

锰基新材料的技术特性与产业应用

康凯 罗文宗 汪朝武 刘远昆
(贵州金瑞新材料有限责任公司, 贵州 铜仁 554100)

[摘要] 基于新能源材料可持续发展需要, 锰基正极材料以高电压、安全、原料供应丰富以及成本低廉等突出优势受到行业关注与重视。目前, 锰基新能源材料产业应用正处上升阶段, 本文从锰基新能源材料的技术特性、产业应用前景以及上下游结构进行梳理。基于行业现状, 重点介绍磷酸锰铁锂、镍锰酸锂、富锂锰基材料、钠离子电池正极材料等新型锰基材料基本情况。

[关键词] 锰基新能源材料; 磷酸锰铁锂; 镍锰酸锂; 钠离子电池; 锰酸锂; 应用前景; 产业结构

[中图分类号] TM912 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 2097-2423(2023)05-0042-06

DOI:10.19610/j.cnki.cn10-1873/tf.2023.05.008

0 前言

随着新能源汽车市场应用的多样化驱动, 动力电池技术路线多元化发展, 材料迭代创新随之加快。继镍和钴之后, 锰基正极材料以高电压、原料供应丰富以及成本低廉等突出优势迎来第二波需求高峰。目前常见的锰基正极材料除主流的镍钴锰酸锂外, 还包括磷酸锰铁锂(LMFP)、层状锰钠材料、镍锰酸锂(高电压)、富锂锰基、锰酸锂等。其中磷酸锰铁锂(LMFP)是磷酸铁锂(LFP)的升级版, 能量密度较磷酸铁锂有15%的提升^[1], 市场空间可能在百亿甚至千亿级别; 钠电池正极材料主要有层状氧化物、聚阴离子型、普鲁士白(蓝)三种可选路线, 其中层状锰钠氧化物理论容量较高, 且易于合成, 是目前最具应用潜力的钠离子正极材料; 镍锰酸锂材料(高电压)结构稳定、成本低, 并且具有高电压平台、高比能量密度和良好的循环性能^[2-5], 有望成为第三代锂电正极材料; 富锂锰基材料比容量高、成本低、安全性更好, 与锰酸锂配合使用, 可使锰酸锂电池寿命提升一倍^[6]。

继特斯拉表达对锰基正极电池的兴趣后, 国内电池龙头企业如宁德时代、比亚迪、国轩高科、中创

新航、欣旺达、蜂巢能源等均加快电池“掺锰”技术研发及量产。预计受益于锰基正极材料渗透率提升, 2035年动力电池行业用锰量有望超过100万t。

1 锰基新材料概述

锰被广泛应用于钢铁、有色冶金、化工、电子、电池、农业、医学等领域(表1)^[7]。2021年, 全球锰消费量超过2000万t, 锰在新能源电池行业的消费占比约2%, 其中0.5%用于锂离子电池。

表1 锰及其化合物的应用领域

应用领域	具体用途
钢铁工业	脱氧剂、脱硫剂、合金元素
化工工业	许多锰盐是重要的化学试剂, 如氧化剂、消毒剂等
环保行业	汽车尾气和工业用水、饮用水的净化剂
有色冶金	湿法冶炼铜、锌、铀等的氧化剂, 制造非铁合金
电子工业	锰锌铁氧体是重要的软磁材料
建筑材料	生产玻璃时的着色、褪色和澄清剂
电池	干电池消极剂、动力电池正极材料
农业	生产肥料、杀虫剂、动物饲料的添加剂

锰基正极材料的制备方法包括固相合成法、共沉淀法、溶胶凝胶法、水热法等^[8-9]。其中固相合成法生产过程简单、产量高, 是目前商业化生产锰基正极材料的最主要手段之一; 共沉淀法具有沉淀物化学成分均一、易制得纳米颗粒、颗粒形貌可控等优点, 是目前最主要的前驱体合成工艺。

锰基正极材料的突出优势是高电压带来的高能量密度(图1)^[10], 原料供应丰富以及成本低廉, 缺

[收稿日期] 2023-06-28

[作者简介] 康凯(1979—), 男, 本科, 高级工程师, 贵州金瑞总工程师, 主要从事锰基新材料的研发与产业化推广, 负责公司技术研发、科研平台建设、质量管理体系工作。

[引用格式] 康凯, 罗文宗, 汪朝武, 等. 锰基新材料的技术特性与产业应用[J]. 绿色矿冶, 2023, 39(5): 42-47.

点则主要体现在电化学性能较差、循环寿命短等方面。随着碳包覆、纳米化、补锂技术等改性技术的进步,锰基新能源材料产业化进程开始加速,锰将成为“不容忽视的第四种电池金属”。

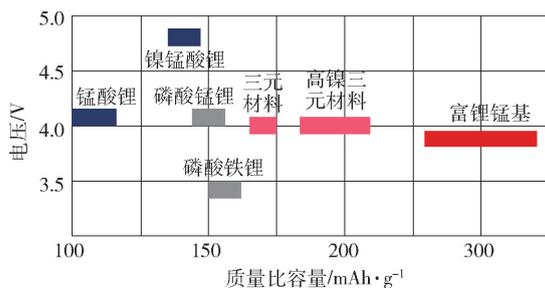


图1 富锂锰基材料与其他正极材料的能量密度对比

2 锰基新材料的产业应用

当前,锰在锂电正极材料中的应用主要以锰酸锂和镍钴锰酸锂(三元材料)为主。随着材料改性技术进步,镍锰酸锂(高电压)、层状锰钠材料、富锂锰基、磷酸锰铁锂等正极材料发展迅速,有望助力电池锰需求二次成长。

2.1 磷酸锰铁锂

磷酸锰铁锂(LMFP)作为磷酸铁锂(LFP)重要的改进方向之一,通过碳包覆等改性技术,磷酸锰铁锂的电子电导率及离子迁移率可得到有效改善,从而其导电性能得到提高,有望率先得到产业化应用。磷酸锰铁锂与其他正极材料混用是其产业化的重要方向。得益于其高电压的突出优势,磷酸锰铁锂可以与现有的正极材料混掺,发展出丰富多样的应用场景。例如将磷酸锰铁锂和三元材料进行混掺,材料不仅具备更好的循环性能和安全性,成本也会下降;将磷酸锰铁锂和锰酸锂混掺,更是可以使锰酸锂重新用作车用动力电池材料。磷酸锰铁锂能量密度较磷酸铁锂提高了15%,兼顾高能量密度与高安全性,可以应用于动力、储能等场景,市场空间为百亿甚至千亿级别。

2.2 镍锰酸锂

镍锰酸锂(LNMO)材料结构稳定,具有高电压平台、高比能量密度和良好的循环性能,目前尖晶石结构的镍锰酸锂材料理论比容可达133 mAh/g,能量密度高达625 Wh/kg,有望成为下一代高性能锂离子电池材料之一。LNMO材料通过利用镍取代四分之一的锰元素,获得高工作电压的特性。高电压特性恰好满足锂离子电池高比能量密度和高比功率

密度的需求,同时LNMO也具有较好的循环可逆性,因此镍锰酸锂在大容量锂电池领域拥有良好的应用潜力。同时,从原材料角度出发,由于不含价格昂贵的钴元素,镍元素含量又很低,因此相比于三元材料,LNMO具有更好的成本优势。但是,LNMO的电位平台高达4.7 V,已经超过了常规电解液1~4.5 V的稳定电势窗口,会导致电解液的氧化分解。此外,LNMO在充电状态下形成具有强氧化性的Ni⁴⁺,也会加剧电解液的氧化分解,并在电极/电解液界面形成阻碍锂离子脱嵌的界面膜,造成电池性能的衰减。因此,LNMO材料在高电压下电解液的分解和电极/电解液界面的副反应严重制约了其规模化应用。目前可采用元素掺杂、表面包覆等改性手段提升LNMO材料的电化学性能,推动其进一步发展,但由于目前无匹配的电解液,产业化难度仍然较高,目前仅有少量企业能够量产镍锰酸锂电池。

2.3 富锂锰基材料

富锂锰基材料比容量高,成本低,安全性更好。根据周建峰等^[11]的分析,在富锂锰基材料充电过程中,随着Li⁺的迁移,过渡金属离子化合价发生变化以保证体系电荷补偿,使富锂锰基材料具有超高的比容量^[10-12],可以达到300 mAh/g,这几乎是目前已商业化正极材料实际容量的两倍,因此富锂锰基材料被视为下一代锂离子电池最有前景的正极材料之一。同时富锂锰基材料以较便宜的锰元素为主,贵金属含量少,与常用的钴酸锂和镍钴锰三元系正极材料相比,不仅成本更低,而且安全性更好。与锰酸锂配合使用,可使锰酸锂电池寿命提升一倍。但富锂锰基材料具有首次不可逆容量损失、循环过程中电压衰减等缺点,其改性技术较为复杂,目前产业化难度较大。

2.4 钠离子电池正极材料

钠离子电池正极材料主要包括金属氧化物体系(层状、隧道结构)、聚阴离子化合物体系、过渡金属氰化物(普鲁士蓝化合物体系)等^[13]。在钠离子电池正极材料中,层状氧化锰正极材料具有能量密度高、充放电速率性能好、技术转化容易、应用前景广阔等优点。其中,层状结构的锰酸钠正极材料具有理论容量高、价格低廉^[14-18]、来源广泛等优点,成为钠离子电池正极材料的热门研究对象。此外,锰基聚阴离子型钠离子电池正极材料由于电压平台高而得到广泛关注。钠离子电池目前适用场景仍以储能与两轮车为主。预计至2025年,钠离子全球耗锰量

为 2.8 万 t;至 2030 年,总耗锰量将达 22.5 万 t^[19]。

各种锰基正极材料对比^[10]见表 2。

表 2 不同类型锰基正极材料对比

对比项	富锂锰基材料 (OLO)	磷酸锰铁锂 (LMFP)	尖晶石锰酸锂 (LMO)	尖晶石镍锰酸锂 (LNMO)	三元正极材料 (NCM)
比容量/mAh·g ⁻¹	>250	170	100~120	146.7	150~220
工作电压/V	2.0~4.8	3.4~4.1	4.0	4.7	3.65
循环性能	差	好	差	好	好
优点	比容量高, 成本低廉	电压平台高, 成本低廉, 热稳定性好, 放电电压稳定	成本低, 电压平台高, 安全性好	结构稳定, 电压平台高, 高比能量密度	循环性能好, 电化性能好, 高比能量密度
缺点	首次不可逆容量损失, 倍率性能差, 循环过程电压衰减	电子、离子导电性低, 电化性能降低	循环性能差, 比容量低	无匹配的电解液	成本高
合成方法		固相合成法、共沉淀法、溶胶凝胶法、喷雾热解法、静电纺丝法、水热法			
应用难度	难	容易	容易	难	容易

3 锰基新材料的产业链上、下游结构

在新产业周期下,新能源汽车市场应用的多样化驱动动力电池技术路线多元化发展,材料迭代创新随之加快。继镍和钴之后,锰基正极材料正迎来第二波需求高峰。预计 2021—2035 年锂电正极材

料用锰量将增长超过 10 倍,中信证券预计到 2025 年全球锌锰电池行业对锰的需求量为 45.5 万 t;全球锂离子电池行业对锰的需求量将达到 30.8 万 t;受益于锰基正极材料渗透率提升,2035 年动力电池行业用锰量有望超过 100 万 t。

锰基新能源材料产业链如图 2 所示。

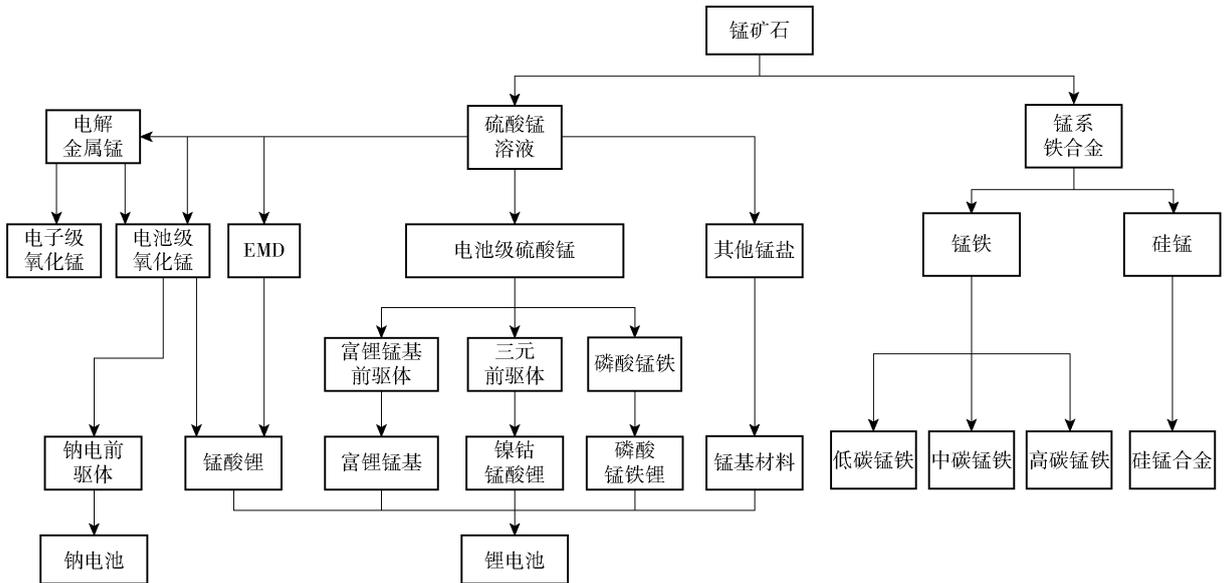


图 2 锰基新能源材料产业链全景图

3.1 上游——电池级四氧化三锰、电池级硫酸锰、EMD

国内锰基新材料主要包含用于新能源的基础原材料电池级硫酸锰、电池级四氧化三锰、二氧化锰(EMD)等,主要产地集中在贵州铜仁及广西钦州、

崇左等地,目前行业锰基新材料处于锂电行业前端,属于基础原材料。

电池级四氧化三锰主要用于制备锰酸锂^[20]、钠离子电池、磷酸铁锰锂。电池级四氧化三锰及二氧化锰(EMD)均可作为锰酸锂原材料,但电池级四氧

化三锰较 EMD 纯度更高,替代二氧化锰(EMD)作为锰酸锂电池材料可大幅提升电池的电化学稳定性及循环性能^[21-22],在下游电动自行车与低速车领域具有广阔的市场空间。

电池级硫酸锰主要用于制备锂电池三元正极(前驱体)材料^[23]。目前除了 EMD 用于制作锰酸锂未来有可能被电池级四氧化三锰替代外,其他锂离子电池的锰源都是电池级硫酸锰,或者从电池级硫酸锰起步。无论是现在的 NCM 三元前驱体,还是未来的磷酸铁锂、钠电池中的锰基高锰普鲁士白,或是固态电池的镍锰二元等材料,电池级硫酸锰都是必须的锰源材料。中国的电池级硫酸锰产能占全球的 80%,三元电池为主要需求源。

3.2 下游——锰基钠电池、锂电池

随着新能源技术的持续发展,锰基材料将在优化电池材料成本和性能方面发挥越来越重要的作用。当前,锰在锂电正极材料中的应用主要以锰酸锂(LMO)和镍钴锰酸锂(NCM)为主。LMO 和 NCM 材料综合性能较好,容易进行工业化生产,目前已成为动力电池市场主流。

3.2.1 锰酸锂(LMO)

锰酸锂(LMO)主要以 EMD 和碳酸锂为原料,配合相应的添加物,经过混料、烧成、后期处理等步骤而成。现阶段锰酸锂企业正陆续使用电池级四氧化三锰替代 EMD,期望降低成本和提升锰酸锂性能。锰酸锂技术相对成熟,成本低,无污染,制备容易,安全性能高,但理论容量低,循环性能较差,主要应用于电动汽车、储能、轻型电动车、电动工具及 3C 数码产品等低端领域。根据智研咨询调研^[24]统计,2016—2021 年中国锰酸锂出货量逐年上升,年均复合增长率超过 30%,2021 年中国锰酸锂产量为 8.74 万 t,同比增长 45.9%。锰酸锂材料是二轮车电芯市场出货量最大的锂电产品,2020 年市场份额达到 45%(图 3)^[25]。

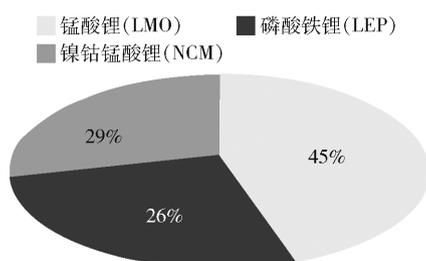


图 3 2020 年中国二轮车电芯市场出货规模

3.2.2 三元锂电池

三元前驱体和正极材料 NCM 的生产,目前主要

分布在中国和日本,其中中国产量份额在 80% 以上。三元材料行业经过近十年的发展,培育出了一大批优秀上市企业,如容百科技、当升科技、长远锂科、振华新材、厦钨新能、杉杉能源以及巴莫科技等。2021 年产量前三企业中,容百科技三元正极材料产量达 5.3 万 t,当升科技达 4.61 万 t,长远锂科产量达 4.47 万 t。基于新能源材料可持续发展需要,锂电池正极材料的发展方向是“去钴低镍化+高能量密度”,三元材料的主流方向是高镍化发展。

3.2.3 钠离子电池

钠离子电池目前适用场景仍以储能与两轮车为主。在电动两轮车新国标铅酸改锂需求背景下,由于钠离子电池比锰酸锂电池具有更高的能量密度与循环性能优势,无需与三元电池搭配使用,且成本不受锂价波动影响,预计在电动两轮车市场将占据较大优势。至 2025 年,保守估计国内钠离子电池出货量为 30 GW·h,全球出货量为 36 GW·h,全球耗锰量为 2.8 万 t;至 2030 年,随着钠离子电池规模化程度提升,预计价格降低至 0.38 元/W·h,比磷酸铁锂电池低 31% 左右。因此,2030 年钠离子电池有望在储能市场及两轮车市场快速渗透,如在 5G 通信电站、家庭/工业储能、数据中心等储能市场,在两轮车市场替代铅酸电池甚至锰酸锂电池。

4 结束语

在“十四五”国家重点研发计划中,“低成本长寿命锰基储能锂离子电池”被列为“储能与智能电网技术”重点专项项目,储能对电池的需求将越来越大,钠离子电池等储能材料的发展必然给锰基新能源材料带来新的增长;同时,在移动电池端,随着新能源汽车行业的快速发展,新能源汽车保有量越来越大,用户对于安全问题越来越重视,锰作为电芯安全不可或缺的元素,必然受到行业资本与技术的重视。近年,随着碳包覆、掺杂以及补锂技术的不断突破,锰基材料在新能源领域产业应用将不断拓展,必然在新能源行业安全、低成本、可持续发展等方面发挥不可或缺的作用,锰将会越来越“猛”。

[参考文献]

- [1] YANG C C, CHEN W H. Microsphere $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ composite as high rate and long-life cathode material for lithium-ion battery[J]. Materials Chemistry and Physics, 2016, 173: 482-490.

- [2] CHOI J U, VORONINA N, SUN Y K, et al. Recent progress and perspective of advanced high-energy Co-less Ni-rich cathodes for Li-ion batteries: yesterday, today, and tomorrow [J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 42(10):2002027.
- [3] SUN H H, RYU H H, KIM U H, et al. Beyond doping and coating: prospective strategies for stable high-capacity layered Ni-rich cathodes [J]. *ACS Energy Letters*, 2020, 5(4):1136–1146.
- [4] LEE W, MUHAMMAD S, SERGEY C, et al. Advances in the cathode materials for lithium rechargeable batteries [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59: 2578–2605.
- [5] XIAO Y G, LIU T C, LIU J J, et al. Insight into the origin of lithium/nickel ions exchange in layered $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$ cathode materials [J]. *Nano Energy*, 2018, 49: 77–85.
- [6] ZUO Y, LI B, JIANG N, et al. A high-capacity O_2 -type Li-rich cathode material with a single-layer Li_2MnO_3 superstructure [J]. *Advanced Materials*, 2018, 3(16): 1707255.1–1707255.5.
- [7] 华尔街见闻. 锰, 不容忽视的第四种电池金属 [R/OL]. [2022-03-21]. <https://baijiahao.baidu.com/s?id=1728806854957689664&wfr=spider&for=pc>.
- [8] YABUUCHI N, OHZUKU T. Novel lithium insertion material of $\text{LiCo}_1/3\text{Ni}_1/3\text{Mn}_1/3\text{O}_2$ for advanced lithium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2003, 119–121:171–174.
- [9] XIE Y F, WU F Z, DAI X Y, et al. Excellent electrochemical performance of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ with good crystallinity and submicron primary dispersed particles [J]. *International Journal of Energy Research*, 2021, 45(4):1–13.
- [10] KIM Tae-Hee, PARK Jeong-Seok, CHANG Sung Kyun, et al. The current move of lithium ion batteries towards the next phase [J]. *Advanced Energy Materials*, 2012, 2(7):860–872.
- [11] 周建峰, 翟鑫华, 张盼盼, 等. 富锂锰基正极材料结构优化及晶面调控研究进展 [J]. *材料导报*, 2021, 35(11):11057–11066.
- [12] HUANG L, LIU L, WU H, et al. Optimization of synthesis parameters for uniform sphere-like $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ as high performance cathode material for lithium ion batteries [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 775:921–930.
- [13] ZOU W X, Song F J, WU J P, et al. Probing and suppressing voltage fade of Li-rich $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ cathode material for lithium ion battery [J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 318: 875–882.
- [14] WAN F, WU X L, GUO J Z, et al. Nanoeffects promote the electrochemical properties of organic $\text{Na}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$ as anode material for sodium-ion batteries [J]. *Nano Energy*, 2015, 13:450–457.
- [15] CHOI D, LIM S, HAN D. Advanced metal-organic frameworks for aqueous sodium-ion rechargeable batteries [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 53: 396–406.
- [16] ZHANG W W, SUN P K, SUN S R. A theoretical method to predict novel organic electrode materials for Na-ion batteries [J]. *Computational Materials Science*, 2017, 134: 42–47.
- [17] 章胜男, 韩东梅, 任山, 等. 有机电极材料固定化策略 [J]. *化学进展*, 2020, 32(1):103–118.
- [18] 肖遥, 邓雯雯, 李长明. 电话性有机材料在钠离子电池中的研究进展 [J]. *功能材料*, 2019, 50(2):2038–2040, 2050.
- [19] 王瑞琦, 牟连山, 尚永健, 等. 钠离子电池产业化化发展 [J/OL]. *盐湖研究*: 1–14 [2023-10-19]. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/63.1026.P.20221026.1956.002.html>.
- [20] 罗凤兰, 谢红艳. 锂离子电池锰酸锂正极材料研究进展 [J]. *化工新型材料*, 2022, 50(6):75–79, 85.
- [21] 韩要丛, 唐跃波, 李普良, 等. 以四氧化三锰制备尖晶石型锰酸锂的研究 [C] // 第29届全国化学与物理电源学术年会论文集. 中国电子学会化学与物理电源技术分会, 中国化学与物理电源行业协会, 中国电工技术学会氢能发电装置专业委员会, 中国电工技术学会电池专业委员会, 化学与物理电源重点实验室. 第29届全国化学与物理电源学术年会论文集. 2011:22–25.
- [22] WANG J, SHEN L F, LI H S, et al. A facile one-pot synthesis of TiO_2 /nitrogen-doped reduced graphene oxide nanocomposite as anode materials for high-rate lithium-ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 133:209–216.
- [23] CHU B B, YOU L Z, LI G X, et al. Revealing the role of W-Doping in enhancing the electrochemical performance of the $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ cathode at 4.5 V [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(6): 7308–7316.
- [24] https://www.chyxx.com/search?word=%E9%94%B0%E9%85%B8%E9%94%82&bd_vid=
- [25] 佚名. 锰酸锂行业分析 [R/OL]. <https://max.book118.com/html/2023/0126/8057131123005031.shtm>.

Technical Characteristics and Industrial Application of New Manganese-based Materials

KANG Kai, LUO Wenzong, WANG Chaowu, LIU Yuankun

Abstract: Based on the sustainable development needs of new energy materials, manganese-based cathode materials have attracted the attention of the industry due to their outstanding advantages such as high voltage, safety, abundant raw material supply and low cost. At present, the industrial application of manganese-based new energy materials is in the rising stage. This paper combed the technical characteristics, industrial application prospects and upstream and downstream structures of manganese-based new energy materials. Based on the current situation of the industry, it focused on the basic situation of new manganese-based materials such as lithium manganese iron phosphate, lithium nickel manganese oxide, lithium-rich manganese-based materials, and sodium ion battery cathode materials.

Key words: manganese-based new energy materials; lithium manganese iron phosphate; lithium nickel manganate; sodium ion battery; lithium manganate; application prospect; industrial structure

(上接第 41 页)

corrosion to equipments and anode plates in the electrolysis process. At the same time, the increase of lead content in the electrolyte will lead to the precipitation of cathode zinc and lead exceeding the standard, thereby reducing the zinc grade rate and affecting the normal production and economic benefits of the enterprise. In this paper, the self-produced copper slag in the process of zinc hydrometallurgy was used to study the dechlorination of neutral leaching solution and electrolytic waste liquid respectively, and the dechlorination slag was washed with alkali to realize the comprehensive utilization of dechlorination slag resources and determine the best process control conditions. The results showed that the optimum conditions for chloride removal from neutral leaching solution were as follows: initial pH value of 1.5, temperature of 55–65 °C, reaction time of 2.0 h, and the amount of copper slag was 4.0 times of the theoretical amount. Under these conditions, the removal rate of chloride ions was more than 80%. When the amount of sodium hydroxide used for alkali washing of dechlorination slag is 2.0 times of the theoretical value of chloride ion content in dechlorination slag, the chlorine removal rate of alkali washing was about 85%. The optimum control parameters of chlorine removal from electrolytic waste liquid were as follows: temperature 30–40 °C, reaction time 1.0 h, copper slag dosage 3.0 times of the theoretical amount. Under these conditions, the removal rate of chloride ion can reach more than 80%. When the amount of sodium hydroxide used for alkali washing of dechlorination slag was 2.5 times the theoretical value of chloride ion content in dechlorination slag, the chlorine removal rate of alkali washing reached about 80%.

Key words: hydrometallurgy of zinc; copper slag; chlorine removal; neutral leaching solution; electrolytic waste liquid; alkali washing