateria motak eta ezaugarriak (L. Jörisen (2006) editatua).

Metala	Metalaren kapazitatea (Ah/kg)	Bateriaren boltaje teorikoa (V)	Energia espezifiko teorikoa (Wh/kg)	Benetako operazio boltajea (V)
Li	3 861	3,3	12 741	2,4
Ca	1 337	3,4	4 547	2
Mg	2 205	3,1	6 837	1,4
Al	2 980	2,7	8 046	1,6
Zn	820	1,6	1 312	1,1
Fe	960	1,3	1 248	1
Cd	478	1,2	572	0,9

Energia espezifiko teorikoari begira, litio, kaltzio, magnesio eta aluminio elektrodoak erakargarrienak dirudite, baina medio urtsuan soilik sistema primario gisa joka dezakete haien operazio boltaje altua dela eta. Aurretik esan bezala, elektrolito alkalinoak, disoluzio urtsuak,

erabiltzen dira bateria mota hauetan ioien konduktibitate altua, aire elektrodoaren jokabide egokia eta elektrodo metalikoaren egonkortasun ona direla eta. Horregatik, material hauen erabilera ezinezkoa da esandako balditzetan. Aldiz, zinka, burdin eta kadmio elektrodoak karga daitezke elektrolito urtsuan. Kadmioa haren toxikotasunagatik baztertua izan da.

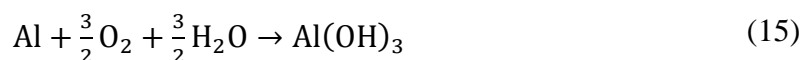
2.2.2. Zink-aire bateriak

Orain arte zink-aire bateriak izan dira nagusi metal-aire bateria sekundarioen ikerkuntzan. Izan ere, zinkak egonkortasun altua du elektrolito alkalinoan hidrogenoaren eboluzio abiadura motela baita zinkaren gainazalean. Hala ere, dendriten formazioa, zinkaren disolbatze eta deposizio ez-uniformea eta erreakzio produktuen disolbagarritasun izan dira bateria mota hauen merkaturatzea moteltzearen eragile.

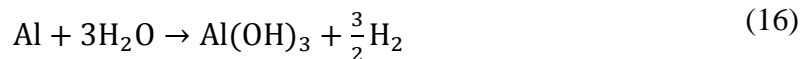
2.2.3. Aluminio-aire bateriak

Aluminioa ugaria eta merkea da eta kapazitate eta indar erreduzitzailu altuak ditu, beraz, zink-aire baterien atzetik, oso ikertua izan da. Hala ere, praktikan, boltajea baxuagoa da.

Deskarga prozesuan erreakzio produktua hidroxido bat da eta ura kontsumitzen da hurrengo ekuazioaren arabera:



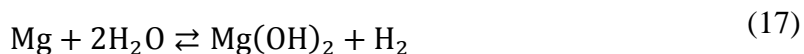
Disoluzio urtsuan aluminioa korrosioa da, gainera, bizitza laburra du hidrogenoaren eboluzioak eragiten duen autodeskarga dela eta, zirkuitu irekian ere gertatzen dena. Aluminioaren korrosioa ura kontsumituz ere gertatzen da;



Erreakzio hau exotermikoa da eta beraz, kontrol termikoaren beharra du elektrolitoaren irakitea ez gertatzeko. Korrosio hau ezabatzeko zenbait aleazio elementu ikertu dira. Hauek metalaren gainazalean babeslea izango den film baten eraketan laguntzen dute.

2.2.4. Magnesio-aire bateriak

Magnesio-aire bateriak boltaje teoriko altua (3,1 V) dute, baina praktikan, zirkuitu irekian 1,4 V ingurukoa da. Magnesio anodoak jarraian elektrolitoarekin erreakzionatzen du magnesio hidroxidoa eta hidrogenoa sortuz:



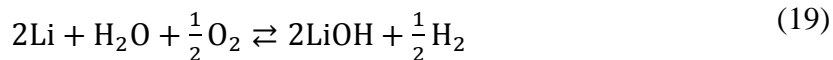
Elektrolito alkalinoan erreakzio hau gelditzen da disolbagaitza den magnesio hidroxidozko geruza bat sortzen baita elektrodoaren gainazalean. Pasibazio honek hurrengo erreakzioak oztopatzen ditu eta bateriaren prozesuak gelditzen ditu. Medio azidoak, aldiz, filma disolbatzen du. Magnesio puruak ez du ondo jokatzen anodo gisa eta zenbait aleazio ikertuak izan dira ezaugarri hobek lortzeko, hala nola, Mg-Al-Zn.

2.2.5. Litio-aire bateriak

Litio-aire bateriek dentsitate energetiko espezifiko altua dute bi elektrodoetako materialen arintasuna eta aktibitatea altuak baitira. Deskarga erreakzioa ondokoa da:



Bateriak eraginkortasun kulombiko altua du geruza babesle baten sorkuntza dela eta, metalaren korrosio azkarra oztopatzen duena. Zirkuitu irekian, bestalde, litioaren autodeskarga azkarra da korrosio parasito erreakzioa gertatzen delako:

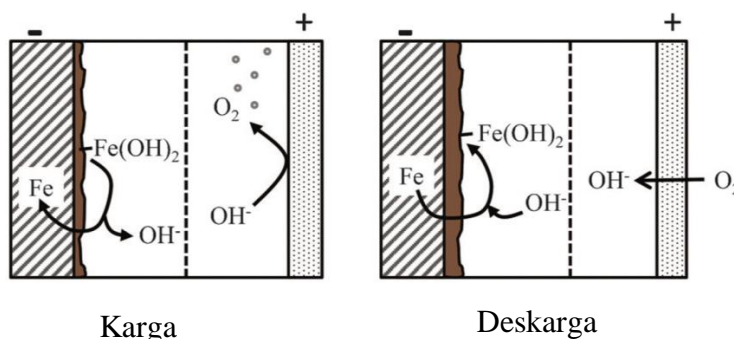


Erreakzio honek anodoaren eraginkortasuna murrizten du. Zirkuitu irekian bateriaren boltajea 3,3 V-ekoa da, baina praktikan balio hau ez da lortzen. Praktikan 2,4 V inguruko potentziala lortzen da. Aurretik esan bezala, 2,2 V baino potentzial altuagoetan karga konplexua da.

Litio/aire baterien abantaila nagusia bateriaren boltaje altua da, potentzia eta energia espezifikoko teoriko altuak izatea eragiten duena. Hala ere, eskuragarritasunak, kostuak eta segurtasunak zink eta aluminio bateriak nagusi izatea eragin dute.

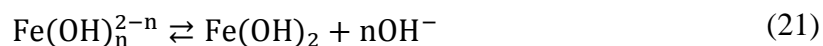
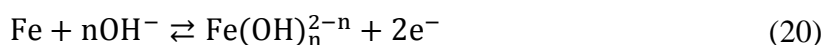
2.2.6. Burdin-aire bateriak

Burdinazko elektrodoak bi oxidazio egoera desberdin aurkezten ditu medio alkalinoan karga-deskarga (3. Irudia) prozesuetan. Hasieran, elektrodoa Fe^0 egoeran dago, deskarga prozesuan bi elektroi askatzen ditu Fe^{II} egoerara heltzeko, eta honela, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ konposatua eratzen da. Jarraian, beste elektroi bat askatu eta burdinak Fe^{III} egoera lortzen du $\text{Fe}(\text{OH})_3$ konposatu gisa. Azken osagai honek aurretik eraturako burdin hidroxidoarekin erreakzionatzen du magnetita sortuz. Karga prozesuan, aldiz, kontrako bidea gertatzen da eta magnetita Fe^0 izatera bueltatzen da.

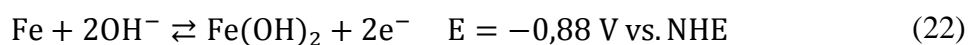


3. Irudia. Fe-aire bateria, karga eta deskarga (R. D. McKerracher (2014) editatua)

Fe^0 oxidatzen da Fe^{2+} izatera pasatuz;

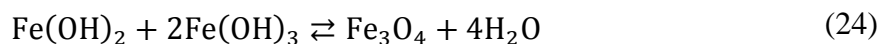
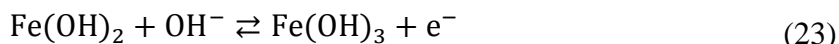


Erreakzio orokorra ondorengoa da;

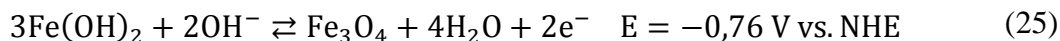


R. D. McKerracherek eta kol.ek (2014) esandakoaren arabera, erreakzioa gainazalean adsorbatzen den $[\text{Fe}(\text{OH})]_{\text{ad}}$ konposatuari esker gertatzen da. Hau HFeO_2^- -ra erreduzitzen da,

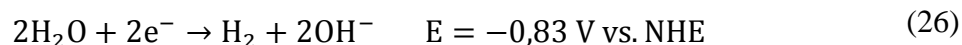
ondoren, elektrolitoko hidroxido ioiekin erreazionatu eta burdin hidroxidoa sortzen da elektrodoaren gainazalean. Gero, Fe^{3+} ;



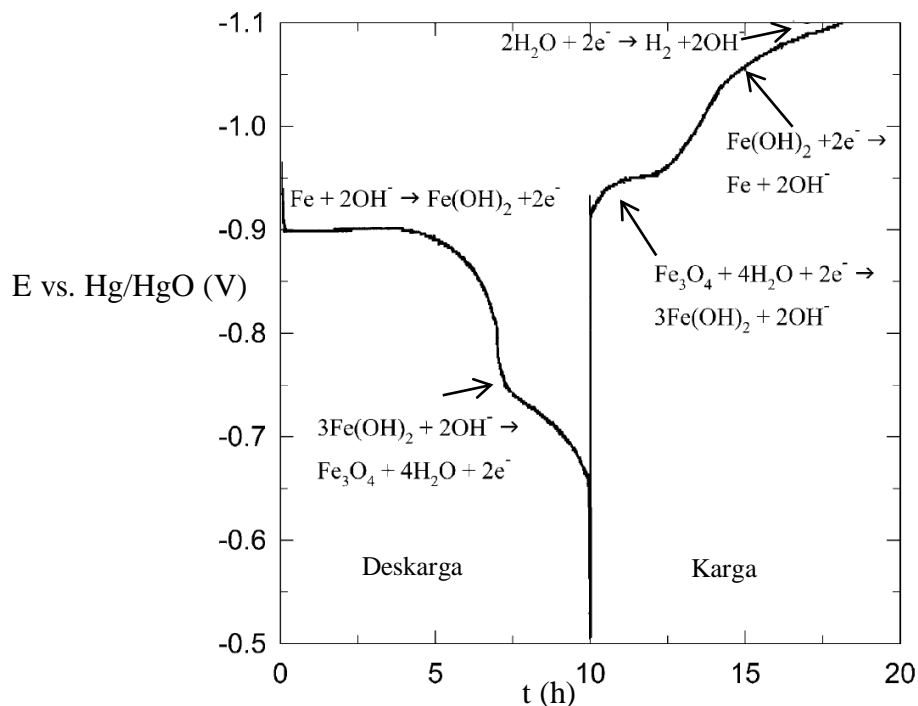
Elektrodoaren erreakzio orokorra;



Burdinazko elektrodoak bizi ziklo luzea izatearen arrazoi nagusia bitarteko konposatuek elektrolitoan duten disolbagarritasun baxua da. Ezaugarri honek, David Lindenek eta kolek (2011) adierazi zuten moduan, Fe kristalen hazkuntza moteltzen du karga prozesuan, horrela, hasierako azalera handiko egitura sortzen lagunduz. Bestalde, karga prozesuan, elektrolitoa urtsua izateak hidrogenoaren eboluzioa eragiten du:

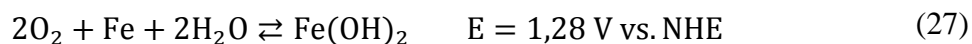


Hau dela eta, metalaren korrosioa eta autodeskarga gerta daitezke. Karga prozesuko eraginkortasuna murrizten du eta ondorioz, bateria gainkargatzea beharrezkoa da kapazitate osoa lortzeko. Gainera, bateriaren potentziala murrizten du elektrodetik gertu geratzen diren gas burbullen erresistentzia ohmikoa errudun izanik. 4. Irudian Burdinazko elektrodoaren karga-deskarga kurba azaltzen da.



4. Irudia. Burdinazko elektrodoaren karga-deskarga potentzialak (D. Linden eta B. Reddy (2011) editatua).

Beraz, honako hauek dira deskarga eta karga prozesuetan gertatzen diren erreakzio orokorrak;



eta



Burdin-aire bateria gainontzekoengatik bereizten da haren kostu baxua (<100 \$/kWh), jasangarritasuna eta naturarekiko duen errespetua direla eta. Dentsitate energetiko moderatua eta bizi ziklo kopurua handituz (2000tik 5000ra) burdin-aire bateriak metatze energetikorako aproposenak izan daitezke.

Gainera, oxidazio egoera anitza eta medio alkalinoan bitarteko konposatu disolbagaitzak ditu. Zink-aire baterietan, aldiz, dendritak sortzen dira karga-deskarga prozesuak errepikatzean eta honek, elektrodoaren forma mantendu ezin izatea eragiten du eraginkortasuna murrizten duena.

2.3. AIRE ELEKTRODOA

2.3.1. Elektrodoaren funtzioak eta osagaiak

Metal-aire baterietan aire elektrodoak hainbat funtzio bete behar ditu. Hasteko, funtzio bikoitza bete behar du, hau da, oxigenoaren erredukzio (ORR) eta eboluzio (OER) erreakzioak katalizatu behar ditu, honela, baterian karga-deskarga etapak posible izateko. Oxigenoaren sarrera eta kanpoaldera irteera posible egin behar du, aldi berean, elektrolitoa eutsiz eta ihesak ekidinez. Horretaz gain, airearen sarrera zentro katalitikoetara erraztu behar du erreakzioak gerta daitezzen. Konduktibitateari dagokionez, eroale elektrikoa izan behar du galera ohmiko nabarmenik ez gertatzeko eta erreakzioetan trukutzen diren elektroien aprobetxamendua maximoa izateko. Azkenik, KOH elektrolitoarekin kontaktuan egotean zein 1,2-2 V vs. NHE oxidazio potentzialen aurrean kimikoki egonkorra izan behar du.

Betebehar guzti hauek elektrodoaren eraikitzea zaildu egiten dute eta hainbat elementuz osatuta egotea eskatzen dute. Normalean, sare edo apar metalikoa erabiltzen da korrante kolektore eta euskarri mekaniko gisa. Bestalde, oxigenoaren elektrokimikaren zinetika motela denez, geruza katalitiko ezinbestekoa da, funtzio bikoitza betetzen duena. Geruza katalizatzaileaz eta azalera handiko euskarri porotsu batez osatuta egon behar du, PTFE emulsioaz bilduta. PTFE emulsioa substantzia lotzailez jokatzeaz gain, elektrodoa hidrofoboa bihurtzen du elektrolitoaren irteera ekiditeko gasaren sarrera eta irteera oztopatu gabe. Honetaz aparte, zenbait modelok karbonozko ehuna daramate korrontearen bilketa errazteko.

2.3.2. Oxigenoaren elektrokimika

Oxigenoaren erredukzio erreakzioan (ORR), hau da, bateriaren deskargan, inguruneke oxigenoa kontsumitzen da eta hidroxido ioiak askatzen dira elektrolitora. Eboluzio erreakzioan (kargan), aldiz, kontrako bidea jarraitzen da eta oxigenoa produzitzen da hidroxido ioiak kontsumitu ahala.

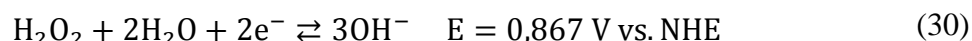
Oxigenoaren erreakzio elektrokimikoen zinetika nahiko motela da. Erreakzio sinpleak direla badirudi ere, konplexuak dira haien itzulezintasun sendoa dela eta. Medio alkalino zein urtsuan oxigenoaren erredukzioa bi bide desberdinen bidez gerta daiteke: erreakzio zuzena eta erreakzio ez zuzena. Erreakzio zuzena 4 elektroiko bidean datza eta bestalde, erreakzio ez zuzena 2 elektroiko bidean non hidrogeno peroxidoa bitarteko konposatua den.

Medio alkalinoan erreazio ez zuzena honako hau da J. Garche-k eta kol.ek (2009) plazaratutakoaren arabera;



Sortzen den hidrogeno peroxidoa elektrokimikoki zein erreazio kimiko simple baten bidez deskonposa daiteke.

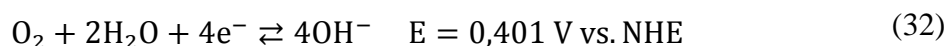
Deskonposizio elektrokimikoa:



Deskonposizio kimikoa:



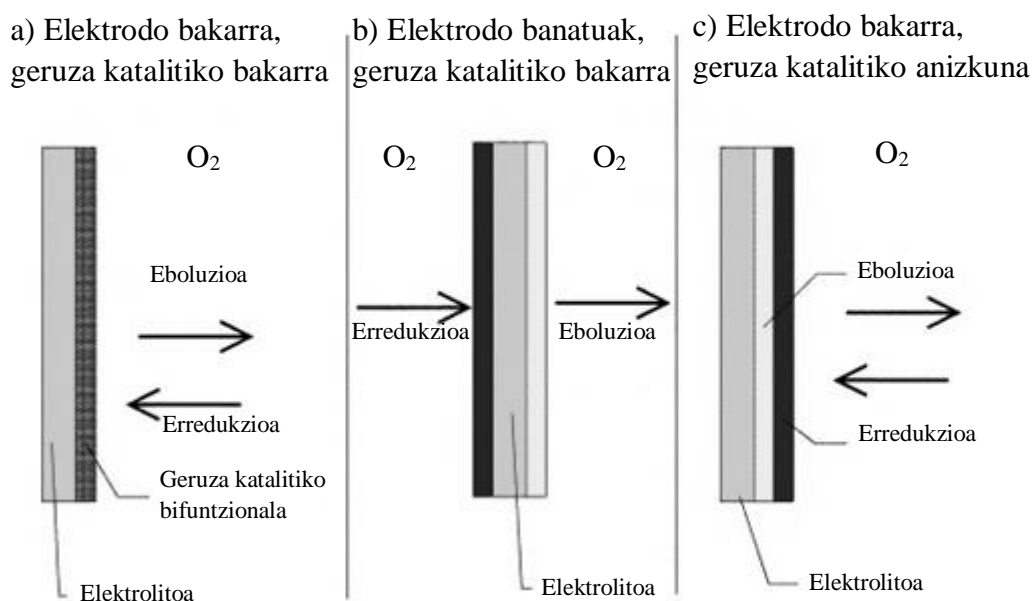
Bestalde, erreazio zuzena hurrengoa da;



Erreakzio eraginkorra zuzena da, izan ere, honek 0,401 V-eko potentziala eman dezake katodo gisa. Bestalde, erreazio ez zuzenak potentzial baxuagoa izateaz gain, hidrogeno peroxidoa du bitarteko konposatutzat substratua eraso eta katalizatzailearen aktibitatea murrizten duena. Gainera, erreazio ez zuzenak zinetika motelagoa du.

2.3.3. Elektrodoaren egitura

Funtzio bikoitzeko elektrodo hauek ORR (oxigenoaren erredukzio erreazioa) katalizatu behar dute katodo moduan jokatzeko dutenean eta OER (oxigenoaren eboluzio erreazioa) anodo gisa jokatzeko. Helburu hau lortzeko egitura desberdinak izan dezakete (J. Garche eta kol. (2009)) 5. Irudian ikusten den moduan.



5. Irudia. Funtzio bikoitzeko aire elektrodoaren eraikuntza aukerak (J. Garche eta kol. (2009) editatua).

Aukerarik sinpleena elektrodoak bi elektrodo desberdinetan banatzea da (5.b Irudia), bata karga prozesurako eta bestea deskargarako. Hala ere, honek bateriaren tamaina eta pisua handitzea dakar eta baita korrante dentsitatearen murrizketa karga zein deskarga prozesuetan.

Bigarren aukera katalizatzaile bakarreko elektrodoak eraikitzea da (5.a Irudia). Kasu honetan fabrikazioa erreza da baina, funtzio bikoitza burutzeko gai den katalizatzailea aurkitzeko konplexutasun handia du.

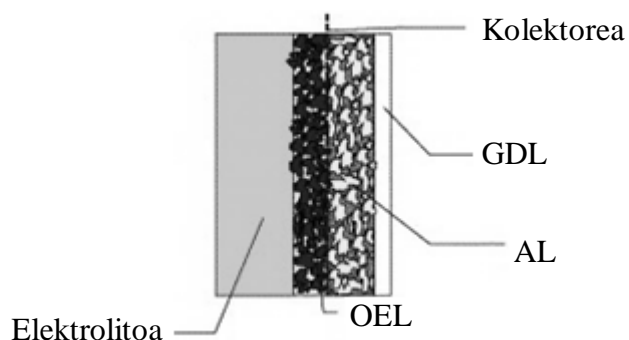
Hirugarren aukera geruza anitzeko elektrodoak da (5.c Irudia). Geruza batek eboluzio erreakzioa burutzen du eta besteak, aldiz, erredukzio erreakzioa. Modu honetan, hidrofobizitate maila erreakzio bakoitzerako egoki daiteke etekina handituz. Desabantaila nagusiak diseinu eta fabrikazio konplexuak dira eta baita kostu altua ere.

2.3.4. Geruzen morfologia

Revolt-ek (2007) haren patentearen esandakoaren arabera, erreakzioak gune desberdinetan gertatzen dira. Oxigenoaren erredukzio erreakzioak fase hirukoitzeko gunean gertatzen dira. Gasa (airea) bide hidrofobikoen bidez sartzen da elektrodora eta bitartean, elektrolitoa poro hidrofilikoen bidez heltzen da kapilaritate indarra dela eta. Hiru faseak (airea, elektrolitoa eta katalizatzailea) bat egien duten gunean erreakzio abiadura maximoa da eta txikituz doa elektrolitoz betetako poroetara hurbiltzean.

Bestalde, erredukzioan ez bezala, oxigenoaren eboluzio erreakzioa elektrolitoz betetako bolumen osoan gertatzen da. Hidroxido ioiak oxidatu egiten dira eta oxigenoa sortzen da, honek presio diferentzia sortzen du elektrodoran eta haren degradazioa eragiten du, beraz, oxigenoa elektrodoaren barne azaleratik azkar irtetea garrantzitsua da.

Jakinaren gainean, Revolt-ek (2007) beste artikulua askorekin bat etorri, geruza bikoitzeko elektrodoak aurkeztu zuen (6. Irudia). Horrela, elektrolitotik gertuen dagoen geruza (OEL, oxigenoaren eboluziorako geruza) oxigenoaren eboluzio erreakzioaren arduraduna da, oso hidrofilikoa, elektrolitoz bustia egoteko eta horrela, nahi den erreakzioa gertatzen. Bigarren geruza (AL, geruza aktiboa), aldiz, poro hidrofilikoa zein hidrofoboak izan behar ditu fase hirukoitzeko guneak lortzeko eta erredukzio erreakzioak gertatzea ahalbidetzeko. Gainera, aipatu beharra dago, AL-ak elektrolitoz betetako guneak dituen, bertan oxigenoaren eboluzioa ere katalizatzen dela.



6. Irudia. Geruza anitzeko egitura (J. Garche eta kol. (2009) editatua) .

AL elektrolitoz partzialki beteta dago, beraz, hirugarren geruza bat behar da haren galera ekiditeko. Geruza hau (GDL, gasen difusio geruza) guztiz hidrofoboa izan behar du elektrolitoa ez barneratzeko, baina, aldi berean, oxigenoaren sarrera ahalbidetu behar du. Hau

sarreraren azalera eta forma eta elektrodoaren difusio kapazitatearen araberakoa da. Sarrera zabala izatea mesedegarria da oxigenoaren difusiorako, baina, egitura zabalegia bada, inguruneko baldintzak baterian eragin dezakete.

Alde batetik, bateria ingurunera irekita dagoenez, ur baporearen transferentzia gerta daiteke elektrolitoaren eta kanpo ingurunearen arteko presio partzial diferentzia dela eta. Ur galera altuak elektrolitoaren kontzentrazioaren hazkuntza dakar eta ondorioz, huts egite azkarra. Ur baporearen sarrerak, aldiz, elektrolitoa diluitzen du. Honek elektrodoaren poroen urpetzea eragin dezake eta haren polarizazioa airea erreazio gunetara heltzeko ezintasuna izateagatik.

Bestalde, karbono dioxidoa sar daiteke. Honek, elektrolitoarekin erreazionatu eta karbonatoak kristaliza ditzake, aire elektrodo porotsuan ezarri eta aire sarrera oztopatzen duena. Gainera, galera mekanikoa eta elektrodoaren eraginkortasuna murriztea ekar ditzake.

2.3.5. Katalizatzailea

Funtzio bikoitza betetzen duen katalizatzaile bat erabiltzea abantaila handiak ekar ditzake, hala ere, mota honetakoak aurkitzea zaila da. Katalizatzaile gehienek aktibitate altua soilik erreazio mota batean aurkezten dute, ORR edo OER.

Aurretik esan bezala, oxigenoaren erredukzio erreazioa bi bide desberdinen bidez gerta daiteke eta katalizatzaileek bide bat edo bestea mesedetzeko gaitasuna izaten dute. W. Vielstich-ek eta kol.ek (2003), haien liburuan, merkurioa, karbonoa, oxidoez estalitako metalak eta trantsiziozko oxido metaliko gehienak bide ez zuzena katalizatzen dutela adierazi zuten. Aldiz, platinoa, platino aleazioak, zilarra eta zenbait oxido metalikoen bidez zuzena katalizatzen dute.

Orain arte, platinoa aztertua izan da gehienbat, bere eraginkortasun eta egonkortasun altuagatik. Hala eta guztiz ere, platinoaren eskasiak, bere kostu altuak eta karbono monoxidoarekiko sentzibilitateak ikerketa alor bat zabaldu dute, alternatiba bat aurkitzeko. Gainera, platinoak ez du oxigenoaren eboluzioa (OER) katalizatzen eta beraz, soilik metal/aire bateria primarioetan da erabilgarria.

Platinoaren ordezkatzailerik gisa zilarra ikertua izan da. L. Yuana-ek eta kol.ek (2014) zilarra/grafeno-oxidoa/karbono-beltza oxigenoaren erredukzio erreazioarako (ORR) katalizatzaile ona dela frogatu dute.

Beste ikerkuntza batzuetan oxido metaliko ez preziatuak aztertu dira. Hauen artean manganeso oxidoa nabarmendu da.

Manganeso oxidoa

Manganeso oxidoak (MnO_x) sakonki ikertuak izan dira kostu baxua, ugartasuna, kapazitate teoriko altua, aktibitate katalitiko eta ez toxikotasuna direla eta. Oxido hauen kimika konplexua da, hala nola, MnO_2 , Mn_2O_3 eta Mn_3O_4 , eta egitura kristalografiko ugari dituzte. Ezaugarri hauek eragin zuzena dute aktibitate katalitikoan.

Manganeso oxidoek bide ez zuzena katalizatzen dute medio alkalinoan, baina sortutako hidrogeno peroxidoak sortzen dituen efektuak ekiditen dituzte konposatu honen deskonposizioarekiko duten aktibitate katalitiko altua baita, gainazaleko ioien etengabeko oxidazio eta erredukzioak direla medio. L. Maok eta kol.ek (2002) Mn_2O_3 , Mn_3O_4 eta Mn_5O_8 eta $MnOOH$ konposatuek nahiz eta bide ez zuzeneko lehenengo erredukzioa (O_2 -tik H_2O_2 -ra)

hobetu, bigarrena (H_2O_2 -tik OH^- -ra) moteltzen zutela ikertu zuten eta beraz, MnO_2 aukerarik onena zela ondorioztatu zuten.

Horrekin jarraituz, MnO_2 -ren egiturari begira, L. Caok eta kol.ek (2003) ondorio hauek lortu zituzten aktibitateari dagokionez: $\beta\text{-MnO}_2 < \lambda\text{-MnO}_2 < \gamma\text{-MnO}_2 < \alpha\text{-MnO}_2 \approx \delta\text{-MnO}_2$. Hala eta guztiz ere, L. Zhang-ek eta kol.ek (2009) aurrerago egindako ikerketaren arabera, $\beta\text{-MnO}_2$ katalizatzaile eraginkorra da $\alpha\text{-MnO}_2$ eta $\gamma\text{-MnO}_2$ egiturekin konparatuta.

2.3.6. Euskarria

MnO_2 -aren desabantaila nagusia eroankortasun elektriko baxua da. Arazo honi aurre egiteko bidea, eroalea den materiala euskarri gisa erabiltzea da, hala nola, karbono beltza, karbono nanotutuak eta grafenoa. Karbono-materialek ez dute soilik elektrodoaren konduktibitatea handiagotzen, medio alkalinoan oxigenoaren erredukzio erreakzioarekiko (ORR) aktibitate katalitiko altua aurkezten dute. Manganeso oxidoaren distribuzio uniforme beharrezkoa da aktibitate katalitiko altua lortzeko. Ikerketa berriek (Y. Zhang eta kol. (2011)) frogatu dute manganeso oxidoaren eta karbono eroalearen nahasketa mekanikoak emaitza okerragoak dakartzala eta metodo kimikoek distribuzio uniforme hobetzen dutela. Manganeso oxidoaren eta euskarriaren elektrodorako kantitate erlazio egokia lortzea beharrezkoa da. Izan ere, manganeso oxido ugari izanez gero, elektrodoaren eroankortasun elektriko murrizten da eta ORR aktibitatea txikitzen da.

Bestalde, karbonodun euskarri hauek izan dezaketen arazoa elektrodoa anodo gisa jokatzean potentzial altuagatik oxidatzea da. Hau dela eta, karbonoa CO eta CO_2 -an bihurtu daiteke elektrodoa degradatuz. Beraz, euskarriak ondorengo ezaugarriak betetzea garrantzitsua da: porotsua izatea eta gainazal espezifiko altua izatea oxigenoaren adsortzioa eta desortzioa hobetzeko eta honela, gune aktiboen kopurua handitzeko, eroale elektriko izatea korrontearen bilketarako eta galera ohmikoak murrizteko, kimikoki egonkorra izatea eta bateria karga prozesuan dagoenean oxidazioarekiko erresistentea izatea. MnO_x

Grafenoa

Grafeno xaflak, bi dimentsioko karbonozko materialak, haien propietate fisiko eta kimiko onak direla eta katodorako hautagai erakargarriak bihurtu dira. Konduktibitate altua, gainazal espezifiko handia (teorikoki $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ A. Peigney eta kol.ren (2001) arabera), grafito lauko egitura eta fabrikazio kostu baxua dute.

Euskarri bezala erabilia izan da jadanik, normalean metal preziatuekin, hala nola, Pt, Au, Pd eta haien aleazioekin, baina preziatuak ez diren katalizatzaileekin konbinatzeko ikerketak hasi dira. Berriki, grafenoan eutsitako nitrogenoa (D. Geng eta kol. (2010) eta beste zenbait ikertzaile) metalik gabeko katalizatzaile eraginkorra dela aurkitu da. Hala ere, katalizatzaile hau sintetizatzekeo tratamenduek prozesua garestitzen dute. Hori dela eta, manganeso oxidorako euskarri bezala erabiltzeko ikerkuntzari ekin diote Jiajia Wu-ek eta kol.ek (2012) eta $\alpha\text{-MnO}_2$ /grafenoak potentzial baxuetan oxigenoaren erredukzio erreakzio zuzenaren bidez gertatzen dela ondorioztatu dute. Honekin jarraitzea erabaki da proiektu honetan.

2.3.7. Elektrodo komertziala

Manganeso oxidoa duen elektrodoa jadanik dago merkatuan, MOC (Gaskatel GmbH). Elektrodo honek pisuan %55-ean du manganeso oxidoa. Karbonoa du katalizatzailearen

euskarri gisa eta korronterako kolektorea urre bainuan egondako nikelezko sarea da. Honetaz gain, elektrolito urtsuekiko iragazgaitza den PTFE geruza izan dezake.

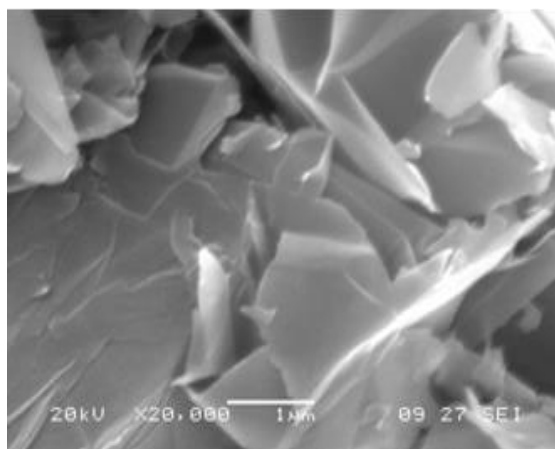
Elektrodo hauek metal/aire bateria primarioetan erabiltzen dira, bereziki, zink/aire bateriatan. Karbonozko euskarria izateak bateria sekundarioetan ezin erabiltzea eragiten du, beraz, ikerketa honetan euskarri desberdina (grafenoa) duen eta sintesi prozesu desberdina jarraitzen duen manganeso oxidoko aire elektrodoa aztertzea erabaki da.

3. GARAPENA

3.1. KONPOSATUAK

Eutsitako katalizatzailearen sintesian erabili den KMnO_4 Probus S. A.-ek saldua da, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Panreac-ek saldua eta SDBS ($\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{SO}_3\text{Na}$) Aldrich-ek. Bestalde, katalizatzaile tinta egiteko erabilitako Nafion % 5-a Dupont-ek emana da eta isopropanola Quimipur-ek. Konparazio tinta egiteko Pt-Karbono beltza (% 40 pisuan) Alfa Aesar-ek saldua da. Elektrodoetarako hautsa egiteko Triton konposatua Sigma-k emana da eta PTFE dispertsatua Plastic agents-ek. Proiektu honetan ur distilatua erabili da saiakuntza guztietan.

Grafenoa Avanzarek saldua da. 7. Irudian SEM (Ekorketa elektronikoko mikroskopia) bidez aztertua ikus daiteke.



7. Irudia. Grafenozko xaflak SEM bidez aztertuak.

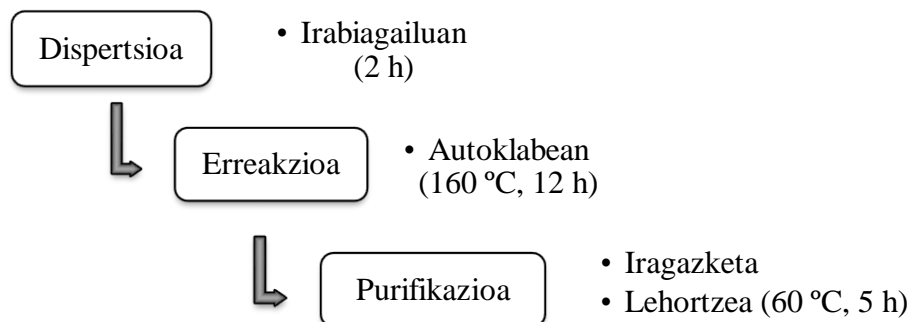
Grafenozko xafla hauek ondorengo ezaugarriak dituzte: konduktibitate termiko eta elektriko altua, Young-en modulu altua, dentsitate baxua eta gainazal espezifiko altua. Gainera, gainazala funtzionalizatzea erraza da eta disolbatzaile eta polimero ugaritan disolba daitezke.

2. Taula. Grafenoaren ezaugarri teknikoak.

Partikulen morfologia	Xaflak
Partikulen tamaina	2x5 μm eta 10 nm baino gutxiagoko lodiera
Dentsitatea	0,2 g/cm^3 baino gutxiago

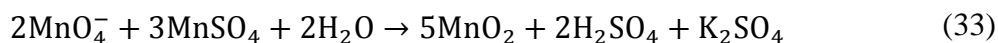
3.2. EUTSITAKO KATALIZATZAILEAREN SINTESIA

MnO_2 -grafeno katalizatzailearen sintesia Teng-ek eta kol.ek (2010) bere artikuluan proposatutako metodo hidrotermikoa jarraituz burutu da 220 ml-ko autoklave batera doituta. Kantitate optimoen determinazioa Tecnalia Research and Innovation enpresan aurretik egindako proiektu batean burutu zen. Emaitza onenak izan zituen sintesia proiektu honetan erabili da. Zehazki, 0,348 g grafeno, 0,136 g KMnO_4 , 0,149 g $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 0,348 g SDBS eta 176 ml ur erabili dira. 8. Irudian prozeduran jarraitutako etapak aurkezten dira.



8. Irudia. Eutsitako katalizatzailearen sintesia burutzeko etapak.

Dispertsio etapa, konposatu guztien nahastea irabiagailuan 2 orduz mantenduz burutu da esekidura egonkorra lortzeko. Barrutik tefloiez estalitako altzairu herdoilgaitzezko autoklabe batera nahastea gehitu eta 12 orduz 160 °C-etan berotu da erreakzioa gertatzeko. J. Yan eta kol.ren (2010) arabera hurrengo erreakzioa gertatu eta manganeso oxidoa lortzen da:

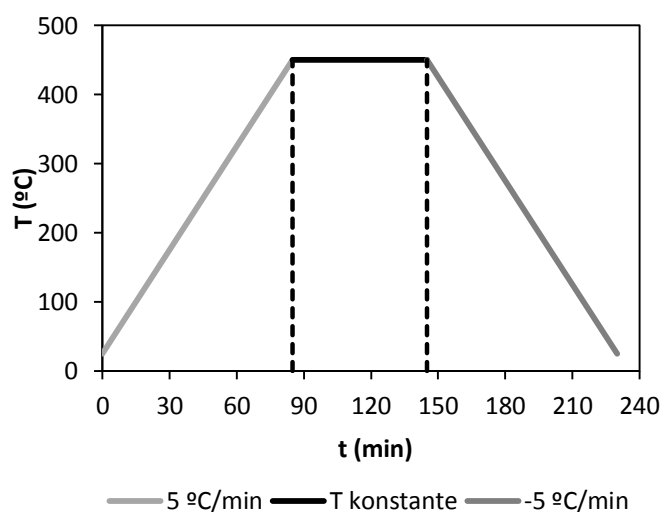


Ondoren, inguruko tenperaturaraino hozten utzi eta purifikazio etapa egin da. Azken etapa honetan, lehenik eta behin, hauspeakin beltzaren iragazketa hutsean egin da eta ura eta etanola hiru aldiz gehituz (± 80 ml aldi bakoitzean) garbitu da. Etanola uraren ostean gehitzearen arrazoia haren fusio puntua (60 °C) urarena baino baxuagoa izatea da, honek hurrengo etapa den lehorketa tenperatura baxuagoan egitea ahalbidetzen du. Berreskuratutako hauspeakina 60 °C-ean lehortu da 5 orduz.

Prozedura bera autoklabe desberdinetan errepikatu da katalizatzailearen 1,6 g lortu arte.

3.3. POST-TRATAMENDU TERMIKOA

Lortutako katalizatzailearen 0,5 g nitrogenozko ingurunean kaltzinatu dira labe tubular baten barnean. Horretarako, 5 °C/min-ko abiadurarekin igo da tenperatura 450 °C-era heldu arte. Ondoren, ordu batez mantendu eta modu berean jaitsi da (9. Irudia).



9. Irudia. Post-tratamendu termikoa nitrogenozko ingurunean.

Tratamendu honen helburua katalizatzailearen kristalizazioa da, bere egiturak izan dezakeen eragina aztertzeko. Nitrogenozko ingurunean burutu da nitrogenoa grafenoan ezartzeak katalisia mesedetu dezakeela baitiote zenbait artikuluk.

3.4. KATALIZATZAILEEN KARAKTERIZAZIOA

Tecnalia Research and Innovation enpresak aurretik egindako sintesi prozesuaren optimizazio proiektuan lortutako produktuaren karakterizazioa burutu zen. Hasteko, lagina SEM bidez ikertu zen eta termograbitria eta XRD analisiak egin ziren.

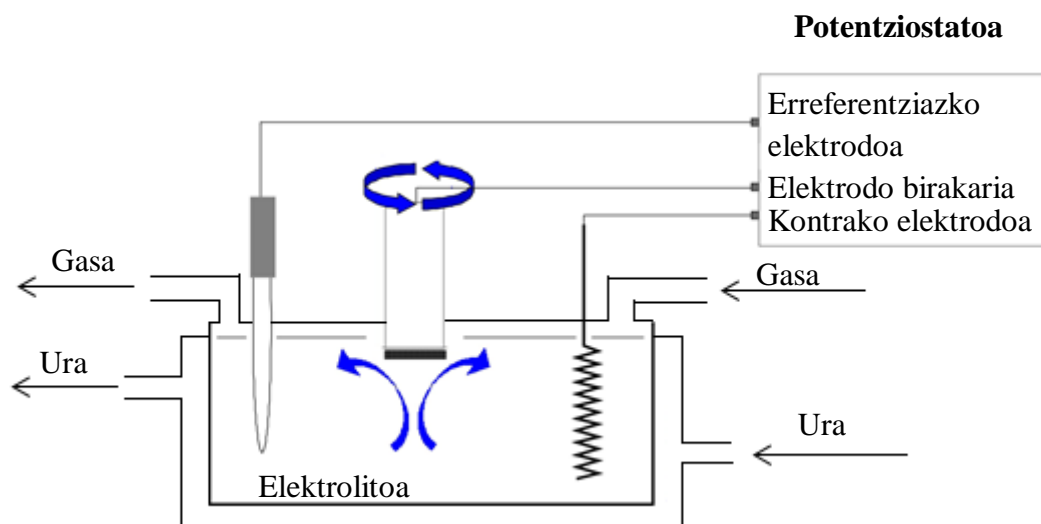
Kaltzinatu den aatalizatzaile konposizio eta kristalografiaren ezagutzeko a XRD (Bruker D8 Advance) analisisa burutu da 2θ -an 0° -tik 75° -ra $\text{CuK}\alpha$ erradiazioaren bidez.

3.5. KATALIZATZAILEEN KARAKTERIZAZIO ELEKTROKIMIKOA

3.5.1. Disko birakariko elektrodoak

Katalizatzaileen analisi elektrokimikoa burutzeko, disko birakariko elektrodoak (RDE) (10. Irudia) erabili da. Teknika hau erreazioen zinetikaren ikerketan erabili ohi da, bereziki, erredukzio-oxidazio erreazioetan katalizatzaile batek duen eraginaren ikerketan.

RDE ekipoak elektrolitoa den disoluzioa biltzen duen gelaxka du. Gelaxka hau ur kamisa batez inguratuta dago, elektrolitoaren tenperatura finkatzea ahalbidetzen duena, eta gaserako sarrera eta irteerak ditu. Gelaxkaren erdian motor bati konektatutako elektrodoak dago, karbonozkoa zein platinozkoa izan daitekeena, elektrodo birakaria hain zuzen ere. Elektrodo hau edozein abiaduratan bira dezake motoreari esker. Elektrodo birakariaren bi aldeetan kontrako elektrodoak eta erreferentziako elektrodoak kokatzeko guneak daude eta hiru elektrodoak potentziostato batera konektatzen dira gelaxkaren kontrolerako.



10. Irudia. Disko birakariko elektrodoak (RDE) (Miriam Guerra (2015) editatua).

Elektrodo birakariak abiadura desberdinetan biratzen du eta materialaren korrante egonkorra eragiten du disoluziotik elektrodoaren gainazalera. Bitartean, elektrodotik urrun dagoen soluzioak ondo nahastuta jarraitzen du elektrodoaren biraketak eragiten duen konbekzioari esker. Elektrodotik gertu dagoen soluzioak aldiz, harekin batera biratzen du eta geruza

hidrodinamikoa sortzen da. Sortzen den geruza honen lodiera (34) ekuazioaren bidez determina daiteke (W. Xing eta kol. (2014)).

$$\delta_H = 3,6 \left(\frac{v}{\omega} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (34)$$

Jariakinen mekanikako konbekzio-difusio kontzeptuetan oinarrituz, materialaren mugimendua elektrodoaren gainazalera era matematikoan deskriba daiteke. Materialaren masa transferentzia disoluziotik geruza egonkorrera konbekzio bidez gertatzen da elektrodoaren biraketaren ondorioz. Behin materiala geruzan dagoela konbekzioak garrantzia galtzen du eta difusioa da nagusi. Material aktiboaren (kasu honetan oxigenoa) ioi edo molekulen azken mugimendua elektrodoaren gainazalera difusioaz kontrolatuta dago, oso mehea den difusio geruzan zehar. Geruza honen lodiera (35) ekuazioaren bidez kalkula daiteke.

$$\delta_F = 1,6 D^{\frac{1}{3}} v^{\frac{1}{6}} \omega^{-\frac{1}{2}} \quad (35)$$

Elektrodo birakariaren lehenengo ekuazio matematikoak Levich-ek aurkeztu zituen ((36) eta (37)).

$$i_{LC} = 0,620 n F A D^{\frac{2}{3}} v^{-\frac{1}{6}} C_O \omega^{\frac{1}{2}} \quad (36)$$

$$i_{LA} = 0,620 n F A D^{\frac{2}{3}} v^{-\frac{1}{6}} C_R \omega^{\frac{1}{2}} \quad (37)$$

Levich azterketa sistema elektrokimiko sinpleetan da baliogarria, non erreakzioen abiadura soilik materia transferentziaren menpekoak diren. Elektrodoaren biraketa abiadura desberdinetan voltagramak lortu ohi dira eta $1/i$ vs. $\omega^{-1/2}$ irudikatuz eta (38) ekuazioan oinarrituz, n determina daiteke.

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{0,620 n F A D^{\frac{2}{3}} v^{-\frac{1}{6}} C} \omega^{\frac{1}{2}} \quad (38)$$

Erreakzioen abiadura elektrodoaren gainazalean materia transferentziaren eta zinetika motelaren menpekoa denean, diseinu desberdineko Levich azterketa burutu beharra dago, Koutecky-Levich (39). Teknika honen bidez, $1/i$ vs. $\omega^{-1/2}$ irudikatuz, n determina daiteke zinetika motelaren eragina kontuan hartuz. Modu honetan, erreakzio mekanismoak ikertzea lortzen da.

$$\frac{1}{i} = \underbrace{\frac{1}{i_K}}_{\text{Zinetika}} + \underbrace{\left(\frac{1}{0,620 n F A D_{O_2}^{\frac{2}{3}} v^{\frac{1}{6}} C_{O_2}} \right)}_{\text{Difusioa}} \omega^{-\frac{1}{2}} \quad (39)$$

3.5.2. Potentziostatoa

Potentziostatoa hiru elektrodo dituen gelaxken kontrolerako dispositibo elektronikoa da. Ekipo honek laneko elektrodoaren potentziala konstante mantentzen du erreferentziatzko

elektrodoaren potentzialarekiko hirugarren elektrodoaren (kontrako elektrodoa) korronea doitu.

3.5.3. Tinten prestatzea

RDE ekipoa laginaren tantak gehitu behar dira egoera likidoan, horretarako, katalizatzaileen tintak behar dira.

Katalizatzaileen tinta prestatzeko Ju Feng-ek eta kol.ek (2012) plazaratutako artikulua hartu da erreferentzia gisa. Horrela, konposatu berriei doitu, 4 mg katalizatzaile, 7,6 ml ur, 2,4 ml isopropanol eta 0,10 ml Nafion (%5 pisuan) nahastu dira eta dispersio osoa lortu arte ultrasoinuetan utzi dira (30 min inguru). Prozedura hau jarraituz hiru tinta egin dira katalizatzaile desberdinak erabiliz; MnO₂-grafenoa, MnO₂-grafenoa N₂-an kaltzinatua eta Pt-C. Azkena, konparaketak egiteko burutu da.

3.5.4. ORRren analisi elektrokimikoa

Saiakuntza honetan 3 mm-ko diametroa duen karbono kristalinozko (GC) disko birakariko elektrodoa (RDE) erabili da.

Katalizatzaile-GC elektrodoa egiteko, 5 µl katalizatzaile tinta gehitu dira (1 µl-ko tantatan eta aldi bakoitzean 100 rpm-tan biraka lehortzen utziz) karbono kristalinozko gainazalean (0,07 cm²). Honela, 33,95 µg/cm²-ko katalizatzaile karga lortu da.

Analisi elektrokimikoan ekorketa linealeko voltametria (LSV) deritzon saiakuntza egin da oxigenoaren erredukzioa aztertzeko. Horretarako, Hg/HgO elektrodoa erreferentziatzen izanda, potentziala 0,275 V-etik -0,800 V-era vs. Hg/HgO aldatu da 20 mV/s-ko abiadurarekin biraketa abiadura desberdinetan (400 rpm, 600 rpm, 900 rpm, 1225 rpm, 1600 rpm eta 2500 rpm). Martxan jarri aurretik argona elikatu da ordu batez inguruneke oxigeno guztia kanporatzeko. Analisi guztietan 1M KOH disoluzioa erabili da.

3.5.5. OERren analisi elektrokimikoa

OER analisia burutzeko 3 mm-ko diametroa duen platinozko disko birakariko elektrodoa (RDE) erabili da. Platinozko elektrodoa erabiltzearen arrazoia, oxigenoaren eboluzioan karbonoak jasan dezakeen degradazioa da, elektrodoa hondatzen duena. ORR analisisian egindako prozedura bera jarraitu da, baina LSV analisisetan potentzial limiteak aldatu dira oxigenoaren eboluzioa aztertzeko; 0,875 V-etik 0,075 V-era vs. Hg/HgO. Kasu honetan, analisia soilik argona elikatuz burutu da eboluzioan oxigenoa produzitzen baita, ez dago oxigenoa elikatzeke beharrik.

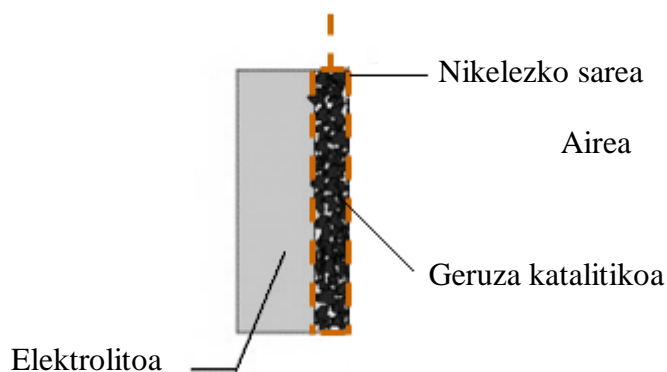
3.6. ELEKRODOEN FABRIKAZIOA

Geruza bakarreko eta geruza bikoitzeko elektrodoak fabrikatu dira.

3.6.1. Geruza bakarreko elektrodoak

Aire elektrodo mota hauek geruza bakarra dute (11. Irudia), funtzio bikoitza beteko duena, hau da, oxigenoaren erredukzio eta eboluzio erreakzioak katalizatuko dituen. Fabrikaziorako, lehenik eta behin, PTFE eta eutsitako katalizatzailea izango dituen hautsa prestatu behar da. Ondoren, euskarri mekanikoa eta elektro kolektorea izango den nikel sarean ezarri eta presioa

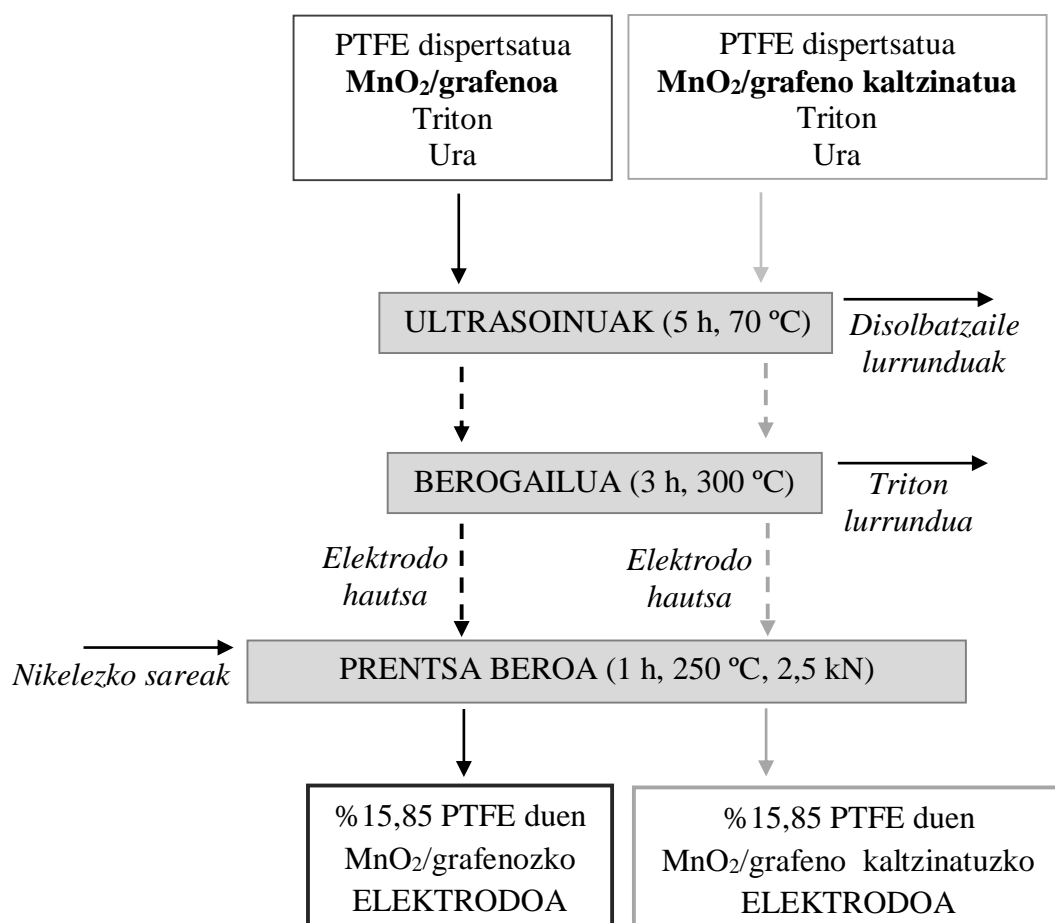
tenperaturarekin aplikatu beharra dago elektrodoa lortzeko. Katalizatzaile mota desberdinak eta PTFE proportzio desberdinak dituzten elektrodoak diseinatu dira.



11. Irudia. Geruza bakarreko elektrodoa (J. Garche eta kol. (2009) editatua).

%15,85 PTFE duten MnO_2 /grafeno eta MnO_2 /grafeno kaltzinatuzko elektrodoak

% 15,85 PTFE duten MnO_2 /grafeno eta MnO_2 /grafeno kaltzinatuzko aire elektrodoen fabrikazioan 12. Irudian azaltzen diren etapak jarraitu dira.



12. Irudia. % 15,85 PTFE duten MnO_2 /grafenoazko eta MnO_2 /grafeno kaltzinatuzko aire elektrodoen fabrikaziorako etapak.

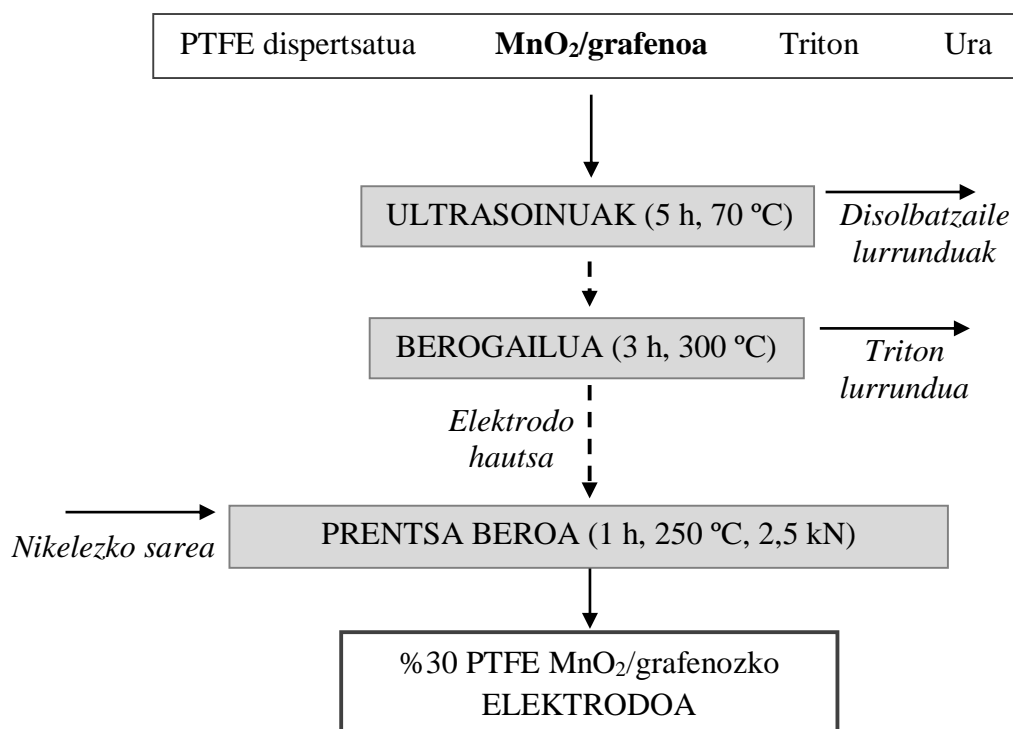
Lehenik eta behin, MnO_2 /grafeno eta MnO_2 /grafeno kaltzinatua dituzten bi hauts mota desberdin prestatu dira Tecnalian egiten den prozedura jarraituz. %15,85 PTFE eta %84,15 katalizatzaile balioak kalkulatu dira karbonorik ez izatea oinarritzat hartuta.

Elektrodoak 7 cm^2 -ko azalera izatea nahi izanda, 0,098 g PTFE dispertsatu (% 60 PTFE) eta 0,312 g katalizatzaile (%9 MnO_2) nahastu dira. Horretaz gain, 0,091 g Triton (0,32 g Triton/g C) eta 20 ml ur gehitu dira konposatuak disolbatzeko. Nahasteak 5 ordu $70 \text{ }^\circ\text{C}$ -etan utzi dira ultrasoinuetan disolbatzailea lurrundu eta dispertsio egonkorra lortzeko. Ondoren, Triton konposatua ezabatzeko, 3 orduz egon dira labean $300 \text{ }^\circ\text{C}$ -etan. Lagin bakoitza motrailuan xehatu, eta ehogailuan sartu da hautsa lortzeko.

Fabrikazio prozesua Tecnalian elektrodoak egiteko erabilitako prozedurari begira ere burutu da. Nikelezko sare batean hautsa gehitu da (0,263 g) 7 cm^2 -ko azalera zirkunferentzia osatuz. Nikelezko sarea tolestu eta zirkunferentzia bi aldeetatik nikelaz estaltzea lortu da. Izan ere, nikelak OER katalizatzen du eta karbonoak baino hobeto jasaten du oxidazioa. Kolektore gisa erabiltzen da karga prozesuan euskarria babes dadin. Behin tolestuta, prentsan sartu da, 0,25 tn (2,5 kN) ezarri dira eta $250 \text{ }^\circ\text{C}$ -etan finkatu da temperatura. Behin temperatura hori lortuta, 1 orduz bertan mantendu da presioa aldatu barik, eta ondoren, hoztu arte itxaron da. Prozedura hau aurretik lortutako bi hautsa mota desberdinekin egin da bi elektrodoak lortzeko. Elektrodoek $2,813 \text{ mg/cm}^2$ -ko katalizatzaile karga dutela kalkulatu da.

%30 PTFE duen MnO_2 /grafenoazko elektrodoak

Post-tratamendurik gabeko katalizatzailea duen elektrodoaren jokaera hobea ikusita, katalizatzaile mota honekin jarraitzea erabaki da. Tefloiaren eragina aztertzeko % 30 PTFE duen elektrodoak diseinatu da. 13. Irudian jarraitutako prozedura azaltzen da.

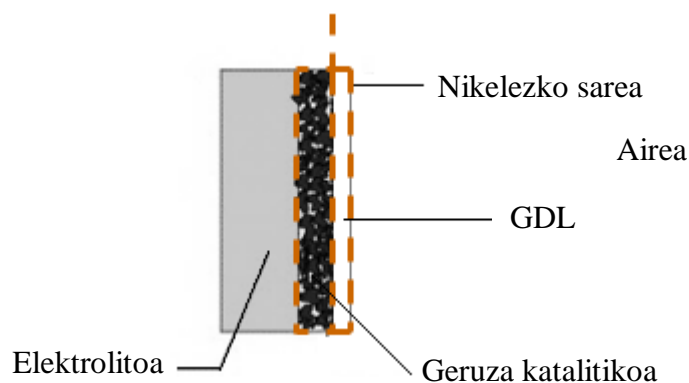


13. Irudia. %30 PTFE duen MnO_2 /grafenoazko aire elektrodoaren fabrikaziorako etapak.

Elektrodo hau egiteko prozedura bera jarraitu da baina hautsa sintetizatzeko konposatuen proportzio desberdinak erabili dira: % 30 PTFE eta % 70 MnO_2 /grafeno, hau da, 0,185 g PTFE dispertsatu (%60 PTFE), 0,259 g MnO_2 /grafeno, 0,075 g Triton eta 20 ml ur. Lortutako hautsaren 0,266 g erabiliz elektrodoa fabrikatu da. Honela, elektrodoak $2,367 \text{ mg/cm}^2$ MnO_2 izatea lortu da.

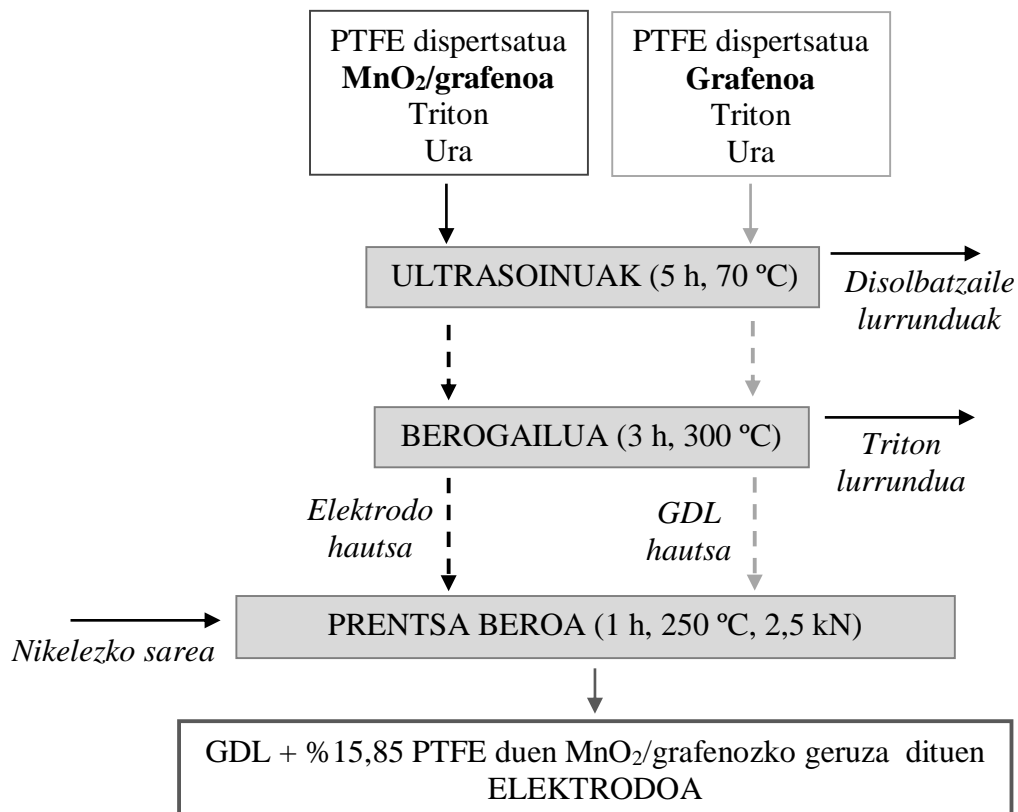
3.6.2. Geruza bikoitzeko elektrodoa

Elektrodoen zeharreko elektrolito ihesa ikusi da aurreko hiru kasuetan. Airearekin kontaktuan dagoen elektrolitoa kristaliza daiteke eta elektrodoaren gainazaleko poroak itxiz oxigenoaren sarrera oztopatu. Hau dela eta, gasen difusiorako geruza (GDL) gehitzea erabaki da. Geruza bikoitzeko elektrodoaren diseinua 14. Irudian ageri da.



14. Irudia. Geruza bikoitzeko elektrodoa (J. Garche eta kol. (2009) editatua).

Geruza bikoitzeko elektrodo honen fabrikaziorako 15. Irudian ageri den prozedura jarraitu da.



15. Irudia. Geruza bikoitzeko elektrodoaren fabrikazio prozesua.

GDL geruza guztiz hidrofoboa izan behar du elektrolitoaren ihesa ekiditeko, baina, aldi berean, oxigenoaren sarrera ahalbidetu behar du, beraz, haren konposizioa %80 PTFE eta %20 grafenoa izatea erabaki da. 6,667 g PTFE dispersatu, 1 g grafeno, 0,32 g Triton eta 35 ml ur nahastu dira eta aurreko bidea jarraitu da hautsa lortu arte.

Elektrodoaren geruza bakoitzeko masa determinatzeko V. Nebuchilov-ek eta kol.ek (2010) plazaratuko artikulua hartu da oinarritzat. Honela, 0,3 g-ko geruza katalitikoa eta 0,15 g-ko GDL dituen elektrodoak egin da aurreko elektrodoen fabrikazio prozesu bera jarraituz. 3,181 mg/cm²-ko katalizatzaile karga izatea lortu da.

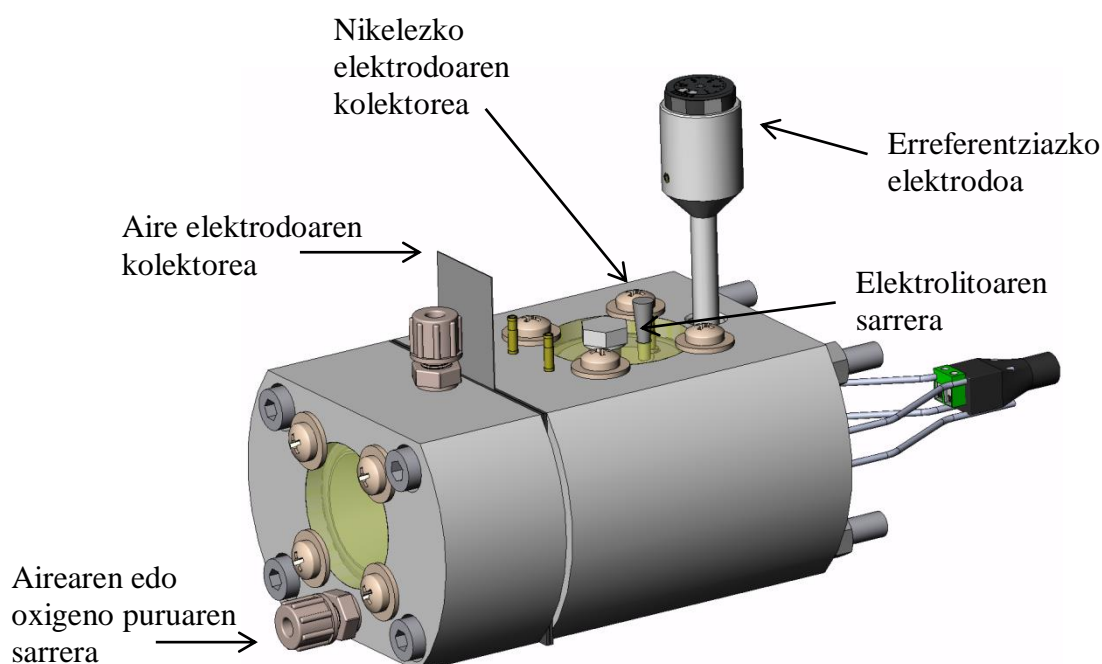
3.7. ELEKTRODOEN PORTAERA ELEKTROKIMIKOAREN ANALISIA

Eraikitako elektrodoak nikelzko kontrako elektrodoak duen aire elektrodoen saiaketarako gelaxka batean aztertu dira. Elektrolitoa 6 M KOH izan da eta Hg/HgO elektrodoak erabili da erreferentziako elektrodotzat. Gelaxkaren kontrolerako elektrodoak potentziostatora konektatu dira.

3.7.1. Aire elektrodoen saiaketarako gelaxka

Proiektu honetan erabilitako gelaxka 16. Irudian agertzen dena da, Gaskatel-ek saldua. Nikelezko kontrako elektrodoak du eta erreferentziako elektrodoak eta saiatu nahi den aire elektrodoak kokatzeko guneak ditu. Gainera, oxigenoaren sarrera eta irteerarako bideak ditu.

Polipropilenoaz egina dago eta jasan dezakeen temperatura maximoa 85 °C-ekoa da. Barneko elektrolitoak -2tik 16ra pHa izan dezake eta 40 ml-ko bolumen minimoa izan behar du. Gas sarrera bat du, inguruneke airea sartzeko, zein aire edo oxigenoaren elikadura jarraietarako. Erreferentziako elektrodoari dagokionez, nikelzko elektrodetik distantzia jakin batera finkatu ahal izateko kapilarra du. Saiakuntzako aire elektrodoaren azalera aktiboa 3 cm²-koa da.



16. Irudia. Nikelezko kontrako elektrodoak duen aire elektrodoen saiaketarako gelaxka.

3.7.2. Portaeraren analisirako saiakuntzak

Elektrodoen portaera aztertzeke hiru saiakuntza desberdin burutu dira. Hasteko, LSV saiakuntza egin da $-0,6\text{ V}$ - $0,3\text{ V}$ vs. NHE tartean ORR aztertzeke. Saiakuntza hau elektrodoak gelaxkan sartu bezain laster burutu da eta 72 h geroago errepikatu da.

Gero, korrante intentsitate eta luzapen desberdinetako deskarga etapak egin dira kapazitatea aldatu barik (3. Taula) erreakzioak burutzeko gaitasuna eta hauek gertatzen diren potentziala aztertzeke.

3. Taula. Deskarga etapak.

Etapa	1	2	3	4	5
j (mA/cm²)	-10	-20	-30	-40	-50
t (min)	50	25	16	12,5	10

Azkenik, 2 orduz 15 mA-an deskargatu eta beste 2 orduz korrante intentsitate berdinarekin kargatu dira. Saiakuntza hauek elektrodo guztiekin burutu dira eta baita MOC elektrodo komertzialarekin ere konparaketak egiteko.

3.7.3. Karga etapa jarraiekiko erresistentzia aztertzeke saiakuntza

Fabrikatutako elektrodoen artean geruza bikoitzeko elektrodoak (GDL eta %15,85 PTFE duen MnO₂/grafenozko geruza dituen elektrodoak) jokaera elektrokimiko hoberena aurkeztu du aire elektrodoen saiaketarako gelaxkan. Elektrodo honekin eta MOC aire elektrodo komertzialarekin 15 karga-deskarga (5 min bakoitza) etapa jarrai egin dira 10 mA/cm²-ko korrante intentsitatean. Gero, beste 20 egin dira baina 25 mA/cm²-ko korrante intentsitatearekin. Saiakuntza hauek gelaxka berean burutu dira nikelzko kontrako elektrodoarekin eta Hg/HgO erreferentziako elektrodoarekin.

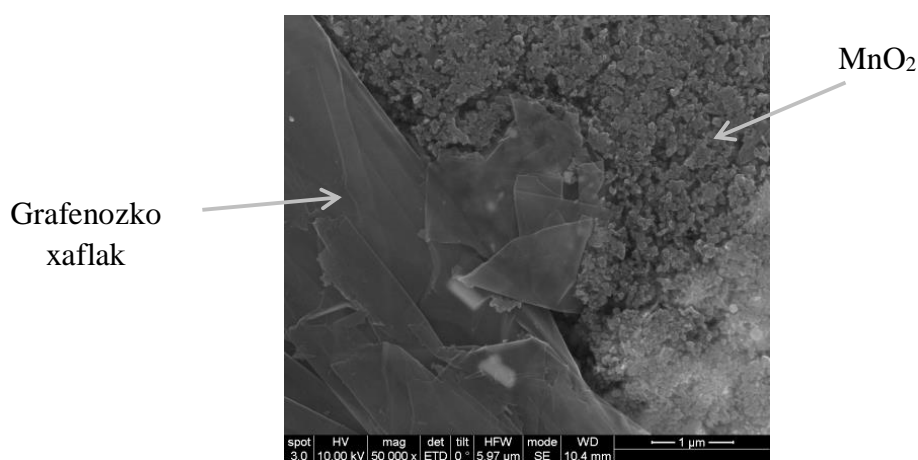
4. EMAITZAK

4.1. KATALIZATZAILEEN EGITURAREN ETA KONPOSIZIOAREN ANALISIA

Proiektu honetan grafenoan eutsitako manganeso oxidoa erabili da aire elektrodoaren katalizatzaile gisa karga-deskarga prozesuetan oxigenoaren erredukzio eta eboluzio erreakzioak ahalbidetzeko.

Eutsitako katalizatzailearen (MnO_2 /grafenoa) sintesirako konposatuen kantitate optimoen determinazioa Tecnia Research and Innovation enpresan aurretik egindako proiektu batean burutu zen. Emaidza onenak izan zituen sintesia proiektu honetan erabili da.

17. Irudian sintesian lortutako produktua SEM bidez aztertua ikus daiteke. Manganeso oxidoaren nanopartikulak ez dira grafeno xaflen gainazalean era uniformean hazi, xaflen ertzetan hazten direla ikusi da, hau da, grafenoaren akatsak ugariak diren guneeetan.

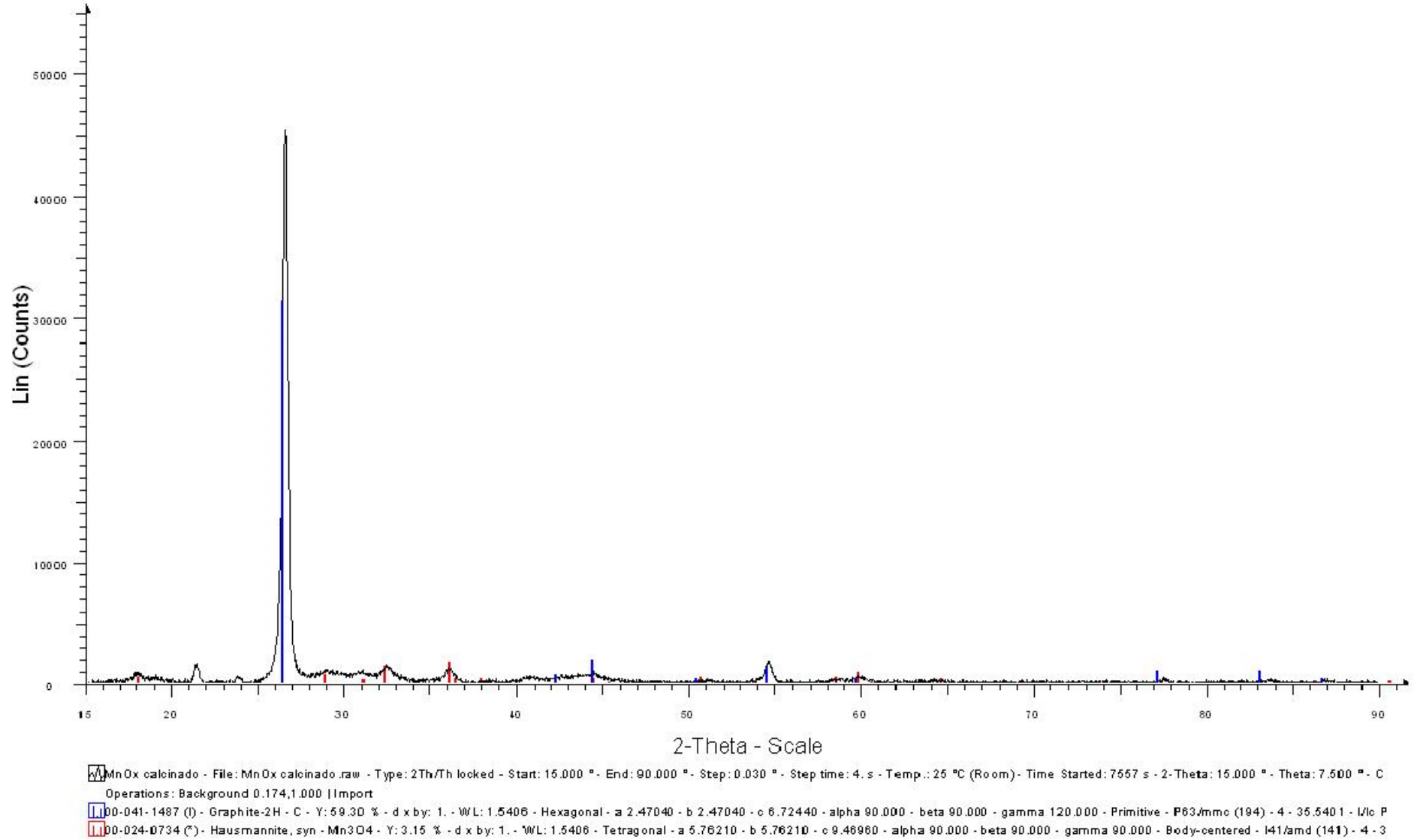


17. Irudia. MnO_2 /grafenoaren SEM irudia.

Katalizatzailearen konposizio eta kristalografiaren azterketa XRD (Bruker D8 Advance) analisiaren bidez burutu zen eta sintesi honekin lortutako katalizatzaileak egitura amorfodun β - MnO_2 zela ikusi zen. Egitura amorfoak egitura kristalinoak baino emaitza hobekak ekar ditzakeela uste da bere gainazaleko azalera handiagoa eta gune aktiboen kopuru ugariagoagatik.

Bestalde, analisi termograbitmetrikoa TG.DTA92 ekipoa egin zen, airean $20\text{ }^\circ\text{C}$ -etik $1000\text{ }^\circ\text{C}$ -era berotuz ($5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$). Eutsitako katalizatzaileak pisuan %9 MnO_2 duela ikusi zen.

Katalizatzailea kaltzinatuaren konposizio eta kristalografiaren azterketa XRD (Bruker D8 Advance) analisiaren bidez burutu da orain ere. Lortutako emaitzak 18. Irudian aurkezten dira. Nitrogenoan kaltzinatzean lagina kristaldu dela ikus daiteke, izan ere, XRD analisiaren bidez, soilik kristalak identifika daitezke. MnO_2 zena hausmmenitan transformatu da, hau da, Mn_3O_4 .



18. Irudia. MnO₂/grafeno kaltzinatuaeren XRD eredu.

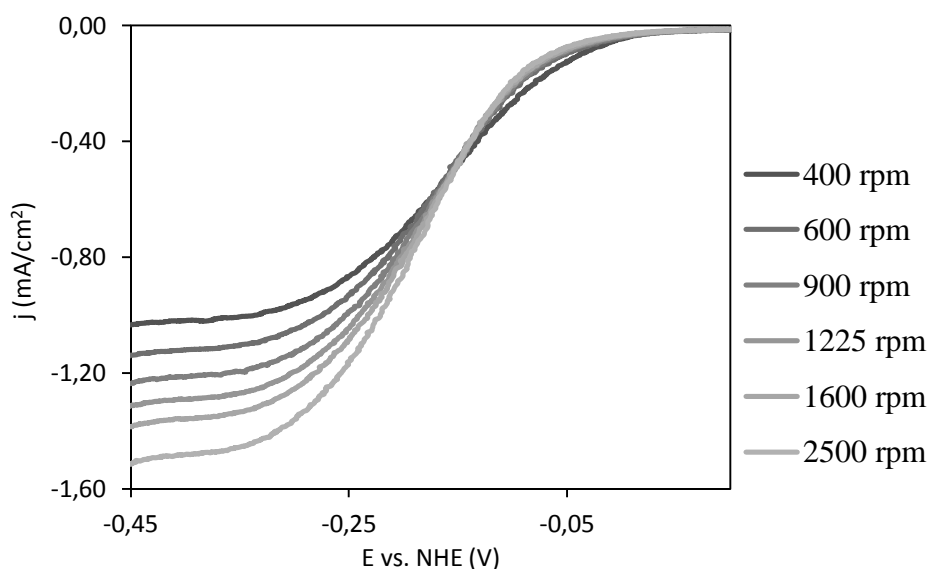
4.2. KATALIZATZAILEEN ANALISI ELEKTROKIMIKOA

Sintetizatutako katalizatzaileen, hau da, MnO_2 /grafenoaren eta MnO_2 /grafeno kaltzinatuaren, analisi elektrokimikoa RDE ekipoaren bidez egin da. Honela, katalizatzaileen katalisia oxigenoaren erredukzio eta eboluzio erreakzioetan ikertu da.

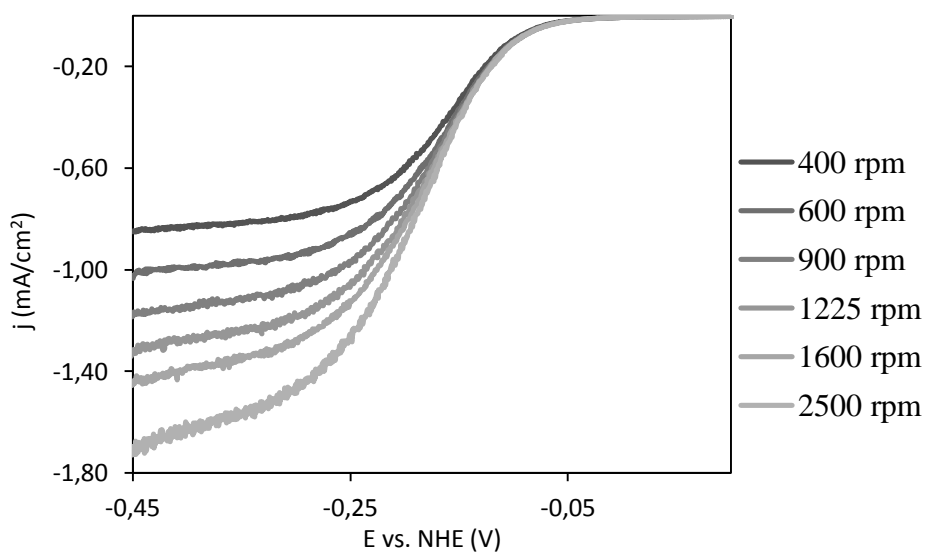
4.2.1. Oxigenoaren erredukzio erreakzioa (ORR)

Katalizatzaileen jokaera oxigenoaren erredukzio erreakzioan aztertzeko LSV saiakuntza burutu da. Potentziala tarte jakin batean 20 mV/s-ko abiaduraz aldatuz joan da elektrodoaren biraketa abiadura desberdinetan.

Hurrengo grafikoetan MnO_2 /grafenoaren eta MnO_2 /grafeno kaltzinatuaren LSV saiakuntzetako emaitzak irudikatu dira korrontearen eta boltajearen erlazioa aztertzeko;



19. Irudia. MnO_2 /grafenoaren korrontearen eboluzioa potentzialarekiko.



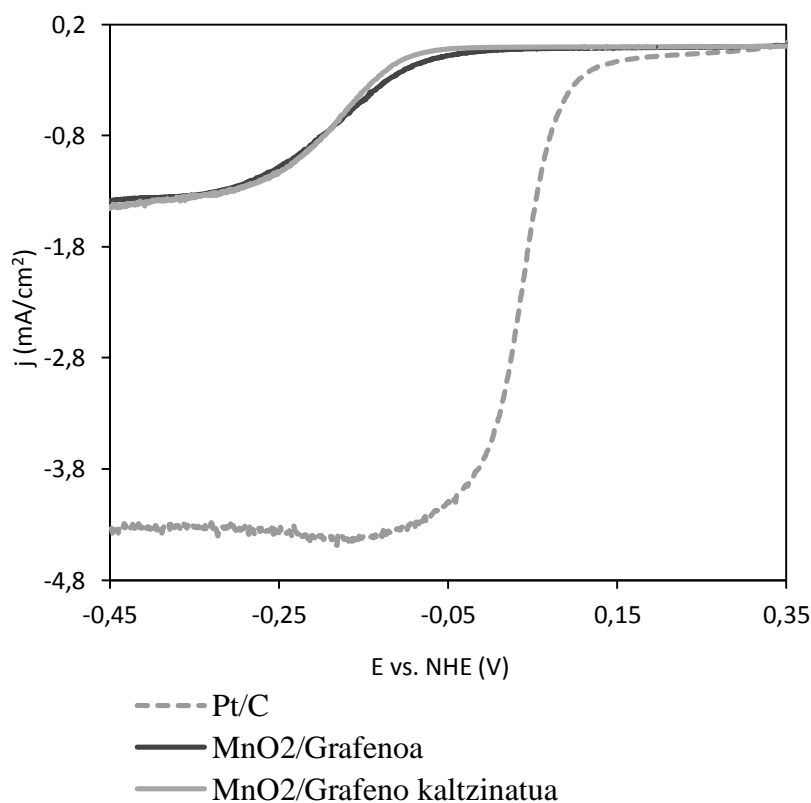
20. Irudia. MnO_2 /grafeno kaltzinatuaren korrontearen eboluzioa potentzialarekiko.

Saiakuntza honen bidez ikusi da bi katalizatzaileek oxigenoaren erredukzioa katalizatzen dutela KOH elektrolitoan.

Bi kasuetan, potentziala elektrodoaren potentzial estandarretik (0,401 V vs. NHE) gertu dagoenean, korrontea nulua da, hau da, erreakzioaren hasiera ez da elektrodoaren potentzial estandarren balioan gertatzen. Potentziala ez da oraindik oxigenoaren erredukziorik gertatzeko beste negatibo eta elektrodetik disoluziora igarotzen diren elektroirik ez dago. Hau zinetika motelaren seinale da. Zinetika motela denean, potentzial negatiboagoa behar da erreakzioa gertatzeko eta elektroien transferentzia hasteko, hau da, aktibazio energia altuagoa da.

Elektrodoaren biraketa abiadurari erreparatuz, hazi ahala, korronte katodikoa altuagoa dela ikus daiteke. Korrontea materia transferentziaren menpekkoa da eta hau elektrodoaren biraketa abiaduraren menpekkoa. Elektrodoaren biraketa azkarragoa izatean, material aktiboak (oxigenoa) elektrodoaren gainazalera heltzeko abiadura handiagoa du eta beraz, erreakzioa azkarrago gertatzen da eta elektroiak azkarrago transferitzen dira.

Orain arte, platinoa aztertua izan da gehienbat, bere eraginkortasun eta egonkortasun altuak direla eta. MnO_2 /grafeno eta MnO_2 /grafeno kaltzinatuarekin konparatzeko 21. Irudia egin da.



21. Irudia. MnO_2 /grafenoaren, MnO_2 /grafeno kaltzinatuaren eta Pt/C-ren LSV kurba 1600 rpm-an.

(10) ekuazioaren arabera, bateria baten eraginkortasun energetikoa kapazitatearen (8) eta boltajearen eraginkortasunen (9) menpekkoa da. Zenbat eta elektrodoen deskarga eta karga potentzialak balio teorikotik gertuago egon, boltajearen eraginkortasuna altuagoa da, eraginkortasun energetikoa altuagoa izatea eragiten duena. 21. Irudian azter daiteke Pt/C-ren

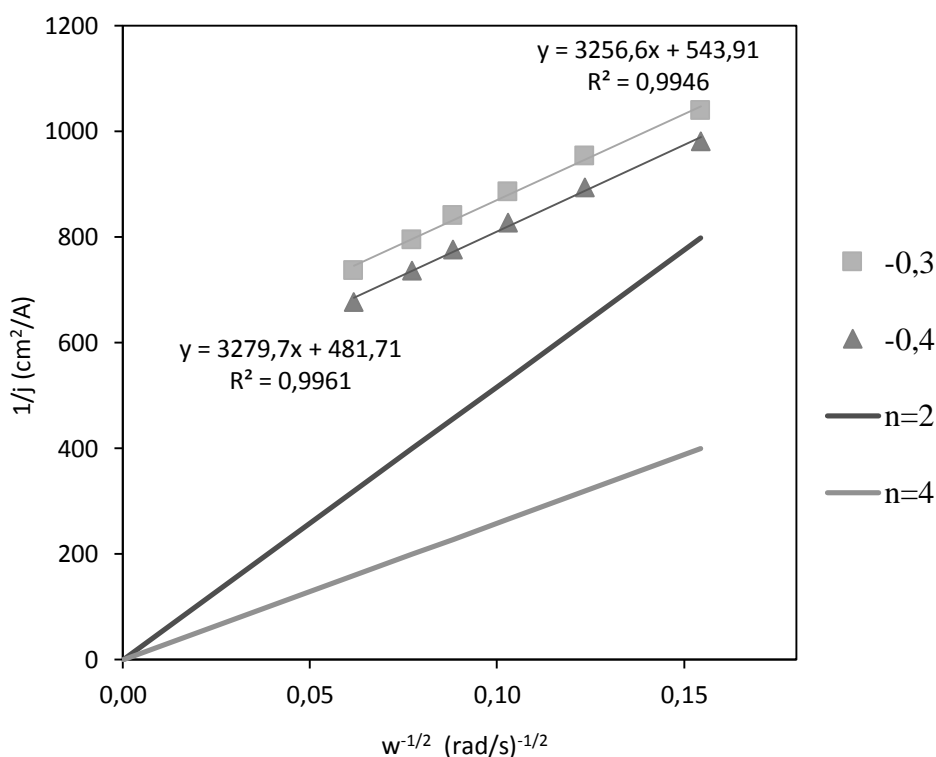
kasuan zinetika askoz azkarragoa dela eta ondorioz, erreakzioa hasten deneko potentziala elektrodoaren potentzial estandarretik gertuago dagoela. Bestalde, MnO_2 /grafeno MnO_2 /grafeno kaltzinatuan zinetika askoz motelagoa da eta erreakzio potentzial negatiboagoan hasten da. Haien artean kaltzinatu gabeak gainpotentzial baxuagoa duela ikusten da.

Korronte intentsitateari dagokionez, Pt/C-ak balio handiagoak lortzen dituela ikus daiteke.

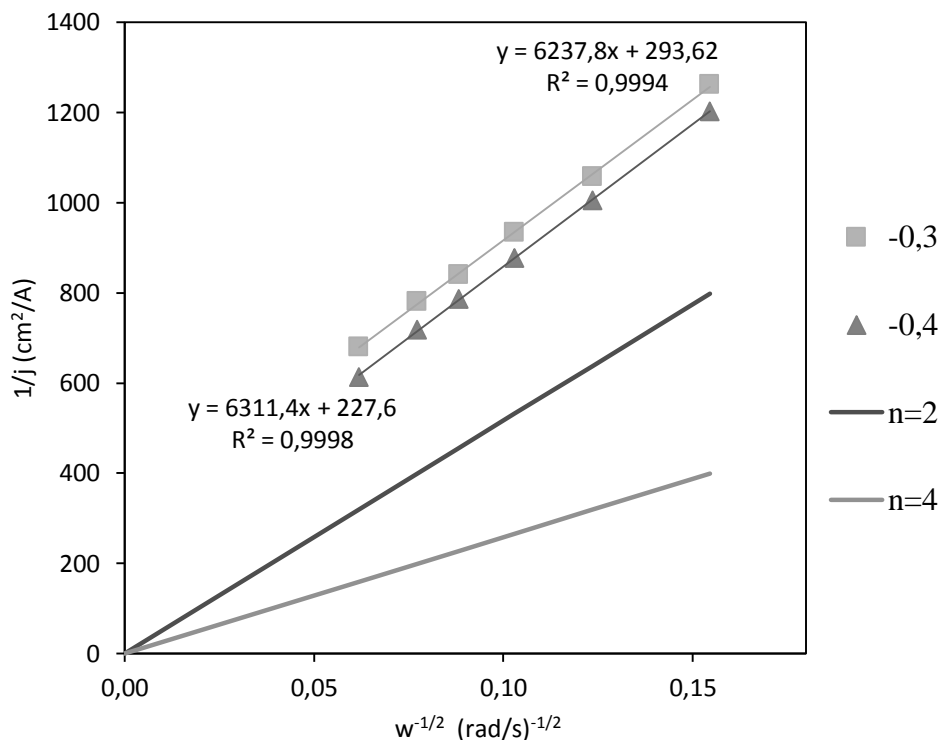
Hala eta guztiz ere, manganeso oxidoa platinoa baino erakargarriagoa da beste zenbait faktoreri dagokionez. Izan ere, platinoa eskasa da, bere kostua altua da eta karbono monoxidoarekiko sentikorra da. Manganeso oxidoak, berriz, kostu baxua du, ugaria da, eta ez da toxikoa. Gainera, platinoak ez du oxigenoaren eboluzio erreakzioa (OER) katalizatzen, eta beraz, soilik metal/aire bateria primarioetarako da erabilgarria.

Erreakzioa hasten deneko zinetika eta korronte intentsitateaz gain, oxigenoaren erredukzio erreakzioak zein bide jarraitzen duen, hau da, oxigenoaren erredukzio zuzena edo ez-zuzena jarraitzen duen, aztertzea beharrezko da. Elektrodoaren gainazalean gertatzen diren erreakzioak materia transferentzia eta zinetika motelaren menpekoak direla ikusienez, transferitzen den elektroik kopurua ezagutzeko Koutecky-Levich (39) ekuazioa erabiltzea beharrezkoa da.

Potentzial desberdinetan biraketa abiadura eta korrontea ezagunak izanik $w^{-1/2}$ vs. j^{-1} irudikatu da laginetarako (22. Eta 23. Irudiak). Erreakzio ez zuzen eta zuzenaren lerro teorikoen maldak hurrengoak dira hurrenez urren: $5164,79 \text{ (rad/s)}^{1/2}\text{cm}^2/\text{mA}$ eta $2582,40 \text{ (rad/s)}^{1/2}\text{cm}^2/\text{mA}$ (W. Xing eta kol. (2014)).



22. Irudia. MnO_2 /grafenoaren Koutecky-Levich irudikapena.



23. Irudia. MnO₂/grafeno kaltzinatuaren Koutecky-Levich irudikapena.

Malda aztertuz ikus daiteke kaltzinatuaren lerroak bide ez zuzeneko lerroaren antza duela eta aldiz, kaltzinatu gabeko katalizatzailearen lerroak bide zuzenarena.

D. Zhang-ek eta kol.ek (2003) idatzitako artikulua arabera, 0,1-15 M KOH disoluzioan oxigenoaren difusio koefizientea eta kontzentrazioa eta biskositate zinetikoa hurrengoak dira; $1,95 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, $1,15 \times 10^{-3} \text{ M}$ eta $8,98 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$. Jakinaren gainean, (39) ekuazioan oinarrituz, n kalkulatu da potentzial desberdinetarako:

4. Taula. MnO₂/grafenoaren n potentzial desberdinetan.

E vs. NHE (V)	Malda ($(\text{rad/s})^{1/2} \text{ cm}^2/\text{mA}$)	n
-0,3	3256,6	3,172
-0,4	3279,7	3,15

5. Taula. MnO₂/grafeno kaltzinatuaren n potentzial desberdinetan.

E vs. NHE (V)	Malda ($(\text{rad/s})^{1/2} \text{ cm}^2/\text{mA}$)	n
-0,3	6237,8	1,656
-0,4	6311,4	1,637

Pt/C-ren n balioa 3,8-koa da (Xing eta kol. (2014)). Honek adierazten du oxigenoaren erredukzio erreakzio gehienek bide zuzena jarraitzen dutela, hau da, 4 elektroiren

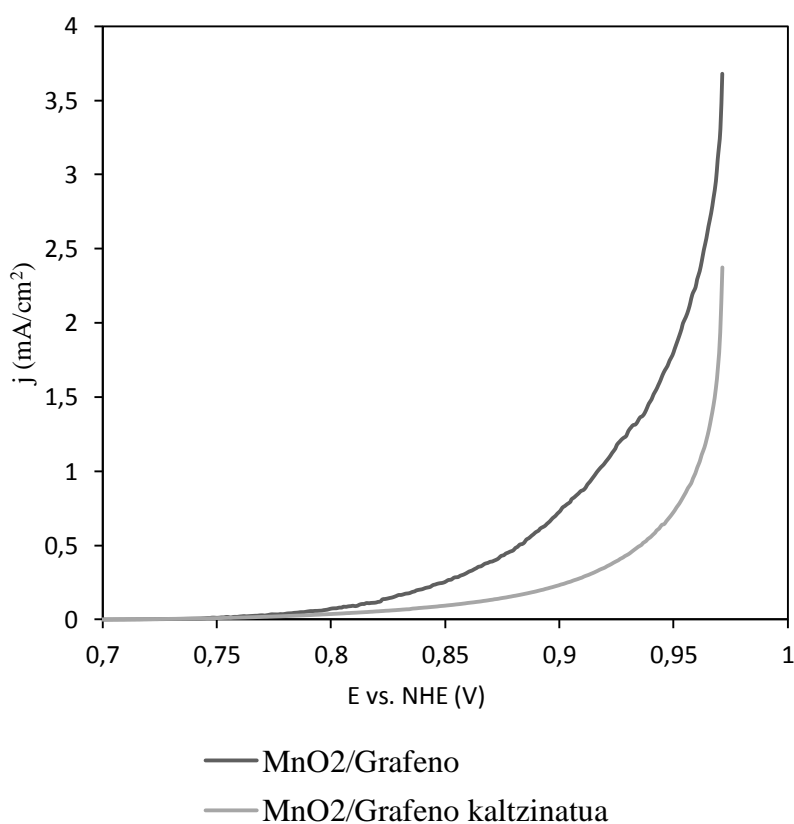
transferentzia erreazio zuzenaren bidez gertatzen dela. Parte txiki batek, aldiz, bide ez zuzena burutzen du hidrogeno peroxidoa sortuz. MnO_2 /grafeno kaltzinatuaren kasuan, transferitutako elektroio kopuruaren batez bestekoa 1,647-koa da. Inguruneko baldintzek eragin handia dutenez lortutako n balioan, katalizatzaile honen n balioa 2 dela ondorioztatu da. Gainera, 20. Irudian ikusten da saiakuntzak zarata duela eta eragin dezake lortutako emaitzan. Beraz, MnO_2 /grafeno kaltzinatuaren presentzian oxigenoaren erredukzioa bide ez zuzenaren bidez gertatzen da. Bestalde, kaltzinatu gabeko katalizatzailearekin transferitutako elektroio kopuruaren batez bestekoa 3,161-koa da. Ikus daitekeenez, katalizatzaile honen jarrera Pt/C-ren jarreratik hurbilago dago. Erreakzioen erdia baino gehiagok bide zuzena jarraitzen dute. Gainera, manganeso oxidoak hidrogeno peroxidoaren deskonposizioa azkarra izatea lortzen du erreazio ez zuzenaren kasuan eta honek peroxidoak eragiten dituen kalteak murrizten ditu.

Emaitza hauek bat datoz hainbat ikerketetan (L. Maok eta kol.ek (2002)) lortutako emaitzekin. Mn_3O_4 konposatuak MnO_2 baino aktibitate katalitiko baxuagoa aurkezten du oxigenoaren erredukzio erreazioarekiko eta gainera, bide ez zuzena katalizatzen du.

4.2.2. Oxigenoaren eboluzio erreazioa (OER)

Katalizatzaileen aktibitatea oxigenoaren eboluzio erreazioan aztertzeko LSV analisia egin da. Oxigenoaren eboluzio erreazioan elektrolitoko hidroxido ioiak kontsumitu eta oxigenoa produzitzen da, beraz, ez dago oxigenoa elikatu beharrik. Argona elikatuz burutu dira saiakuntzak.

‘LSV’ saiakuntza 1 600 rpm-an egin da eta honako emaitzak lortu dira:



24. Irudia. ‘LSV’ analisia eboluzio erreazioan 1600 rpm-an.

Ikus daitekeenez, bi katalizatzaileek oxigenoaren eboluzio erreakzioa katalizatzen dute. Potentzial balio jakin batetik aurrera, katalizatzaileek elektroien fluxua eragiten dute, erreakzio elektrokimikoa gertatzen ari dela adieraziz. Erreakzio elektrokimiko honetan, disoluzioko elektroiak askatzen dira oxigenoa eratzen den bitartean.

Kaltzinatu gabeko katalizatzailearen kasuan, korrontea altuagoa da edozein potentzial baliotan, hau da, elektroiei gehiago trukatzeari eragiten du. Honek esan nahi du aktibitate altuagoa aurkezten duela hidroxidoen deskonposizio elektrokimikoan. Horrela, aktibitateari dagokionez, oxigenoaren eboluzio erreakzioa katalizatzeke post-tratamendurik gabeko MnO_2 /grafenoa aukerarik onena dela ondorioztatu da.

Eboluzio erreakzio hasten deneko potentzialari dagokionez, kaltzinatu gabeko katalizatzailearekin erreakzioa elektrodoaren potentzial estandarretik (0,401 V vs. NHE) gertuago gertatzen dela ikus daiteke 24. Irudian. Beraz, kaltzinatu gabeko katalizatzailearekin aire elektrodo bat osatzean bateriaren eraginkortasun handiagoa lortuko litzatekela ondorioztatu da, katalizatzaile kaltzinatuaren aurrean.

Elektroi fluxua zein gainpotentziala aztertuz lortutako emaitzak bat datoz. MnO_2 konposatua Mn_3O_4 baino aukera hobea da oxigenoaren eboluzio erreakzioa katalizatzeke. MnO_2 -ak erreakzio elektrokimikoa elektrodoaren potentzial estandarretik gertuago gertatzea ahalbidetzen du eta gainera, edozein potentzial baliotan elektrokimiko deskonposatzen diren hidroxido ioien kopurua handiagoa izatea lortzen du.

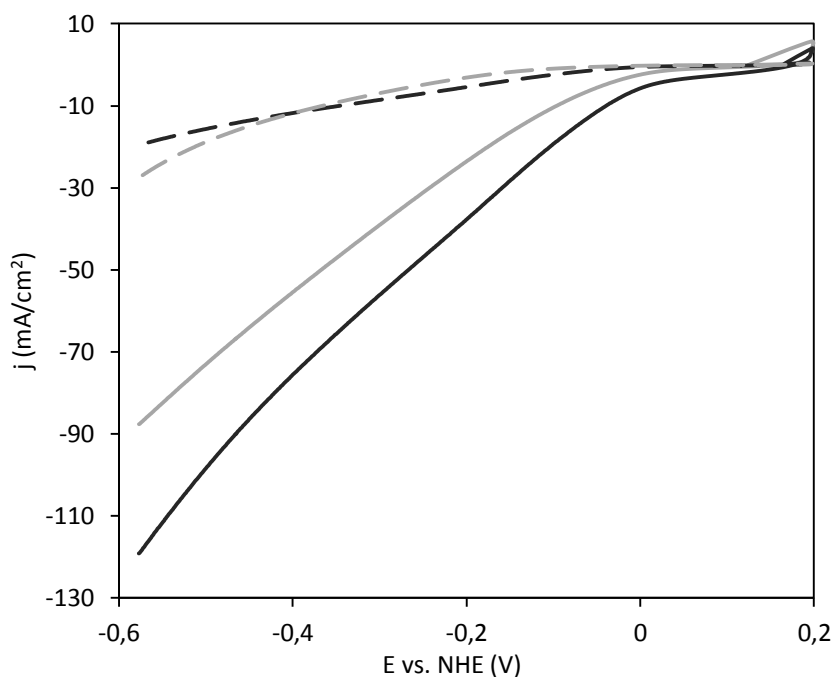
4.3. ELEKTRODOEN ANALISI ELEKTROKIMIKOA

Fabrikatutako MnO_2 /grafenozko aire elektrodoen analisi elektrokimikoa aire elektrodoen saiaketarako gelaxkan burutu da. Horretarako, nikelzko kontrako elektrodoa eta Hg/HgO erreferentziatzko elektrodoa erabili dira eta oxigeno purua elikatu da, deskarga etapetan haren deskonposizio elektrokimikoa gerta dadin.

4.3.1. %15,85 PTFE duten geruza bakarreko elektrodoen jokaera

RDE ekipoa kaltzinatu gabeko katalizatzailearekin emaitza hobekak lortu diren arren, bi katalizatzaileekin elektrodoak egitea erabaki da hauen jokaera elektrodo batean aztertzeke. % 15,85 PTFE duten geruza bakarreko MnO_2 /grafenozko eta MnO_2 /grafeno kaltzinatuzko aire elektrodoak egin dira.

Elektrodoak aire elektrodoen saiaketarako gelaxkan kokatuta, hasteko, LSV saiakuntza burutu da katalizatzaileekin eraikitako elektrodoen jokaera oxigenoaren erredukzioan aztertzeke. Saiakuntza hau elektrodoa gelaxkan sartzean burutu da eta 72 h geroago errepikatu da. 25. Irudian saiakuntza honetan lortutako datuak irudikatu dira.



- % 15,85 PTFE duen MnO₂/Grafeno kaltzinatuzko elektrodoa 72 h geroago
- % 15,85 PTFE duen MnO₂/Grafenozko elektrodoa 72 h geroago
- - % 15,85 PTFE duen MnO₂/Grafenozko elektrodoa hasieran
- - % 15,85 PTFE duen MnO₂/Grafeno kaltzinatuzko elektrodoa hasieran

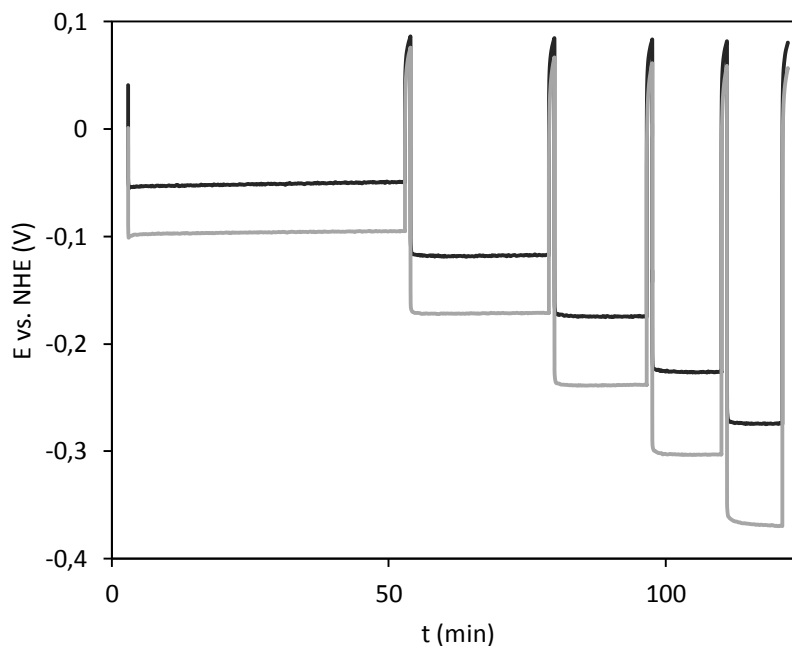
25. Irudia. % 15 PTFE duten elektrodoen LSV saiakuntza.

Elektrodoek jokaera okerragoa aurkeztu dute hasieran egindako saiakuntzan, hau da, gainpotenzial altuagoa eta korrante intentsitate txikiagoa izan dituzte. Zenbait ordu itxaronda, prozedura bera errepikatu eta korrante intentsitatea hazi eta gainpotenziala txikitu dela ikusi da bi kasuetan. Honen arrazoa elektrodoa elektrolitoz hobeto bustita egotea izan daiteke, izan ere, oxigenoaren erredukzio erreakzioa hiru faseak (elektrolitoa, katalizatzailea eta oxigenoa) bat egiten duten tokian gertatzen da. Ordu batzuk itxaronda, elektrolitoz betetako bolumena handiagoa izan da eta hiru faseko guneak ugariagoak izan dira, honela, azalera unitateko transferitutako elektroi kopurua hazi da.

Hasierako saiakuntzan bi katalizatzaileek antzeko jokaera aurkeztu dute oxigenoaren erredukzioarekiko. Aldiz, ordu batzuk geroago saiakuntza errepikatzean, kaltzinatu gabeko katalizatzailearekin elektroi fluxu altuagoa sumatu da eta baita gainpotenzial baxuagoa ere.

LSV analisiaren ostean, deskarga jarraiak egin dira korrante intentsitate eta epe desberdinetan (3. Taulan adierazten den moduan). Aire elektrodoak ingurunetik hartzen du bere material aktiboa, beraz, ez du deskarga denbora mugatzen, kontrako elektrodoak mugatzen du.

Ondorengo grafikoan %15,85 PTFE duten bi elektrodoen potentzialaren eboluzioa denborarekiko irudikatu da:



— %15,85 PTFE duen MnO₂/Grafenozko elektrodoa

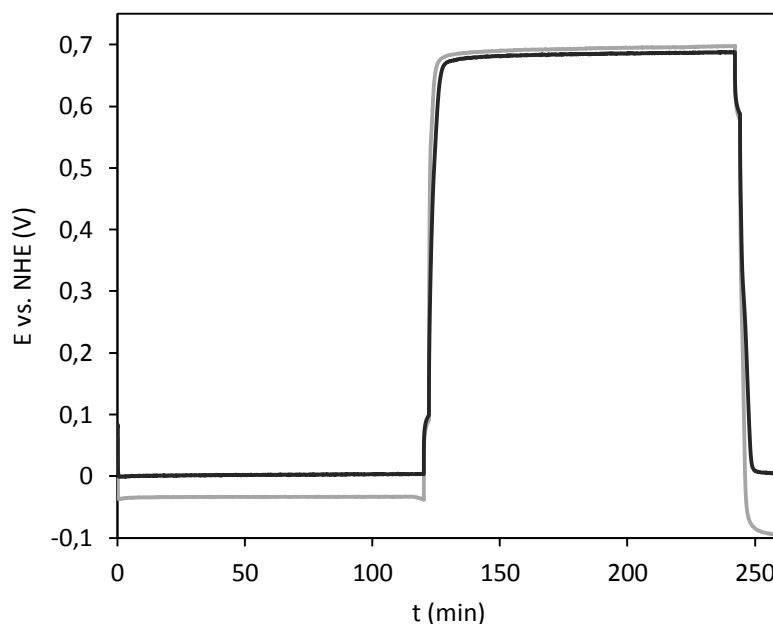
— %15,85 PTFE duen MnO₂/Grafeno kaltzinatuzko elektrodoa

26. Irudia. %15,85 PTFE duten elektrodoen deskarga etapak.

Bi elektrodoek joera bera aurkeztu dute. Oxigenoaren erredukzioa edozein deskarga intentsitatean burutzeko gai izan dira, baina intentsitatea hazi den heinean, erreakzioak elektrodoaren potentzial estandarretik urrunago gertatu dira. Izan ere, 26. irudian ikusten den moduan, elektrodi fluxu handiagoa lortzeko, gainpotentzial handiagoa behar da.

LSV saiakuntzan lortutako emaitzak bat datoz deskarga etapetan lortutakoekin. Edozein korrante intentsitateko deskargan, post-tratamendu termikorik gabeko katalizatzaileak elektrodoaren potentzial estandarretik gertuago katalizatzen du erredukzio erreakzioa.

Elektrodoen aktibitatea oxigenoaren eboluzioan aztertzeko, 2 orduko deskarga (5 mA/cm^2) burutu ondoren, 2 orduz kargatu da korrante intentsitate berean. 27. Irudian saiakuntza honetako emaitzak irudikatu dira.



- %15,85 PTFE duen MnO₂/Grafeno kaltzinatuzko elektrodoa
 — %15,85 PTFE duen MnO₂/Grafeno elektrodoa

27. Irudia. %15,85 PTFE duten elektrodoen karga etapa.

Hasierako deskargan, deskarga etapetan gertatutakoa errepikatu da, hau da, katalizatzaile kaltzinatua duen elektrodoak potentzial estandarretik urrunago burutu du bi orduko deskarga: MnO₂/grafenozko elektrodoa 1 mV-ean vs. NHE eta MnO₂/grafeno kaltzinatuzko elektrodoa -34 mV-ean vs. NHE.

Kargari dagokionez, elektrodoek antzeko jokaera izan dute. Biak izan dira gai oxigenoaren eboluzio erreakzioa 2 orduz katalizatzen 5 mA/cm²-ko korronea lortzeko. Erreakzioa potentzial oso hurbiletan gertatu da: MnO₂/grafenozko elektrodoa 0,687 V-etan vs. NHE eta MnO₂/grafeno kaltzinatuzko elektrodoa 0,696 V-etan vs. NHE. Diferentzia 9 mV-ekoa baino ez da, baina bat dator RDE ekipoa oxigenoaren eboluzio erreakzioan lortutako emaitzarekin.

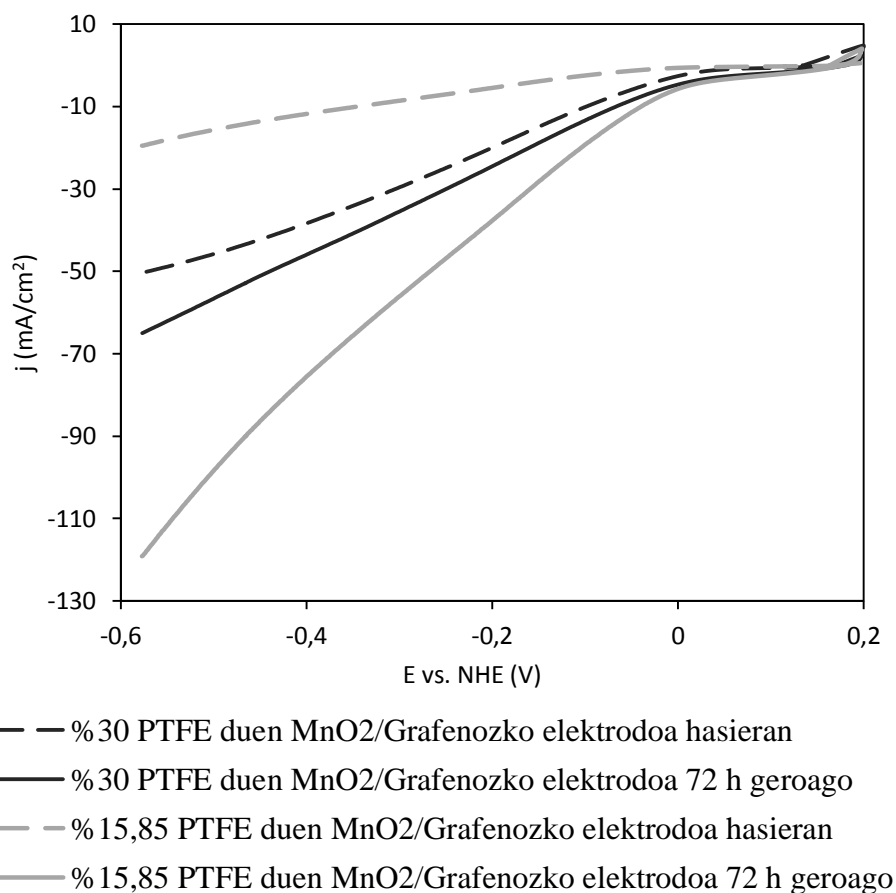
Bai karakterizazioa burutzean zein elektrodoak gelaxkan probatzean kaltzinatu gabeko katalizatzaileak (MnO₂) oxigenoaren oxidazio-erredukzio erreakzioekiko aktibitate altuagoa duela ikusi da.

4.3.2. %30 PTFE duen MnO₂/grafenozko geruza bakarreko elektrodoaren jokaera

V. Nebuchilov eta kol.en (2010) artikulua arabera, elektrodoaren gehiegizko bustitzeak ekintza katodiko baxua eragin dezake. Izan ere, gainazal katalitiko oso bustita egoteak, oxigenoak katalizatzailearen gune aktiboetara heltzea oztopa dezake eta honela, hiru faseko guneen eraginkortasuna murriztu. Tefloiak gasak pasarazten ditu baina ez likidoak, beraz, oxigenoaren sarrera gune aktiboetara erraz dezakeela pentsatu da. Artikuluaren ondorioa kontuan hartuz, elektrodo berriaren PTFE proportzioa aldatzea erabaki da balio optimoa determinatzeko.

Kaltzinatu gabeko katalizatzailearekin emaitza hobeak lortu direnez, harekin lan egiten jarraitzea erabaki da eta PTFE proportzioa %30-era igo da elektrodo berrian.

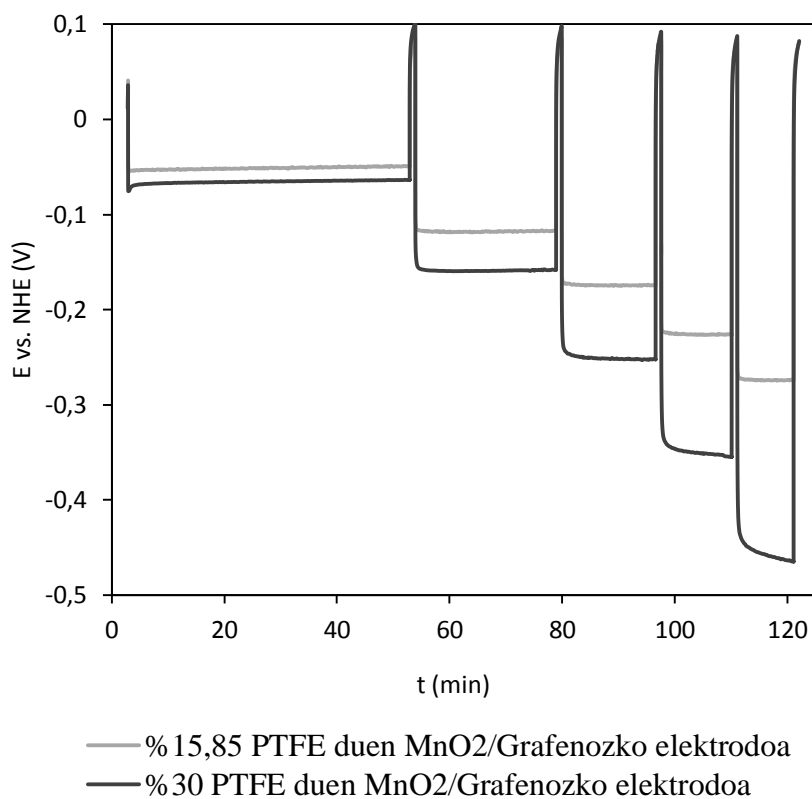
%30 PTFE duen MnO_2 /grafenozko aire elektrodoarekin aurrekoekin egindako saiakuntzak errepikatu dira eta emaitzak %15,85 PTFE duen MnO_2 /grafenozko elektrodoarekin alderatu dira. Hasteko, LSV analisisiko emaitzak 28. Irudian azaltzen dira.



28. Irudia. %15,85 eta %30 PTFE duten MnO_2 /grafenozko elektrodoen LSV kurbak.

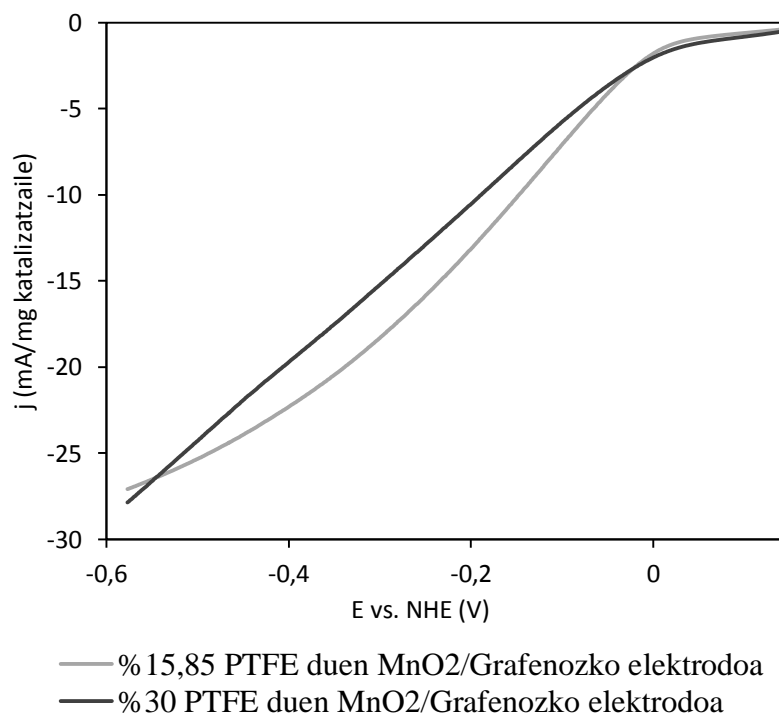
%30 PTFE duen elektrodoa hasierako saiakuntzan jokaera hobe izan badu ere, ordu batzuk geroago errepikatutako saiakuntzan ez da hobekuntza handirik sumatu eta %15,85 PTFE duen elektrodoaren atzetik geratu da.

Gero, deskarga etapa jarraituak burutu dira (29. Irudia). Korrante intentsitate baxuetan antzeko jokaera dute, baina korronea handitu ahala elektrodoen potentzialen diferentzia gero eta nabariagoa da. %30 PTFE duenak potentzial balio negatiboagoetan katalizatzen ditu erreakzioak.



29. Irudia. % 15,85 eta % 30 PTFE duten MnO₂/grafenozko elektrodoen deskarga etapak.

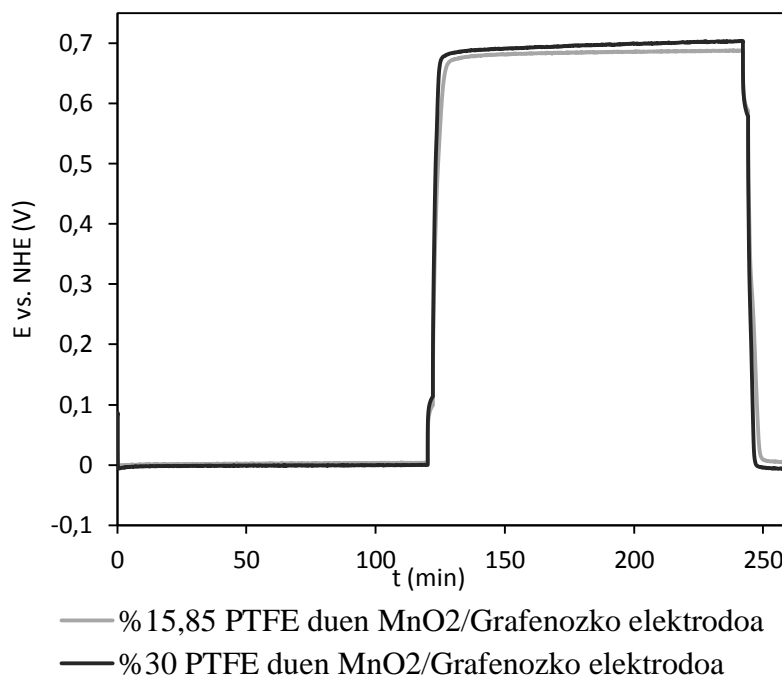
Jakina denez, PTFE proportzioa handitzean elektrodoak duen katalizatzaile masa murriztu da, eta honekin gune aktiboen kopurua, beraz, katalizatzaile masa unitateko hobekuntzarik lortu den aztertzeko 30. Irudia burutu da.



30. Irudia. % 15,85 eta % 30 PTFE duten MnO₂/grafenozko elektrodoen LSV kurbak katalizatzaile masaren menpean.

Katalizatzailearen masa unitateko ez da hobekuntzarik lortu, beraz, tefloi proportzioa handitzeak ez du ORRa mesedetzen. Honen arrazoia elektrodoaren gune aktibo guztiak ez bustitzea izan daiteke, hau da, elektrolitoa gune aktiboetara ez heltzea eta fase hirukoitzeko gune gutxiago lortzea.

Elektrodoen aktibitatea oxigenoaren eboluzioaren azterketan lortutako emaitzak 31. Irudian aurkeztu dira.



31. Irudia. % 15,85 eta % 30 PTFE duten MnO₂/grafenozko elektrodoen karga etapa.

Hasierako deskarga potentzial berean burutu dute eta kargan potentziala ere oso antzekoa izan dela ikus daiteke. Hala eta guztiz ere, % 15,85 PTFE duen MnO₂/grafenozko elektrodoak karga potentzial balio pixka bat baxuagoan burutu du.

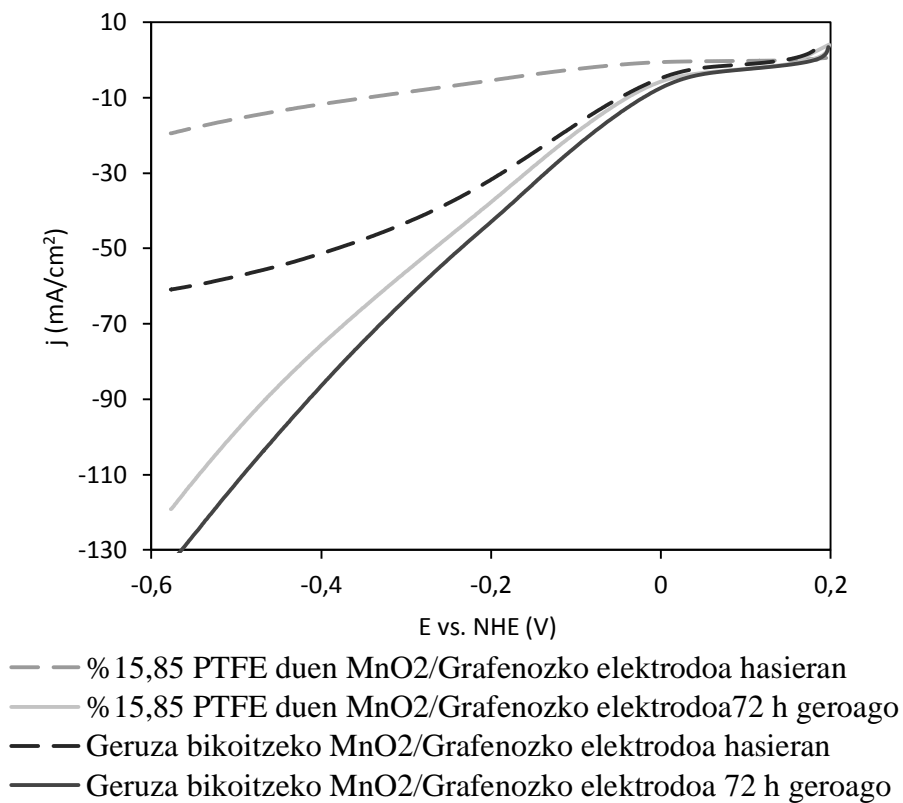
Revolt-ek (2007) haren patentean esandakoaren arabera, oxidazio eta erredukzio erreakzioak gune desberdinetan gertatzen dira. Oxigenoaren eboluzio erreakzioa elektrolitoz betetako bolumen osoan gertatzen da. % 30 PTFE duen elektrodoan elektrolitoz betetako bolumena txikiagoa da eta beraz, hau izan daiteke eboluzioan potentziala altuagoa izatearen arrazoia.

Ondorioz, tefloi proportzioari begira, ORR zein OERan % 15,85 PTFE izateak elektrodoaren bustitze optimoa dakarrela ikusi da.

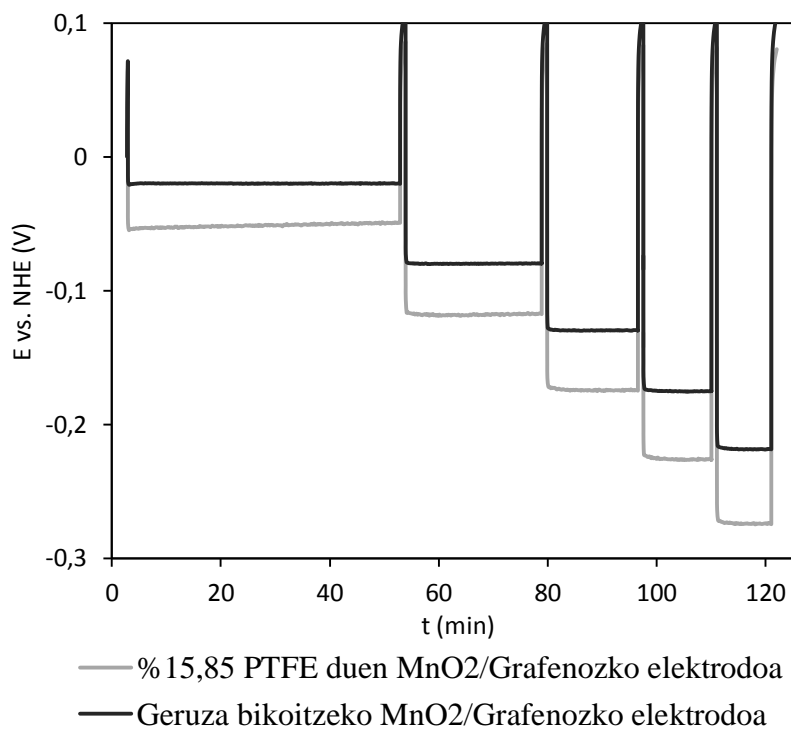
4.3.3. Geruza bikoitzeko MnO₂/grafenozko elektrodoaren jokaera

Elektrodoen zeharreko elektrolito ihesa ikusi da aurreko hiru kasuetan. Airearekin kontaktuan dagoen elektrolitoa kristaliza daiteke eta elektrodoaren gainazaleko poroak itxiz oxigenoaren sarrera oztopatu. Hau dela eta, gasen difusiorako geruza (GDL) gehitzea erabaki da helburu den elektrodo finala eraikitzeko.

32. Irudian geruza bikoitzeko elektrodoaren LSV kurba azter daiteke GDLrik gabeko osaera bereko elektrodoarekin eta 33. Irudian deskarga etapa jarraituak.



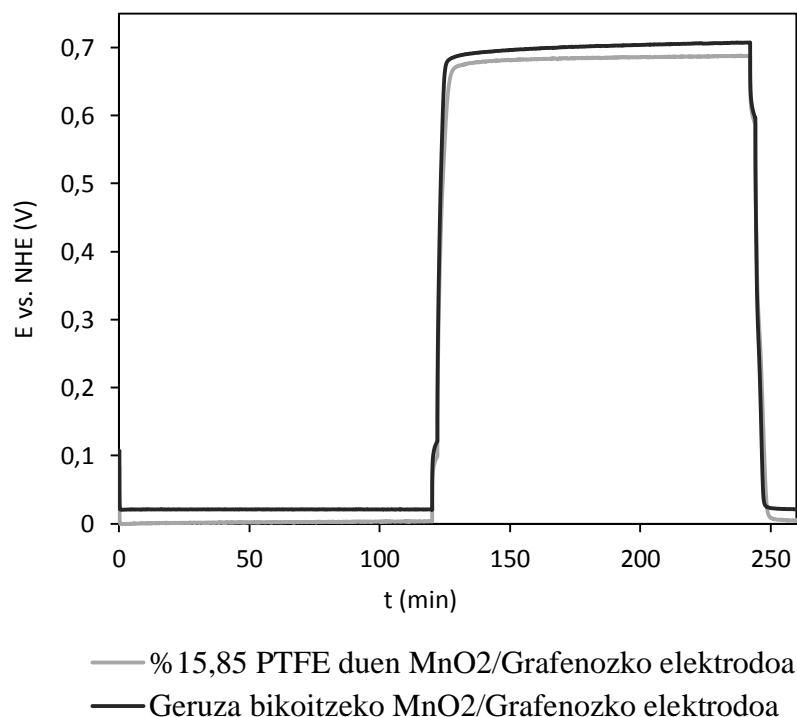
32. Irudia. % 15,85 PTFE duten geruza bakarreko eta geruza bikoitzeko elektrodoen LSV kurba.



33. Irudia. % 15,85 PTFE duten geruza bakarreko eta geruza bikoitzeko elektrodoen deskarga etapak.

Deskargan inguruneko oxigenoa elektrokimikoki deskonposatzen da, beraz, haren sarrera egokia garrantzi handikoa da. GDL geruza tefloiez dago osatuta batez ere (%80 PTFE) oxigenoarekiko iragazkorra eta elektrolitoarekiko iragazgaitza dena. Geruza honi esker, elektrolitoak ihesik ez egitea eta honela oxigenoaren sarrerarako poroak ez ixtea lortu da. Orain arte, % 15,85 PTFE duen elektrodoa izan da jokaera hobereana aurkeztu duena karga zein deskarga etapetan, GDL geruza gehitu eta ORRan (deskargan) hobeto jokatzen duela ikusi da (32. eta 33. Irudiak) material aktiboaren sarrera hobeagatik.

Karga burutzean lortutako emaitzak 34. Irudian ageri dira.



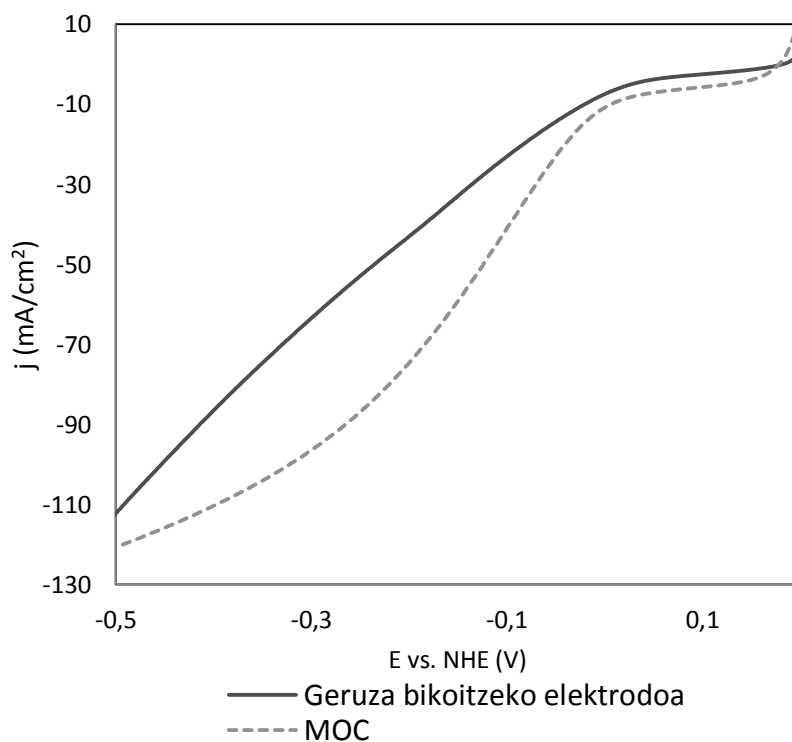
34. Irudia. % 15,85 PTFE duten geruza bakarreko eta geruza bikoitzeko elektrodoen karga etapa.

Kargari dagokionez, gainpotentziala pixka bat hazi da GDLrik gabeko elektrodoarekin konparatuta, hala ere, aldaketa hau ez da ia garrantzitsua deskargan lortutako hobekuntzaren aurrean.

4.3.4. Geruza bikoitzeko elektrodoaren eta MOC elektrodo komertzialaren arteko konparaketa

Egiturari dagokionez MOC elektrodo komertzialak geruza bikoitzeko MnO_2 /grafenozko elektrodoaren antza du. Geruza bikoitza du ere, GDL (tefloiez egina) eta geruza katalitikoa, eta katalizatzaile berdina darama, MnO_2 .

Konparatzeko LSV saiakuntza burutu da eta emaitzak 35. Irudian ageri dira. Bi elektrodo hauek martxan jartzean komertzialak jokaera hobea duela ikusi da. Izan ere, edozein korrante intentsitate balioan erreakzioa hasten deneko potentziala elektrodoaren potentzial estandarretik gertuago dago.



35. Irudia. Geruza bikoitzeko elektrodoaren eta MOC elektrodo komertzialaren LSV kurba.

Hala eta guztiz ere, bi elektrodoek duten hauts masa antzekoa izanda, duten katalizatzaile proportzioa oso desberdina da. MOC elektrodoak pisuan %55 MnO_2 du eta aldiz, besteak %7,574. Katalizatzailearen aktibitatea aztertzeko LSV kurba MnO_2 masaren arabera irudikatu da (36. Irudia).



36. Irudia. Geruza bikoitzeko elektrodoaren eta MOC elektrodo komertzialaren LSV kurba MnO_2 masaren arabera.

Potentzial jakin batean katalizatzailearen masa unitateko lortzen den korrantea askoz altuagoa da MnO_2 /grafenoazko geruza bikoitzeko elektrodoarekin. Alde batetik, katalizatzailearen distribuzio eta egitura desberdinek aktibitatea haz dezakete eta bestalde, euskarriaren konduktibitate altuagoak elektroien aprobetxamendua maximoa izatea eragin dezake.

Geruza bikoitzeko MnO_2 /grafenoazko elektrodoak katalizatzaile amorfoa du eta honen azalera handiak oxigenoaren erredukzio erreakzioarekiko aktibitatea handitzen du. Euskarriari dagokionez, grafenoaren egitura laminarra da eta gainera katalizatzailea ertzetan egoteak lamina desberdinen arteko kontaktu ona dakarte. Honek konduktibitatea errazten du elektroiei galera minimoa izatea lortuz. Karbonoaren kasuan, partikulek egitura esferikoa dute eta haien arteko kontaktua zailagoa da. Partikulen arteko kontaktua galtzea eta erresistentzia ohmikoa haztea gerta daitezke, honela, elektroiei transferentzia oztopatuz.

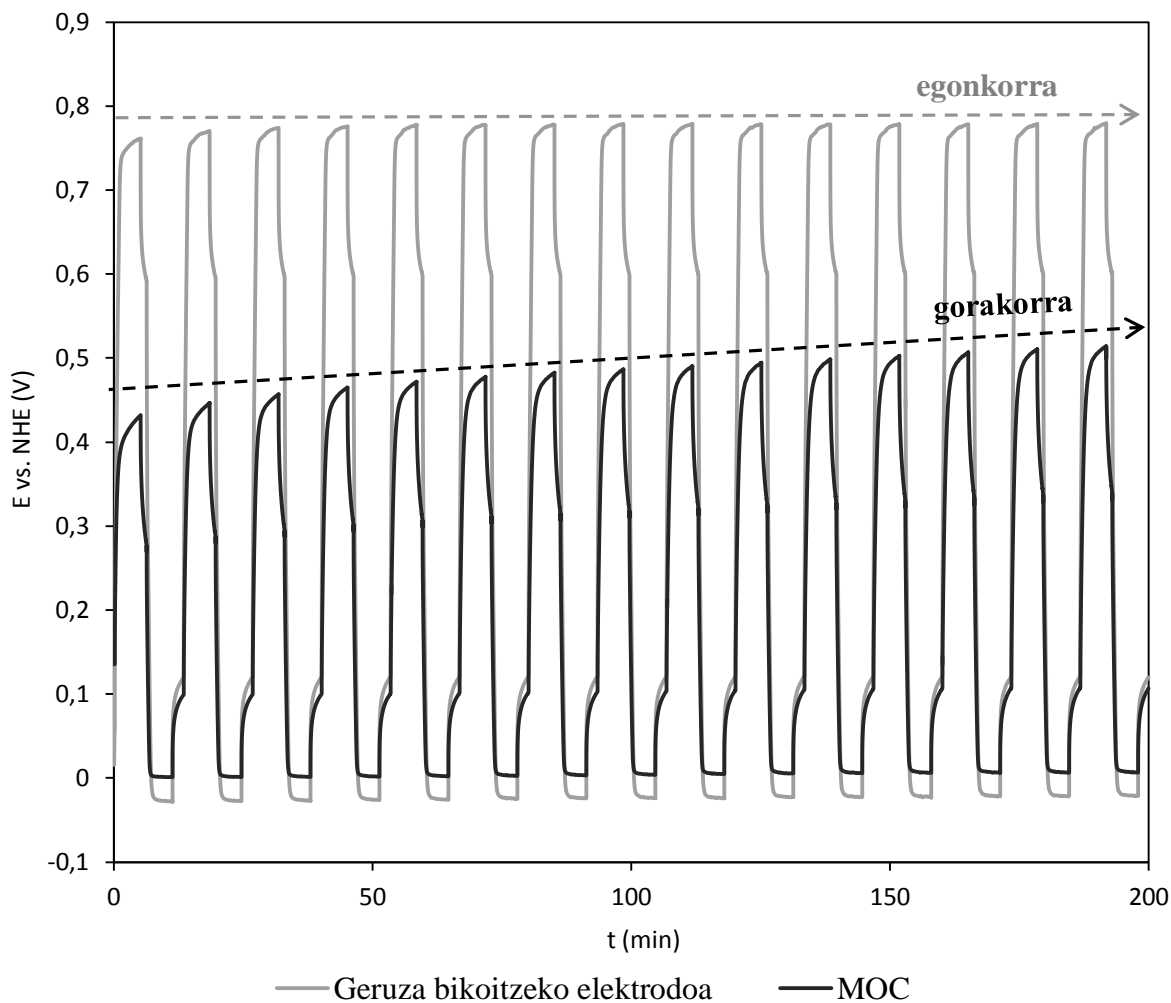
35. Irudian ikusten da korrante intentsitatea baxuan ia potentzial berean lan egiten dutela, beraz, geruza bikoitzeko elektrodoak MnO_2 masa hain baxuarekin jokaera ona lor dezake. Korrante balio altuagoetan potentzial diferentzia nabariagoa da. Dagoen katalizatzaile masa ez da nahikoa, baina hauts masa handituz jokaera bera izango lukeela uste da, oraindik ere katalizatzaile masa MOC elektrodoarena baino askoz baxuagoa izanda.

4.3.5. Geruza bikoitzeko elektrodoaren erresistentzia karga etapa jarraiekiko

Esan bezala, MnO_2 -aren desabantaila nagusia eroankortasun elektriko baxua da eta arazo honi aurre egiteko bidea eroalea den materiala euskarri gisa erabiltzea da. Karbono-materialiek elektrodoaren konduktibitatea handiagotzeaz gain, medio alkalinoan oxigenoaren erredukzio erreakzioarekiko (ORR) aktibitate katalitiko altua aurkezten dute. Hala ere, karbonodun euskarri hauek izan dezaketan arazoa elektrodoan anodo gisa jokatzeko potentzial altuagatik oxidatzea da eta karbonoa CO eta CO_2 -an bihurtzea elektrodoaren degradatuz.

MOC aire elektrodo komertzialak karbonoa du euskarri gisa, eta beraz, bateria primarioetarako da soilik erabilgarria. Proiektu honetan euskarri desberdina (grafenoa) erabili da. Grafenoa karbono-materiala da ere, baina karga hobeto jasan dezakeela uste da.

Bi elektrodo hauek karga etapetan oxidazioarekiko duten erresistentzia aztertzeko karga eta deskarga jarraituak burutu dira bi elektrodoekin. Hasteko, 10 mA/cm^2 -an (37. Irudia) eta gero, 25 mA/cm^2 -an (38. Irudia).



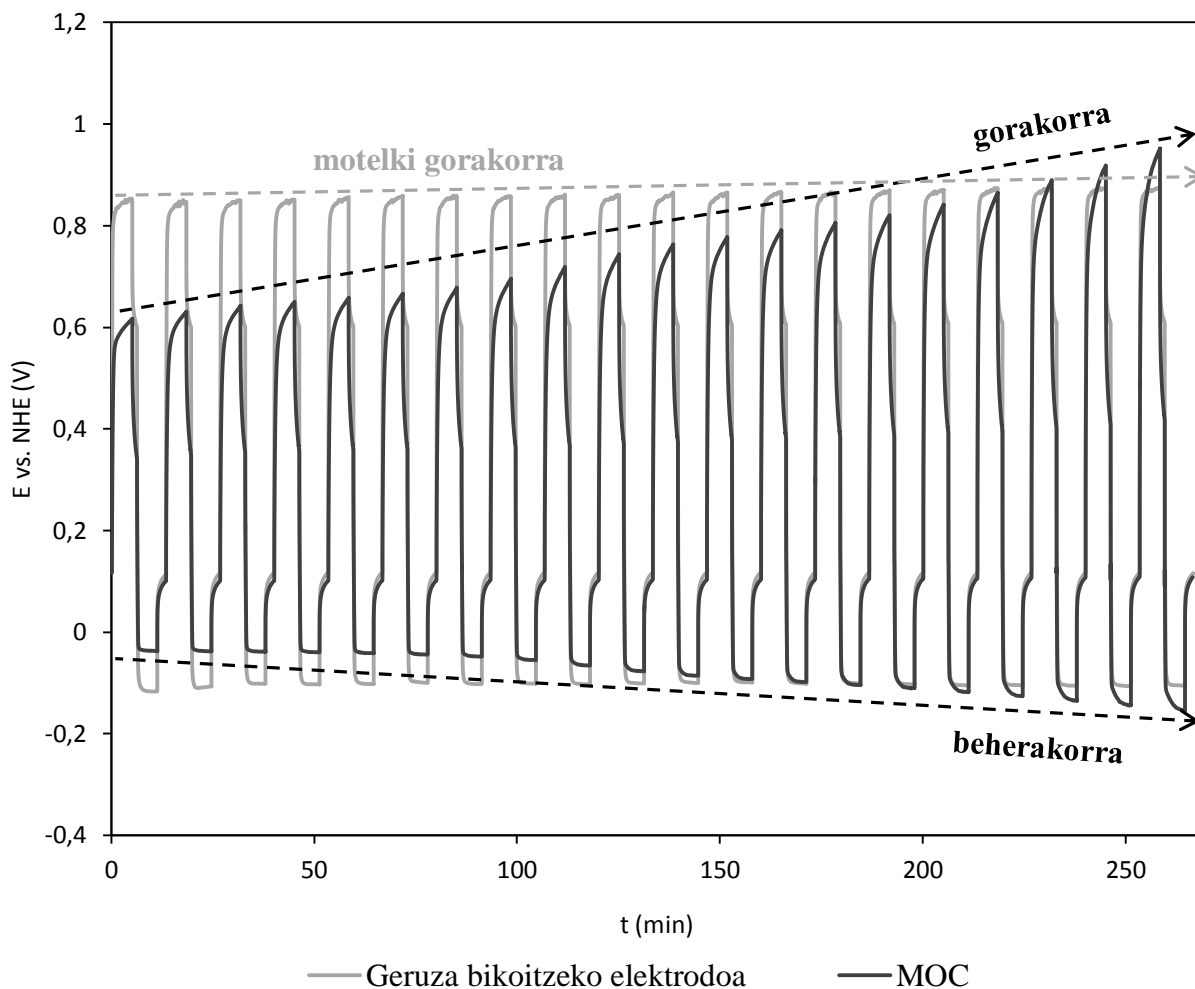
37. Irudia. Karga-deskarga etapa jarraituak 10 mA/cm²-an.

MOC elektrodoa karga-deskarga etapa guztiak betetzeko gai da, baina kargan gainpotentziala gero eta altuagoa dela ikus daiteke. Lehenengo karga etapako potentziala 0,446 V-ekoa izan da eta aldiz, azken etapakoa 0,514 V-ekoa. 15 etapa hauetan gainpotentziala 68 mV-an hazi da eta gainera, ez da egonkortzerik lortu. Gainpotentzialaren etengabeko hazkuntzak elektrodoaren degradazioa aurrera doala adierazten du, hau da, karbonoaren oxidazioa gertatzen ari dela.

Geruza bikoitzeko elektrodoari dagokionez, 0,761 V-ean burutu du lehenengo karga eta 0,778 V-ean azkenengoak, 17 mV baino ez da hazi. Kargako gainpotentziala egonkortu da zikloak hobeto jasaten dituen seinale.

Deskarga aldetik, bi elektrodoen kasuan potentzialak konstante mantendu dira, hau da, oxigenoaren erredukzio erreakzioarekiko ez da ahalmenik galdu.

Geruza bikoitzeko elektrodoak 10 mA/cm²-ko karga-deskarga zikloak jasaten dituela ikusita, prozedura bera errepikatu da elektrodo berdinekin 25 mA/cm²-an. Lortutako emaitzak 38. Irudian ageri dira.



38. Irudia. Karga-deskarga etapa jarraituak 25 mA/cm²-an.

MOC elektrodoarekin lehenengo karga etapako potentziala 0,62 V-ekoa izan da eta 330 mV-an hazi da 20 etapa hauetan. Deskargari dagokionez, lehenengo etapa -0,04 V-ean burutu du eta azkenengoa -0,16 V-ean. Ez da potentzialen egonkortzerik lortu. Gainpotenzialaren hazkuntza 10 mA/cm²-ko zikloetakoa baina azkarragoa dela ikus daiteke, korrante intentsitate altuagoan degradazioa azkarragoa den seinale.

Geruza bikotzeko elektrodoaren kasuan, 0,85 V-ean burutu du lehenengo karga eta 0,87 V-ean azkenengoa, 20 mV baino ez da hazi. Ez da egonkortzerik lortu baina hazkuntza motela da. Deskargan, aldiz, ez du ahalmenik galdu eta potentziala konstante mantentzen da ziklo guztietan.

Grafenoak karga etapetako oxidazioa karbonoak baino hobeto jasaten duela ondorioztatu da. 10 mA/cm²-ko korrante intentsitatean ez da ia grafenoaren degradaziorik sumatu eta 25 mA/cm²-ko korrante intentsitatean, bestalde, MOC elektrodo komertzialarekin konparatuta degradazio motela gertatzen dela ikusi da. Geruza bikoitzeko elektrodoaren oxidazioarekiko erresistentzia altua euskarriaren egituraren ondorio izan daiteke. Grafeno laminen akats guneak ertzetan baino ez daude eta beraz, oxigenoarekin erreakzionatzea eta oxidatzea zailagoak dira. Karbonoak, aldiz, egitura esferikoagoa du eta azaleran zehar dituen talde funtzionalen kopurua handiagoa da. Honela, oxigenorekin erreakzionatzea eta degradatzea errazagoak dira. Gainera, izan daiteke karbonoa hidrofiloagoa izateko tratamenduak jasan

izana, hau da, hidroxiloak gehitu izana. Honek oxidazioarekiko erresistentzia murrizten du ere.

Karga etapetan oxidazioarekiko erresistentea den euskarria lortzea abantaila garrantzitsua da geruza bikoitzeko MnO_2 /grafenoeko elektrodoetan. Karga eta deskarga etapek gainpotenzial altuagoa dutela ikusi da, baina hau katalizatzaile masa baxuegiaren ondorio izan daiteke 36. Irudian ikusitakoaren arabera.

5. ONDORIOAK

Grafenoan eutsitako egitura amorfodun MnO_2 -ak Mn_3O_4 kristalek baino aktibitate katalitiko altuagoa aurkezten du oxigenoaren erredukzio-eboluzio erreakzioekiko. Honela, erreakzioak hasten diren potentziala potentzial estandarretik gertuago egotea eragiten du, hau da, gainpotenzial baxuagoa izatea eta horrela elektrodoan boltajearen eraginkortasuna altuagoa izatea. Gainera, katalizatzen dituen erredukzio erreakzioen erdia baino gehiagok 4 elektroiko bide zuzena jarraitzea ahalbidetzen du sortzen den hidrogeno peroxidoaren kantitatea murriztuz eta honek eragiten dituen kalteak txikituz. Grafenoan eutsitako Mn_3O_4 kristalek, aldiz, bide ez zuzena katalizatzen dute erredukzio erreakzio guztietan.

15,85% PTFE duten MnO_2 /grafenoazko eta Mn_3O_4 /grafenoazko aire elektrodoek karga eta deskarga etapak betetzeko gai dira. Hala ere, kaltzinatu gabeko katalizatzaileak jokaera hobea aurkeztu du. Izan ere, edozein deskarga intentsitatean erreakzioak elektrodoaren potentzial estandarretik gertuago gertatzea ahalbidetu du, zinetika azkarragoa den seinale. Elektrodoek jokaera okerragoa aurkeztu dute hasieran egindako saiakuntzan elektrolitoz ondo bustita egotearen garrantzia salatzen duena. Oxigenoaren erredukzio erreakzioa hiru faseak (elektrolitoa, katalizatzailea eta oxigenoa) bat egiten duten tokian gertatzen da eta ordu batzuk itxaronda, elektrolitoz betetako bolumena handiagoa denez hiru faseko guneak ugariagoak dira, eta honela, azalera unitateko transferitzen den elektroiko kopurua hazten da.

Katalizatzaile egokiaren (MnO_2 /grafenoa) eta PTFE proportzio optimoaren selekzioa burututa, proiektuaren helburu den geruza bikoitzeko aire elektrodo bifuntzionala lortu da. GDL geruzaren bidez, oxigenoaren sarrera erraztu da eta elektrolitoaren irteera eta honen ondorioz gerta daitekeen poroen buxadura ekidin dira. Honela, GDL geruza gehituta elektrodoaren jokaera hobetzen dela ondorioztatu da.

Geruza bikoitzeko MnO_2 /grafenoazko elektrodoak MOC elektrodo komertzialarekin alderatuta, emaitza hobekak lortzen ditu katalizatzailearen masa unitateko. Katalizatzaileak distribuzio ona eta egitura amorfoari esker erreakzioekiko aktibitate altuagoa lortzen du. Bestalde, grafenoak bere egitura laminarra dela eta, konduktibitate altuagoa du eta elektroien aprobetxamendu hobea lortzen da. Honela, elektrodo honekin edozein potentzial baliotan katalizatzailearen masa unitateko korrante intentsitate altuagoa lortzen da.

Horretaz gain, geruza bikoitzeko elektrodoak MOC elektrodo komertzialak baino oxidazioarekiko erresistentzia altuagoa du. Hau euskarriaren egituraren ondorio izan daitekeela ondorioztatu da. 10 mA/cm^2 -ko korrante intentsitatean ez da ia grafenoaren degradaziorik sumatu eta 25 mA/cm^2 -ko korrante intentsitatean, bestalde, MOC elektrodo komertzialarekin konparatuta degradazio motela gertatzen da. Grafenoan laminen talde funtzionalak ertzetan baino ez egotea oxigenoarekin erreakzionatzea eta degradatzea zailtzen ditu. Karbonoak, aldiz, egitura esferikoagoa du eta azalera zehar dituen talde funtzionalen kopurua handiagoa da. Honela, oxigenorekin erreakzionatzea eta degradatzea errazagoak dira.

6. NOMENKLATURA

A	Elektrodoaren azalera, cm^2
C	Kapazitatea, Ah
C_i	i osagaiaren kontzentrazioa disoluzioan, mol/cm^3
C_O	Material oxidatuaren kontzentrazioa, mol/cm^3
C_R	Material erreduziatuaren kontzentrazioa, mol/cm^3
D_i	i osagaiaren difusio koefizientea, cm^2/s
E	Energia, Wh
E^0	Potentzial estandarra, V
EC	Kapazitatearen eraginkortasuna, %
EE	Eraginkortasun energetikoa, %
EV	Boltajearen eraginkortasuna, %
F	Faraday konstantea, 96 500 C edo 26,8 Ah
G^0	Energia askea, J/mol
i	Korrontea, A
i_A	Korronte anodikoa, A
i_c	Korronte katodikoa, A
j	Korronte dentsitatea, A/cm^2
j_k	Korronte zinetikoaren dentsitatea, A/cm^2
N	Erreakzio estekiometrikoan parte hartutako elektroikopurua
n	Konposatuaren molekula bakoitzak transferitutako elektroikopurua
PM	Pisu molekularra, g/mol

6.1. SINBOLOAK

δ_F	Difusio geruza, μm
δ_H	Geruza hidrodinamikoa, μm
ν	Disoluzioaren biskositate zinetikoa, cm^2/s
ω	Biraketa abiadura angeluarra, rad/s

6.2. LABURDURAK

- AL Geruza aktiboa
- GC Karbono kristalinoa
- GDL Gasaren difusiorako geruza
- LSV Ekorketa linealeko voltametria
- OEL Oxigenoaren eboluziorako geruza
- OER Oxigenoaren eboluzio erreakzioa
- ORR Oxigenoaren erredukzio erreakzioa
- PTFE Tefloia
- RDE Disko birakariko elektrodoa
- SEM Ekorketa elektronikoko mikroskopioa
- XRD X izpien difrakzioa

7. BIBLIOGRAFIA

- 1) A. Peigney, Ch. Laurent, E. Flahaut, R.R. Bacsa, A. Rousset, 2001. Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes, *Carbon*. 39, 507–514.
- 2) Aswin K. Manohar, Souradip Malkhandi, Bo Yang, Chenguang Yang, G. K. Surya Prakash, S. R. Narayanan, 2012. A High-Performance Rechargeable Iron Electrode for Large-Scale Battery-Based Energy Storage, *Journal of The Electrochemical Society*. 159 (8), A1209-A1214.
- 3) D. Geng, Y. Chen, Y. Chen, Y. Li, Ruying Li, X. Sun, S. Ye and S. Knights, 2010. High oxygen-reduction activity and durability of nitrogen-doped graphene, *Energy & Environmental Science*. 4, 760.
- 4) D. Larcher, J-M. Tarascon, 2015. Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage, *Nature chemistry*. 7, 19-29.
- 5) D. Zhang, J. F. Wu, L. Q. Mao, T. Okajima, F. Kitamura, T. Ohsaka, T. Sotomura, 2003. Hydrodynamic chronocoulometric estimation of diffusion coefficients and saturated concentrations of dioxygen in KOH solutions, *Indian Journal of Chemistry. Section A* 42, 801-806.
- 6) David Linden, Thomas B. Reddy, 2011. *Linden's handbook of batteries*, 4th ed. The McGraw-Hill Companies, United States.
- 7) Fei Teng, Sunand Santhanagopalan, Dennis Desheng Meng, 2010. Microstructure control of MnO₂/ CNT hybrids under in-situ hydrothermal conditions, *Solid State Sciences*. 12, 1677-1682.
- 8) Jang-Soo Lee, Gi Su Park, Ho Il Lee, Sun Tai Kim, Ruiguo Cao, Meilin Liu, Jaephil Cho, 2011. Ketjenblack Carbon Supported Amorphous Manganese Oxides Nanowires as Highly Efficient Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Solutions, *ACS Publications, Nano Letters*. 11, 5362-5366.
- 9) Jiajia Wu, Dun Zhanga, Yi Wang, Yi Wan, 2012. Manganese oxide-graphene composite as an efficient catalyst for 4-electron reduction of oxygen in alkaline media, *Electrochimica Acta*. 75, 305-310.
- 10) Ju Feng, Yongye Liang, Hailiang Wang, Yanguang Li, Bo Zhang, Jigang Zhou, Jian Wang, Tom Regier, Hongjie Dai, 2012. Engineering manganese oxide/nanocarbon hybrid materials for oxygen reduction electrocatalysts, *Nano Research*. 5 (10), 718-725.
- 11) Jun Yan, Zhuangjun Fan, Tong Wei, Weizhong Qian, Milin Zhang, Fei Wei, 2010. Fast and reversible surface redox reaction of graphene–MnO₂ composites as supercapacitor electrodes, *Science Direct*. 48, 3825-3833.
- 12) Jürgen Garche, Chris Dyer, Pat Moseley, Zmpachi Ogumi, David Rand, Bruno Scrosati, 2009. *Encyclopedia of Electrochemical power sources*, Elsevier, The Netherlands.
- 13) L. Zhang, C. Liu, L. Zhuang, W. Li, S. Zhou, J. Zhang, 2009. Manganese dioxide as an alternative cathodic catalyst to platinum in microbial fuel cells *Biosens, Bioelectron*. 24, 2825-2829.
- 14) Lanqun Mao, Tadashi Sotomura, Kenichi Nakatsu, Nobuharu Koshiba, Dun Zhang, and Takeo Ohsaka, 2002. Electrochemical Characterization of Catalytic Activities of Manganese Oxides to Oxygen Reduction in Alkaline Aqueous Solution, *J. Electrochemical Society*. 149 (4), A504-A507.
- 15) Lizhi Yuana, Luhua Jiang, Jing Liua, Zhangxun Xiaa, Suli Wang, Gongquan Sun, 2014. Facile synthesis of silver nanoparticles supported on three dimensional graphene oxide/carbon black composite and its application for oxygen reduction reaction, *Electrochimica Acta*. 135, 168–174.
- 16) Louis Drive Warminster, 2011. RDE710 Rotating Electrode, Instruction Manual, Gamry Instruments U.S.A. PA 18974. 734.

- 17) Lu, Zhenjiang Xu, Maowen Bao, Shujuan, Chai, Hui, 2013. Preparation and Oxygen Reduction Performance of GNs-MnO₂ composite, Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences. 71, 957–961.
- 18) Ludwig Jörisen, 2006. Bifunctional oxygen/air electrodes, *Journal of Power Sources*. 155, 23-32.
- 19) Miriam Guerra, Helmholtz Zentrum Berlin, 16/04/2015. https://www.helmholtz-berlin.de/forschung/oe/ee/solare-brennstoffe/analytische-methoden/rotierende-scheibenelektrode_en.html.
- 20) Qing Wen, Shaoyun Wang, Jun Yan, Lijie Cong, Zhongcheng Pan, Yueming Ren, Zhuangjun Fan, 2012. MnO₂/graphene hybrid as an alternative cathodic catalyst to platinum in microbial fuel cells, *Journal of Power Sources*. 216, 187-191.
- 21) R. D. McKerracher, Carlos Ponce de Leon, Richard G. A., A. A. Shah, Frank C. Walsh, 2014. A Review of the Iron- Air Secondary Battery for Energy Storage, *ChemPlusChem*. 79, 2-15.
- 22) Reinaldo Raccichini, Alberto Varzi, Stefano Passerini, Bruno Scrosati, 2015. The role of graphene for electrochemical energy storage, *Nature materials*. 14, 271-279.
- 23) Rong Kou, Yuyan Shao, Donghai Wang, Mark H. Engelhar, Ja Hun Kwak, Jun Wang, Vilayanur V. Viswanathan, Chongmin Wang, Yuehe Lin, Yong Wang, Ilhan A. Aksay, Jun Liu, 2009. Enhanced activity and stability of Pt catalysts on functionalized graphene sheets for electrocatalytic oxygen reduction, *Electrochemistry Communications*. 11, 954–957.
- 24) S. R. Naraynan, G. K. Surya Prakash, A. Manohar, Bo Yang, S. Malkhandi, Andrew Kindler, 2012. Materials challenges and technical approaches for realizing inexpensive and robust iron-air batteries for large-scale energy storage, *Solid State Ionics*. 216, 105-109.
- 25) Trygve Burchardt, Revolt Technology AS, 2007. Bifunctional air electrode, Patent Application Publication. US 2007/0166602 A1.
- 26) Unidad de Energía Tecnalia Research & Innovation, Técnicas Reunidas S. A., 2010. Desarrollo de un electrodo bifuncional de aire para baterías de flujo redox Zn/aire. Proyecto Azimut Ref: 36.0125.0.
- 27) Vladimir Nebuchilov, Haijiang Wang, Jonathan J. Martin, Wei Qu, 2010. A review on air cathodes for zinc-air fuel cells, *Journal of Power Sources*. 195, 1271-1291.
- 28) W. Vielstich, A. Lamm, H. A. Gasteiger, 2003. *Handbook of Fuel Cells- Fundamentals, Technology and Application*, vol 2. Wiley, New York.
- 29) Wei Xing, Geping Yin and Jiujun Zhang, 2014. *Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts*, 1st ed. Elsevier.
- 30) Xiong Zhang, Wensheng Yang, Junjiao Yang, David G. Evans, 2008. Synthesis and characterization of α -MnO₂ nanowires: Self-assembly and phase transformation to β -MnO₂ microcrystals, *Journal of Crystal Growth*. 310, 716–722.
- 31) Y. L. Cao, H. X. Yang, X. P. Ai, L. F. Xiao, 2003. The mechanism of oxygen reduction on MnO₂-catalyzed air cathode in alkaline solution, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 557, 127-134.
- 32) Yaping Zhanga, Yongyou Hu, Sizhe Li, Jian Sun, Bin Hou, 2011. Manganese dioxide-coated carbon nanotubes as an improved cathodic catalyst for oxygen reduction in a microbial fuel cell, *Journal of Power Sources*. 196, 9284–9289.
- 33) Yong Qian, Shunbao Lu, Fenglei Gao, 2011. Synthesis of manganese dioxide/reduced graphene oxide composites with excellent electrocatalytic activity toward reduction of oxygen, *Materials Letters*. 65, 56–58.