

PRODUÇÃO DE DIÓXIDO DE MANGANÊS ELETROLÍTICO PARA USO EM BATERIAS DE LÍTIO

Edison A. Laurindo, Fábio A. Amaral, Márcio L. dos Santos, Luiz C. Ferracin, Ademir Carubelli*, Nerilso Bocchi e Romeu C. Rocha-Filho

Departamento de Química - Universidade Federal de São Carlos - CP 676 - 13560-970 - São Carlos - SP

Recebido em 12/3/98; aceito em 7/4/99

PRODUCTION OF ELECTROLYTIC MANGANESE DIOXIDE FOR USAGE IN LITHIUM BATTERIES. The ϵ phase of electrolytic manganese dioxide (EMD) is the structural form most easily converted in the LiMn_2O_4 spinel used as cathode in lithium batteries. Thus, employing titanium as anode, a study of electrolysis parameters was carried out in order to determine the best conditions to produce an ϵ -EMD suitable for that spinel preparation. The influence of solution temperature (65°C and 90°C) and current density (between 1 mA/cm^2 and 17.5 mA/cm^2) on the anode potential and the EMD properties was investigated using an aqueous $2.0\text{ mol/L MnSO}_4 + 0.30\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ solution. In any of the electrolysis conditions tested only the ϵ -EMD structure was obtained, but its specific surface area varied with the applied current density and temperature. Drying the ϵ -EMD at temperatures between 60°C and 120°C did not cause any phase changes. To produce a suitable EMD at the highest current density possible without passivation of the titanium anode, the best electrolysis parameters were determined to be 90°C and 15 mA/cm^2 . The ϵ -EMD thus obtained had a specific surface area (BET) of ca. $65\text{ m}^2/\text{g}$.

Keywords: electrolytic manganese dioxide; EMD; ϵ - MnO_2 ; electrolytic parameters; properties of EMD.

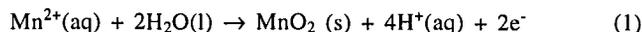
INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, ocorreu um acentuado aumento no uso de equipamentos eletrônicos portáteis. Isso fez que houvesse uma também crescente miniaturização desses equipamentos, levando a uma demanda por baterias de tamanho e massa reduzidos, longa durabilidade, alta segurança e baixo potencial de agressão ao meio ambiente, quando descartadas. As baterias recarregáveis de lítio têm sido uma boa opção para atender a essa demanda¹⁻³. O material do catodo utilizado nessas baterias é, comumente, um óxido lamelar do tipo LiMO_2 ($M = \text{Co}$ ou Ni), sendo o óxido de cobalto o mais extensivamente usado^{4,5}. Como os íons de cobalto e níquel são ambientalmente tóxicos, há grande interesse em substituir estes óxidos por outros de menor toxicidade, mas com semelhante desempenho eletroquímico (capacidade de carga específica). Um dos óxidos com grande potencial para tal é o espinélio que contém íons manganês, LiMn_2O_4 ⁶⁻⁸. Espinélios são compostos de fórmula geral AB_2O_4 , onde os íons oxigênio estão arranjados em um empacotamento cúbico compacto e os cátions A e B ocupam sítios tetraédricos e octaédricos, respectivamente⁶. A estrutura do espinélio LiMn_2O_4 é atrativa para reações de inserção e desinserção de íons lítio porque apresenta túneis tridimensionais para a difusão desses íons⁹. Esse espinélio é, comumente, obtido a partir do dióxido de manganês e de um sal (ou hidróxido) de lítio, por diferentes técnicas^{10,11}.

O dióxido de manganês de diferentes origens, seja natural, química ou eletrolítica, apresenta-se em diferentes formas alotrópicas (α , β , ϵ , γ , ramsdelita etc.). Estas apresentam diferentes atividades eletroquímicas, sendo que as formas γ e ϵ se destacam, o que foi explicado por Poinson *et al.*¹² como decorrente de um alto grau de desordem dessas formas alotrópicas. O dióxido de manganês eletrolítico (DME), que pode se apresentar tanto na forma γ como na ϵ , vem sendo utilizado há bastante tempo na construção de baterias primárias¹³ e é um

material promissor na obtenção do espinélio LiMn_2O_4 usado como catodo de baterias recarregáveis de lítio. Pistoia *et al.*¹⁰ encontraram que, dentre as formas α , β , ϵ e ramsdelita do DME, a ϵ é a mais facilmente convertida no espinélio LiMn_2O_4 .

O DME pode ser obtido através da eletrólise de soluções ácidas de íons Mn^{2+} , sendo esta a reação anódica:



A atividade eletroquímica do DME obtido e o rendimento da eletrólise são dependentes da composição e da temperatura da solução eletrolítica, da densidade de corrente, bem como do material de anodo. Diversos materiais podem ser utilizados como anodo nesta eletrólise, sendo que grafite, chumbo e titânio são os mais conhecidos¹⁴. O uso de grafite é vantajoso devido a seu baixo custo e por não se passivar mesmo para altas densidades de corrente. Entretanto, anodos de grafite sofrem desgaste e danos decorrentes da aplicação de altas densidades de corrente¹⁵ e/ou da remoção do DME. Anodos de chumbo puro são pouco atrativos porque esse metal é mole, sendo necessário o uso de suas ligas (5-8% de antimônio, por exemplo). A grande vantagem desse metal é a sua reutilização através de repetidas refunções do eletrodo; o seu maior inconveniente é a contaminação do DME com chumbo, o que pode prejudicar o seu desempenho quando usado em baterias¹⁴. Nos últimos anos, o titânio tem sido o material de anodo mais usado para a produção do DME, dado que as condições de eletrólise requeridas para seu uso coincidem com as que favorecem a obtenção de um DME de melhor qualidade^{14,16}. Além disso, o DME depositado sobre titânio é pouco aderente e, portanto, de fácil remoção quando comparado com aquele depositado sobre outros materiais, evitando a contaminação do DME e o desgaste do anodo. Um problema encontrado quando se emprega altas densidades de corrente com os anodos de titânio é a sua passivação, decorrente do crescimento de um filme de óxido que, neste caso específico, pode apresentar espessuras superiores a 10 nm e mostrar-se estável mesmo em meios ácidos¹⁷. A ocorrência do fenômeno da passivação em anodos de titânio pode reduzir a qualidade do DME produzido

* Endereço atual: Departamento de Química - Universidade Federal do Paraná - C.P. 19.081 - 81531-990 Curitiba - PR.

ou mesmo inviabilizar o processo de eletrólise. Um dos modos de minimizar este problema têm sido a adição de MnO_2 em pó à solução eletrolítica^{18,19}.

O presente trabalho teve como objetivo determinar os parâmetros de eletrólise necessários para a produção de DME para uso em catodos de baterias de lítio. Assim, utilizando-se anodos de titânio, visou-se obter DME na forma ϵ , com razoável área superficial específica, num tempo curto.

PARTE EXPERIMENTAL

Para a eletrólise foi utilizada uma célula eletroquímica de 1 L de capacidade, com três eletrodos apoiados em uma tampa confeccionada em PVC. O eletrodo de trabalho era uma chapa de titânio (98,8% - FAENQUIL) de 20 cm de altura por 3 cm de largura e 0,2 cm de espessura, parcialmente submersa na solução (8 cm da altura); o de referência um eletrodo de hidrogênio imerso na mesma solução; duas chapas de zircônio (5 cm \times 4 cm) foram usadas como contra-eletrodo. Previamente a cada eletrólise, a superfície do eletrodo de titânio era lixada mecanicamente (lixa 320, 3M) e ativada quimicamente com solução de HNO_3 35% (v/v) + HF 5% (v/v).

A solução eletrolítica utilizada na maioria dos experimentos continha MnSO_4 2,0 mol/L + H_2SO_4 0,30 mol/L. Em alguns experimentos a concentração de MnSO_4 foi diminuída para 1,0 mol/L ou 0,50 mol/L; em outros experimentos, adicionou-se HCl de modo a resultar nas seguintes concentrações: $1,0 \times 10^{-3}$ mol/L, $5,0 \times 10^{-2}$ mol/L e $1,0 \times 10^{-1}$ mol/L. As temperaturas de solução utilizadas foram cerca de 65°C e 90°C.

A produção do DME foi realizada galvanostaticamente, utilizando-se uma fonte estabilizada Dower-FCC, modelo 3005-D, monitorando-se o potencial do eletrodo de trabalho.

Após ser retirado da superfície do titânio e lavado com água desionizada (Millipore, mod. Milli-Q Plus) até pH entre 6 e 7, o DME produzido foi seco em estufa em distintas temperaturas (60°C, 80°C, 100°C e 120°C) até massa constante. O DME assim seco foi caracterizado quanto à sua estrutura por difratometria de raios X, em um difratômetro Siemens, modelo D5000 (radiação $\text{CuK}\alpha$ e filtro de Ni).

A caracterização morfológica dos depósitos de DME, previamente retirados da superfície do titânio e secos a 60°C, foi feita por microscopia eletrônica de varredura (MEV), usando-se um aparelho Leica/Cambridge, modelo stereoscan 440.

A área superficial específica de diferentes DME, previamente triturados e peneirados (Granutest - 0,062 mm), secos a 60°C até massa constante, foi determinada pelo método BET em um aparelho da CG Instrumentos Científicos Ltda., modelo CG-2000.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Investigação das melhores condições para a produção do DME

Como mencionado acima, um problema encontrado na utilização de anodos de titânio é a possibilidade de sua passivação; por outro lado, almeja-se produzir o DME no menor tempo possível. Assim, há necessidade de se investigar as condições de eletrólise (composição do eletrólito, temperatura, densidade de corrente e tempo de eletrólise) que permitam a obtenção de DME em tempo e quantidade razoáveis.

Resultados relatados na literatura²⁰, para anodos de grafite, indicam que a adição de ácido sulfúrico à solução de MnSO_4 aumenta a eficiência de corrente do processo de obtenção de DME; esta eficiência é maior ainda quando a razão entre as concentrações de H_2SO_4 e MnSO_4 é cerca de 0,2. Por outro lado, no caso de anodos de titânio, sabe-se que essa eficiência de corrente situa-se entre 85% e 95%, para temperaturas entre 65°C e 90°C²¹. Assim, inicialmente estudou-se o efeito da densidade de corrente na passivação do eletrodo de titânio, usando-se uma solução eletrolítica contendo MnSO_4 2,0 mol/L +

H_2SO_4 0,30 mol/L ($[\text{H}_2\text{SO}_4]/[\text{MnSO}_4] = 0,15$) e efetuando as eletrólises a 65°C.

A Figura 1 mostra cronopotenciogramas obtidos para densidades de corrente (j) entre 1,0 mA/cm² e 8,0 mA/cm² aplicadas durante tempos de até 80 min. Ao se aumentar j de 7,0 mA/cm² para 8,0 mA/cm², o potencial do eletrodo de titânio aumentou sensivelmente a partir de cerca de 20 min de eletrólise, claramente indicando o surgimento do fenômeno de passivação do eletrodo.

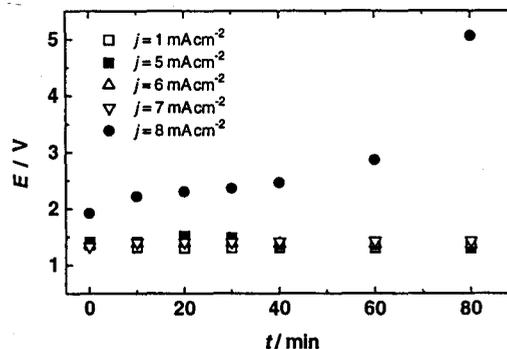


Figura 1. Cronopotenciogramas obtidos para produção de DME em solução de MnSO_4 2,0 mol/L + H_2SO_4 0,30 mol/L, a 65°C, para j entre 1,0 mA/cm² e 8,0 mA/cm²; potencial medido contra um eletrodo de hidrogênio imerso na mesma solução.

Decidiu-se, então, verificar se a razão entre as concentrações de H_2SO_4 e MnSO_4 tinha alguma influência sobre o fenômeno de passivação. Para isto, manteve-se os parâmetros de eletrólise constantes ($j = 8,0$ mA/cm², $\theta = 65^\circ\text{C}$) e dobrou-se e quadruplicou-se a razão entre as concentrações de H_2SO_4 e MnSO_4 . Observou-se que o fenômeno de passivação do eletrodo continuou ocorrendo e que não havia uma relação entre o tempo para que o fenômeno aparecesse e a razão entre as concentrações de H_2SO_4 e MnSO_4 . Claramente a estabilidade do filme de passivação não é alterada aumentando-se a concentração de H_2SO_4 na solução. Em vista desses resultados, nos experimentos seguintes (vide abaixo) utilizou-se solução eletrolítica contendo H_2SO_4 e MnSO_4 na razão inicial entre suas concentrações (0,15).

Sabendo que a eficiência de corrente do processo de obtenção de DME aumenta com a temperatura, investigou-se o que ocorreria com o fenômeno de passivação do eletrodo em função da densidade de corrente, na temperatura de 90°C. A Figura 2 mostra cronopotenciogramas obtidos para densidades de corrente entre 1,0 mA/cm² e 17,5 mA/cm², aplicadas durante tempos de até 300 min. Ao se aumentar j de 15,0 mA/cm² para 17,5 mA/cm², o potencial do eletrodo de titânio aumentou sensivelmente a partir de cerca de 150 min de eletrólise. Comparando-se os resultados mostrados nas Figs. 1 e 2, conclui-se que o fenômeno de passivação é desfavorecido à medida que a temperatura é aumentada, podendo-se realizar a produção de DME a maiores densidades de corrente. Portanto, do ponto de vista da taxa de produção de DME, eletrólises realizadas a 90°C são preferíveis. Nestas condições (90°C, 15 mA/cm² e 6-7 h de eletrólise), determinou-se que a eficiência do processo é de 95-97%, valor que está de acordo com dados da literatura²¹.

Considerando que a forma ϵ do DME é a desejável como material precursor do espinélio LiMn_2O_4 usado em catodos de baterias de lítio, foi investigado se o processo de secagem do DME influenciava na fração em que a forma alotrópica ϵ ocorria no DME produzido a partir de soluções eletrolíticas de MnSO_4 2,0 mol/L + H_2SO_4 0,3 mol/L, sempre mantidas a 90°C e aplicando-se uma densidade de corrente fixa de 15 mA/cm². Para tal, realizou-se secagens a 60°C, 80°C, 100°C e 120°C até massa constante.

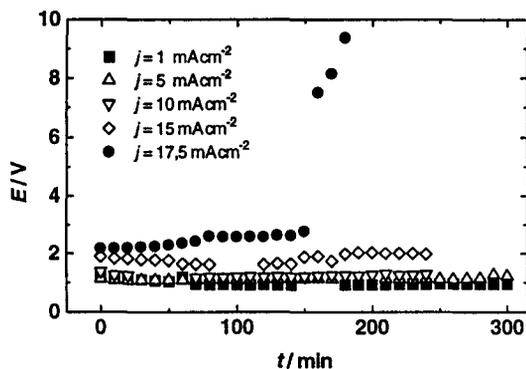


Figura 2. Cronopotenciogramas obtidos para produção de DME em solução de $MnSO_4$ 2,0 mol/L + H_2SO_4 0,30 mol/L, a 90°C, para j entre 1,0 mA/cm² e 17,5 mA/cm²; potencial medido contra um eletrodo de hidrogênio imerso na mesma solução.

Por outro lado, sabe-se também que, quando o DME é obtido a partir de uma solução eletrolítica composta de cloreto de manganês (II) e ácido clorídrico, o produto apresenta uma morfologia fibrilar²². Dado que o espinélio $LiMn_2O_4$ pode ser obtido pela reação em estado sólido entre o DME e um sal (ou hidróxido) de lítio, espera-se que um DME de maior área superficial específica facilite a ocorrência de tal reação. Portanto, decidiu-se adicionar ácido clorídrico em quantidades variáveis ao eletrólito usado neste estudo ($MnSO_4$ 2,0 mol/L + H_2SO_4 0,30 mol/L), a fim de averiguar se o DME obtido nestas condições também apresentava uma morfologia fibrilar e uma maior área superficial. Para tal também produziu-se DME a partir de soluções eletrolíticas de $MnSO_4$ 2,0 mol/L + H_2SO_4 (0,30 - x) mol/L + HCl x mol/L (para $x = 1,0 \times 10^{-3}$ mol/L, $5,0 \times 10^{-2}$ mol/L e $1,0 \times 10^{-1}$ mol/L), sempre mantidas a 90°C e aplicando-se uma densidade de corrente fixa de 15 mA/cm².

Caracterização dos DME obtidos

Difração de raios X

A Figura 3 mostra difratogramas para amostras de DME obtidas a 90°C e $j = 15$ mA/cm² e secadas em distintas temperaturas. Em todas as amostras há predominância da forma ϵ do MnO_2 (JCPDS 30-0820) e de pequena quantidade da forma ramsdelita (JCPDS 39-0375). Destes resultados conclui-se que variações na temperatura de secagem (60°C a 120°C) não afetaram a estrutura do DME obtido. Por outro lado, o aspecto dos difratogramas obtidos indica que a cristalinidade das amostras era baixa.

Microscopia eletrônica de varredura

As Figuras 4 e 5 mostram micrografias de amostras de DME obtidas a 90°C, para $j = 1$ mA/cm² (duração da eletrólise: 6-7 h) e 15 mA/cm² (duração da eletrólise: 6-7 h). Observando-se essas micrografias e tendo em conta o valor de carga envolvida em cada caso, pode-se afirmar que a superfície das amostras é rugosa com áreas de maior e menor concentração de depósito; no caso da amostra obtida a maior densidade de corrente, fica nítida a presença de trincas. Quando as regiões de maior concentração de depósito são visualizadas através de um aumento de 4400 vezes, percebe-se que as partículas superficiais têm a forma de plaquetas e agulhas, sendo que para $j = 15$ mA/cm² a presença de plaquetas é predominante. As micrografias de amostras de DME obtidas a 1 mA/cm² e diferentes temperaturas mostram que o aumento da temperatura da solução eletrolítica também favoreceu a formação de partículas superficiais maiores, aumentando a presença de plaquetas.

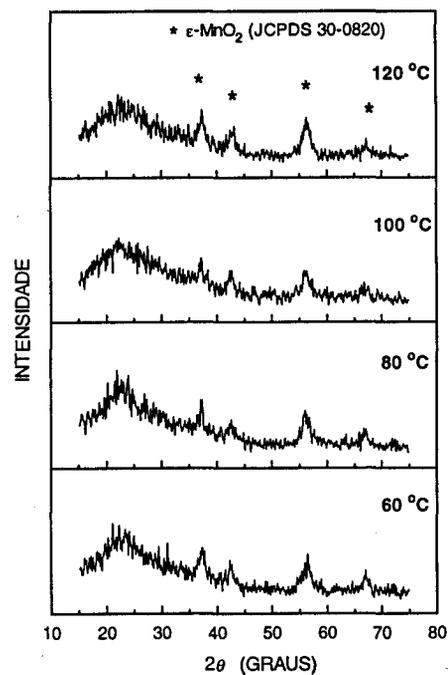
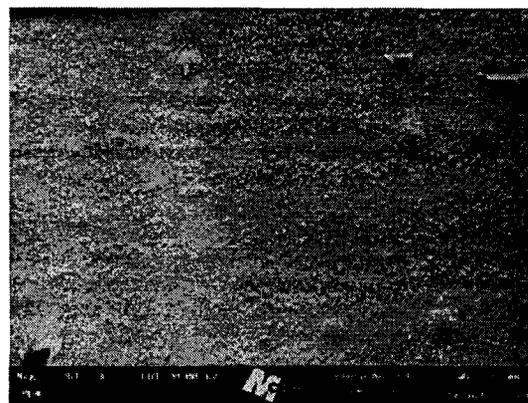
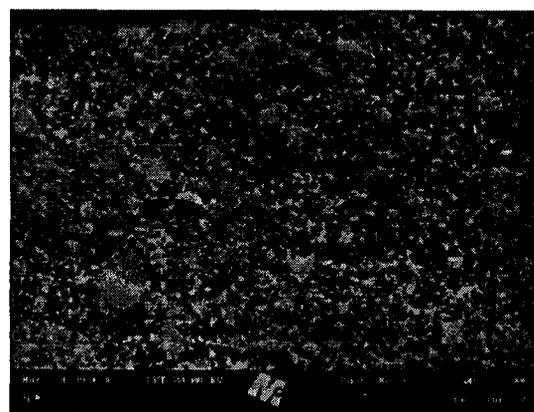


Figura 3. Difratogramas de DME produzidos em solução de $MnSO_4$ 2,0 mol/L + H_2SO_4 0,30 mol/L, a 90°C, para $j = 15,0$ mA/cm² e submetidos a diferentes temperaturas de secagem até massa constante.

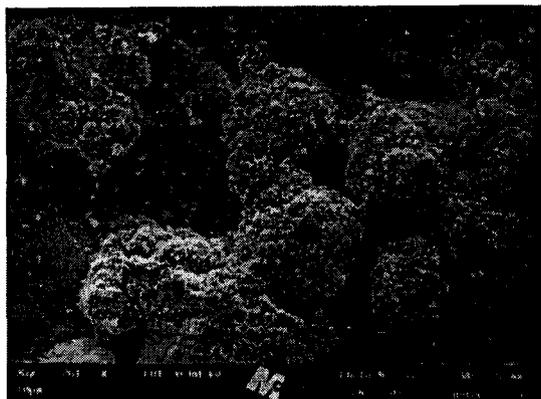


(a)

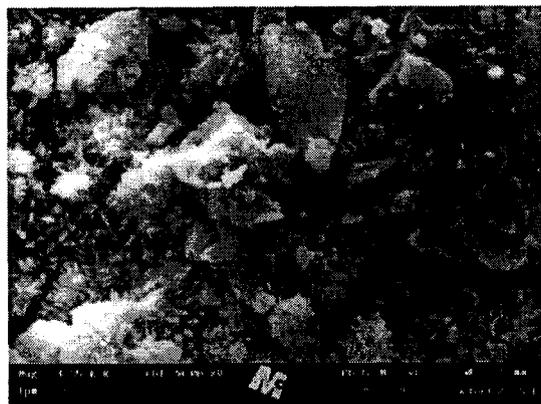


(b)

Figura 4. Micrografias de DME produzido em solução de $MnSO_4$ 2,0 mol/L + H_2SO_4 0,30 mol/L, a 1,0 mA/cm² e 90°C, seco a 60°C. (a) Ampliação de 260 vezes. (b) Ampliação de 4400 vezes.



(a)

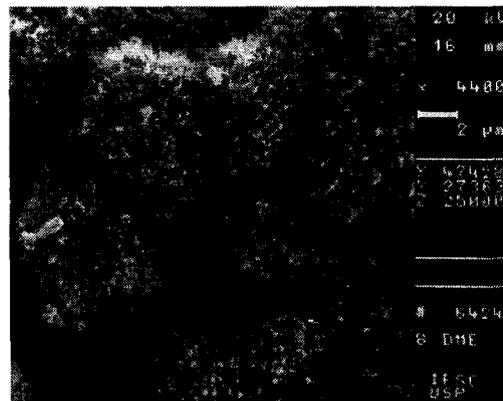


(b)

Figura 5. Micrografias de DME produzido em solução de $MnSO_4$ 2,0 mol/L + H_2SO_4 0,30 mol/L, a 15,0 mA/cm² e 90°C, seco a 60°C. (a) Ampliação de 260 vezes. (b) Ampliação de 4400 vezes.



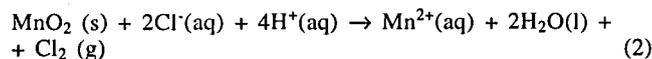
(a)



(b)

Figura 6. Micrografias de DME produzido em solução de $MnSO_4$ 2,0 mol/L + H_2SO_4 0,20 mol/L + HCl 0,10 mol/L, a 15,0 mA/cm² e 90°C, seco a 60°C. (a) Ampliação de 260 vezes. (b) Ampliação de 4400 vezes.

A Figura 6 mostra uma micrografia de uma amostra de DME produzida em eletrólito contendo HCl em concentração de 0,1 mol/L, a 90°C, aplicando-se uma densidade de corrente de 15 mA/cm². Comparando-se esta figura com a anterior, nota-se que a presença de íons cloreto levou a uma mudança no aspecto superficial das partículas de DME, passando a predominar a presença de agulhas (aspecto fibrilar). Para as concentrações menores de íons cloreto ($1,0 \times 10^{-3}$ mol/L e $5,0 \times 10^{-2}$ mol/L), esta influência sobre o aspecto superficial das partículas de DME não foi observada. Segundo Qixin *et al.*²², essa transformação provavelmente decorre da reação dos íons cloreto com o DME depositado:



o que faz que as partículas tenham a forma fibrilar, que, em princípio, implicaria em uma maior área superficial específica. Esta reação implica que a obtenção de partículas com a forma fibrilar (maior área superficial) leva a uma diminuição do rendimento do processo de produção do DME. Conforme ressaltado anteriormente por Qixin *et al.*²², a cinética da reação descrita pela equação 2 depende fortemente da concentração de HCl. Como já mencionado, apesar de se ter utilizado concentrações de HCl iguais a $1,0 \times 10^{-3}$ mol/L, $5,0 \times 10^{-2}$ mol/L e $1,0 \times 10^{-1}$ mol/L, partículas com aspecto fibrilar foram obtidas somente para a concentração mais alta. Isto indica que este último valor de concentração é próximo do mínimo necessário para que a reação ocorra e, portanto, a diminuição do rendimento do processo é pouco significativa.

Medidas de área superficial específica

Para uso em catodos de baterias de lítio, o DME, após mistura com um sal (ou hidróxido) de lítio, é tratado termicamente para que ocorra a reação de formação do $LiMn_2O_4$; espera-se que DME de maior área superficial específica facilite a ocorrência desta reação. Daí o interesse em se determinar a área superficial específica dos DME produzidos.

Os valores da área superficial específica determinados pelo método BET, para DME obtidos em diferentes condições de eletrólise, em solução de $MnSO_4$ 2,0 mol/L + H_2SO_4 0,30 mol/L ou em solução de $MnSO_4$ 2,0 mol/L + H_2SO_4 0,20 mol/L + HCl 0,10 mol/L, estão listados na Tabela 1. Estes valores e variações são coerentes com aqueles relatados por Preisler¹⁹ e por Piao *et al.*²³ para DME também obtido sobre titânio. Por outro lado, conforme relatado por Kozawa²⁴, valores e variações semelhantes da área superficial específica (método BET) também foram encontrados quando anodos de grafite ou de chumbo foram utilizados.

Observa-se que, para $j = 1,0$ mA/cm², a área superficial específica do DME diminuiu consideravelmente com o aumento da temperatura da solução eletrolítica, o que também foi observado para DME produzido sobre anodo de platina a partir de solução contendo $MnSO_4$ 1,0 mol/L + H_2SO_4 0,20 mol/L²⁴. Mantendo-se a temperatura da solução eletrolítica em 90°C e aumentando-se a densidade de corrente, a área superficial específica aumentou. Aumento semelhante da área superficial específica com a densidade de corrente para DME produzido sobre anodo de titânio foi encontrado por Preisler¹⁹ usando uma solução de $MnSO_4$ 0,3-0,5 mol/L + H_2SO_4 0,4-0,7 mol/L,

Tabela 1. Valores da área superficial específica determinados pelo método BET, para DME obtido em diferentes condições de eletrólise, em solução de MnSO_4 2,0 mol/L + H_2SO_4 0,30 mol/L, e seco a 60°C até massa constante.

Temperatura de eletrólise/°C	Densidade de corrente/ mA/cm ²	Área superficial específica/ m ² /g
65	1,0	64,8 ± 0,3
90	1,0	29,2 ± 0,1
90	15,0	64,0 ± 0,2
90*	15,0	65,6 ± 0,3

* Neste caso a solução tinha a seguinte composição: MnSO_4 2,0 mol/L + H_2SO_4 0,20 mol/L + HCl 0,10 mol/L.

a 90-95°C. Além disso, Kozawa²⁴ relata que a densidade do DME depositado sobre anodo de grafite diminui cerca de 23% à medida que a densidade de corrente é aumentada de seis vezes. Portanto, o aumento da área superficial específica do DME quando a densidade de corrente é aumentada, a uma dada temperatura da solução, decorre diretamente da diminuição da densidade do material obtido. O mesmo efeito deve ocorrer quando a temperatura da solução é diminuída, para uma dada densidade de corrente.

Finalmente, comparando-se os resultados relatados nas duas últimas linhas da Tabela 1, observa-se que a adição de íons cloreto ao eletrólito, ao contrário do que se previa, não influenciou de modo algum na área superficial específica do DME obtido. Assim, a obtenção de DME fibrilar não é vantajosa, pois não levou a uma maior área superficial específica, o que indica que a densidade do DME é essencialmente determinada pela densidade de corrente e pela temperatura da solução usadas na eletrólise.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos permitem concluir que as melhores condições para a produção de DME para uso em catodos de baterias de lítio, na forma ϵ , com razoável área superficial específica (cerca de 65 m²/g), utilizando-se anodos de titânio, são: eletrólito MnSO_4 2,0 mol/L + H_2SO_4 0,30 mol/L, temperatura da solução eletrolítica de 90°C e densidade de corrente de 15 mA/cm². Nessas condições é possível produzir uma massa relativamente grande de DME num tempo razoavelmente curto e o anodo de titânio pode ser utilizado por muitas horas sem que ocorra o fenômeno de passivação. Por outro lado, cabe destacar que a temperatura de secagem (60°C a 120°C) não afeta a estrutura ϵ - MnO_2 dos DME produzidos, o que é importante do ponto de vista da utilização desse material como precursor do espinélio LiMn_2O_4 usado como catodo de baterias recarregáveis de lítio.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP, ao CNPq e ao Programa RHAEC/CNPq por auxílios/bolsas concedidos.

REFERÊNCIAS

1. Abraham, K. M.; *Electrochim. Acta* **1993**, *38*, 1233.

- Megahed, S.; Scrosati, B.; *J. Power Sources* **1994**, *51*, 79.
- Megahed, S.; Ebner, W.; *J. Power Sources* **1995**, *54*, 155.
- Desilvestro, J.; Haas, O.; *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137*, 5C.
- Koksbang, R.; Barker, J.; Shi, H.; Saïdi, M. Y.; *Solid State Ionics* **1996**, *84*, 1.
- Thackeray, M. M.; Johnson, P. J.; Picciotto, L. A. de; Bruce, P. G.; Goodenough, J. B.; *Mat. Res. Bull.* **1984**, *19*, 179.
- Tarascon, J. M.; Guyomard, D.; *Electrochim. Acta* **1993**, *38*, 1221.
- Gao, Y.; Dahn, J. R.; *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 100.
- Thackeray, M. M.; *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 2558.
- Pistola, G.; Antonini, A.; Zane, D.; Pasquali, M.; *J. Power Sources* **1995**, *56*, 37.
- Xia, Y.; Takeshige, H.; Noguchi, H.; Yoshio, M.; *J. Power Sources* **1995**, *56*, 61.
- Poinsignon, C.; Amarilla, J. M.; Tedjar, F.; *Solid State Ionics* **1994**, *70/71*, 649.
- Kozawa, A.; In *Batteries*; Kordesch, K., Ed.; Marcel Dekker: Nova Iorque 1974; v. 1; p. 436.
- Rethinaraj, J.; P.; Visvanathan, S.; *Mater. Chem. Phys.* **1991**, *27*, 337.
- Ref. 13; p. 449-450.
- Preisler, E.; *J. Appl. Electrochem.* **1989**, *19*, 559.
- Kelly, E. J.; *Electrochemical Behaviour of Titanium*. In *Modern Aspects of Electrochemistry*; Bockris, J. O'M.; Conway, B. E.; White, R. E., Ed.; Plenum Press: Nova Iorque 1982; vol. 14, cap. 5.
- Kozawa, A.; Matsuki, K.; Takahashi, K.; Burns, R.; In *Advances in Battery Materials and Processes*; McBreen, J.; Yeo, R. S.; Chin, D. T.; Tseung, A. C. C., Eds.; Electrochemical Soc.; Pennington 1984; p. 255.
- Preisler, E.; *J. Appl. Electrochem.* **1989**, *19*, 540.
- Ref. 13; p. 454-455.
- Ibidem*; p. 455-456.
- Qixin, Z.; Zeshan, Z.; Zhen, C.; Jinming, L.; In *Manganese Dioxide Electrode. Theory and Practice for Electrochemical Applications*; Schumm Jr, B.; Middaugh, R. L.; Grotheer, M. P.; Hunter, J. C., Eds.; Electrochemical Soc.; Pennington 1985; p. 222.
- Piao, G.; Yoshio, M.; Noguchi, H.; Kozawa, A.; *J. Power Sources* **1994**, *51*, 391.
- Ref. 13; p. 459-462.