

## DESENVOLVIMENTO DE PROCESSO PARA A OBTENÇÃO DA NSUTITA ( $\gamma$ - $MnO_2$ ) DE ALTA DENSIDADE, PARA EMPREGO NA FABRICAÇÃO DE PILHAS.

Alberto de Andrade Fernandes, Silvio B. Alvarinho e Afonso Rodrigues de Aquino  
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares  
Caixa Postal 11049  
CEP 05499-970, São Paulo, SP, Brasil  
andradeii@ig.com.br / sbalvarinho@ig.com.br / araquino@net.ipen.br

### RESUMO

O uso de dióxido de manganês preparado quimicamente (CMD) tem se intensificado em função do baixo nível de contaminantes, principalmente metais pesados, que permite a confecção de pilhas e baterias sem uso de mercúrio e, também, em razão de sua alta atividade despolarizante. A principal desvantagem do CMD para emprego em baterias em relação ao preparado por deposição eletrolítica (EMD) é a sua baixa densidade batida. Sendo este um parâmetro importante na manufatura de bateria em razão da crescente miniaturização e também pela dependência com as características de descarga.

Neste trabalho medimos o desempenho do CMD, obtido através da calcinação e lixiviação do carbonato de manganês, com diferentes densidades batidas, obtidas através de moagem. Comparamos os ensaios de descarga destes materiais com o CMD e EMD atualmente comercializados.

**Palavras chave:** Dióxido de manganês, densidade batida, baterias.

### INTRODUÇÃO

Uma quantidade considerável de trabalhos foi produzida sobre dióxido de manganês desde sua introdução como agente despolarizante na bateria Zinco/Cloreto de Amônio/Carbono por Leclanché em 1866. Ele usou o  $MnO_2$  natural de várias fontes. O uso do dióxido de manganês sintético preparado quimicamente (CMD) por Glemser(1939)<sup>[1]</sup>, na chamada bateria Leclanché, aumentou substancialmente seu desempenho. Uma melhoria maior foi realizada com o uso do dióxido preparado eletroquimicamente (EMD), criado por Van Arsdale e Maier(1918), com um eletrólito alcalino (solução concentrada de KOH) em baterias comerciais feito por Herbert(1952,1953)<sup>[2]</sup>.

Com a intensificação do uso das tecnologias baseadas nos semicondutores, a necessidade

### ABSTRACT

The use of chemically prepared manganese dioxide (CMD) was increased in function of low impurity levels, principally heavy metals, that allow battery manufacture without mercury also your high depolarization. The principal disadvantage of CMD related to the electrochemical deposited (EMD) is the low tapped density. It is a fundamental parameter for battery manufacture due miniaturization and dependency of useful life.

In this work we measure the CMD performance obtained by calcination and leaching from manganese carbonate in several tapped density levels gained by crushing. We compared the discharge tests of this material with CMD and EMD current market.

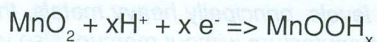
**Key word:** Manganese dioxide, tapped density, battery.

de suprimento portátil de energia teve um substancial aumento e isto deu um grande incentivo para a pesquisa das propriedades dos dióxidos de manganês (MDs) visando sua aplicação em bateria.

A razão para a coleção de referências sobre o MD foi que entre inúmeras variedades de  $MnO_2$ , as formas eletroquimicamente mais ativas, conhecidas como gama e epsilon- $MnO_2$ , são difíceis de ser caracterizadas. Um rápido exame na literatura científica e tecnológica do assunto dá a impressão que existem quase tantas formas de MDs como existem métodos de preparo. Suas estruturas cristalográficas são conhecidas por incorporarem defeitos gama- $MnO_2$  e foram descritas como uma formação de elementos da pirolusita espalhados em uma matriz de ramsdellita<sup>[3]</sup>, considerando que tem sido proposto que epsilon- $MnO_2$  corresponde a uma distribuição totalmente aleatória dos

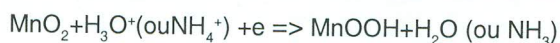
cátions  $Mn^{4+}$  no meio dos octaedros em um arranjo quase regular de empacotamento denso dos átomos de oxigênio<sup>[4]</sup>. Estas peculiaridades estruturais, cujos detalhes continuam desconhecidos, assim como a baixa qualidade dos modelos de difração de Raio-X obtidos para a maior parte das amostras, explicam porque os MDs são em geral materiais pouco conhecidos para a importância que têm. Hoje aceita-se que as diferentes estruturas dos MDs são caracterizadas apenas pela concentração de dois defeitos: DeWolff (Pr) e Microtwinning (Tw)<sup>[5]</sup>.

A descarga da célula eletroquímica ocorre através da inserção de prótons e elétrons na estrutura do MD e pode ser formalmente escrita como:

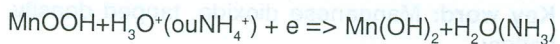


Apesar da estrutura cristalina não ser, estritamente falando, uma fase homogênea, uma vez que a presença de defeitos estruturais implica na existência de várias posições Mn não equivalentes no retículo, ainda é frequentemente aceito que este processo de inserção ocorre homogeneamente e que uma fase simples é obtida como produto final depois da inserção de um elétron por Mn.

Os mecanismos de reação catódica para o  $MnO_2$  podem ser escritos pelas reações que se seguem:



e



Onde  $NH_4^+$  e  $NH_3$  são apropriados para pilhas Leclanché e  $H_3O^+$  e  $H_2O$  para pilhas tipo cloreto de zinco. Os defeitos internos representam aumento de superfície específica podendo se constituir em uma espécie de reservatório de manganita g- $MnOOH$ , principal produto das reações das pilhas. A regeneração da pilha é devida à migração de  $H^+$  para as paredes dos espaços vazios ou defeitos de grão, enriquecendo a superfície externa dos mesmos com  $Mn^{IV}$ .

Tye e colaboradores<sup>[6]</sup> investigaram os detalhes da redução do g- $MnO_2$  e tentaram modelar o processo de inserção próton-elétron no nível atômico. Maskell e colaboradores<sup>[7,8]</sup>, baseados em estudos de difração de Raios-X e medidas OCV (voltagem de circuito aberto) na redução do g- $MnO_2$ , propuseram uma interpretação estrutural que consiste em dois passos: primeiro uma redução do g- $MnO_2$  para  $Mn_2O_3OH$  (ou  $MnO_{1.75}$ ) e, então, para  $MnOOH$  (ou  $MnO_{1.5}$ ). Os dois processos envolvem prótons ocupando diferentes localizações dentro dos túneis [1x2] da ramsdelita inserida na estrutura g- $MnO_2$  e no início das distorções

Jahn-Teller dos octaedros [ $Mn^{3+}O_6$ ] relativas à semi-redução.

Um maior passo foi dado por Ruetschi<sup>[9]</sup> na compreensão química da estrutura g- $MnO_2$  quando este demonstrou que a composição química e densidade dos MDs podem ser explicadas assumindo que a falta de estequiometria é achada somente no retículo catiônico que resulta na fórmula:



Onde Y é a vacância catiônica.

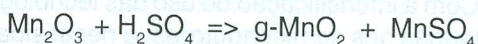
Ferramentas para modelos de DRX referentes aos desordenados MDs foram desenvolvidas por Pannetier no começo dos anos 90<sup>[5]</sup>. Elas propiciaram uma descrição compreensiva da estrutura do g- $MnO_2$  em termos do intercrescimento da ramsdelita e rutile e sobre a discordância *microtwinning*<sup>[5,10]</sup>.

O dióxido de manganês pode ser classificado como minério natural (NMD), minério ativado, minério quimicamente tratado, dióxido de manganês químico (CMD) e dióxido de manganês eletrolítico (EMD).

O minério natural consiste do material selecionado em função de baixa impureza e alto desempenho eletroquímico, sendo este a nsutita natural. São concentrados por meio dos processos tradicionais de tratamento de minérios, isto é, processos gravimétricos, magnéticos ou mesmo flotação. Possui uma densidade batida de 1,14 g/cm<sup>3</sup> e área específica de 14 m<sup>2</sup>/g. Os depósitos mais conhecidos são de Gana, Gabão, México, Grécia e EUA (Montana).

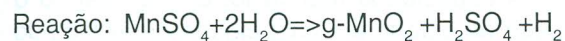
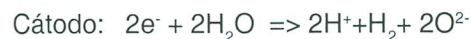
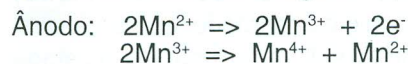
O minério ativado é resultante da lixiviação do minério natural com um ácido para dissolver impurezas indesejáveis e melhorar as suas propriedades eletroquímicas. As características deste produto são superiores ao do dióxido de manganês natural e o preço é comparável ao mesmo. Possui uma densidade batida de 1,16 g/cm<sup>3</sup> e área específica de 35 m<sup>2</sup>/g. Exemplo deste processo comercial é o desenvolvido pela Hanshim Yosetsu Kizai Co., Japão.

O minério quimicamente tratado é obtido a partir do minério natural com a remoção da camada superficial das partículas, aumentando sua porosidade e criando novos sítios ativos. O processo deste tipo se inicia normalmente com uma redução do  $MnO_2$  para  $Mn_2O_3$ . Esta redução é feita pelo aquecimento a 600-800°C ao ar, ou a cerca de 300°C na presença de agentes redutores (carvão, gás natural, CO, H<sub>2</sub>, etc.). O material reduzido é a seguir tratado com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à quente. Nestas condições ocorre o desproporcionamento do  $Mn_2O_3$  para g- $MnO_2$  altamente ativo:



O g-MnO<sub>2</sub> formado cobre as partículas da fase sólida é o MnSO<sub>4</sub> dissolve-se na fase líquida. A maioria das impurezas indesejáveis é também dissolvida pela ação do ataque com ácido sulfúrico. Exemplo do uso comercial deste processo é feito pela Les Piles Wonder, França. Resultados típicos deste processo foram divulgados por Tamura e colaboradores<sup>(11)</sup>.

O dióxido de manganês eletrolítico (EMD) é obtido a partir de uma solução aquosa de sulfato de manganês que forma dióxido de manganês no ânodo e hidrogênio no cátodo, conforme mostrado a seguir:



As células são revestidas com chumbo, os cátodos são de grafite e os ânodos de liga de chumbo, grafite ou titânio. O espaçamento entre o ânodo e o cátodo é de uma polegada. O dióxido de manganês se deposita como uma camada densa (2,4 g/cm<sup>3</sup>) e coerente com 6 mm ou mais de espessura sobre o ânodo. O banho é mantido a 90°C e as células são cobertas para conservar o calor. A densidade de corrente é de 6 a 10 mA/cm<sup>2</sup> e uma eficiência de corrente de 80 a 90% é normal. O EMD retirado é quebrado e neutralizado com amônia ou carbonato de sódio. Após seco, evitando super aquecimento para não tirar a água combinada e diminuir as propriedades eletroquímicas, é pulverizado até a granulometria adequada.

A vantagem deste processo é um produto de alta densidade e boa propriedade eletroquímica (densidade de energia, energia específica etc.), tendo como desvantagem o custo operacional.

Os dióxidos de manganês químico (CMD) são classificados em dois tipos:

#### Tipo 1 – Elaborados por redução química do permanganato:

Quando o permanganato de potássio é usado em oxidações orgânicas, como na conversão do tolueno sulfamida para sacarina, é gerado dióxido de manganês como co-produto.

Para se obter um óxido de manganês hidratado com propriedades adequadas, remove-se a excessiva quantidade de álcali fazendo um tratamento com ácido sulfúrico seguido de outro com MnSO<sub>4</sub>. O subsequente tratamento com uma solução de KMnO<sub>4</sub> converte os íons divalentes de manganês em MnO<sub>2</sub>. O produto é lavado e seco a baixa temperatura para evitar a perda da água de hidratação. O g-MnO<sub>2</sub> do tipo 1 é o mais ativo material sintético sendo usualmente utilizado em misturas com óxidos naturais (10% de hidratado

e 90% de natural). A falta de uniformidade e baixa densidade têm contribuído para sua gradual substituição por outros produtos. Ele é comercializado com o nome de Permanox e fabricado pela General Metallic Oxides Co.

#### Tipo 2 – Elaborados pela decomposição térmica de sais em condições oxidantes:

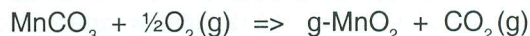
Processos deste tipo se iniciam colocando o manganês como Mn<sup>2+</sup>, seguido de purificação da solução e cristalização ou precipitação de um sal de manganês, seguido de sua decomposição térmica.

Num procedimento típico o pH da solução de Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> é ajustada entre 4 e 5,5 promovendo a precipitação dos contaminantes. A polpa é a seguir aquecida entre 90 e 100°C e filtrada. O licor purificado é concentrado até um teor de nitrato de 55% em peso. A polpa é aquecida a 140°C sob vigorosa agitação. A decomposição do Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> é controlada para ocorrer de acordo com a equação:



O dióxido de manganês gerado na etapa de decomposição térmica é filtrado e seco, apresentando um teor de 99,5% de dióxido eletroquimicamente ativo e de baixa densidade.

Outro processo usado é o da calcinação do carbonato de manganês (MnCO<sub>3</sub>) com ar e vapor conforme a equação:



O ar é alimentado juntamente com vapor superaquecido obtendo-se desta forma o índice de hidroxilas desejado para a fase ativa. O dióxido assim produzido tem excelente porosidade interna e boa característica eletroquímica, e quando é adicionado a minérios naturais tem efeito sinérgico. Porém, sua densidade final é baixa.

#### **MATERIAIS E MÉTODOS DE ANÁLISE**

O CMD foi obtido pela decomposição do carbonato de manganês em um forno rotativo em que foram inseridos vapor a alta temperatura e gás oxigênio. O resultado deste processo foi o CMD contendo 20% de carbonato, sendo este eliminado através da lixiviação com ácido nítrico. A densidade batida após a lixiviação foi de 1,0 g/cm<sup>3</sup>.

A moagem foi feita com o moinho atritor de capacidade de 1kg. Foram usadas bolas de aço inox.

A picnometria foi feita com gás hélio (Multivolume Pycnometer 1305) sendo a amostra dividida em três e fazendo-se 5

repetições para cada uma A pressão de preenchimento foi de 19,5 psig.

A granulometria foi determinada usando o sedígrafo (5100-V3.07) e a área superficial foi medida usando o NOVA-1200 BET Surface Area Analyser (V3.11) da Quantachrome Corporation.

A DRX foi realizada com o difratômetro D-5000 da Siemens, com a radiação CuK $\alpha$  no passo com medida de 0,050° e tempo por passo de 1 segundo.

A densidade batida foi medida de acordo com a norma B527-93 da ASTM.

A relação de impurezas do carbonato de manganês usado é: Ca=106 ppm, Mg=346 ppm, Na=332 ppm, K=18 ppm, Co=141 ppm, Ni=21 ppm, Cu=7 ppm e Fe=900 ppm.

## ENSAIOS DE DESCARGA

Nos ensaios de descarga de pilha, em que o material obtido passou pelo teste final, a mistura do cátodo foi preparada usando a fórmula típica de uma célula de cloreto de zinco tamanho "D". Sendo este 88% de MnO<sub>2</sub>, 10% de negro de acetileno e 2% de grafite. O eletrólito foi preparado usando 5 mol L<sup>-1</sup> de NH<sub>4</sub>Cl e 2 mol L<sup>-1</sup> de ZnCl<sub>2</sub>. O pH da solução foi ajustado para 5 usando óxido de zinco. Da mistura seca 5 gramas são umedecidas com o eletrólito e depois agitadas até formar "bolas". Selecionou-se uma bola de aproximadamente 1 grama para ser prensada em um cilindro de aço inoxidável na forma de pastilha.

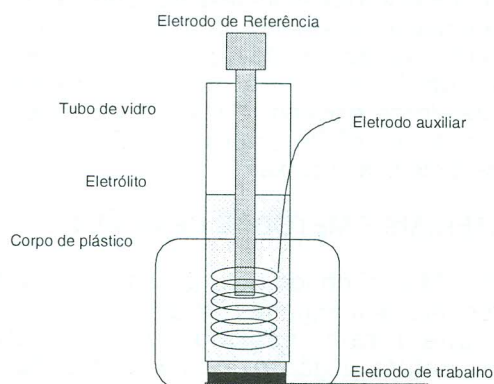


Figura 1: Desenho esquemático da célula de descarga.

A célula usada no experimento de descarga foi um modelo clássico com a configuração de dois compartimentos-três eletrodos. O coletor catódico era formado de um disco de grafite vítreo conectado a um filme de cobre, e o ânodo composto por um fio de platina. O eletrodo de referência usado foi um eletrodo saturado de

calomelano ( $E=0,245$  V vs NHE). Um disco de cerâmica foi usado como separador. O corpo da célula era um cilindro de acrílico com 1,5 cm de diâmetro interno.

Após prensar o disco catódico entre o disco de carbono positivo e o separador, o lado anódico era preenchido com 5 ml de eletrólito. O experimento era iniciado após o potencial de equilíbrio ser alcançado (cerca de 15 min.). O ensaio eletroquímico foi feito usando o método galvanostático no PGS 160 (Radiômetro) acoplado a um microcomputador operando com o software Taccussel. A corrente era ajustada para 20 mA.

A capacidade teórica foi obtida usando o peso do cátodo e a capacidade específica do g-MnO<sub>2</sub> que é 307 mAh/g. Foi assumido para este cálculo que a reação de redução é conduzida sob o controle da inserção próton-elétron:



Assim como o MnO<sub>2</sub> ativo não é estequiométrico a razão de oxigênio em relação ao Mn não é 2, isto significa que deve ser escrito como MnO<sub>x</sub>. Esta definição introduz o Mn<sup>3+</sup> e OH<sup>-</sup>, defeitos catiônicos e aniônicos. Então o potencial é relacionado com o índice x do MnO<sub>x</sub> e a expressão deste potencial é:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{1-x}{x}\right)$$

As descargas são feitas até 1 hora.

## RESULTADOS

Conseguimos obter a fase g-MnO<sub>2</sub> nas calcinações de acordo com o difratograma de Raios-X da figura 2.

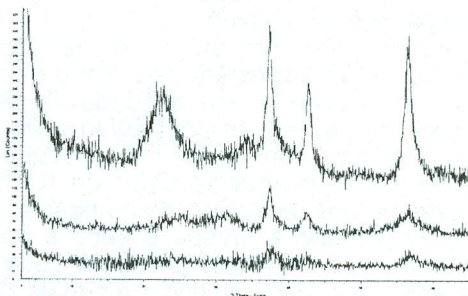


Figura 2: Na sequência de cima para baixo, difratogramas de R-X do EMD, CMD obtido neste trabalho e CMD comercializado.

Obtivemos uma densidade picnométrica de 4,1 g/cm<sup>3</sup> mostrando que o material possui uma concentração de defeitos aniônicos e catiônicos ótimas para uma boa descarga eletroquímica.

O valor do BET foi alto, 104 m<sup>2</sup>/g, de acordo com os CMDs atualmente comercializados. Um valor de BET típico para um EMD é 40 m<sup>2</sup>/g.

A densidade batida aumentou consideravelmente com a moagem tendo um ganho de 90%.

A melhora da curva de descarga, em função do aumento da densidade batida é visível no gráfico mostrado na figura 3. A densidade do material calcinado e depois lixiviado varia de 1,0 a 1,90 g/cm<sup>3</sup>.

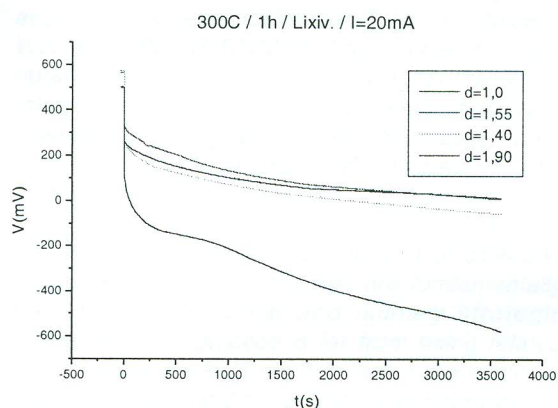


Figura 3: Melhora das propriedades eletroquímicas do material calcinado e depois lixiviado em função do aumento da densidade batida.

No gráfico da figura 4 vemos a comparação da nossa melhor curva de descarga com o CMD belga da SEDEMA e um EMD típico comercializado, as curvas de descarga estão bem próximas.

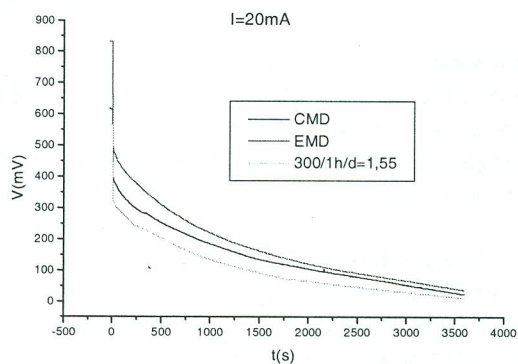


Figura 4: Comparação dos ensaios de descarga entre o material adensado até 1,55 g/cm<sup>3</sup> e o CMD e EMD atualmente comercializados.

## CONCLUSÕES

A moagem se mostrou eficiente para aumentar a densidade batida, obtendo-se um ganho de 90% em relação aos valores iniciais. Foram obtidas melhorias nas propriedades eletroquímicas do material após este ser moído. Sabe-se que granulometria, BET, morfologia e porosidade têm um importante papel no desempenho de descarga, embora suas atuações ainda não sejam bem compreendidas.

## REFERÊNCIAS

- [1] GLEMSER O. *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, 25, 1879. 1939.
- [2] HERBERT W.S. *J. Electrochem. Soc.*, 99, 190C. 1952.
- [3] DE WOLFF P.M. *Acta Crystallographic.*, 12, 341. 1959.
- [4] DE WOLFF P.M., VISSER J.W., GIOVANOLI R. *Chimia*, 32, 257. 1978.
- [5] PANNETIER J. "Proceedings of 8<sup>th</sup> IBA Meeting, Brussels, Progress in Battery Materials", ITE-JEC Press Inc. Vol.13, 133, 1992.
- [6] TYE F.L., *Electrochem. Acta*, 30, 17. 1985.
- [7] MASKELL W.C., SHAW J.E.A., TYE F.L. *Electrochem. Acta*, 26, 1403. 1981.
- [8] MASKELL W.C., SHAW J.E.A., TYE F.L. *Electrochem. Acta*, 28, 225. 1983.
- [9] RUETSCHI P. *Journal of Electrochemical Society*, 131, 2737. 1984.
- [10] RIPER M., PANNETIER J., CHABRE Y. *Mat. Res. Soc. Symp. Proceed. Series*, 210, 359. 1991.
- [11] TAMURA H., ODA T. *Journal of Electrochemical Society*. 136, 2782. 1989.

## AGRADECIMENTOS

FAPESP (projeto 98/08/93-0) pelo apoio para desenvolvimento deste trabalho.