Universitatea Babeș - Bolyai
Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică
Școala Doctorală de Inginerie Chimică

Rezumatul extins al tezei

Reciclarea manganului din pile uzate prin sinteza de materiale electroactive

TEZĂ

în vederea obținerii titlului de

DOCTOR

în

INGINERIE CHIMICĂ

Conducător științific
Prof. Dr. Ing. Petru ILEA

Drd. Ing. Romeo RÁCZ

Noiembrie 2013

CUPRINS

PARTEA I

INTRODUCERE 1

1. MANGANUL ȘI APLICAȚIILE SALE 3

1.1. Metalurgia manganului 5

1.2. Poluarea datorată manganului 6

2. RECICLAREA MANGANULUI DIN DEȘEURI DE ECHIPAMENTE ELECTRICE ŞI ELECTRONICE 8

2.1. Procedee pirometalurgice de reciclare 8

2.2. Procedee hidrometalurgice de reciclare 9

2.2.1. Procesarea chimică a soluțiilor de leșiere 15

2.2.2. Procesarea electrochimică a soluțiilor de leșiere 16

3. SINTEZA ȘI APLICAȚII ALE NANOSTRUCTURILOR DE MnO_2 23

3.1. Sinteza nanostructurilor alotropice de MnO_2 23

3.2. Nanostructuri MnO_2 în acumulatori Li – ion 27

4. CONCLUZII 29

PARTEA II

5. CONSIDERAȚII TEORETICE ALE TEHNICILOR EXPERIMENTALE UTILIZATE 31

5.1 Spectroscopia de absorbție atomică (SAA) 32

5.1.1 Principiul măsurătorii 33

5.1.2 Analiza cantitativă în SAA 33

5.1.3 Limita de detecție 35

5.2 Difracția de raze X 35

5.3 Voltametria ciclică 37

5.4 Electroliza 39

5.5 Spectroscopia de impedanță electrochimică (SIE) 40

5.5.1 Modelarea circuitului echivalent 41

5.5.2 Reprezentarea datelor SIE 42

5.6 Teste de încărcare și descărcare a acumulatorilor 43

6. STUDIU PRIVIND UTILIZAREA ELECTRODULUI DE TITAN ÎN ELECTROSINTEZA MnO_2 45

6.1. Motivația și scopul cercetării 46

6.2. Condiții experimentale 47

6.3. Teste de coroziune 47

6.4. Teste de voltametrie liniară 49

6.5. Activarea electrodului 50

6.6. Teste de electrosinteză a MnO_2 52

6.7. Caracterizarea suprafeței și a depozitului anodic 53

6.8.	Concluzii parțiale	55
7.	ELECTRODEPUNEREA SIMULTANĂ A Zn ŞI A OXIDULUI DE MANGAN (Mn_3O_4)	56
7.1.	Motivația și scopul cercetării	57
7.2.	Condiții experimentale	57
7.3.	Compoziția materialului prelucrat, solubilizarea	59
7.4.	Studiul materialului electrodic în electrodepunerea Zn Mn_3O_4	61
7.5.	Electrodepunerea Zn și Mn_3O_4	63
7.6.	Analiza structurală a depozitelor prin XRD	66
7.7.	Analiza morfologică a depozitelor prin MEB	68
7.8.	Concluzii parțiale	70
8.	SINTEZA HIDROTERMLĂ ÎN CÂMP DE MICROUNDE A MnO_2 71	
8.1.	Motivația și scopul cercetării	72
8.2.	Condiții experimentale	72
8.3.	Parametrii sintezei hidrotermale în câmp de microunde	74
8.4.	Analiza XRD a MnO_2 obținut în câmp de microunde	77
8.5.	Analiza MEB a MnO_2 obținut în câmp de microunde	79
8.6.	Studiu electrochimic a MnO_2 obținut în câmp de microunde	81
8.7.	Măsurători de spectroscopie de impedanță electrochimică a β-MnO_2 în $LiPF_6$	87
8.8.	Concluzii parțiale	88
9.	MODELAREA MULTIPARAMETRICĂ A PROCESULUI DE DESCĂRCARE A ACUMULATORULUI Li-MnO_2	89
9.1	Motivația și scopul cercetării	90
9.2	Modelul matematic al procesului	90
9.3	Modelul COMSOL	94
9.4	Validarea modelului	95
9.5	Concluzii parțiale	96
9.6	Anexe	97
10.	FLUX TEHNOLOGIC HIDROMETALURGIC PENTRU RECUPERAREA PILELOR LECLANCHÉ UZATE	99
10.1	Motivația și scopul studiului	100
10.2	Descrierea fluxului tehnologic de tratare a pilelor Leclanché uzate	100
10.3	Operații pe fluxul de tratare al pilelor Leclanché uzate	101
10.4	Bilanțul de masă pe etapele fluxului tehnologic și bilanțul global	106
10.5	Concluzii parțiale	110
11.	CONCLUZII GENERALE	111
BIBLIOGRAFIE		115
Lista publicațiilor		13

INTRODUCERE

Creșterea continua a producției mondiale de echipamente electrice si electronice (EEE) a dus la o evoluție îngrijorătoare a cantităților de deșeuri rezultate in urma încheierii ciclului lor de viața. Aceasta situație impune luarea de masuri pentru reciclarea deșeurilor de EEE (DEEE) cu atât mai mult cu cât aceste deșeuri sunt „depozitarele" unor materiale ce pot fi reciclate în condiții economice avantajoase. În acest context sursele electrochimice de putere (pile) consumate reprezintă o categorie de DEEE din care se pot recupera materiale utile si in același timp se evită poluarea.

Studiul de literatura arată că manganul este unul dintre cele mai des utilizate metale în structura pilelor electrochimice aflate în producție și exploatare. Capacitatea manganului de a forma compuși în care se găsește în stări de oxidare diferite de la +2 la +7, explică în bună măsură interesul practic legat de utilizarea lui în pile electrochimice. Tot odată structurile cristaline ale diferiților oxizi ai manganului au permis dezvoltarea de pile neconvenționale în care acești oxizi asigură intercalarea unor specii ce rezultă în urma reacțiilor de încărcare – descărcare a pilei.

Toate acestea au dus la creșterea producţiei de pile cu mangan şi ca o consecință firească şi la o creștere a cantităților de pile uzate ce trebuiesc reciclate. Cercetările legate de reciclarea pilelor au dus la dezvoltarea a două tehnologii: pirometalurgice şi hidrometalurgice.

Tehnologia pirometalurgică (TPM) se bazează pe arderea (incinerarea) pilelor întregi şi transformarea acestora în produși solizi şi gaze. Cel dintâi constă în oxizi, ai metalelor prezente în pilele uzate, care sunt în continuare tratați chimic în vederea recuperării materialelor prin solubilizare şi sinteze sau separări de produși utili. Gazele toxice ce rezultă sunt absorbite şi apoi tratate sau valorificate separat. Principalul dezavantaj al TPM îl reprezintă consumul mare de energie precum şi riscul ce există în manipularea gazelor de la incinerare. Avantajul aparent este reducerea considerabila a masei ce rezulta după incinerare.

Tehnologia hidrometalurgică (THM) constă în sortarea prealabila a pilelor, dezmembrarea lor şi apoi tratamentul diferențiat al componentelor. Aceste tratamente se bazează în principal pe solubilizare (acidă, neutră, alcalină sau oxido-reductivă). Soluțiile apoase ce rezultă sunt tratate chimic sau electrochimic pentru sinteza sau separarea de produși utili. Principalul dezavantaj al THM îl reprezintă faptul că se generează cantităţi importante de soluții ce trebuie gestionate şi prin urmare tehnologia poate să presupună un număr mai mare de etape. Avantajele THM sunt: un consum mai mic de energie şi posibilitatea tratării selective a componentelor ce rezultă din dezmembrarea pilelor, cu impact minim asupra mediului.

Teza de doctorat are ca obiectiv recuperarea manganului din pile, prin prelucrarea chimica şi/sau electrochimică a componentelor rezultate din pile astfel încât să se obțină materiale utile, fie pentru recircularea lor în fluxul de fabricație al acelorași pile, fie pentru dezvoltarea de noi aplicații bazate pe materiale obținute prin tehnici neconvenționale. Pentru

a atinge obiectivul propus în teza au fost dezvoltate cercetări fundamentale şi aplicative ce vizează reciclarea manganului, în principal, din pile Leclanché.

Deoarece pila de tip Leclanché reprezintă ponderea masică cea mai mare în producția de pile cu mangan teza de doctorat este axată în principal pe cercetări legate de reciclarea materialelor din această pilă dar sunt abordate şi aspecte legate de pilele Li-ion care şi ele utilizează tot o matrice de oxid de mangan ca structura de intercalare a ionilor de litiu.

În stabilirea direcţiilor de cercetare din cadrul tezei au fost luate în considerare următoarelor obiective:

(i) Reciclarea materialelor electroactive (zinc şi oxizi de mangan) din pilele Leclanché trebuie sa se realizeze pe bază unor procedee moderne şi performante care să facă posibilă utilizarea directă a materialelor recuperate;

(ii) Materialele recuperate să prezinte activitate electrochimică adecvată;

(iii) Fluxul tehnologic sa fie versatil pentru a putea fi adaptat la materii prime (pile uzate) cu unele variaţii de compoziţie şi pentru a putea sa urmeze o alternativă de operare sau alta. Pentru atingerea obiectivului (i) s-au derulat cercetări pentru creșterea performanțelor materialelor recuperate: obținerea de zinc de înaltă puritate ce poate fi reutilizat în fabricarea pilelor; respectiv prin stabilirea parametrilor de operare ai procesului de sinteză/ electrosinteză a oxizilor de mangan de diferite tipuri de cristalizari (vezi Cap. 6-8). Obiectivul (ii) a fost urmărit prin cercetări ce au permis obținerea de oxizi de mangan electroactivi sub formă de pulberi nanometrice cu suprafață activă mult crescută. Obiectivul (iii) a fost avut în vedere prin proiectarea fluxului tehnologic, bazat pe date experimentale şi de literatură (vezi Cap.10).

6. ELECTRODUL DE TITAN ÎN ELECTROSINTEZA MnO_2

În studiul de față, pe baza unor experimente preliminare (Rácz *et al.*, 2011a, 2011b), este prezentat comportamentul electrochimic al titanului ca material anodic în procesul de electrosinteză a MnO_2 din soluții sintetice cu compoziții identice cu soluțiile obținute în urma solubilizării materialului electroactiv epuizat din pilele Zn-C. În urma cercetărilor întreprinse este propusă o metodă electrochimică de modificare și activare a substratului în vederea întârzierii efectului de pasivare întâlnit la polarizarea anodică în medii acide. Astfel, suprafața de titan metalic pur este modificată prin aplicarea unui proces potențiostatic in trei etape cu scopul de a activa prin crearea de germeni de cristalizare formaţi din oxizi de mangan asigurând punți electric conductoare în filmul pasivator mai târziu format. Formațiunile oxidice insulare reprezintă centrele de cristalizare pe durata electrolizei în vederea formării depozitului anodic.

6.3 Testele de coroziune

Materialul anodic din Ti s-a imersat în soluția compusă din acid sulfuric și diferite concentrații de Mn^{2+} în vederea înregistrării potențialului în circuit deschis. Rezultatele sunt prezentate în Fig. 6.1. Conform datelor, după aproximativ o oră PCD se stabilizează iar valoarea acestuia prezintă dependență de concentrația ionilor Mn^{2+}.

Pentru descrierea cât mai completă a procesului de coroziune, s-au efectuat măsurători de polarizare aplicând ecuația Stern-Geary (Stern și Geary, 1957) și interpretarea de tip Tafel. Evaluarea procesului de oxidare a Ti din datele obținute prin măsurători de polarizare se face utilizând teoria *Stern-Geary.* Valorile potențialului de coroziune E_{corr} și ale densității de curent de coroziune i_{corr} s-au evaluat pe baza unor calcule de regresie neliniară în apropiere zonei de curent nul.

Datorită etapelor complexe de activare – pasivare, a interacțiunii ionilor Mn^{2+} cu procesul anodic și a produșilor de coroziune a substratului în soluții de aciditate mare, nu s-a înregistrat comportament tipic Tafel, nefiind posibilă evaluarea exactă a coroziunii în acest sens. Pe bază testelor de polarizare s-au evaluat valorile potențialelor de coroziune (E_{corr}) și a densității curentului de coroziune (i_{corr}) pe intervalul -250mV și +250mV vs. $AgAgCl/KCl_{SAT}$, în jurul PCD conform tabelului 6.1.

Din datele prezentate în acest tabel se observă încetinirea procesului de coroziune odată cu creșterea concentrație de ioni Mn^{2+} în soluția de electrolit.

Tabel 6.1. Parametrii *Stern-Geary* pentru procesul de coroziune a titanului în soluții apoase de acid sulfuric în lipsa sau prezența diferitelor concentrații de Mn^{2+}

Compoziția electrolitului	E_{corr} (V vs. REF)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	b_c (mV^{-1})	b_a (mV^{-1})
1M H_2SO_4	-0.2	19	89	218
1M H_2SO_4+ 3g/L Mn^{2+}	-0.1	17	155	161
1M H_2SO_4+ 6g/L Mn^{2+}	0	15	98	139
1M H_2SO_4+ 9g/L Mn^{2+}	0.05	12	103	110
1M H_2SO_4+ 12g/L Mn^{2+}	0.04	10	86	118

6.4 Teste de voltametrie liniară (Rácz *et al.,* 2011a, 2011b)

Curbele de polarizare liniară (CPL) (exp. în Fig. 6.2) prezintă 4 regiuni (I, II, III, IV) corespunzătoare unor procese distincte, reproductibile în sistemul electrochimic studiat: (I) coroziunea activă, (II) tranziția activă-pasivă, (III) pasivarea, (IV) domeniul de destructurare a filmului pasivator . Aceste observații sunt în concordanță cu rezultatele raportate în literatura de specialitate (Hosseini și Sigh, 1993; Utomo și Donne, 2006). Etapele enumerate mai sus decurg conform unui mecanism monostrat.

Pe durata polarizări anodice, datorită reacțiilor (Utomo și Donne, 2006):

$$Ti + H_2O \leftrightarrow Ti(H_2O)_{ad} \quad (6.1)$$

$$Ti(H_2O)_{ad} + Mn^{2+} \leftrightarrow Ti(OMn)_{ad} + 2H^{+} \quad (6.2)$$

numărul defectelor structurale în rețeaua cristalină de tip rutil a filmului TiO_2 pasivant crește, permițând astfel trecerea curentului la valori peste 1.46 V vs. $AgAgCl/KCl_{SAT}$ (Kelly, 1982) conform Fig. 6.2.

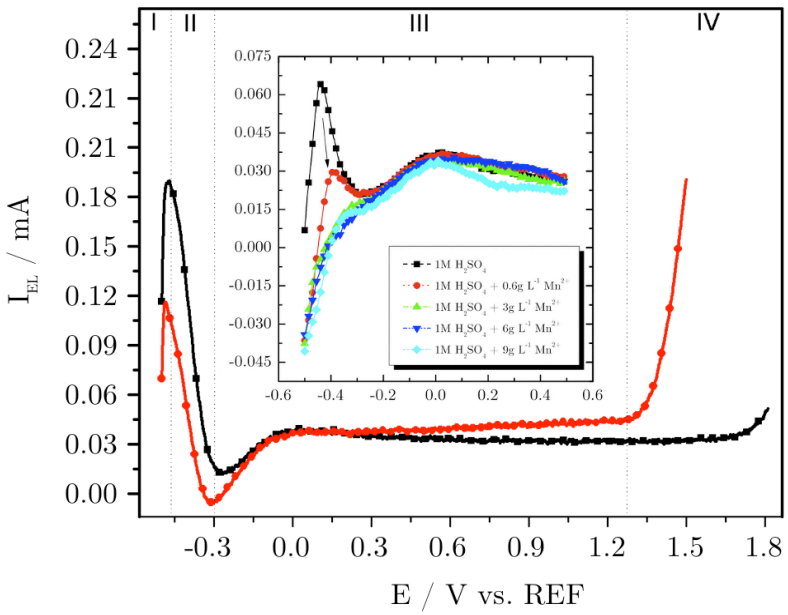


Fig. 6.2 Curbe de polarizare ale electrodului din titan in prezența și absența ionilor Mn^{2+} în soluția de electrolit.

S-a constatat că prezența centrilor de germinare lezează filmul pasivator, permițând trecerea curentului și deci desfășurarea proceselor electrochimice respectiv electrositeza dioxidului de mangan.

6.5 Activarea electrodului

În cadrul secvenței S1, anodul imersat s-a supus polarizării cu 2mV s^{-1} pe intervalul E_{S1}=0 - 1.5 V vs. $AgAgCl/KCl_{SAT}$. La atingerea valorii maxime setate în cadrul S1 polarizarea este întreruptă, reprezentând secvența S2, sistemul fiind în repaus pentru 10 secunde (Fig. 6.4). Conform investigațiilor MEB al electrodului, la sfârșitul etapei S1, s-a observat prezența pe suprafața metalică a multiplelor formațiuni cristaline de dimensiuni micrometrice (2 – 5 μm) de geometrie sferică (Fig. 6.6), dispersate neregulat vizibil în Fig 6.6b.

Compozițional, formațiunile cristaline sunt alcătuite din amestecul oxidic al celor două componente principale TiO_x și Mn_xO_y în raport nestoechiometric, confirmat prin măsurătorile de dispersie a razelor X listate în tabelul 6.3.

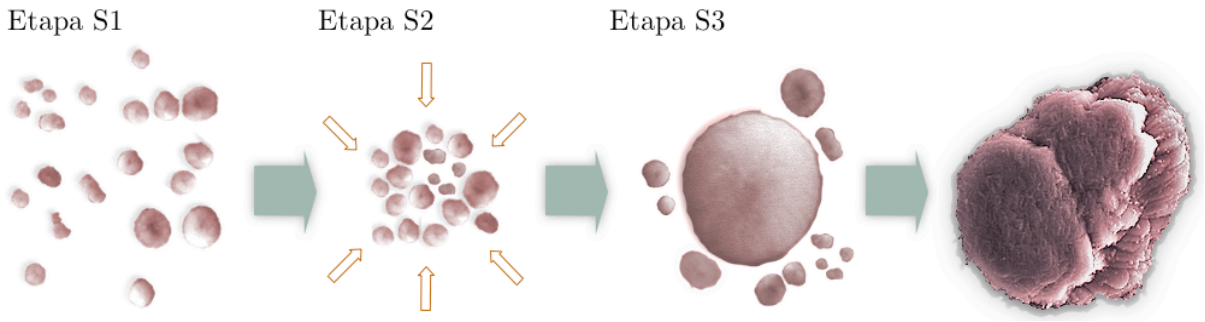


Fig. 6.4 Etapele transformării fazelor oxidice pe suprafața Ti. Prelucrare imagini MEB

Secvența S3 din cadrul protocolul de activare a titanului metalic este compus din modificarea potențialului anodic între +1.5V și +1.7V vs. $AgAgCl/KCl_{SAT}$ cu 2mV s^{-1}. Studiul prin MEB a evoluției procesului de activare a Ti arată că, pe durata S2 se realizează aglomerarea particulelor micrometrice în formațiuni cristaline compacte (Fig. 6.4). S-a avut în vedere evitarea formării ionului permanganat (MnO_4^-) și a reacției de evoluție a O_2 în condițiile experimentale prin alegerea unui domeniu restrâns de baleaj al potențialului.

6.6 Teste de electroliză utilizând electrodul modificat

Testele de electrosinteză a MnO_2 s-au efectuat utilizând anozi de titan activați conform protocolului descris în secțiunea 6.5. Electrozii s-au asamblat într-un reactor electrochimic compartimentat, utilizând un separator interpolar din ceramică poroasă, electrod de referință și contraelectrod bară de grafit (Fig. 6.5). Pe durata procesului de electroliză, substratul de titan modificat nu s-a pasivat, rezultând curenții anodici prezentați în Fig. 6.5b. Procesul de electroliză s-a realizat prin controlul potențialului, sub agitare și temperatură constantă (22° C). În urma electrosintezei MnO_2-ului din soluții sintetice s-a depus pe suprafața electrodului modificat un film de grosimi micrometrice (Fig. 6.6c).

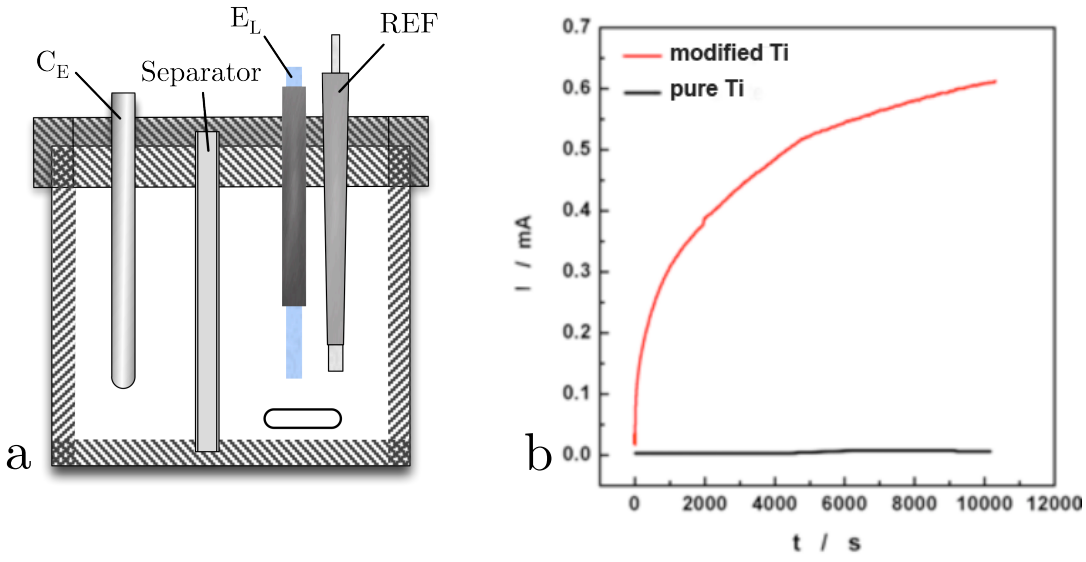


Fig. 6.5 a) Reactorul electrochimic compartimentat (a) şi evoluția curentului (b) în cazul electrosintezei dioxidului de mangan, sub control potențiostatic (E = +1.7V vs. REF); Soluție de electrolit (1M H_2SO_4 Mn^{2+} 6g L^{-1}) supusă agitării.

În urma cercetărilor întreprinse se propune o metodă electrochimică de modificare și activare a substratului în vederea întârzierii efectului de pasivare întâlnit la polarizarea anodică îndelungată a titanului metalic în medii acide. Astfel, prin polarizarea potențiostatică imediat după curățirea substratului rezultă un film de oxizi micști care mențin conductivitatea electrică, totodată reprezentând baza protocolului de activare în urma căruia suprafața este modificată, întârziind pasivarea.

Prin modificarea substratului, conform protocolului propus, s-a obținut prin electroliză controlată potențiostatic un depozit bine cristalizat compus din MnO_2. Este considerată esențială modificarea substratului electrodic din titan în prealabil oricărui proces electrochimic.

Titanul modificat poate fi utilizat ca substrat anodic în procesul de electrosinteză a MnO_2 din soluții rezultate de la leșierea acidă a pilelor Leclanché uzate.

7. ELECTRODEPUNEREA SIMULTANĂ A Zn ȘI Mn_3O_4

Scopul studiului este stabilirea condițiilor de recuperare electrochimică a zincului şi a manganului din soluțiile de leșiere sub formă de produși valoroși.

In vederea determinării parametrilor de proces la depunerea simultană a Zn la catod și MnO_2 la anod din SLB, s-a utilizat un reactor electrochimic compartimentat realizat în cadrul Centrului de Analize Fizico Chimice (CAFC) din Plexiglass^{TM}.

Separarea compartimentului catodic de cel anodic s-a realizat prin intermediul unei membrane schimbătoare de anioni (MSA) AMI 7001 (Membranes International, Inc.).

Materialele electrodice utilizate ca substrat pentru electrodepunerea Zn-ului metalic și a oxidului de mangan sunt aluminiul (≤99.9%) pentru catod (CE) și aliajul Pb-Ag ca material anodic.

7.3 Compoziția materialului prelucrat, solubilizarea

Conform analizelor difractometrice a materialului epuizat dintr-o pilă Zn – MnO_2 sunt identificate un număr important de faze cristaline și amorfe de diferite compoziții, astfel s-au identificat fazele Mn_3O_4, Mn_2O_3, compuși ai fierului, clor și hidroxizi ai manganului și ai zincului conform.

Descărcarea unei pile Zn – MnO_2 decurge conform reacției electromotric active:

$$Zn + 2MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3 + ZnO. \quad (7.1)$$

Acestea împreună cu materialele electroactive neconsumate (MnO_2 şi zinc metalic) alături de electrolit (NH_4Cl, KOH) formează un deșeu, deosebit de valoros, ce poate fi

prelucrat în vederea recuperării în forme oxidice electroactive (manganul) sau metalice (zincul).

Prin operații mecanice precum sortarea dimensională, dezmembrarea, separarea magnetică componentele constructive ale pilelor uzate sunt extrase din flux și colectate pe tipologii. Materialul electroactiv epuizat purverulent separat prin sitare de fragmentele constructive se solubilizează în mediu H_2SO_4 de concentrație 1M, raport solid:lichid 1:10 timp de 60 minute în vederea trecerii formelor oxidate din fază solidă în cea lichidă. ZnO fiind produsul principal de descărcare al anodului de zinc din pilă s-a solubilizat integral în soluția de acid sulfuric 1M conform reacției:

$$ZnO + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2O, \quad (7.2)$$

iar oxidul de mangan conform reacției.

$$Mn_2O_3 + H_2SO_4 \rightarrow MnO_2 + MnSO_4 + H_2O \quad (7.4)$$

7.4 Studiul materialului electrodic Pb-Ag (Rácz și Ilea, 2013)

Aliajul Pb-Ag este folosit drept material anodic în diferite procese electrochimice care vizează electroextracția hidrometalurgică a zincului (Yu și O'Keefe, 2002). In studiul de față s-a evaluat comportamentul electrochimic al substratului anodic format din aliajul Pb-Ag în prezenţa a trei soluții apoase de electrolit. Studiul electrochimic al electrodului Pb-Ag în soluții sintetice s-a realizat prin baleierea potențialului între valorile -0.55V și 1.8 V vs. $Ag/AgCl/KCl_{SAT}$ cu viteza de baleiaj v=10mV s^{-1} în următoarele soluții apoase de electrolit: (i) H_2SO_4 1M, (ii) H_2SO_4 1M + 6g L^{-1} Mn^{2+} și (iii) H_2SO_4 1M + 6g L^{-1} Mn^{2+} + 65gL^{-1} Zn^{2+}. Electrolitul (iii) are aceeași compoziție cu electrolitul rezultat la solubilizarea materialului activ din pilele uzate Zn - MnO_2. În vederea evidențierii comportamentului aliajului Pb-Ag în Fig. 7.3 sunt prezentate zonele de interes din voltamogramele ciclice pentru cele trei soluții de electrolit.

Se observă, din Fig. 7.3a, picurile corespunzătoare reacție:

$$Pb_{(s)} + H_2SO_4 \rightarrow PbSO_{4(s)} + 2H^+ + 2e^- \qquad E°=-0.358\ V \quad (1.28)$$

Diferența între curenți de pic anodic şi catodic al sistemului Pb/Pb^{2+} se explica tocmai prin stabilitatea formei superioare de oxidare a plumbului. În cazul soluțiilor (ii) şi (iii) reacția (7.7) este mai puțin intensă dar prezenta şi a ionilor de zinc nu modifica procesul descris de aceeași reacție. Formarea noi stări solide compuse $PbSO_{4(s)}$ izolează suprafața electrodului (Pavlov şi Iordanov, 1970) ceea ce duce la scăderea drastică a curentului aproape de zero până la o polarizare mai mare de +1.55V vs. $Ag/AgCl/KCl_{SAT}$.

Acest pic nu este prezent în soluțiile (ii) şi (iii), curentul anodic având o tendinţă de creștere pusă pe seama prezentei ionilor Mn^{2+} care se oxidează în etape succesive, dacă polarizarea anodică crește până la Mn(VII) – permanganat. Acest din urma aspect este şi mai vizibil când s-a extins domenuil de baleaj anodic (vezi insertul din Fig. 7.3b).

La baleiajul catodic apare pic la cca. +1.34 V indiferent de compoziția electrolitului, dar prezentând curent de pic catodic semnificativ mai mare în cazul electrolitului (i) ce se datorează reducerii PbO_2. Studiul privind comportamentul anodului din aliaj Pb-Ag a permis pregătirea etapei următoare de cercetare în care acest material anodic este folosit într-un reactor electrochimic pentru electrodepunerea concomitentă a Zn și Mn_xO_y din SLB.

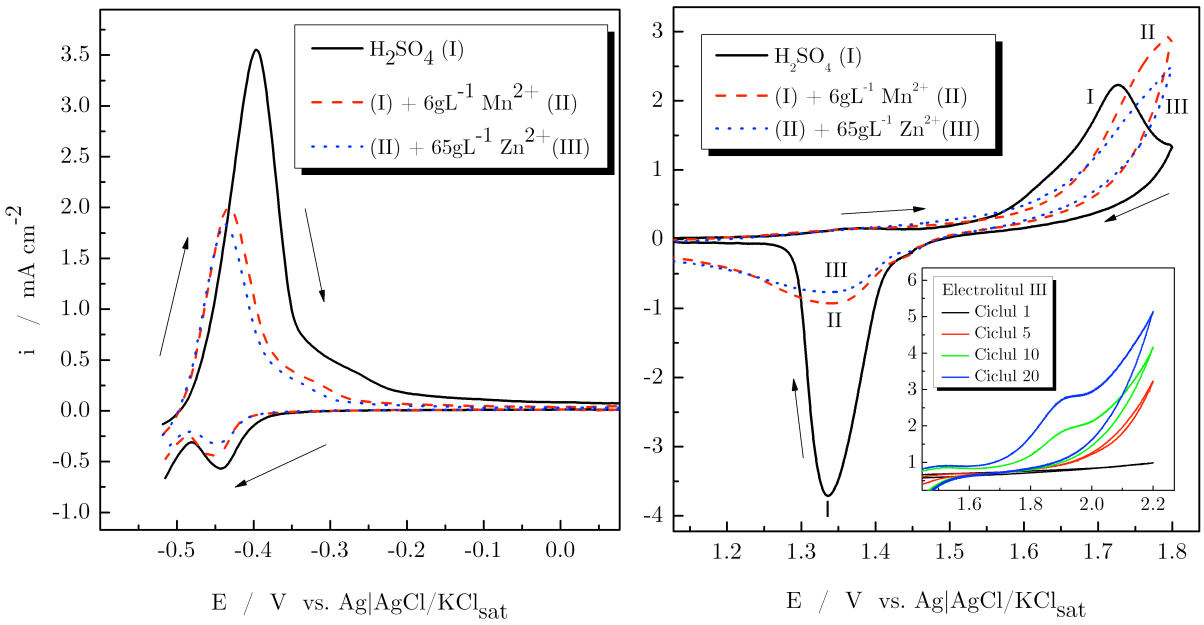


Fig. 7.3 Voltamogramele ciclice pe electrod de Pb-Ag pentru soluțiile de electrolit: (i) – (iii).

Efectele prezenţei ionilor de fier raportat în literatura de specialitate nu reprezintă un impediment în acest caz datorită concentrației lor mici (≈190mg L^{-1}) față de componentele principale din soluție iar curentul care apare este cauzat datorită oxidării de la Fe^{2+} la Fe^{3+}. Conform analizelor elementale și de difracție de raze X, depozitele anodice obținute nu conțin fier.

7.5 Electrodepunerea simultană (EdS) a Zn și Mn_xO_y din SLB

Cercetările privind electrodepunerea concomitentă a Zn și Mn_xO_y au fost necesare pentru a stabili condițiile de reciclare a celor doua metale din SLB. Necesitatea realizării procesului într-un reactor electrochimic compartimentat (Fig. 7.1 și Fig. 7.3) a rezultat din testele preliminare dar şi din faptul că acestă abordare permite recuperarea simultană a zincului şi a manganului din două fluxuri diferite ce rezultă din etapele de solubilizare ale materialului activ din pilele Zn - C uzate. Soluția de electrolit care alimentează compartimentul catodic provine de la solubilizarea resturilor de zinc metalic neconsumat la finalul timpului de utilizare al pilei. Soluția de electrolit care alimentează compartimentul anodic provine de la solubilizarea pulberi de masa activa ce conține ZnO, oxizi de mangan şi grafit.

Compartimentarea RE s-a realizat cu o membrană schimbătoare de anioni (MSA) care blochează transportul ionilor metalici dintr-un compartiment în altul şi în felul acesta elimină electrochimic al procesului (Pilla et *al.*, 2009). Totodată prin migrarea anionului SO_4^{2-} se regenerează şi agentul de solubilizare conform Fig. 7.4.

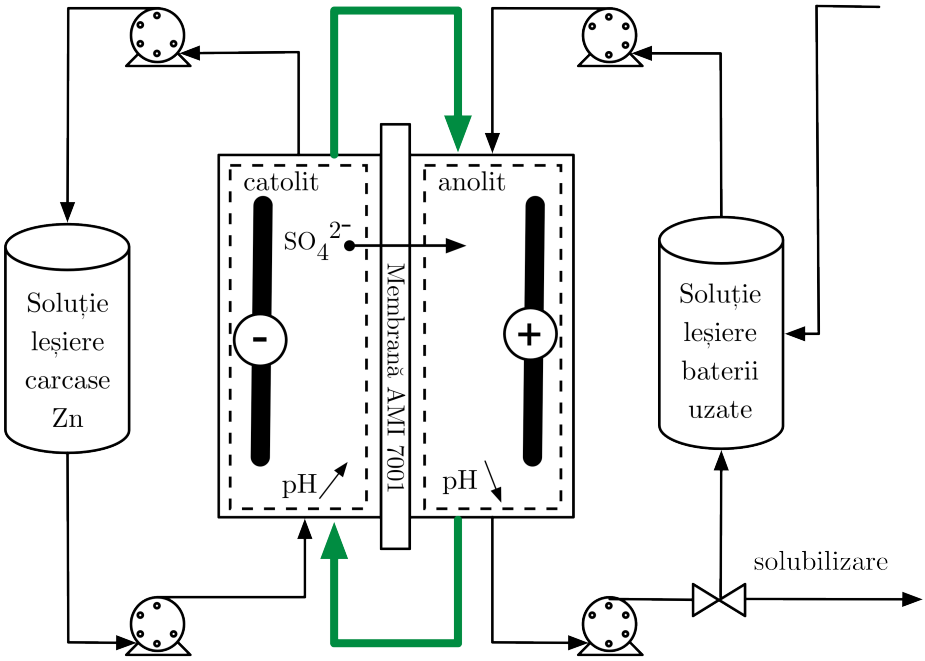


Fig. 7.4 Schema instalației electrochimice compartimentate experimentale.

Pe durata procesului pe unele porțiuni ale suprafeței anodului se formează $PbSO_4$ neconductiv. O dată cu evoluția procesului, se formează pe suprafața anodului un strat de oxizi micști (PbO_2/oxizi de mangan) iar potențialul anodic se stabilizează.

Pentru testele efectuate galvanostatic s-au aplicat densitățile de curent: 25, 50, 100, 200 mA/cm^2, înregistrând evoluția potențialului anodic (E_{anod}), catodic (E_{catod}) şi tensiunea la bornele reactorului electrochimic. Trebuie menționat că durata testelor galvanostatice a fost stabilită pentru asigurarea furnizări unei cantităţi constante de electricitate de 3.9 Ah.

În tabelul 7.2 sunt centralizate valorile medii ale potenţialelor de electrod, valoarea medie a tensiunii la borne, pH-ul, precum şi randamentele de curent pentru electrodepunerea zincului respectiv a oxidului de mangan.

Calculul randamentului de curent a fost realizat pentru reacțiile electrodice:

catod: $Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$ (7.8)

anod: $MnSO_4 + 2H_2O \rightarrow Mn_3O_4 + H_2SO_4 + 2H^+ + 2e^-$ (7.9)

Numărul electronilor n=2 pentru zinc și mangan, masele molare 228.81g mol^{-1} pentru Mn_3O_4 și 65.37g mol^{-1} pentru zinc.

Conform analizei datelor din tabelul 7.2, performanta cea mai bună se obține la densitate de curent i=50mA cm^{-2} când randamentul de curent este de 85%. Impactul

densității de curent asupra procesului anodic este reflectat şi de evoluția pH-lui în compartimentul anodic, astfel acesta având valoarea maximă la densitatea de curent de 50mA/cm^2, demonstrând inhibarea reacției secundare (7.7) nedorite.

Rezultatele experimentale sunt în conformitate cu datele de literatură (Zhang și Hua, 2009) potrivit cărora zincul poate fi depus în condiții bune la aceste concentrații în prezență de mangan urmând ca anolitul să fie direcționat către compartimentul catodic pentru extracția zincului în formă metalică. Catolitul epuizat este compus din Zn^{2+} și Mn^{2+} de concentrații mici și a fost supus regenerării în compartimentul anodic fiind ulterior direcționat către etapele de solubilizare a materialului electroactive epuizate sau aplicat la completarea volumului de lești în vederea asigurării raportului solid lichid și concentrației de acid necesar.

Tabelul 7.2 Parametrii de performanţă ai procesului de electrodepunere simultană a zincului şi a oxidului de mangan (Mn_3O_4).

Densitate curent	Anod			Catod			Tensiunea la borne
	E_{anod}	Eficiență curent	pH	E_{catod}	Eficiență curent	pH	
[mA cm^{-2}]	[V]*	[%]		[V]*	[%]		[V]*
25	1.69	59	0.2	-1.06	84	2.7	4.7
50	1.73	85	0.5	-1.1	91	2.6	4.4
100	1.78	72	0.3	-1.14	89	2.6	5.1
200	1.81	42	0.3	-1.15	70	2.6	5.8

Depozitele de zinc metalic şi oxid de mangan obținute în urma EdS au fost analizate structural, morfologic și compozițional fiind descrise în continuare.

7.6 Analiza structurală a depozitelor

Fig. 7.6 prezintă spectrul înregistrat pentru depozitul catodic respectiv anodic obținut prin electroliză la 50mA cm^{-2}. Spectrul oxidului de mangan obținut a fost analizat prin raportare la spectrul mineralului Hausmannite cu compoziția elementală Mn_3O_4 (grup spațial $I41/amd$) cu constantele celulei: a=5.76 Å, c=9.47 Å descrise de JCPDS 24-0734. Picurile din spectrul de difracție sunt atribuite planurilor de reflecție (101), (112), (200), (013), (211), (004), (105), (220) și (015) al structurii tetragonale ale Mn_3O_4.

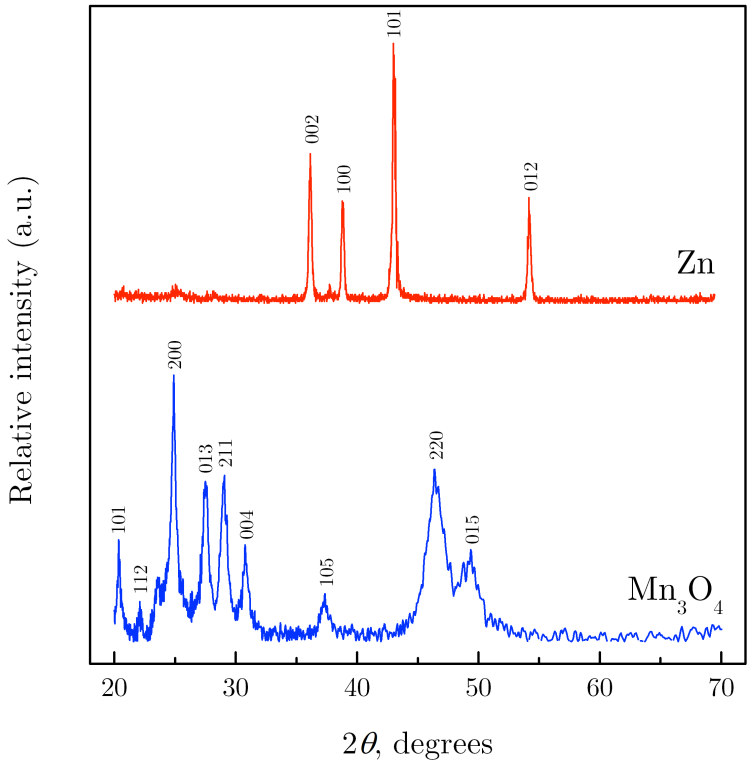


Fig. 7.6 Spectrele XRD ale depozitelor catodice Zn (roșu) and Mn_3O_4 (albastru)

Picurile din spectrul de difracție al depozitului catodic pot fi atribuite zincului metalic (grup spațial $P63/mmc$) cu valorile constante ale celulei cristalografice a=2.66 Å, c=4.94 Å corespunzătoare cu datele de difracție furnizate de JCPDS 65-3358, respectiv planurilor (002), (100), (101) și (012) ale structurii hexagonale a zincului metalic pur.

7.7 Analiza morfologică a depozitelor prin MEB

În Fig. 7.7 sunt prezentate 2 imagini MEB pentru (a) un depozit catodic de zinc respectiv (b) de oxid de mangan obținute la 50mA cm^{-2}. În cazul zincului se poate constata o structură de formațiuni lamelare cu grosimea între 15-25nm si lungimi de zeci de nanometrii. Dimensiunile și geometria particulelor sunt relativ uniforme pe suprafață.

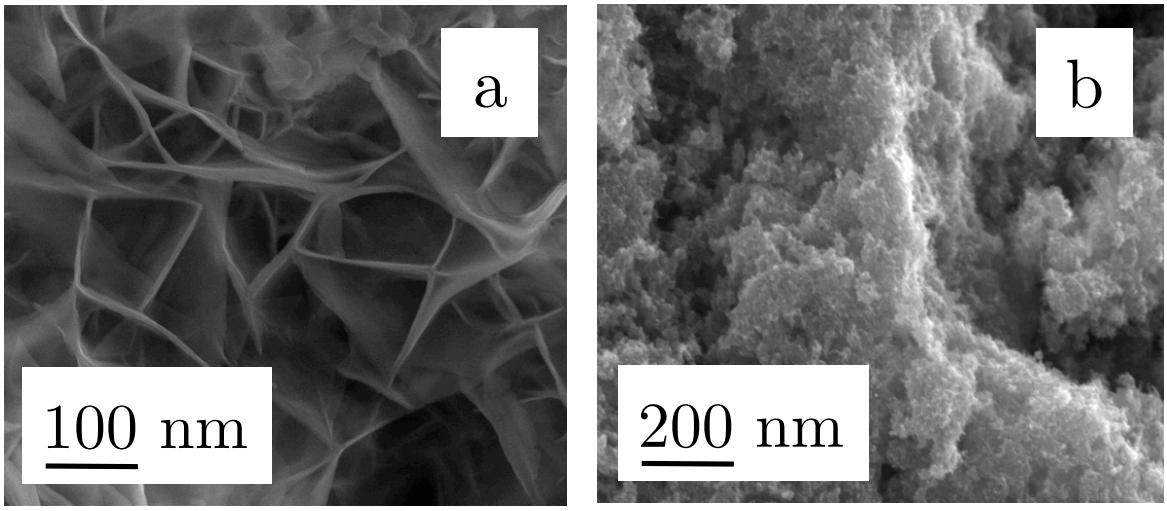


Fig. 7.7 Imagine MEB pentru: (a) depozit de zinc catodic respectiv (b) de oxid de mangan obținute la 50mA cm^{-2}; pH~2.2, compoziție electrolit: 6gL^{-1} Mn^{2+} în prezența a 65gL^{-1} Zn^{2+}.

Imaginea depozitului anodic (Fig 7.7.b) evidențiază structuri formate din aglomerări neregulate în conformații poroase.

Analizele EDX evidențiază un zinc de înaltă puritate (Fig. 7.8a), respectiv un depozit anodic care conține alături de mangan și elemente precum Ag și Pb, rezultate din interferența oxidului și a substratului anodic compus din aliaj Pb-Ag (Fig. 7.8b).

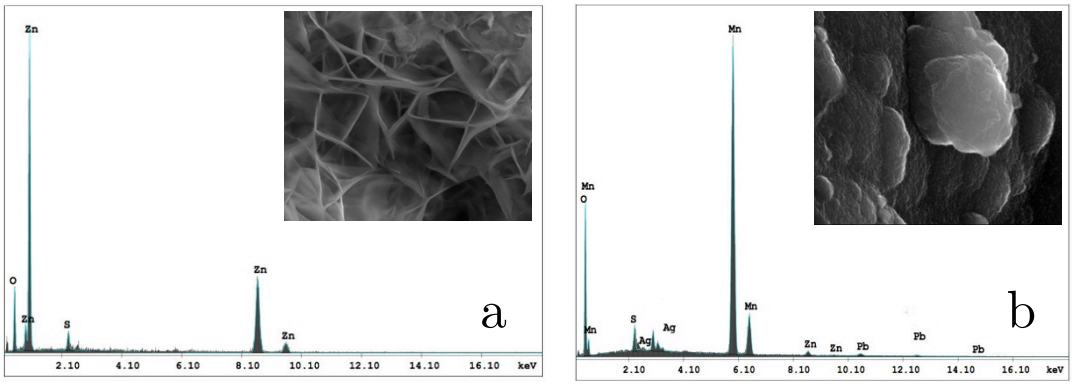


Fig. 7.8 Spectrele EDX al a) al depozitului catodic b) depozitului anodic şi imaginile MEB aferente

Testele de electroliză au prezentat randamentul optim la valoarea densității de curent de 5A dm^{-2} cu eficiența curentului de 91% pentru zinc și 85% pentru procesul anodic, valori uzuale în practica industrială. Valorile obținute sunt superioare sau aproximativ egale cu cele raportate în literatura de specialitate (Ault and Frazer, 1988; De Souza, 2004, Zhao and Liu, 2011).

8. SINTEZA HIDROTERMALĂ ÎN CÂMP DE MICROUNDE A MnO_2

Testele de sinteza au fost efectuate apelând la un proces neconvențional de sinteză anorganică, bazat pe iradierea amestecului de reacție intr-un reactor chimic asistat de microunde. Soluțiile apoase care conțin ionii manganoși au fost preparate sintetic cu compoziții similare cu a celor obținute din leșierea pilelor Leclanché uzate.

Scopul acestui studiu este obținerea de MnO_2 de dimensiuni nanometrice cu structură cristalină și cu proprietăți cât mai adecvate pentru utilizarea lor în acumulatori de tip Li-ion.

Într-o procedură tipică de sinteză a nanostructurilor de diferite tipuri de cristalizare a MnO_2-ului se adaugă în recipientul de reacție: apă demineralizată și unul sau mai mulți dintre precursorii. Reglarea pH-ului a fost realizat prin adăugarea de NH_4OH, H_2SO_4 sau HCl.

Din punct de vedere morfologic, produșii de reacție obținuți au fost analizați prin microscopia electronică de baleiaj (MEB) utilizând un microscop Gemini (Zeiss) cu valorile tensiunilor de accelerare între 5kV și 11 kV. Premergător măsurătorilor, probele analizate au fost acoperite cu un strat de grosimea 10nm de aur (Au) utilizând un aparat Balzers Union în vederea creșterii conductibilității electronice a probei. Caracterizarea electrochimică a fost realizată în acumulatori de tip Swagelok^{TM}

Măsurătorile electrochimice au fost realizate utilizând un potențiostat/galvanostat VMP3 (BioLogic, SAS, France) prin teste de încărcare/descărcare cu sarcinile C/20, C/10, C/5, C/1, voltametrie ciclică (VC) între 2V și 4.5 V cu viteza de baleiaj v=0.01mV s^{-1} și spectroscopie de impedanță electrochimică (SIE) pentru ilustrarea evoluției rezistențelor interne în diferite etape ale încărcării și descărcării acumulatorului.

În studiul de față a fost urmărit impactul diferiţilor factori asupra sintezei MnO_2 de dimensiuni nanometrice; astfel s-a analizat efectul: temperaturii, duratei de reacției, concentrației precursorilor și a aditivilor (Rácz *et al.*, 2013b). Sintezele efectuate se bazează, în funcţie de precursorii utilizaţi, pe următoarele reacții:

$$3MnSO_4 + 2KMnO_4 + 2H_2O \rightarrow 5MnO_2 + K_2SO_4 + 2H_2SO_4 \quad (8.1)$$

$$MnSO_4 + (NH_4)_2S_2O_8 + 2H_2O \rightarrow MnO_2 + (NH_4)_2SO_4 + 2H_2SO_4 \quad (8.2)$$

$$Mn(NO_3)_2 + \tfrac{1}{2}O_2 + H_2O \rightarrow MnO + 2HNO_3 \quad (8.3)$$

$$3MnSO_4 + 2KMnO_4\,(exces) + 2H_2O \rightarrow MnO_2 + K_2SO_4 + H_2SO_4 \quad (8.5)$$

$$KMnO_4 + H_2O_2 \rightarrow K_{1.33}Mn_8O_{18} + H_2O \quad (8.6)$$

În Tab. 8.1 este prezentată sistematic corelarea multiparametrică a structurilor de MnO_2 obținute în funcție de condițiile de sinteză și setul de precursori. Din această digramă se poate observa influența temperaturii şi a compoziției soluției asupra structurilor ce conțin

mangan. În urma sintezelor a fost obținuți materiale în fază solidă cristalizate, amorfe sau amestecu acestora în fază pură sau amestecul stărilor alotropice ale oxizilor de mangan. Astfel, structurile de fază pură tip nano-ace α-MnO_2 s-au obținut din reacția $MnSO_4 \cdot H_2O$ și $KMnO_4$ în soluție apoasă adusă la temperatura de 200°C timp de 20 minute. Structuri nanometrice columnare β-MnO_2 s-au obținut în fază apoasă din amestecul format din $MnSO_4 \cdot H_2O$ și $(NH_4)_2S_2O_8$ la 220°C.

Structurile planare δ-MnO_2 s-au obținut din reacția redox a amestecului format din $MnSO_4 \cdot H_2O$ și $KMnO_4$ la 180°C. Faze cristaline mixte nanometrice de tipul α-β-MnO_2 și α-γ-MnO_2 s-au obținut din reacția redox dintre $MnSO_4 \cdot H_2O$ și $(NH_4)_2S_2O_8$ la temperatura de 160°C. Prezența unor cationi precum Li^+ (Li_2SO_4, LiCl), K^+ ($KMnO_4$), Na^+, au favorizat formarea cristalizărilor preferențiale α—, β-, δ—MnO_2 sau forma spinel $LiMn_2O_4$, cationii ocupând pozițiile din golurile interstițiale corespunzătoare.

Datele obținute au permis alegerea fazelor pure și bicomponent rezultate din setul de reacții, astfel în testele electrochimice s-au folosit materialele: α-MnO_2, β-MnO_2, δ—MnO_2 și amestecurile bicomponent formate din α-β-MnO_2 și α-γ-MnO_2.

8.4 Analiza XRD a MnO_2 obținut în câmp de microunde

Pentru α-MnO_2 s-au indexat refracțiile planurilor (110), (020), (220), (130), (040), (121), (330), (240), (310), (231), (150), (141), (350), (060), (002), (451) grupului spațial tetragonal *I4/m* (conform JCPDS Nr. 44-0141). Din prelucrarea datelor experimentale prin metoda Rietveld s-a obținut valoarea χ^2=1.92 demonstrând calitatea corelației și puritatea compozițională a materialului. Pentru faza β-MnO_2 au fost indexate reflecțiile planurilor (110), (101), (200), (111), (210), (211), (220) în grupul tetragonal *P4/mnm* conform JCPDS nr. 24-0735. Materialul este considerat pur, nefiind picuri ce ar trebui atribuite altor faze în spectrul înregistrat. Pentru δ-MnO_2 s-au indexat reflecțiile planurilor (002), (004), (102) în grupul de *C2/m* triclinic.

Rezultatele analizei structurale sunt redate prezentate în Tab. 8.2.

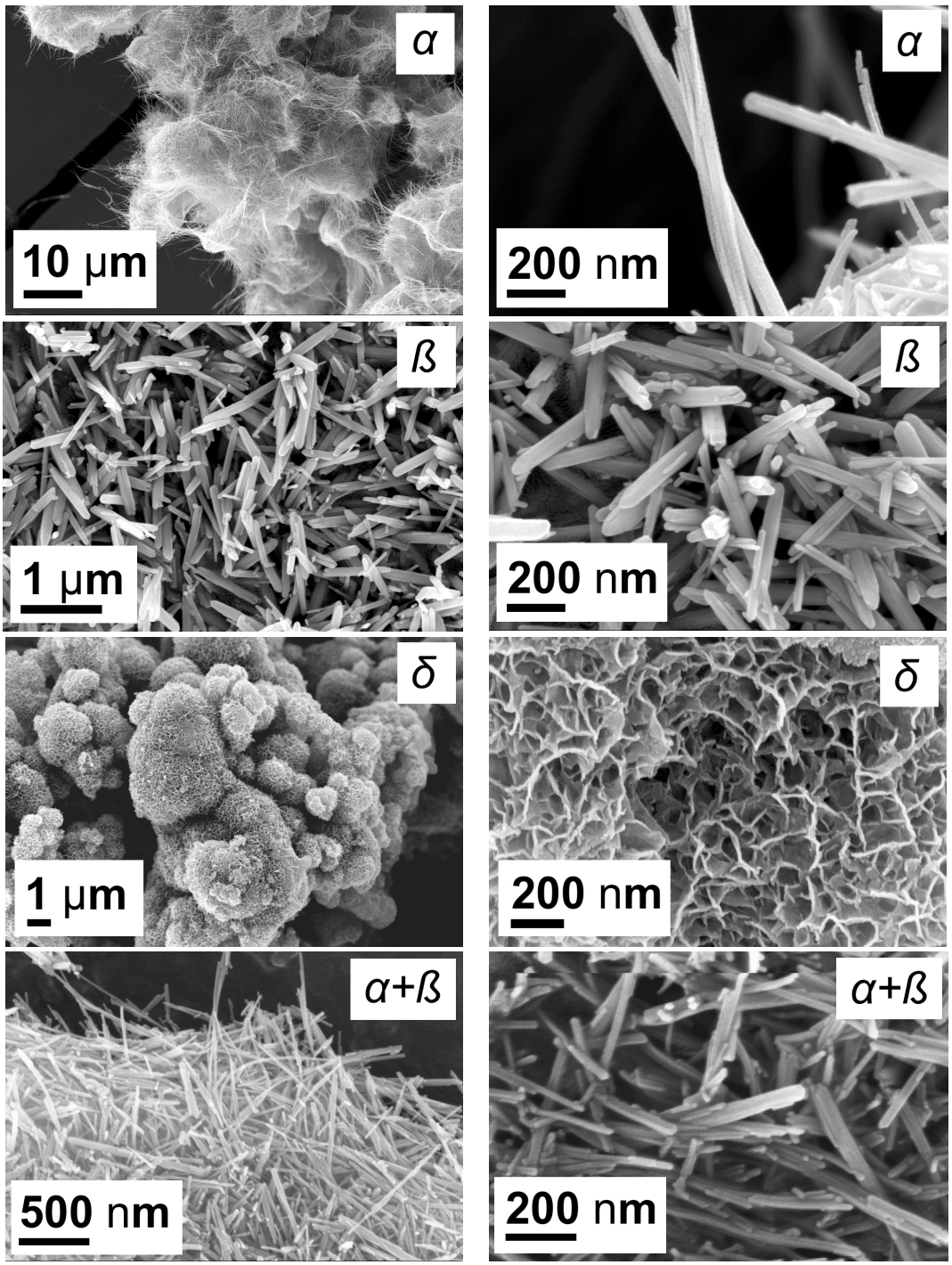
Tab. 8.2 Parametrii cristalografici ai structurilor obținuți prin prelucrarea Rietveld

Fază cris.	Simetrie	Grup sp.	Constante structură						Vol. (Å^3)	Tunel*	Dim** (nm)
			a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)			
α	Tetragonală	I4/m	9.801	9.801	2.850	90	90	90	273.6	(2x2)(1x1)	16
β	Tetragonală	$P4_2/mnm$	4.402	4.402	2.872	90	90	90	55.6	(1x1)	27
δ	Triclinică	C2/m	5.130	2.845	7.503	90	101	90	107.3	straturi	8

* Tunelul reprezintă spațiul interstițial rezultat din diferitele interconectări a MnO_6 (Fig.3.1).
** Dimensiunea cristalitelor aproximată conform ecuația (8.8).

Datele prezentate in tabelul 8.2 confirmă faptul că sintezele în câmp de microunde ale formelor alotropice ale MnO_2 duc la obținerea unor structuri foarte apropiate de cele descrise

de către JCPDS. Pentru analiză MEB, probele măsurate au fost fixate pe bandă dublu adezivă din carbon și plasate pe modulul de lucru după care au fost acoperire cu 8 – 10 nm aur (Au) pentru creșterea conductivității suprafeței implicit a îmbunătățirii rezoluției scanării. Imaginile MEB sunt prezentate în Fig. 8.3. Pulberile rezultate din sintezele hidrotermale au dimensiuni nanometrice (10 – 200 nm) prezentând diferite morfologii precum: bare, piramidă, particule tip ace și fibre, structuri lamellare, discuri, aglomerări sferice, cât și combinațiile acestora reprezentate în imaginile din Fig.8.3.



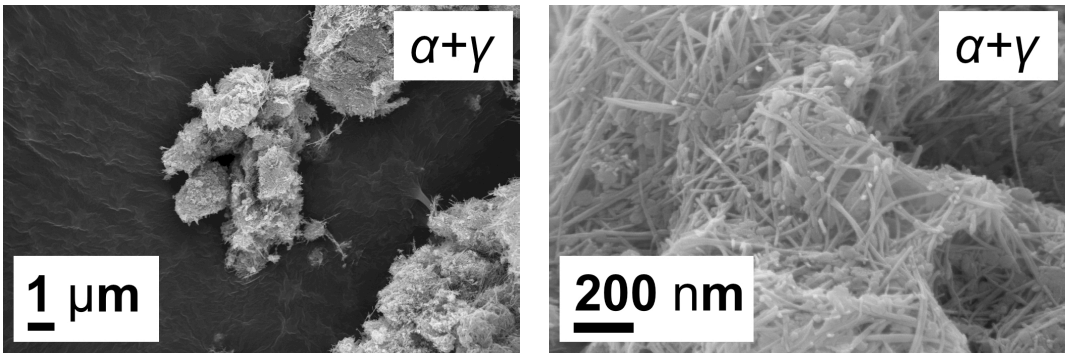


Fig. 8.3 Imagini MEB a diferitelor cristalizări obţinute

Aglomerările măsurate prin MEB sunt rezultate din condensarea mai multor fibre de diametru între 3-8 nm rezultând structuri de tip ace în cazul α-MnO_2 (Fig. 8.3α), bare de lungimi 0.5 – 2 μm și diametre între 10 – 100 nm în cazul β-MnO_2, structuri spongioase formate din pelicule de grosimi 3-10 nm si lățimi de ordinul nanometrilor distribuite circular formând aglomerări sferice de tip conopidă în cazul δ-MnO_2.

Amestecurile bicomponent ale MnO_2 sintetizat în studiul de față prezintă predominant morfologii de tip fibre si formațiuni columnare similare cu faza pură α-MnO_2.

8.6 Studiu electrochimic a MnO_2 obținut în câmp de microunde

Investigarea activității electrochimice a dioxidului de mangan obținut prin sinteză hidrotermală în câmp de microunde a fost realizat prin baleiajul potențialului între valorile de interes practic al acumulatorilor de tip Swagelok asamblaţi.

Fig. 8.4a prezintă voltamograma înregistrată pentru α-MnO_2 de la valoarea potențialului în circuit deschis a pilei (3.47V) spre valori mai negative, astfel înregistrându-se un pic catodic larg la 2.26V vs. $Li|Li^+$ rezultat din reacția electrochimică de intercalare reductivă a ionilor Li^+ în structura materialului catodic. La baleiajul invers in sens anodic, a fost evidențiată formarea picului la tensiune de 3.12V. Inițial, curentul de pic conține două valori maxime descrise de voltamogramă sub forma unui ‚umăr', a cărui contopire este observată pe durata ciclării succesive. Diminuarea capacității observate în următoarele cicluri este atribuit modificărilor de tip rearanjare sau colaps al structurii inițiale rezultat din: (i) reacțiile de fază datorate distorsiunilor Jahn-Teller la scăderea stării de oxidare a ionului mangan sub 3.5 (Thackeray, 1997), (ii) disproporționării ionului mangan Mn^{3+} conform reacţiei:

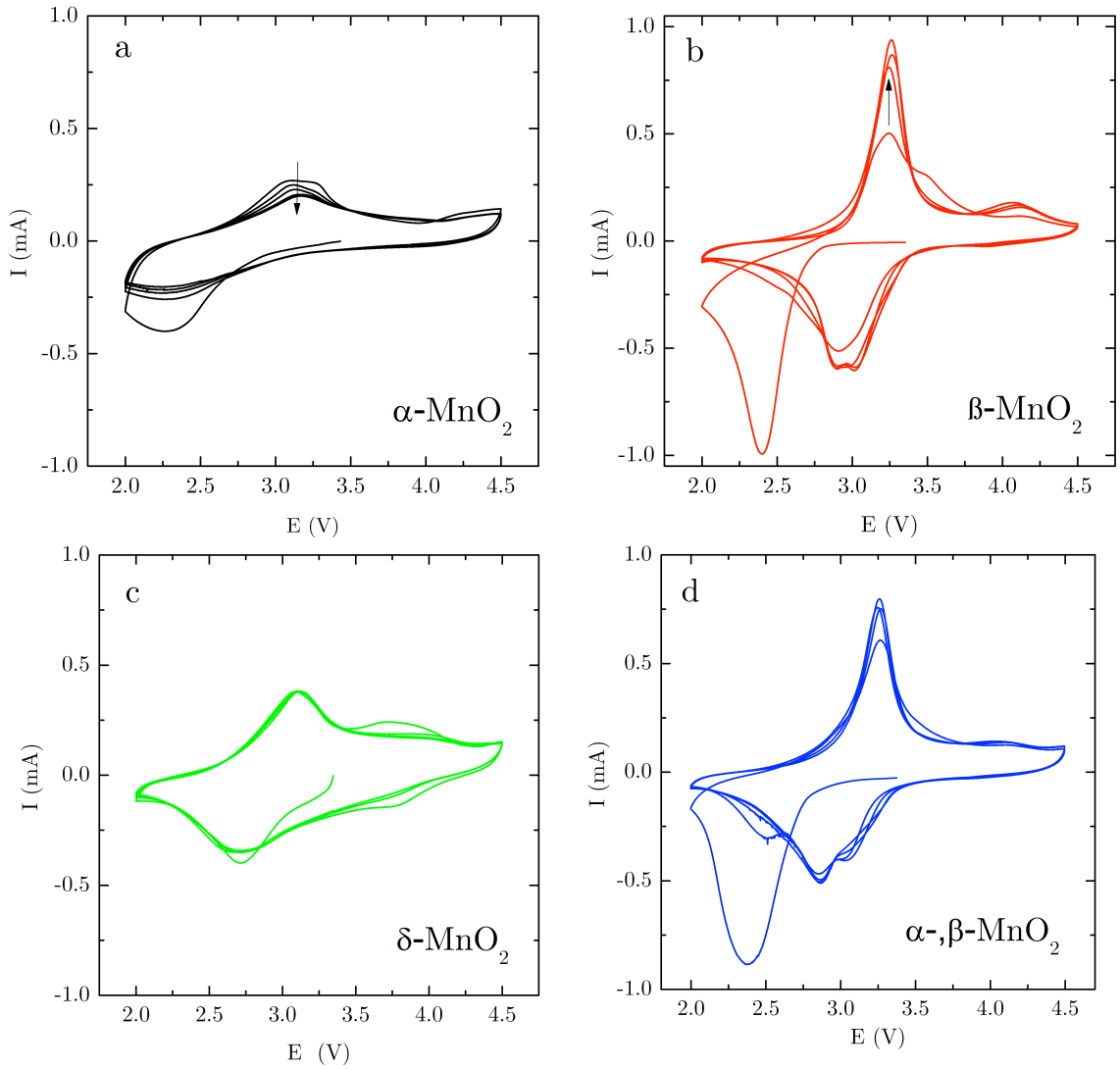
$$2Mn^{3+} \rightarrow Mn^{4+} + Mn^{2+} \qquad (8.8)$$

(iii) instabilitatea și descompunerea parțială a electrolitului organic.

Modificările fizice amintite în structura α-MnO_2 se soldează cu imobilizarea ionilor de Li^+ și migrarea ionilor oxigen și mangan în spațiile interstițiale (axa *c*) rezultând diminuarea capacității în ciclurile următoare. Reversibilitate bună este obținută doar pe durata primului

ciclu, curentul de pic diminuându-se până la formarea unei structuri spinel termodinamic stabile (Gummow *et al.*, 1994).

În cazul β-MnO_2 prezentat în Fig. 8.4b, voltamograma înregistrată de la valoarea forței electromotoare a pilei de 3.34V spre valori mai negative, arată că intercalarea Li^+ se realizează în primul ciclu în jurul valorii de 2.32V urmată de repoziționarea tensiunii de pic în jurul valorii de 3V. A fost observată o stabilizare relativă în ciclurile următoare. Creșterea curentului, la valori peste 4V, se atribuie transformării fazei β-MnO_2 în unitatea $[Mn_2]O_4$ din structura spinelului $Li_x[Mn_2]O_4$.



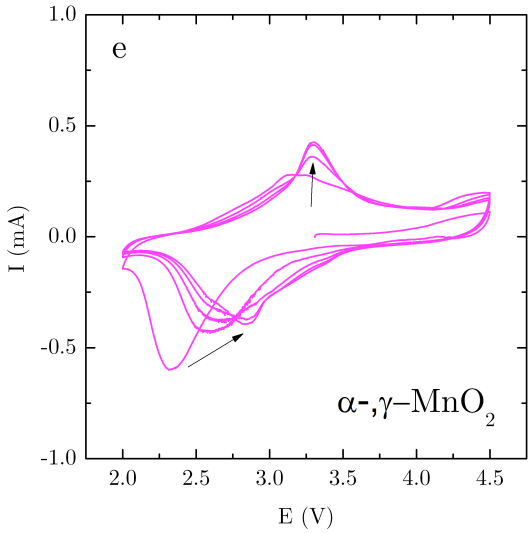


Fig. 8.4 Voltamogramele ciclice pentru diferitele forme alotropice ale MnO_2 viteza de baleiaj 0.1mV s^{-1}, electrolit: $LiPF_6$, temperatura 25°C.

Faza bicomponent compusă din α-,γ-MnO_2 (Fig. 8.4d) prezintă stabilita mai mică la baleiajul potențialului, prezentând procesul de acomodare a litiului în jurul valorii 2.27V stabilizându-se la 2.9V în ciclurile următoare prin creșterea ușoară a curentului de pic catodic. Procesul electrochimic de dezintercalare prezintă o tendință ascendentă, plecând din jurul valorii 3V stabilizându-se la 3.27V. Instabilitatea cât și stabilitatea comportamentului electrochimic al fazei bicomponent α-,γ- poate fi atribuită transformării spațiilor (2x2) interstițiale ale fazei α- în structuri (2x1) tipice fazei γ-, care prezintă stabilitate mai mare la expansiunea volumetrică suferită în cadrul acomodării cationului.

Faza cristalină α-MnO_2, conform măsurătorilor, intercalazează o cantitate maximă de Li^+ corespunzătoare formulei $Li_{0.54}[MnO_2]$ la valoarea intensității de 30μA (C/100) furnizând 419Wh kg^{-1} la 2.8V. δ-MnO_2 la intensitatea constantă a curentului de 20 μA (C/100) atinge compoziția maximă de $Li_{0.4}[MnO_2]$ furnizând 547Wh kg^{-1} la 3.1V. Capacitatea practică scade treptat până la valoare de 162mAh g^{-1} după 5 cicluri consecutive de încărcare – descărcare între 2 și 4.5V

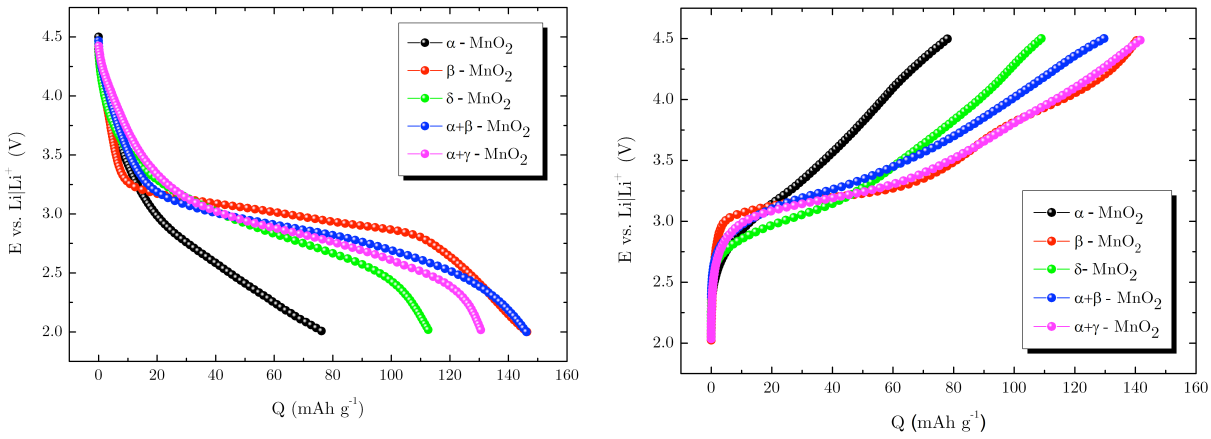


Fig. 8.5 Teste încărcare-descărcare a formelor alotropice sintetizate; Intensitate C/10

Fazele bicomponent compuse din amestecul structurilor α- și β-MnO_2 încorporează Li^+ până la atingerea compoziției $Li_{0.7}[MnO_2]$ rezultând 593Wh kg^{-1} la 2.76V; materialul compus din structurile α- și γ-MnO_2 intercalat cantitatea corespunzătoare formulei $Li_{0.6}[MnO_2]$ rezultând 439Wh kg^{-1}. Materialele au fost testate în vederea stabilității implicit a menținerii capacității prin repetarea ciclurilor pe domeniile descrise conform Fig. 8.6.

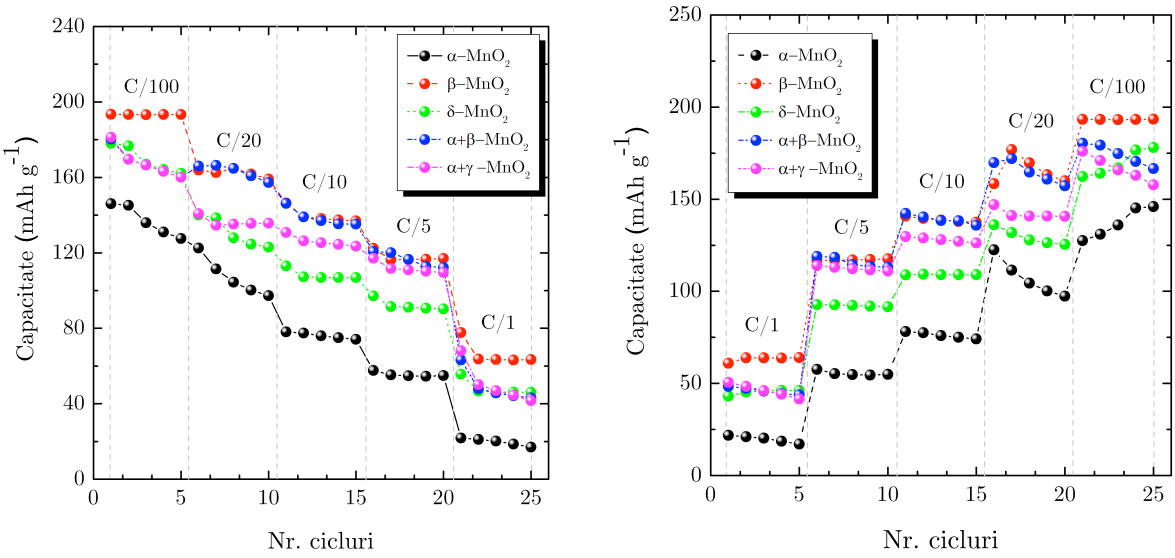


Fig. 8.6 Stabilitatea la 5 cicluri descărcare-încărcare pentru diferite cristalizări sub sarcină.

Pe baza măsurătorilor galvanostatice, forma β-MnO_2 de fază pură și cristalinitate avansată a încorporat cationi Li^+ până la compoziția de $Li_{0.79}[MnO_2]$ rezultând o capacitate maximă de 239mAh g^{-1} (79% din capacitatea teoretică) la tensiunea nominală de 2.95V sub sarcină C/20 la temperatura de 25°C furnizând o cantitate de 705Wh kg^{-1}.

Gradul de reversibilitatea observat la ciclări repetate este în scădere indicând un grad de încorporare al litiului corespunzătoare compoziției $Li_{0.5}[MnO_2]$ furnizând aproxx. 200Wh kg^{-1} după 100 cicluri la C/10. Faza β-MnO_2 prezintă cea mai stabilă activitate din acest studiu la procesul de intercalare a ionului Li având un maxim de 244mAh g^{-1} la ciclarea sub sarcina constantă de C/100.

8.7 Măsuratori spectroscopice de impedanță electrochimică a β-MnO_2 în $LiPF_6$

În procesele de descărcare și încărcare a celulei electrochimice de tip acumulator Li-ion este implicată intercalarea ionului Li^+ în matricele electrodice, provocând schimbări structurale și compoziționale minime. Totuși, prin repetarea ciclurilor de încărcare și descărcare sunt observate comportamente diferite în cazul materialului catodic, datorate în principal formării unui film mai greu conductor la interfața solid/electrolit. Procesele de

transfer de sarcină petrecându-se la această interfață, înțelegerea acestui domeniu interfazic este esențială, în special informațiile privind caracteristicile filmului precum grosimea și rezistența acestuia.

Spectrele SIE înregistrate pentru electrodul β-MnO_2 pot fi împărțite în 4 domenii plecând de la valorile mari ale frecvenței spre cele mici (Andre *et al.*, 2011) și anume: (i) Rezistența ohmică a celulei, la intersecția cu axa reală la frecvențe mari, este formată de rezistența colectorilor de curent, a materialului activ, a electrolitului și a separatorului;(ii) Primul semicerc conturat datorită formării filmului pe suprafața materialului și a caracteristicilor acestuia; (iii) Al doilea semicerc atribuibil rezistenței la procesul de transfer de sarcină și comportamentul capacitiv al stratului dublu-electric cu eventuale contribuții a transferului de masă şi (iv) Procese de difuzie în materialul electroactiv sub forma impedanței Warburg.

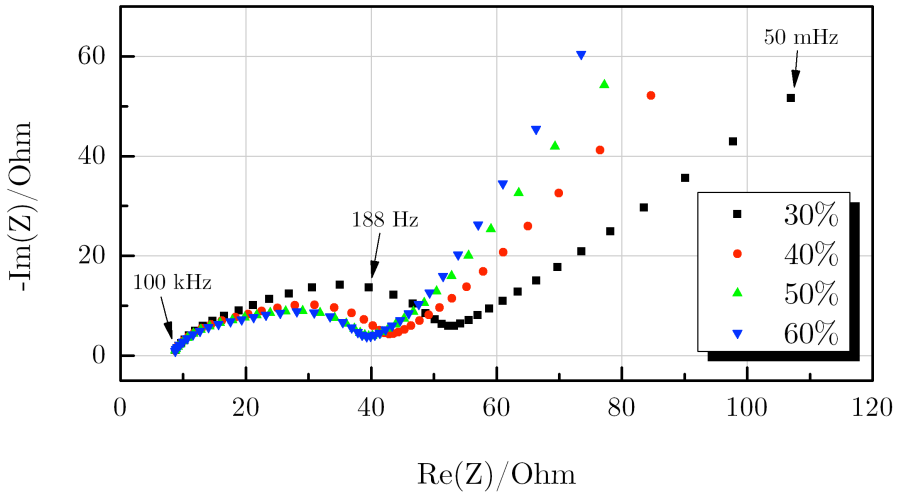


Fig. 8.8 Diagrama Nyquist înregistrată la diferite încărcări cu Li^+ a β-MnO_2

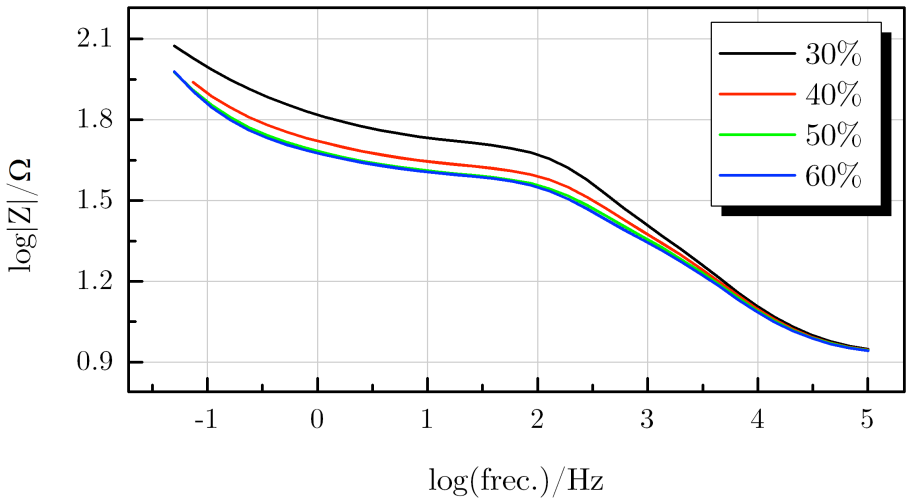
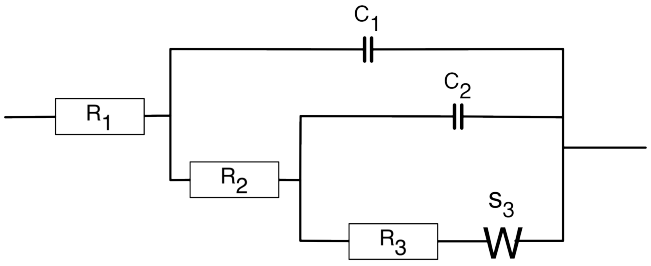


Fig. 8.9 Diagrama Bode înregistrat la diferite stări de încărcare a β-MnO_2



$R_1 = 9.224\ \Omega$
$C_1 = 2.53\ \mu F$
$R_2 = 14.87\ \Omega$
$C_2 = 18.03\ \mu F$
$R_3 = 25.99\ \Omega$
$s_3 = 32.25\ \Omega \bullet s^{\frac{1}{2}}$

Fig. 8.10 Circuitul echivalent și valorile ce descriu mărimile corespunzătoare stării de încărcare 30%

Modificând parametrii ale SHCM s-a obținut MnO_2, în diferite forme alotropice, nanostructurate, cu structură cristalină adecvată pentru utilizarea în acumulatori. Analizele XRD au permis identificarea și aproximarea purității fazelor sintetizate. Analiza morfologica prin MEB a confirmat dimensiunea nanometrică a MnO_2 sintetizat.

Studiul privind capacitatea pilelor Li - MnO_2 bazate pe Mn obținut prin sinteză hidotermală asistată de microunde au demonstrat valorile experimentale obținute, corespunzătoare capacității pilei încadrabile în domeniul 60-70% din valoarea teoretică. Acumulatorii testați pot fi reîncărcați de câteva sute de ori, raportul maxim stoechiometric Li:Mn scăzând de la 0.7 la 0.5 după 100 de cicluri cu tendință de stabilizare la acest raport.

9. MODELAREA PROCESULUI DE DESCĂRCARE A ACUMULATORULUI Li - MnO_2

Acumulatorii Li-ion sunt cele mai populare surse de energie electrică mobilă în electronice. Totuși, performanța practică este cu 30 - 50% mai mică decât cea teoretică. Diminuarea performanței se datorează diferitelor contribuții ohmice rezultate din construcția acumulatorului, difuzia slabă a Li^+ în materialul electroactiv, descompunerea și procesele redox care duc la produși inactivi. În acest context, modelarea ciclării galvanostatice a acumulatorului Li – ion permite testarea multiparametrică și optimizarea performanței.

Scopul acestui studiu este modelarea descărcării acumulatorului Li-ion la diferite intensități de curent.

9.3 Modelul matematic

Modelul descărcării galvanostatice la diferite intensități de curent al acumulatorului Li-ion în condiții izoterm a fost dezvoltat în COMSOL pe baza modelelor descrise de (Doyle *et al.*, 1996; Cai și White, 2011) după cum urmează; bilanțul de material al ionilor Li^+ în interiorul particulei de material activ este determinat de legea a II-a lui Fick în coordonate sferice:

$$\frac{\partial c_{s,i}}{\partial t} = D_{s,i} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c_{s,i}}{\partial r} \right) \tag{9.1}$$

Potențialul și distribuția ei în faza lichidă este considerată continuă la interfețele dintre electrozi și separator. Fluxul de materiale J_i în porii particulei este determinat de ecuația Butler – Volmer:

$$J_i = k_i \left(c_{s,i,\max} - c_{s,i,\sup} \right)^{0.5} c_{s,i,\max}^{0.5} c_i^{0.5} \left[\exp\left(\frac{0.5F}{RT} \eta_i \right) - \exp\left(\frac{0.5F}{RT} \eta_i \right) \right] \tag{9.22}$$

suprapotențialul pentru reacția de intercalare a Li^+ fiind determinat de:

$$\eta_i = \phi_{1,i} - \phi_{2,i} \tag{9.23}$$

9.4 Modelul COMSOL

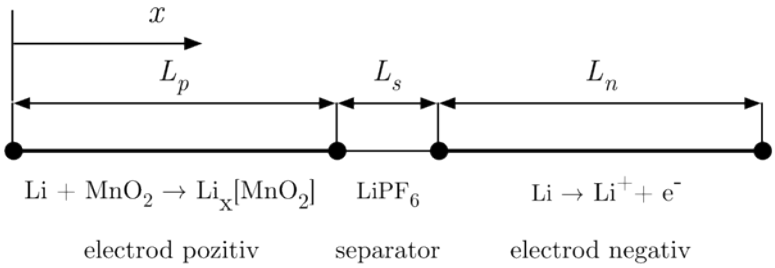


Fig. 9.1 Modelul geometric al acumulatorului modelat și reacțiile electrochimice

9.5 Validarea modelului

Modelul realizat pentru procesul de descărcare a unui acumulatori de tip Li-ion dezvoltat utilizând COMSOL Multi asigură o bună concordanță între datele experimentale și cele rezultate prin modelare. Pentru o și mai bună corelare între model și datele experimentale ar trebui ca în studiile viitoare să se completeze modelul ținând cont de contribuțiile ohmice datorate proceselor ne-electrochimice și difuzia Li^+ în particule de dimensiuni nanometrice de MnO_2.

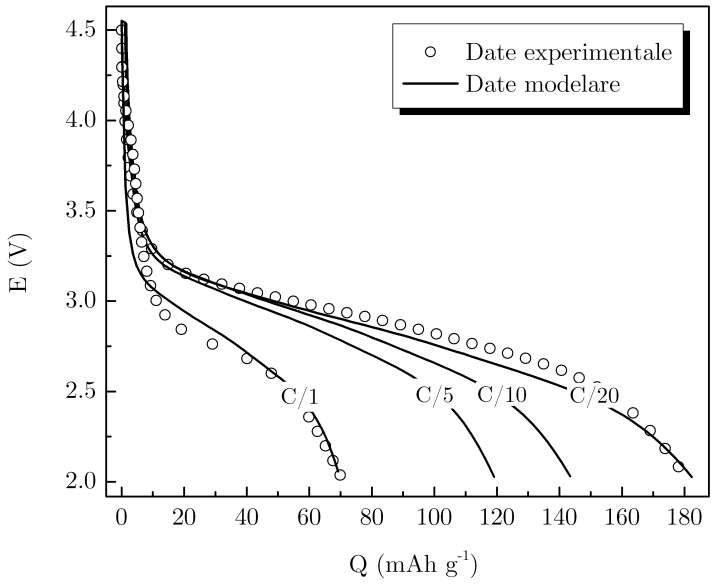


Fig. 9.2 Curbe de descărcare galvanostatică al acumulatorului Li-MnO_2

10. FLUX TEHNOLOGIC PENTRU RECICLAREA PILELOR UZATE

10.3 Operații pe fluxul de tratament al pilelor

Potrivit schemei tehnologice proiectate manganul și zincul sunt recuperate din materialul electroactiv epuizat prin solubilizare chimică, urmat de procesarea electrochimică (electrodepunere) într-un reactor compartimentat de o membrană anionică și tratament chimic într-un reactor chimic asistat de microunde. Astfel, în cadrul electrolizei soluțiilor de lesiere, simultan, se obține Zn metalic la catod și Mn_3O_4 la anod.

Electroliții utilizați (anolitul şi catolitul) sunt regenerați prin procese combinate de membrană și de electrod. Schema fluxului tehnologic este prezentată în Fig. 10.1.

Faza solidă obținută prin filtrare în etapa 6 din fluxul tehnologic prezentat în secțiunea 9.2.1 a fost direcționată către etape de tratamente chimice consecutive în vederea recuperării manganului sub formă oxidică de dimensiuni nanometrice.

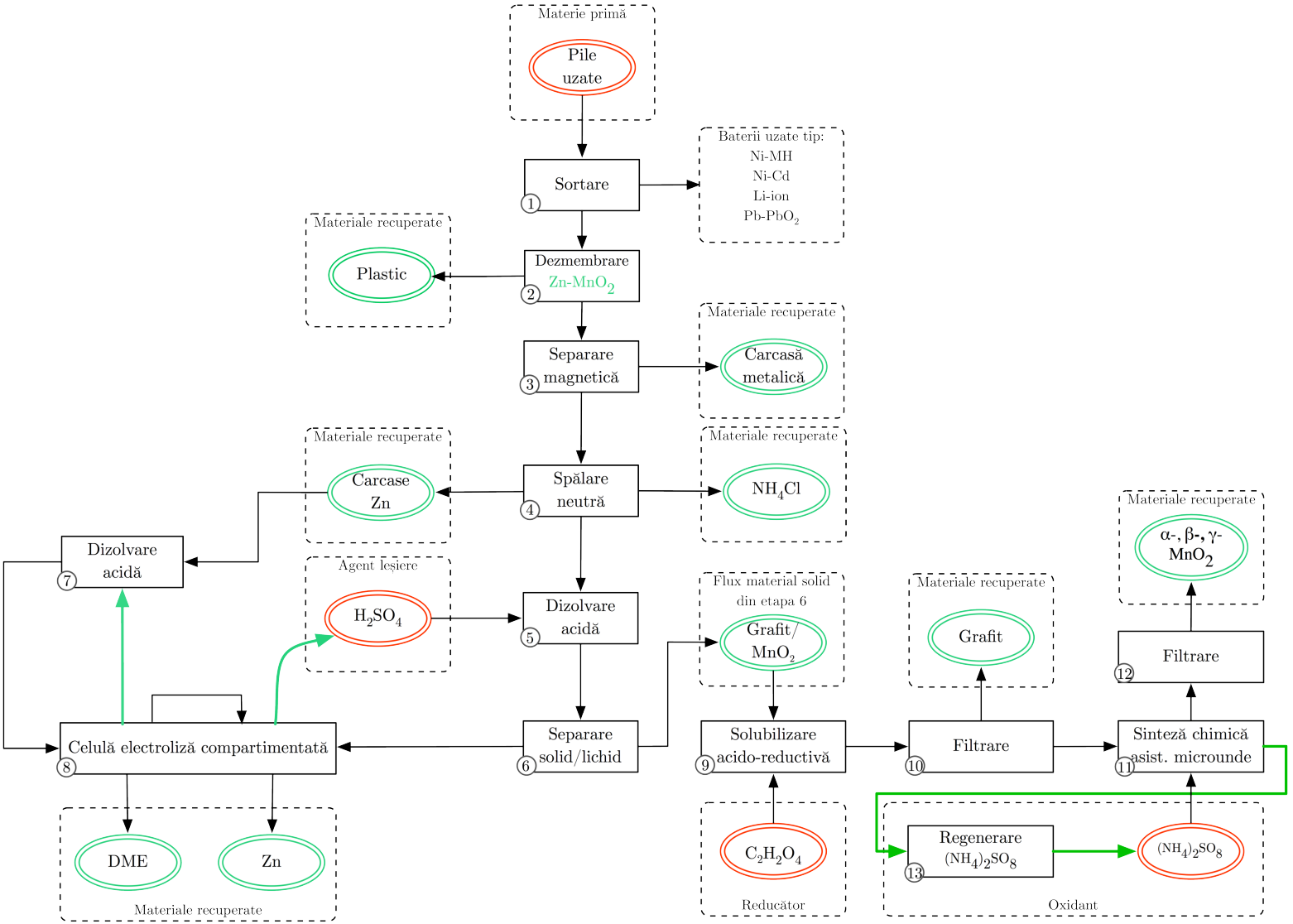


Fig. 10.1 Schema fluxului tehnologic de reciclare a pilelor Leclanché uzate

Operațiile în fluxul hidrometalurgic de reciclare a pilelor sunt după cum urmează:

① **Sortarea**. Pilele uzate, deteriorate sau expirate preluate din infrastructura de colectare sunt sortate manual conform componenților electroactivi precum Zn-C, Ni-MH, Li-ion, Pb, Ni-Cd, etc.

② **Dezmembrarea**. Pilele sunt dezmembrate iar părţile componente ce rezultă sunt separate astfel: (i) materiale plastice; (ii) materiale metalice magnetice şi (iii) materialele electroactive epuizate.

③ **Separarea magnetică**. Componentele metalice sunt extrase din materialul dezasamblat prin separare magnetică. Materialul recuperat (tabla subţire din fier și elementele conectoare)

④ **Spălarea neutră.** Materialele se supun spălării cu apă. Extragerea electrolitului prin dizolvare, influențează direct (reducând) cantitatea de H_2SO_4 utilizat ulterior în vederea solubilizării zincului și a manganului. Materiale recuperate: NH_4Cl și material separator din celuloză și zinc metalic neconsumat.

⑤ **Solubilizarea acidă a materialui electroactiv.** Faza solidă rezultată de la spălarea neutră este supusă dizolvării în H_2SO_4 1M, raport solid-lichid 1:10, timp de 60 minute sub agitare puternică. Dizolvarea materialuli purverulent decurge conform reacțiilor:

$$ZnO + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2O \quad (10.1)$$

$$Mn_2O_3 + H_2SO_4 \rightarrow MnO_2 + MnSO_4 + H_2O \quad (10.2)$$

⑥ **Filtrare.**

⑦ **Solubilizare carcasele de zinc neconsumate.** Carcasele de zinc neconsumate pe durata descărcării pilei s-au colectat și solubilizat într-o etapă adiacentă cu H_2SO_4 1M, obținându-se astfel o soluție concentrată de Zn^{2+} conform tabelului 10.6.

⑧ **Electroliza.** Electroliza decurge conform reacțiilor electrodice:

$$\text{catod: } Zn^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Zn \quad (10.4)$$

cu randament faradic 90% și rdH cu randament faradaic 10% respectiv

$$\text{anod: } MnSO_4 + 2H_2O \rightarrow Mn_3O_4 + H_2SO_4 + 2H^+ + 2\,e^- \quad (10.5)$$

cu randament faradaic 85% și rdO cu randament faradaic 15%

⑨ **Solubilizare** acido reductiva potrivit reacției:

$$MnO_2 + H_2SO_4 + H_2C_2O_4 \rightarrow MnSO_4 + 2H_2O + 2CO_2 \quad (10.6)$$

în vederea solubilizării integrale a dioxidului de mangan chimic nedizolvat în etapa 5.

⑩ **Separarea completă a materialului grafitic** de fluxul de soluții prelucrate în etapa 11.

⑪ **Sinteza chimică în regim hidrotermal** în prezență de microunde are ca obiectiv obținerea diferitelor forme structurale ale dioxidului de mangan în prezența unui agent oxidant puternic și energie termică indus de câmpu de micorunde. Bilanțul de materiale pentru această etapă (tabelul 10.10) a fost calculat luând în considerarea

următoarea reacție chimică:

$MnSO_4 + (NH_4)_2S_2O_8 + 2H_2O \rightarrow MnO_2 + (NH_4)_2SO_4 + 2H_2SO_4$ (8.2)

⑫ **Etapa 12 prevede separarea fazei solide compuse din MnO_2** de mediul de reacție. Bilanțul de materiale pentru această etapă este prezentat în tabelul

⑬ **$(NH_4)_2SO_4$** rezultat din reacția chimică în cadrul reactorului asistat de microunde a fost **regenerat** prin procesare electrochimică (Ilea, 2005).

10.4 Bilanțurile de masă pe operații

Tabelul 10.12 Bilanț de masă pentru prelucrarea a 100 kg pile epuizate

Materiale intrate	**kg**	**Materiale ieșite**	**kg**
Părți metalice	12.6	Părți metalice	12.6
Materiale plastice	2.3	Materiale plastice	2.3
Grafit	7.4	Separator	0.6
Separator	0.6	Grafit	7.4
Electrolit	1.8	Electrolit	1.8
Carcasa Zn metalic	16.5	H_2	0.5
ZnO	10.4	$ZnSO_4$	51.9
MnO_2	15.5	$MnSO_4$	1.0
Mn_2O_3	27.0	H_2O	1068.4
H_2O	1070.7	Mn_3O_4	12.6
H_2SO_4	90.7	O_2	0.2
$C_2H_2O_4$	31.4	H_2SO_4	96.4
$(NH_4)_2S_2O_8$	79.6	Zn	3.8
		CO_2	30.7
		MnO_2	30.4
		$(NH_4)_2SO_4$	46.1
TOTAL	**1366.6**	**TOTAL**	**1366.6**

Bilanțul de masă pe întreaga instalație arată o creștere de 14 ori a masei de materiale rezultate în raport cu materia primă (100 kg pile uzate). Aceasta se datorează însă faptului că bilanțul de materiale a fost calculat doar pentru prima șarjă, iar creșterea de masă este dtorată în principal apei introduse în proces (cca. 1100 kg). Trebuie însă precizat că o serie de soluții apoase rezultate în urma prelucrării celei dintâi șarje vor fi reutilizate și pentru șarjele următoare fie ca atare (soluție apoasă de la spălarea neutră) fie prin corectarea compoziției (acidulare sau adaos de reactiv).

11. CONCLUZII GENERALE

S-a realizat un studiu fundamental şi aplicativ al electrosintezei oxizilor de mangan utilizând soluţii rezultate de la leşierea acidă a masei inactive din pilele Leclanché uzate. În aceasta direcţie pe bază cercetărilor întreprinse s-a propus o metodă electrochimică de modificare și activare a substratului în vederea întârzierii efectului de pasivare întâlnit la polarizarea anodică îndelungată a titanului metalic în medii acide. Prin modificarea substratului, conform protocolului propus, s-a obținut prin electroliză controlată potențiostatic un depozit cristalizat compus din MnO_2. Titanul modificat potrivit protocolului stabilit în urma cercetărilor poate fi utilizat ca substrat anodic în procesul de electrosinteză a MnO_2 din soluții rezultate de la leșierea acidă a pilelor Leclanché uzate.

Pentru stabilirea condiţiilor optime de electrosinteză a oxizilor de mangan cu o eficienţă energetică ridicată s-au efectuat cercetări fundamentale şi aplicative privind electrodepunerea simultana a zincului (la catod)şi a oxizilor de mangan, Mn_3O_4(la anod) Prin tehnica voltametriei ciclice s-a studiat influența ionilor Zn^{2+} asupra oxidării anodice a Mn^{2+} și a reacției de degajare a oxigenului pe electrodul din aliaj Pb-Ag.

Testele de electroliză au permis stabilirea densității de curent optime de 5A dm^{-2} pentru care randamentul de curent al electrosintezei oxidului de mangan este 85% iar electrodepunerea zincului se realizează cu randament de curent de 91%. Valorile obținute sunt superioare sau aproximativ egale cu cele raportate în literatura de specialitate (Ault and Frazer, 1988; De Souza, 2004, Zhao and Liu, 2011).

Pentru a realiza o valorificarea superioara a unor materiale din pilele Leclanché epuizate s-a studiat o **s**inteză **h**idrotermală neconvențională în **c**âmp de **m**icrounde (SHCM) a MnO_2 utilizând soluții apoase sintetice cu compoziție similară cu soluțiile rezultate la solubilizarea materialului epuizat din pile Modificând parametrii ale SHCM s-a obținut MnO_2, în diferite forme alotropice, nanostructurate, cu structură cristalină adecvată pentru utilizarea în pile. Analizele XRD au permis identificarea și aproximarea purității fazelor sintetizate. Analiza morfologica prin MEB a confirmat dimensiunea nanometrică a MnO_2 sintetizat.

Studiul pilelor Li – ion bazate pe MnO_2 obținut prin SHCM au demonstrat capacitaţi

de generare de energie ce reprezintă cca. 60-70% din valoarea teoretică. Pilele asamblate din Li şi MnO_2 obținut prin metoda originala –SHCM- dezvoltată în cadrul tezei pot fi reîncărcate de câteva sute de ori, raportul maxim stoechimetric Li:Mn scăzând de la 0.7 la 0.5 după 100 de cicluri cu tendința de stabilizare la acestui raport după 500 de cicluri.

Sa realizat un model COMSOL al procesului de descărcare fiind antrenat folosind date experimentale şi din literatura de specialitate demonstrând o bună aproximare a procesului.

Pe baza datelor experimentale şi a celor din literatură s-a proiectat un flux tehnologic prin care pot fii tratate prin recuperarea integrală a materialelor ce compun masa activă prin solubilizări și separări succesive a fazelor lichide și solide.

Din punct de vedere al ecologizării și al eficientizării procesului de reciclare, electroextracție paralelă (simultană) și sinteza chimică în prezență de microunde prezintă avantaje majore. Sinteza de MnO_2 în câmp de microunde duce la obținerea de un produs nanometric (MnO_2) ce poate fi folosit în fabricaţia pilelor Li-ion. Au fost utilizate procedeele menționate datorită eficienței energetice și a capacității de a rezulta produși de înaltă puritatea și impact minim asupra mediului înconjurător.

Bibliografie

Agladze, G., Gogishvili, N., Koiava, N., Zaridze, I., 2008. Experimental study of electrolytic metallic manganese and electrolytic manganese dioxide simultaneous electrosynthesis in MA-40 anion exchange membrane reactor. Bull. Georg. Natl. Acad. Sci., 2, 4, 89 – 90.

Adelkhani, H., Ghaemi, M., 2010. Characterization of manganese dioxide electrodeposited by pulse and direct current for electrochemical capacitor, Journal of Alloys and Compounds, 493, 175–178.

Andre, D., Meiler, M., Steiner, K., Wimmer, Ch., Soczka-Guth, T., Sauer, D.U., 2011. Characterization of high-power lithium-ion batteries by electrochemical impedance spectroscopy. I. Experimental investigation, J. Power Sources, 196, 5334–5341.

Anton, M., Manciulea, A.L., Ilea, P., 2011. Comparative study of solubilisation methods for zinc and manganese recovery from spent batteries. Studia Universitatis Babeș-Bolyai Chemia 56, 4, 223 – 233.

Ault, A.R., Frazer, E.J., 1988. Effects of certain impurities on zinc electrowinning in high-purity synthetic solutions. J. Appl. Electrochem., 18, 583 – 589.

Avraamides, J., Senanayake, G., Clegg, R., 2006. Sulfur dioxide leaching of spent zinc-carbon-battery scrap. J. Power Sources, 159, 1488–1493.

Baba, A.A., Adekola, A.F., Bale, R.B., 2009. Development of a combined pyro- and hydro-metallurgical route to treat spent zinc–carbon batteries, J. Haz. Mat., 171, 838–844.

Bai, L., Wang, X., Wang, X., Zhang, X., Long, W., Wang, H., Li, J., 2011. Preparation and Capacitive Behavior of Dandelion-Like γ-MnO2 Nanofibre/Activated Carbon Microbeads Composite for the Application of Supercapacitor. International Journal of Electrochemistry, ID 692603, 1-6.

Bard, A.J., Faulkner, L.R., 2001. Electrochemical Methods Fundamentals and Applications, 2nd edition, John Wiley and Sons.

Bernardes, A.M., Espinosa, D.C.R., Tenório, J.A.S., 2004. Recycling of batteries: a review of current processes and technologies. J. Power Sources 130, 291-298.

Berzelius, J.J., 1817. Ann. Chem. Phys., 6, 204–205.

Bode, H., 1961 Angew. Chem., 73, 553–560.

Bolton, L.G., Sefton, V.B., Zubryckyj, N., 1981. Removal of manganese ions from zinc and manganese containing solutions. United States Patent no. 4290866.

Brüggler, M., 2008. Method for gasification of waste in a rotary hearth furnace and furnace for gasification of waste. European Patent 2003395A2.

Burkin, A.R., Chouzadjian, A.K., 1980. Process for recovering manganese from aqueous acidic sulphate solutions. United States Patent no. 4198377.

Burri. R., Weber, A., 1995. The Wimmis project, J. Power Sources 57, 31-35.

Byström, A.M., 1949. The Crystal Structure of Ramsdellite, an Orthorhombic Modification of MnO_2. Acta Chem. Scand., 3, 163–173.

Cai, L., White, R.E., 2011. Mathematical modeling of a lithium ion battery with thermal effects in COMSOL Inc. Multiphysics (MP) software, J. Power Sources, 196, 5985–5989.

Chen, S., Zhu, J., Wu, X., Han, Q., Wang, X., 2010. Graphene Oxide MnO_2 Nanocomposites for Supercapacitors, ACS Nano, 4, 2822 – 2830.

Chen, W. M., et al., 2012, Controllable synthesis of hollow bipyramid β-MnO_2 and its high electrochemical performance for lithium storage, ACS Appl. Mater. Interfaces, 4, 3047–3053.

Chen, Z., Chen, Y., Zhang, Y., Xu, G., Yang, J., Feng, Y., 2013. Microwave-hydrothermal preparation of a graphene/hierarchy structure MnO_2 composite for a supercapacitor, http://dx.doi.org/10.1016/j.partic.2012.12.008

Cheng, F., Zhao, J., Song, W., Li, C., Ma, H., Chen, J., Shen, P., 2006. Facile Controlled Synthesis of MnO_2 Nanostructures of Novel Shapes and Their Application in Batteries, Inorg. Chem., 45, 2038−2044

Cheret, D., Santen, S., 2007. Battery recycling. United States Patent no. 7169206 B2.

Chabre, Y., Pannetier, J., 1995. Structural and electrochemical properties of proton/MnO2 system, Prog. in Solid State Chem., 23, 1

Demopoulos, G.P., Rosato, L., Wang, Q., 2002. Method for removing manganese from acidic sulfate solutions. United States Patent no. 6391270 B1.

Díaz-Arista, P., Trejo, G., 2006. Electrodeposition and characterization of manganese coatings obtained from an acidic chloride bath containing ammonium thiocyanate as an additive, Surface & Coatings Technology, 201, 16, 3359-3367.

Ding, K., 2010. Preparation of Palladium Particles-decorated Manganese Dioxide and Its Catalysis towards Oxygen Reduction Reaction (ORR), International Journal of Electrochemical Science, 5, 668 – 681.

De Michelis, I., Ferella, F., Karakaya, E., Beolchini, F., Veglio, F., 2007. Recovery of zinc and manganese from alkaline and zinc-carbon spent batteries. J. Power Sources 172, 975–983.

De Souza, C.C.B.M., Tenório, J.A.S., 2004. Simultaneous recovery of zinc and manganese dioxide from household alkaline batteries through hydrometallurgical processing, J. Power. Sources 136, 191–196.

De Wolff, P.M., 1959. Interpretation of some γ-MnO_2 diffraction patterns, Acta Crystallografica, 12, 341.

Devaraj S., Munichandraiah, N., 2008. Effect of Crystallographic Structure of MnO2 on Its Electrochemical Capacitance Properties, J. Phys. Chem. C, 112, 4406-4417.

Dong, X., Wang, X., Wang, J., Song, H., Li, L., Wang, L., Chan-Park, M.B., Li, B. M., Chen, P., 2012. Synthesis of a MnO_2–graphene foam hybrid with controlled MnO2 particle shape and its use as a supercapacitor electrode, Carbon, 50, 13, 4865–4870.

Doyle, M., Gozdz, A.S., Schmutz, C.N., Tarascon, JM., Newman, J., 1996. Comparison of Modeling Predictions with Experimental Data from Plastic Lithium Ion Cells, J. Electrochem. Soc., 6, 1890 – 1903.

Dose, W.M., Lehr, J., Donne, W., 2012. Characterisation of chemically lithiated heat-treated electrolytic manganese dioxide, Mat. Res. Bul., 47, 1827–1834.

Dutra A.J.B., Almeida, I.C.F., 2008. Electrolytic Manganese Dioxide Nucleation and Growth on Titanium Substrates, Materials Science Forum, 570, 114-119

El-Nadi, Y.A., Daoud, J.A., Aly, H.F., 2007. Leaching and separation of zinc from the black paste of spent MnO_2-Zn dry cell batteries. J. Haz. Mat. 143, 2, 328-334.

European Parliament, 2006. Directive 2006/66/EC on waste batteries and accumulators.

Eurostat, 2012. Generation of Batteries and accumulator wastes (WStatR), http:/epp.eurostat.ec.europa.Eu/portal/page/portal/waste/key_waste_streams/batteries

Ferella, F., De Michelis, I., Veglio, F., 2008. Process for the recycling of alkaline and zinc-carbon spent batteries. J. Power Sources 183, 805–811.

Frölich S., Sewing D., 1995. The BATENUS process for recycling mixed battery waste. J. Power Sources 57, 27 – 30.

Furlani, G., Moscardini, E., Pagnanelli, F., Ferella, F., Veglio, F., Toro, L., 2009. Recovery of manganese from zinc alkaline batteries by reductive acid leaching using carbohydrates as reductant, Hydrometallurgy, 99, 115–118.

Gao, H., Xiao, F., Ching, C.B., Duan, H., 2012. High-Performance Asymmetric Supercapacitor Based on Graphene Hydrogel and Nanostructured MnO2 Appl. Mater. Interfaces 2012, 4, 2801−2810.

Gao, J., Lowe, M. A., Abruña, D. H., 2011. Spongelike nanosized Mn_3O_4 as a high-capacity anode material for rechargeable lithium batteries. Chem. Mater. 23, 3223-3227.

Gummow R. J., de Kock, A., Thackeray, M. M., 1994. Improved capacity retention in rechargeable 4 V lithium/lithium-manganese oxide (spinel) cells, Solid State Ionics 69, 59.

Han, R., Xing, S., Ma, Z., Yinsu, W., Gao, Y., 2012. Effect of the $KMnO_4$ concentration on the structure and electrochemical behaviour of MnO_2. J. Mater. Sci. 47, 3822 – 3827.

Hady, Z. A., Pagetti, J., 1976. Anodic behaviour of titanium in concentrated sulphuric acid solutions. Influence of some oxidizing inhibitors, J. Applied Electrochem., 6, 333-338.

Hariprasad, D., Dash, B., Ghosh, M. K., Anand, S., 2009. Mn recovery from medium grade ore using a waste cellulosic reductant. Ind. J. Chemical Technology, 16, 322-327.

Hashem, M., Abdel-Latif, A.M., Abuzeid, H.M., Abbas, H.M., Ehrenberg, H., Farag, R.S., Mauger, A., Julien, C.M., 2011. Improvement of the electrochemical performance of nanosized α-MnO_2 used as cathode material for Li-batteries by Sn-doping, Journal of Alloys and Compounds, 509, 9669–9674.

Hashem, A.M., Abuzeid, H.M., Mikhailova, D., Ehrenberg, H., Mauger, A., Julien, C.M., 2012. Structural and electrochemical properties of alpha-MnO_2 doped with cobalt, Journal of Materials Science, 47, 5, 2479-2485

Hill, L. I., Verbaere, A., Guyomard, D., 2002. Synthesis of α-, β-, and Low Defect γ-Manganese Dioxides Using the Electrochemical-Hydrothermal Method and Study of their Li Insertion Behavior, Journal of New Materials for Electrochemical Systems, 5, 129-133.

Hosseini, S. M. A., Sigh, V. B., 1993. Active-passive behaviour of titanium and titanium alloy (VT-9) in sulphuric acid solutions, Materials Chemistry and Physics, 33, 63-39.

Ilea, P., Popescu, I. C., Urda, M., Oniciu, L., 1997. The electrodeposition of manganese from aqueous solutions of $MnSO_4$. IV: Electrowinning by galvanostatic electrolysis, Hydrometallurgy, 46, 149-156.

Ilea, P., 2005. Electrosinteze anorganice, Casa Cărții de Știință, 167 – 172.

Jia, F., Chen, M., Wang, C., Wang, J., Zheng, J., 2012. Three-dimensional nano MnO2/CB composite and its application for electrochemical capacitor, Materials Letters, 78, 127–130.

Jia, Z., Yuping, D., Hiu, J., Xiaogang, L., Shunhua, L., 2010. The morphology and electromagnetic properties of MnO2 obtained in 8 T high magnetic field, Journal of Crystal Growth, 312, 2788–2794.

Johnson, J. E., Webb, M. S., Thomas, K., Ono, S., Kirschvink, J. L., 2013. Manganese-oxidizing photosynthesis before the rise of cyanobacteria, Proc. of the Nat. Acad. Sci. United States of America, www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.1305530110

Jorgensen, F. R. A., 1970. Cell Voltage during the Electrolytic Production of Manganese Dioxide, J. Electrochem. Soc., 117, 275.

Kelly, E. J., 1982 în: J.O.'M. Bockris, B.E. Conway, R.E. White (Eds.), Modern Aspects of Electrochemistry, Plenum Press, New York, 1982, p. 319.

Khan Y., Durrani, S. K., Mehmood, M., Khan, M. R., 2011. Mild hydrothermal synthesis of γ-MnO nanostructures and their phase transformation to α-MnO nanowires, J. Mater. Res., Vol. 26, No. 17, 2268 - 2275.

Kholmogorov, A. G., Zyzhaev, A. M., Kononov, U.S., Moiseeva, G.A., Pashkov, G.L., 2001. The production of manganese dioxide from manganese ores of some deposits of the Siberian Region of Russia, Hydrometallurgy, 56, 1-11.

Kijima, N., Sakata, Y., Takahasi, Y., Akimoto, J., Kumagi, T., Igarashi, K., Shimizu, T., 2009. Synthesis and lithium ion insertion/extraction properties of hollandite-type MnO_2 prepared by acid digestion of Mn_2O_3, Solid State Ionics, 180, 616 – 620.

Kim, T.H., Senanayake, G., Kang, J.G., Sohn, J.S., Rhee, K.I., Lee, S.W., Shin, S.M., 2009. Reductive acid leaching of spent zinc carbon batteries and oxidative precipitation of Mn-Zn ferrite nanoparticles. Hydrometallurgy, 96, 154–158.

Kleinsorgen, K., Köhler, U., Bouvier, A., Fölzer, A., 1997. Process for the recovery of metals from used nickel/metalhydride storage batteries. United States Patent 5858061.

Kittel, C., 2005. Introduction to Solid State Physics, 8th ed., Wiley-VCH.

Komaba, S., Esasaki, T., Kumagai, N., 2005. Preparation and electrochemical performance of composite oxide of alpha manganese dioxide and Li–Mn–O spinel, Electrochimica Acta, 50, 2297–2305

Kondrashev, Y.D., 1957. Russ. J. Inorg. Chem., 2, 9–18.

Kononov, Y. S., Pashkov, G. L., Patrushev, V. V., Kholmogorov, A. G., Plekhanov, V. P., 2007. Synthesis of electrolytic manganese dioxide on a heated anode, Zhurnal Prikladnoi Khimii, 80, 339 – 340. 13

Kumar, V., Sahu, S. K., Pandey, B. D., 2010. Prospects for solvent extraction processes in the Indian context for the recovery of base metals. A review. Hydrometallurgy 103, 45-53.

Lai, Y., Jiang, L., Li, J., Zhong, S., Lü, X., Peng, H., & Liu, Y., 2010. A novel porous Pb–Ag anode for energy-saving in zinc electro-winning. Hydrometallurgy 102 (1-4), 73–80.

Lain, M.J., 2001. Recycling of lithium ion cells and batteries. J Power Sources 109(1), 736-738.

Landskrona, S., Melin, A.L., Svensson, V.H., 1983. Process for the recovery of metals from the scrap from nickel–cadmium electric storage batteries, US Patent 4401463.

Lee, S. W., Kim, J., Chen, S., Hammond, P. T., Shao-Horn, Y., 2010. Carbon Nanotube /Manganese Oxide Ultrathin Film Electrodes for Electrochemical Capacitors, ACS Nano, 4, 3889 – 3896.

Li, J., Zhao, Y., Wang, N., Ding, Y., Guan, L., 2012. Enhanced performance of a MnO2–graphene sheet cathode for lithium ion batteries using sodium alginate as a binder J . Mater. Chem., 22, 13002 – 13004.

Li W. N., Yuan, J., Shen, X.F., Gomez-Mower, S., Xu, L.-P., Sithambaram, S., Aindow, M., Suib, S.L., 2006. Hydrothermal Synthesis of Structure- and Shape-Controlled Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieve Nanomaterials, Adv Funct Mater, 16, 1247-1253.

Li, Z., Liu, N., Yin, L., 2012. Three-dimensional nanohybrids of Mn_3O_4/ordered mesoporous carbons for high performance anode materials for lithium-ion batteries. J. Mater. Chem. 22, 16640-16648.

Li, Y., Wu, J., Zhou, W., Gao, E., 2012. Effects of manganese on routine semen quality parameters: results from a population-based study in China. BMC Public Health, 12, 919

Liu, J.L., Fan, L.Z., Qu, X., 2012. Low temperature hydrothermal synthesis of nano-sized manganese oxide for supercapacitors, Electrochimica Acta, 66, 302–305.

Luo, L., Li, F., Zhu, L., Zhang, Z., Ding, Y., Deng, D., 2012. Non-enzymatic hydrogen peroxide sensor based on MnO2-ordered mesoporous carbon composite modified electrode, Electrochimica Acta, 30, Pages 179–183.

Lütjering, G., Williams, J. C., 2007. Engineering Materials and processes - Titanium – 2nd edition, Springer Verlag.

Ma, C. C., Peres, E. M., 1951. Corrosion resistance of anodized and unanodized titanium, Industrial and Engineering Chemistry, 43, 675–679.

Madison, S. A., Tebo, B. M., Mucci, A., Sundby, B., Luther III, G. W., 2013. Abundant Porewater Mn(III) Is a Major Component of the Sedimentary Redox System, Science, 341, 875 – 878.

Malankar, H., Umare, S.S., Singh, K., Sharma, M., 2010. Chemical composition and discharge characteristics of γ-MnO2 prepared using manganese ore, J Solid State Electrochem, 14, 71 – 82.

Martin, D., Garcia, M.A., Diaz, G., Falgueras, G., 2001. A new zinc solvent extraction application: spent domestic batteries treatment plant. Proceedings of the International Solvent Extraction Conference (ISEC'99), vol. 1, Barcelona, Spain, 201–206.

Masters, I.M., Bolton, G.L., Sefton, V.B., 1979. Electrolytic recovery of zinc and manganese dioxide. Canadian Patent no. 1066656.

McLaughlin, W., Adams, S.T., 1999. Li reclamation process. United States Patent no. 5888463.

Meador, W.R., 1995. The PECOS project. J. Power Sources 57, 37-30.

Metikos M, 1985. Anodic oxidation of titanium: Mechanism of non-stoichiometric oxide formation, Surface Technology, 24, 273 – 283.

Mouri, T., Okada, M., 1993. Novel manganese oxides, production thereof, and use thereof. European Patent no. 0581290 B1.

Nakon, G.D., 2004. Preparation and use of organic extractant for recovery of metal ions from aqueous solutions. United States Patent no. 6692709 B2.

Nayak, P.K., Munichandraiah, N., 2010. Electrochemical insertion of Sr2+ ions onto nano δ-MnO_2 particles, Materials Letters, 64, 1319–1321.

Nguyen, T.T., 1991. Process for the simultaneous recovery of manganese dioxide and zinc, United States Patent 4992149.

Pagnanelli, F., Sambenedetto, C., Furlani, G., Veglio, F., Toro, L., 2007. Preparation and characterisation of chemical manganese dioxide: Effect of the operating conditions, J. Power Sources, 166, 567 - 577.

Pande, A.M., Gupta, K.N., Altekar, V.A., 1982. Single cell extraction of zinc and manganese dioxide from zinc sulphide concentrate and manganese ores, Hydrometallurgy 9, 57–68.

Pasero, D., Reeves, N., West, A. R., 2005. Co-doped Mn_3O_4: a possible anode material for lithium batteries. J. Power Sources 141, 156 – 158.

Pavlov, P.D. and Iordanov, N., 1970. Growth Processes of the Anodic Crystalline Layer on Potentiostatic Oxidation of Lead in Sulfuric Acid, J. Electrochem. Soc., 1103-1109.

Pons, L. and Brenet, J. (1965) Compt. Rend, 260, 2483–2486.

Poranen M. M., Salgado P. S., Koivunen M.R., 2008. Structural explanation for the role of Mn^{2+} in the activity of phi6 RNA-dependent RNA polymerase. Nucleic Acids Res, 20, 6633–6644.

Prime Faraday Technology Watch, 2004. A Review of Power Sources for Mobile Applications, Pera Knowledge, 10 – 23.

Pilla, A. S., Duarte, M.E., Mayer, C. E., 2009. Manganese dioxide electrodeposition in sulphate electrolytes: the influence of ferrous ions, J. Electroanal. Chem., 568, 7 -14.

Rácz, R., Manciulea, A.L., Ilea, P., 2011. Manganese recovery from wastes: I. Manganese and Zinc recovery by electrodeposition from spent battery leach liquors, *"Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering", RICCCEXVII,* Sinaia, România.

Rácz, R., Manciulea, A.L., Ilea, P., 2011. Electrochemical behaviour of metallic titanium in MnO_2 electrosynthesis from synthetic solutions simulating spent battery leach liquors. Studia Universitatis Babeș-Bolyai Chemia, 56, 211 – 222.

Rácz, R., Ilea, P., 2013a. Electrolytic recovery of Mn_3O_4 and Zn from sulphuric acid leach liquors of spent zinc–carbon–MnO_2 battery powder, Hydrometallurgy, 139, 116 – 123.

Rácz, R., Glass, I., Jähne, C., Ilea, P., Klingeler, R., 2013b. Microwave synthesis of MnO_2 polymorphs as high performance intercalation materials in $Li|Li^+$ electrochemistry, *manuscris*

Raghavan, R., Upadhyay, R.N., 1999. Innovative hydrometallurgical processing technique for industrial zinc and manganese process residues, Hydrometallurgy, 51, 207 – 226.

Recéndiza, A., Navaa, J. L., Gonzáleza, I., 2008. Electrochemical Characterization of MnO_2 Anodically Formed During the Zinc Electrowinning Process, ECS Transactions, 15, 79-89

Reddy, R.N., Reddy, R.G., Sol–gel MnO_2 as an electrode material for electrochemical capacitors, 2003. J. Power Sources, 124, 330–337.

Ren, Ya, 2011. Graphene/δ-MnO2 composite as adsorbent for the removal of nickel ions from wastewater, Chemical Engineering Journal 175, 1 – 7.

Rickelton, W.A., Boyle, R.J., 1990. The selective recovery of zinc with new thio-phosphinic acids. Solvent Extraction and Ion Exchange, 8, 6, 783–797.

Rodrigues, S., Munichandraiah, N., Shukla, A. K., 1998. A cyclic voltammetric study of the kinetics and mechanism of electrodeposition of manganese dioxide, Journal of Applied Electrochemistry, 28, 1235 – 1241.

Salgado, A.L., Veloso, A.M.O., Pereira, D.D., Gontijo, G.S., Salum, A., Mansur, M.B., 2003. Recovery of zinc and manganese from spent alkaline batteries by liquid–liquid extraction with Cyanex 272. J. Power Sources 115, 367–373.

Sayilgan, E., Kukrer, T., Ferella, F., Akcil, A., Veglio, F., Kitis, M., 2009. Reductive leaching of manganese and zinc from spent alkaline and zinc-carbon batteries in acid media. Hydrometallurgy, 97, 73–79.

Sayilgan, E., Kukrer, T., Civelekoglu, G., Ferella, F., Akcil, A., Veglio, F., Kitis, M., 2009. A review of technologies for the recovery of metals from spent alkaline and zinc–carbon batteries, Hydrometallurgy, 97, 158–166.

Sayilgan, E., Kukrer, T., Yigit, N.O., Civelekoglu, G., Kitis, M., 2010. Acid leaching and precipitation of zinc and manganese from spent battery powders using various reductants. J. Hazardous Materials, 173, 137 – 143.

Schlörb, H., Bungs, M., Plieth, W., 1997 H. Schlörb, M. Bungs, and W. Plieth, Synthesis and electrochemical studies of manganese oxides with spinel structure in aqueous electrolyte (9 M KOH), Electrochimica Acta, 42, 2619 – 2625.

Senanayake, G., Shin, S.M., Senaputra, A., Winn, A., Pugaev, D., Avraamides, A., Sohn, J-S., Kim, D-J., 2010. Comparative leaching of spent zinc-manganese-carbon batteries using sulfur dioxide in ammoniacal and sulfuric acid solutions. Hydrometallurgy, 105, 1, 36-41.

Serstevens, A., 2001. Method for recycling and treating of salt and alkaline batteries. European Patent no. 1148571.

Shin, S.M., Senanayake, G., Sohn, J.S., Kang, J.G., Yang, D.H., Kim, T.H., 2009. Separation of zinc from spent zinc-carbon batteries by selective leaching with sodium hydroxide. Hydrometallurgy, 96, 349–353.

Skopov, S. V., Naboichenko, S. S., Galkova, L. I., 2009. The effect of quality of anodes on the process of electrolytic of manganese dioxide, Tsvetnaya Metallurgiya, 1, 25-27. 15

Sloop, S.E., 2010. System and method for removing an electrolyte from an energy storage and/or conversion device using a supercritical fluid. United States Patent no. 7858216

Steffens, H. D., Brune, M., Vacuum-Plasma-Sprayed Titanium-Manganese Electrode Layersfor MnO_2 Deposition, Journal of Thermal Spray Technology, 4, 85 – 88.

Stern, M., Geary, A. L., 1957. Electrochemical Polarization I. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves. Journal of Electrochemical Society, 104, 56 - 57.

Sumboja, A., Tefashe, U.M., Wittstock, G., Lee, P.S., 2012. Monitoring electroactive ions at manganese dioxide pseudocapacitive electrode with scanning electrochemical microscope for supercapacitor electrodes", J. Power Sources 207, 205-211.

Tanii, T., Tsuzuki, S., Honmura, S., Kamimura, T., Sasaki, K., Yabuki, M., Nishida, K., 2003. Method for crushing cell.United States Patent no. 6524737.

Tedjar, F., Foudraz J.C., 2007. Method for the mixed recycling of lithium-based anode batteries and cells. United States Patent no. 7820317.

Thackery, M.M., 1997. Manganese oxides for lithium batteries, Progress in Solid State Chemistry, 25, 1-71.

Thackery, M.M., David, W.I.F., Bruce, P.G., Goodenough, J.B., 1983. Lithium insertion into manganese spinels. J. B. Mater. Res. Bull., 18, 461 - 472.

Toro, L., Veglio, F., Beolchini, F., Zanetti, M., Furlani, G., 2006. Process and plant for the treatment of run-down batteries. European Patent no. 1684369A1.

USEPA, 2012. http://www.epa.gov/wastes/conserve/materials/battery.htm.

USEPA, Iris, 0373, 2013. http://www.epa.gov/iris/subst/0373.htm.

Utomo, W.B., Donne, S.W., 2006. Electrochemical behaviour of titanium in H_2SO_4 – $MnSO_4$

electrolytes, Electrochimica Acta, 51, 3338-3345. 16

Van Erkel, J., 2002. Recovery of cadmium and nickel from batteries. United States Patent no. 5407463.

Vatistas, N., Bartolozzi, M., Arras, S., 2001. The dismantling of spent alkaline zinc manganese dioxide batteries and the recovery of the zinc from the anodic material. J. Power Sources, 101, 182 – 187

Veglio, F., Trifoni, M., Aburuzzese, C., Toro, L., 2001. Column leaching of a manganese dioxide ore: a study by using fractional factorial design. Hydrometallurgy, 59, 31-44.

Veloso, L.R.S., Rodrigues, L.E.O.C., Ferreira, D.A., Magalhaes, F.S., Mansur, M.B., 2005. Development of a hydrometallurgical route for the recovery of zinc and manganese from spent alkaline batteries. J. Power Sources 152, 295-302.

Verbaan, B., Mullinder, B., 1981. The simultaneous electrowinning of manganese dioxide and zinc from purified neutral zinc sulphate at high current efficiencies. Hydrometallurgy, 7, 339-352.

Victor, V. De, Pomerantseva, E., Kulova, T.L., Grigorieva, A.V., Skundin, A.M., Goodilin, E.A., Tretyakov, Y.D., 2009. Synthesis, chemical modification and electrochemical behaviour of layered sodium manganese dioxide, Mendeleev Commun., 19, 187 – 189.

Wang, C., Yin, L., Xiang, D., Qi, Y., 2012. Uniform carbon layer coated Mn_3O_4nanorod anodes with improved reversible capacity and cyclic stability for lithium ion batteries. ACS Appl. Mater. Interfaces, 4, 1636 – 1642.

Wang, H., Cui, L.F., Yang, Y.A., Casalongue, H.S., Robinson, J.T., Liang, Y.Y., Cui, Y., Dai, H.J., 2010. Mn_3O_4-Graphene Hybrid as a High-Capacity Anode Material for Lithium Ion Batteries. J. Am. Chem. Soc., 132, 13978 – 13980.

Wang, N., Cao, X., Lin, G., Shihe, Y., 2007. λ-MnO2 nanodisks and their magnetic properties Nanotechnology, 18, 475605.

Wang, Y., Liu, H., Sun, X., Zhitomirsky, I., 2009. Manganese dioxide–carbon nanotube nanocomposites for electrodes of electrochemical supercapacitors, Scripta Materialia, 61, 1079–1082.

Wang, Y., Yu, S.F., Sun, C.Y., Zhu, J.T., Yang, Y.H., 2012. MnO_2/onion-like carbon nanocomposites for pseudocapacitors, J. Materials Chemistry, 22, 17584.

Wark, I.W., 1963. Influence of cobalt on the electrodeposition of zinc. Proceedings of the First Australian Conference on Electrochemistry, Pergamon, 889 - 900.

Wei, Q., Ren, X., Du, J., Wei, S., Hu, S., 2010. Study of the electrodeposition conditions of metallic manganese in an electrolytic membrane reactor, Minerals Engineering, 23, 578–586.

Welz, B., Sperling, M., Resano, M., 1998. Atomic absorption Spectrometry, 3rd ed., Wiley-VCH

WHO, *IARC* Monographs, 2013. http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/index. php.

Williams, M., Todd, G. D., Roney, N., et al., 2012. Toxicological Profile for Manganese, Atlanta (GA): Agency for Toxic Substances and Disease Registry (US); http://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK158871/

Zenger, T., Krebs, A., van Deutekom, H.J.H., 2010. Method of and apparatus for dismantling and storage of objects comprising alkali metals, such as alkali metal containing batteries. United States Patent no. 7833646 B2.

Zhang, W., Ren, X., Yang, Z., Wang, Q., Huang, F., 2007. Hydrothermal synthesis of crystalline α-/β-MnO2 nanorods via γ-MnOOH nanorod precursors, Front. Chem. Eng. China, 1, 365–371.

Zhang, W., Cheng, C.Y., 2006. Manganese metallurgy, recovery and control — a literature review. Part I: Manganese Metallurgy, CSIRO Minerals, Australia, DMR - 2809

Zhang, W., Cheng, C.Y., 2007. Manganese metallurgy review. Part I: Leaching of ores/secondary materials and recovery of electrolytic/chemical manganese dioxide, Hydrometallurgy, 89, 137–159.

Zhang, W., Cheng, C.Y., 2007. Manganese metallurgy review. Part II: Manganese separation and recovery from solution, Hydrometallurgy 89, 137–159.

Zhang, W., Cheng, C.Y., 2007. Manganese metallurgy review. Part III: Manganese control in zinc and copper electrolytes, Hydrometallurgy 89, 137–159.

Zhang, Q. B., Hua, Y., 2009. Effect of Mn^{2+} ions on the electrodeposition of zinc from acidic sulphate solutions, Hydrometallurgy, 99, 249 – 254.

Zhang, Q.H., Sun, S., Li, S., Jiang, H., Yu, J.G., 2007. Adsorption of lithium ions on novel nanocrystal MnO_2, Chemical Engineering Science, 62, 4869–4874.

Zhang, X., Sun, X., Zhang, H., Zhang, D., ma, Y., 2013. Microwave-assisted reflux rapid synthesis of MnO_2 nanostructures and their application in supercapacitor, Electrochimica Acta, 87, 637-644.

Zhao, G., Liu, Q., 2011. Effects of impurities ions on zinc electrowinning process in alkaline leaching. IPCBEE vol. 1, IACSIT Press, 397 – 400.

Zhou, M., Zhang, X., Wei, J., Zhao, S., Wang, L., Feng, B., 2011. Morphology controlled synthesis and novel microwave absorption properties of hollow urchinlike alpha-MnO_2 nanostructures, J. Physical Chemistry C, 115, 1389 – 1402.

Zhu, J., Shi, W., Xiao, N., Rui, X., Tan, H., Lu, X., Hng, H.H., Ma, J., Yan, Q., 2012. Oxidation-Etching Preparation of MnO2 Tubular Nanostructures for High-Performance Supercapacitors, Appl. Mater. Interfaces, 4, 2769—2774.

Xia, H., Wang, Y., Lin, J., Lu, L., 2012. Hydrothermal synthesis of MnO_2/CNT nanocomposite with a CNT core/porous MnO_2 sheath hierarchy architecture for supercapacitors, Nanoscale Research Letters, 9, 7 – 33.

Xiao, L., Yang, Y., Yin, J., Li, Q., Zhang, L., 2009. Low temperature synthesis of flower-like $ZnMn_2O_4$ superstructures with enhanced electrochemical lithium storage. J. Power Sources, 194, 1089 – 1093.

Yamaji, N., Sasaki, A., X, J. X., Yokosho, K., Ma, J. F., 2013. A node-based switch for preferential distribution of manganese in rice, Nature Communications, 4, doi: 10.1038/ncomms3442

Ye, K.H., Z.Q., Xu, C.W., Li, N., Chen, Y.B., Su, Y.Z., 2013. MnO_2/reduced graphene oxide composite as high-performance electrode for flexible supercapacitors, Inorganic Chemistry Communications, 30, 1–4.

Yousefi, T., Golikand, A.N., Hossein Mashhadizadeh, M., Aghazadeh, M., 2012. Facile synthesis of α-MnO_2 one-dimensional (1D) nanostructure and energy storage ability studies, Journal of Solid State Chemistry, 190, 202-207.

Yi, L., Zhang, J., Qian, Y., 2006. A simple method of fabricating large-area α-MnO2 nanowires and nanorods, Journal of Solid State Chemistry, 179, 1757–1761.

Yu, P., O'Keefe, T.J., 2002. Evaluation of lead anode reactions in acid sulphate electrolytes II. Manganese reactions, J. Electrochem.Soc., 149, 558 – 569.

Yuping, D., He, M., Xiaogang, L., Shunhua, L., Zhijlang, J., 2010. The microwave electromagnetic characteristics of manganese dioxide with different crystallographic structures, Physica B - Condensed Matter, 405, 1826–1831.