

锰酸锂

基本概况

锰酸锂是较有前景的锂离子正极材料之一，相比钴酸锂等传统正极材料，锰酸锂具有资源丰富、成本低、无污染、安全性好、倍率性能好等优点，是理想的动力电池正极材料，但其较差的循环性能及电化学稳定性却大大限制了其产业化。锰酸锂主要包括尖晶石型锰酸锂和层状结构锰酸锂，其中尖晶石型锰酸锂结构稳定，易于实现工业化生产，如今市场产品均为此种结构。尖晶石型锰酸锂属于立方晶系，Fd3m空间群，理论比容量为148mAh/g，由于具有三维隧道结构，锂离子可以可逆地从尖晶石晶格中脱嵌，不会引起结构的塌陷，因而具有优异的倍率性能和稳定性。

如今，传统认为锰酸锂能量密度低、循环性能差的缺点已经有了很大改观（万力新能典型值：123mAh/g，400次，高循环型典型值107mAh/g，2000次）。表面修饰和掺杂能有效改性其电化学性能，表面修饰可有效地抑制锰的溶解和电解液分解。掺杂可有效抑制充放电过程中的Jahn-Teller效应。将表面修饰与掺杂结合无疑能进一步提高材料的电化学性能，相信会成为今后对尖晶石型锰酸锂进行改性研究的方向之一。

结构

LiMn₂O₄是一种典型的离子晶体，并有正、反两种构型。XRD分析知正常尖晶石LiMn₂O₄是具有Fd3m对称性的立方晶体，晶胞常数a=0.8245nm，晶胞体积V=0.5609nm³。氧离子为面心立方密堆积(ABCABC....，相邻氧八面体采取共棱相联)，锂占据1/8氧四面体间隙(V₄)位置(Li_{0.5}Mn₂O₄结构中锂作有序排列：锂有序占据1/16氧四面体间隙)，锰占据氧1/2八面体间隙(V₈)位置。单位晶格中含有56个原子：8个锂原子，16个锰原子，32个氧原子，其中Mn³⁺和Mn⁴⁺各占50%。由于尖晶石结构的晶胞边长是普通面心立方结构(fcc)型的两倍，因此，每个晶胞实际上由8个立方单元组成。这八个立方单元可分为甲、乙两种类型。

每两个共面的立方单元属于不同类型的结构，每两个共棱的立方单元属于同类结构。每个小立方单元有四个氧离子，它们均位于体对角线中点至顶点的中心即体对角线1/4与3/4处。其结构可简单描述为8个四面体8a位置由锂离子占据，16个八面体位置(16d)由锰离子占据，16d位置的锰是Mn³⁺和Mn⁴⁺按1:1比例占据，八面体的16c位置全部空位，氧离子占据八面体32e位置。

该结构中MnO₆氧八面体采取共棱相联，形成了一个连续的三维立方排列，即[M₂]O₄尖晶石结构网络为锂离子的扩散提供了一个由四面体晶格8a、48f和八面体晶格16c共面形成的三维空道。当锂离子在该结构中扩散时，按8a-16c-8a顺序路径直线扩散(四面体8a位置的能垒低于氧八面体16c或16d位置的能垒)，扩散路径的夹角为107°，这是作为二次锂离子电池正极材料使用的理论基础。

生产

锰酸锂的生产

尖晶石型锰酸锂的合成方法有很多种，主要有高温固相法、熔融浸渍法、微波合成法、溶胶凝胶法、乳化干燥法、共沉淀法、Pechini法以及水热合成法。

如今市场上主要的锰酸锂有AB两类，A类是指动力电池用的材料，其特点主要是考虑安全性及循环性。B类是指手机电池类的替代品，其特点主要是高容量。

锰酸锂的生产主要以EMD和碳酸锂为原料，配合相应的添加物，经过混料，烧成，后期处理等步骤而生产的。从原材料及生产工艺的特点来考虑，生产本身无毒害，对环境友好。不产生废水废气，生产中的粉末可以回收利用。因此对环境没有影响。

如今A类材料的主要指标为：可逆容量在100~115之间，循环性可达到500次以上仍保持80%的容量。(1C充放)；B类材料容量较高，一般要求在120左右，但对于循环性相对要求较低，300次~500次不等，容量保持率可达60%以上即可。当然，A类的价格与B类的价格上还有一定的距离。

用途

主要用于制造手机和笔记本电脑及其它便携式电子设备的锂离子电池作正极材料。

锂离子电池作正极材料:涂碳铝箔在锂电池应用中的优势

- 1.抑制电池极化，减少热效应，提高倍率性能；
- 2.降低电池内阻，并明显降低了循环过程的动态内阻增幅；
- 3.提高一致性，增加电池的循环寿命；
- 4.提高活性物质与集流体的粘附力，降低极片制造成本；
- 5.保护集流体不被电解液腐蚀；
- 6.改善磷酸铁锂、钛酸锂材料的加工性能。

导电涂层

利用功能涂层对电池导电基材进行表面处理是一项突破性的技术创新，覆碳铝箔/铜箔就是将分散好的纳米导电石墨和碳包覆粒，均匀、细腻地涂覆在铝箔/铜箔上。它能提供极佳的静态导电性能，收集活性物质的微电流，从而可以大幅度降低正/负极材料和集流之间的接触电阻，并能提高两者之间的附着能力，可减少粘结剂的使用量，进而使电池的整体性能产生显著的提升。

涂层分水性（水剂体系）和油性（有机溶剂体系）两种类型。

涂碳铝箔/铜箔的性能优势

- 1.显著提高电池组使用一致性，大幅降低电池组成本。如：
 - 明显降低电芯动态内阻增幅；
 - 提高电池组的压差一致性；
 - 延长电池组寿命；
 - 大幅降低电池组成本。
- 2.提高活性材料和集流体的粘附着力，降低极片制造成本。如：
 - 改善使用水性体系的正极材料和集电极的附着力；
 - 改善纳米级或亚微米级的正极材料和集电极的附着力；
 - 改善钛酸锂或其他高容量负极材料和集电极的附着力；
 - 提高极片制成合格率,降低极片制造成本。

使用涂碳铝箔后极片粘附力由原来10gf提高到60gf（用3M胶带或百格刀法），粘附力显著提高。

- 3.减小极化，提高倍率和克容量，提升电池性能。如：
 - 部分降低活性材料中粘接剂的比例，提高克容量；
 - 改善活性物质和集流体之间的电接触；

- 减少极化，提高功率性能。

4.保护集流体，延长电池使用寿命。如：

- 防止集流体腐蚀、氧化；
- 提高集流体表面张力，增强集流体的易涂覆性能；
- 可替代成本较高的蚀刻箔或用更薄的箔材替代原有的标准箔材。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/baike/2922.html>