

高性能电池级四氧化三锰制备技术的研究及产业化应用

杨雄强¹, 吴兴田², 李彬^{3*}, 卿培林⁴, 杨尚坤¹, 刘洁群⁵, 刘平⁶

¹广西锰华新能源科技发展有限公司, 广西 钦州

²赣州诺威科技有限公司, 江西 赣州

³桂林电子科技大学材料科学与工程学院, 广西 桂林

⁴百色学院材料科学与工程学院, 广西 百色

⁵广西机电职业技术学院绿色建筑与低碳技术学院, 广西 南宁

⁶广西自然资源职业技术学院教务科研处, 广西 崇左

收稿日期: 2024年12月6日; 录用日期: 2025年5月16日; 发布日期: 2025年5月22日

摘要

以高纯硫酸锰溶液为原料, 采用空气氧化法制备四氧化三锰, 研究了反应温度、反应时间、 Mn^{2+} 浓度、碱液浓度即pH对四氧化三锰产品主要性能指标锰含量和振实密度的影响, 并对四氧化三锰产品进行了粒度和微观形貌分析。研究表明, 电池级四氧化三锰的适宜反应条件为: 体系中pH 9.4, 初始硫酸锰溶液浓度 $1.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 反应温度 70°C , 反应时间25 h。在此工艺条件下, 制备得到的四氧化三锰Mn含量在71.40%以上, 振实密度在 $2.71 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 以上, 粒度呈正态分布, 中位径 D_{50} 为 $10 \mu\text{m}$ 左右, 产品结构紧密, 颗粒形貌为类球形, 满足生产高端锰酸锂对原材料的要求, 本研究成果已在广西锰华公司实现了规模产业化应用, 产能达到10,000吨电池级四氧化三锰/年, 成为了广西生产电池级四氧化三锰的龙头企业。

关键词

四氧化三锰, 硫酸锰, 空气氧化法, 振实密度, 锰含量

Research and Industrial Application of High-Performance Battery-Grade Manganese Tetroxide Preparation Technology

Xiongqiang Yang¹, Xingtian Wu², Bin Li^{3*}, Peilin Qing⁴, Shangkun Yang¹, Jiequn Liu⁵, Ping Liu⁶

*通讯作者。

文章引用: 杨雄强, 吴兴田, 李彬, 卿培林, 杨尚坤, 刘洁群, 刘平. 高性能电池级四氧化三锰制备技术的研究及产业化应用[J]. 冶金工程, 2025, 12(2): 25-31. DOI: 10.12677/meng.2025.122004

¹Guangxi Menghua New Energy Technology Development Co., Ltd., Qinzhou Guangxi

²Ganzhou Nuowei Technology Co., Ltd., Ganzhou Jiangxi

³School of Materials Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin Guangxi

⁴School of Materials Science and Engineering, Baise University, Baise Guangxi

⁵School of Green Building and Low-Carbon Technology, Guangxi Technological College of Machinery and Electricity, Nanning Guangxi

⁶Office of Teaching Affairs, Guangxi Natural Resources Vocational and Technical College, Chongzuo Guangxi

Received: Dec. 6th, 2024; accepted: May 16th, 2025; published: May 22nd, 2025

Abstract

Using high-purity manganese sulfate solution as the raw material, manganese tetroxide (Mn_3O_4) was synthesized via the air oxidation method. The effects of reaction temperature, reaction time, Mn^{2+} concentration, alkali concentration (*i.e.*, pH), and other parameters on the manganese content and tap density of the Mn_3O_4 product were systematically investigated. Additionally, particle size distribution and microstructure analysis of the product were conducted. The results indicate that the optimal reaction conditions for producing battery-grade Mn_3O_4 are as follows: pH 9.4 in the system, initial manganese sulfate concentration of $1.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, reaction temperature of 70°C , and reaction duration of 25 hours. Under these conditions, the prepared Mn_3O_4 exhibits a manganese content exceeding 71.40%, a tap density above $2.71 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, and a normal particle size distribution with a median particle size (D_{50}) of approximately $10 \mu\text{m}$. The product demonstrates a compact structure and quasi-spherical morphology, meeting the requirements for raw materials in high-performance lithium manganate production. This research achievement has been successfully scaled up for industrial application at Guangxi Menghua Co., Ltd., achieving an annual production capacity of 10,000 tons of battery-grade Mn_3O_4 , establishing the company as a leading enterprise in Guangxi for battery-grade Mn_3O_4 manufacturing.

Keywords

Manganese Tetroxide, Manganese Sulfate, Air Oxidation Method, Tap Density, Manganese Content

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 前言

正极材料是锂电池的核心关键材料，目前主流的正极材料有磷酸铁锂、三元材料、钴酸锂和锰酸锂等。高性价比的高端锰酸锂或三元&锰酸锂体系可以成为锂离子动力电池的理想材料，现有锰酸锂产品中，四氧化三锰为锰源合成的锰酸锂电池容量和循环性能得到极大改善，优于以电解二氧化锰为锰源的锰酸锂。高纯度和高振实密度的四氧化三锰制备锰酸锂可得到高性能电池正极材料[1]。四氧化三锰的制备方法有金属锰粉氧化法[2]、锰矿法[3]、锰盐水热氧化法[4]等。金属锰粉氧化是制取四氧化三锰的传统方法，该方法首先将金属锰片粉碎制成悬浮液，再利用空气氧化制备得到四氧化三锰，该方法所制备的产品成本高，价格随锰价的波动大，杂质含量不好控制，且难以掺杂改性。锰盐氧化法的成本低廉，产品的杂质较容易控制，已成为四氧化三锰制备研究的重点[5]。陈丽鹃等人[6]以工业硫酸锰固体配制硫酸锰溶液，通过除杂净化，结晶得到的硫酸锰产品质量最终达到了电池材料用高纯硫酸锰的标准。硫酸

锰直接氧化制备的四氧化三锰工艺要求较为严格，产品的振实密度好。本文以软锰矿或可循环的锰基材料制备的硫酸锰溶液为原料，开发及采用了多相高效氧化技术，精确控制锰溶液 pH 值和氧化结晶条件，制备高电性能四氧化三锰产品，并实现产业化应用。

2. 实验部分

2.1. 技术路线

本研究具体的技术路线如下图 1 所示。

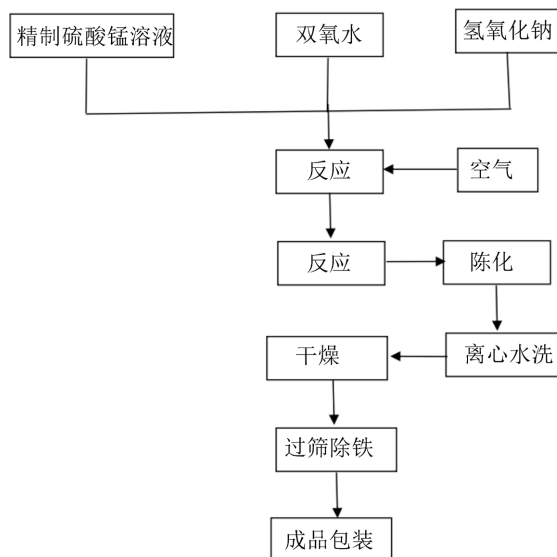


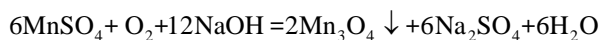
Figure 1. Process flow diagram for high-purity spherical manganese tetroxide
图 1. 高纯球形四氧化三锰工艺流程图

2.2. 实验试剂与设备

试验所用硫酸锰为广西锰华新能源科技发展有限公司生产的高纯硫酸锰溶液，浓度可调，氢氧化钠为外购工业液碱，氢氧化钠含量为 50%，双氧水为外购， H_2O_2 含量 27%，主要工艺条件试验设备为 500 L 反应釜，配套空气压缩机为 CG/A110，工业试验设备为反应釜 20 m^3 ，配套空气压缩机为 CG/A250，陈化槽规格为 20 m^3 ，离心机规格为 $\Phi 1200$ ，干燥设备是快速旋转闪蒸干燥机，规格为 XSG-12。

2.3. 试验步骤

首先配制一定浓度的高纯硫酸锰溶液和氢氧化钠溶液，并根据需要向高纯硫酸锰溶液中加入氢氧化钠溶液调节 pH 值。向反应釜中加入一定体积的去离子水作为底液，启动搅拌机和加热，控制好转速及反应温度。然后使用蠕动泵按照一定的加料速率将硫酸锰溶液和碱液滴加至反应釜中，同时利用空气压缩机向反应体系中鼓入空气，控制合适空气流量，反应结束后固液分离，并用去离子水反复洗涤滤饼，干燥后即可制得 Mn_3O_4 产品。试验对应的总反应方程式如下式所示：



2.4. 材料表征

采用硫酸亚铁铵滴定法测定四氧化三锰产品中的锰含量，采用粉体振实密度仪(深圳三诺仪器有限公

司, JZ-1)测定四氧化三锰产品的振实密度, 采用激光散射粒度分布分析仪(Horiba, LA-300)测定四氧化三锰产品的粒度分布, 采用扫描电子显微镜(Zeiss, EVO18)测定四氧化三锰产品的微观形貌。

3. 结果与讨论

3.1. 合成工艺条件优化

3.1.1. 初始溶液 Mn^{2+} 浓度的影响

保持反应温度、反应时间等工艺参数不变, 试验研究了初始溶液 Mn^{2+} 浓度对四氧化三锰产品锰含量和振实密度的影响, 结果如表 1 所示。

硫酸锰溶液的初始浓度越高, Mn^{2+} 沉淀及氧化反应速度越快, 反应得到的四氧化三锰产品不仅粒子更小而且振实密度更低, 且随着反应初始体系中 $MnSO_4$ 浓度的增加, 会导致沉淀中的 SO_4^{2-} 含量也会增加, 并且难以漂洗干净, 使得产品中硫含量增高, 最终影响产品性能[7], 从表 1 可以看出, 合适的初始溶液 Mn^{2+} 浓度为 $1.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

Table 1. Effect of Mn^{2+} concentration on manganese content and tap density of the product

表 1. Mn^{2+} 浓度对产品锰含量及振实密度的影响

序号	Mn^{2+} 浓度/ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	反应温度/ $^{\circ}\text{C}$	反应时间/h	pH	锰含量/%	振实密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
1	1.0	70	25	9.4	71.04	2.62
2	1.3	70	25	9.4	71.38	2.68
3	1.6	70	25	9.4	71.33	2.65
4	2.0	70	25	9.4	71.30	2.50

3.1.2. 碱液浓度即 pH 的影响

在试验过程中, 通过在反应体系中滴加不同浓度的碱液来调节 pH 进行对比试验, 结果如表 2 所示。

由表 2 可知, 在其它反应条件都相同的情况下, pH 对四氧化三锰产品的锰含量影响较小, 锰含量均在 71.00%以上。碱液浓度即 pH 过高会引起溶液局部碱浓度过大, 体系中的锰、钙和镁会一起沉淀。从表 2 可以看出, 合适的 pH 为 9.4。

Table 2. Effect of pH on manganese content and tap density of the product

表 2. pH 对产品锰含量及振实密度的影响

序号	pH	反应温度/ $^{\circ}\text{C}$	反应时间/h	Mn^{2+} 浓度/ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	锰含量/%	振实密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
1	9.0	70	25	1.3	71.00	2.53
2	9.2	70	25	1.3	71.17	2.62
3	9.4	70	25	1.3	71.38	2.68
4	9.7	70	25	1.3	71.27	2.55

3.1.3. 反应时间的影响

保持反应温度、碱液浓度即 pH 等工艺参数不变, 通过调整蠕动泵的加料速率设置不同的反应时间形成对照试验, 对所得产品进行锰含量和振实密度分析, 结果如表 3 所示。

由表 3 可知, 试验的反应时间越长, 所得四氧化三锰产品的锰含量越高, 振实密度越大。这是因为反应时间越长, 意味着加料速率越慢, 使得颗粒生长较为缓慢, 氧化反应较为彻底, 同时溶液不易形成局部过碱现象, 避免了碱式氧化物的形成, 从而提高了终产品四氧化三锰的锰含量和振实密度。但反应时间的延长会使企业成本增加, 综合考虑, 合适反应时间取 25 小时。

Table 3. Effect of reaction time on manganese content and tap density of the product
表 3. 反应时间对产品锰含量及振实密度的影响

序号	反应时间/h	反应温度/°C	Mn ²⁺ 浓度/mol·L ⁻¹	pH	锰含量/%	振实密度/g·cm ⁻³
1	15	70	1.3	9.4	70.05	2.45
2	20	70	1.3	9.4	70.97	2.57
3	25	70	1.3	9.4	71.38	2.68
4	30	70	1.3	9.4	71.41	2.70

3.1.4. 反应温度的影响

保持反应时间、碱液浓度即 pH 等工艺参数不变, 通过调整反应温度形成对照试验, 对所得产品进行锰含量和振实密度分析, 结果如表 4 所示。

从表 4 的结果可以看出, 反应温度越高, 产品的锰含量和振实密度指标越好, 但在实际生产中反应温度高, 温度难以控制, 反应釜溶液中水分蒸发快, 能耗也大, 综合考虑, 合适反应温度取 70°C。

Table 4. Effect of reaction temperature on manganese content and tap density of the product
表 4. 反应温度对产品锰含量及振实密度的影响

序号	反应温度/°C	反应时间/h	Mn ²⁺ 浓度/mol·L ⁻¹	pH	锰含量/%	振实密度/g·cm ⁻³
1	60	25	1.3	9.4	70.35	2.50
2	65	25	1.3	9.4	70.68	2.62
3	70	25	1.3	9.4	71.38	2.68
4	75	25	1.3	9.4	71.40	2.69

3.2. 工业试验结果

以上试验得到的高纯硫酸锰溶液氧化法制备电池级四氧化三锰适宜反应条件为: pH 为 9.4, 硫酸锰溶液浓度为 1.3 mol·L⁻¹, 反应温度为 70°C, 反应时间为 25 h。在该试验条件下进行 20 m³ 工业试验, 工业试验制备的四氧化三锰产品的 Mn 含量为 71.41%, 振实密度均在 2.71 g·cm⁻³, 可以作为高端锰酸锂的原材料。

3.2.1. 粒度分布分析

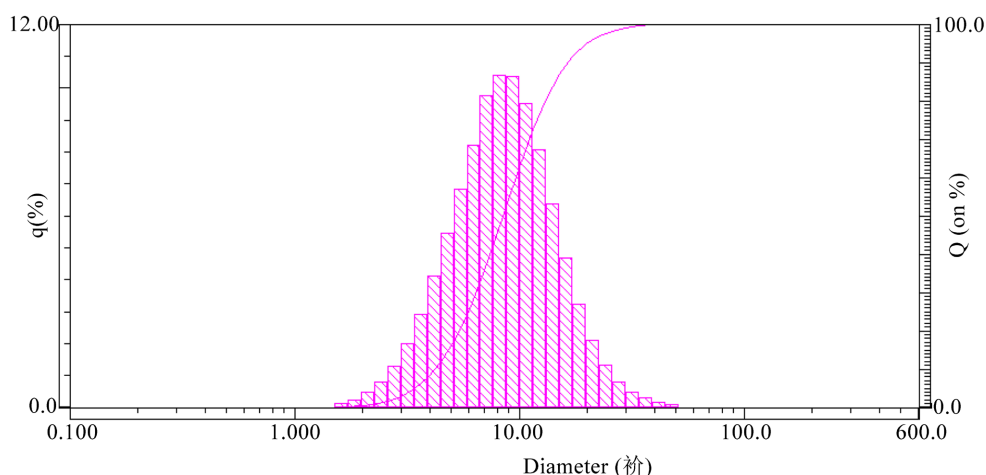


Figure 2. Particle size distribution analysis of the product

图 2. 产品粒度分布分析

对工业试验制备的四氧化三锰产品进行粒度分布分析,结果如图 2 所示。由图可以看出,产品粒度呈正态分布,颗粒分布较为集中,中位径 D_{50} 为 $10\ \mu\text{m}$ 左右,满足锂电池用四氧化三锰品质要求。

3.2.2. SEM 分析

对工业试验制备的四氧化三锰产品进行 SEM 分析,结果如图 3 所示。由图 3 可以看出,产品的结构紧密,形貌为类球形,有利于产品振实密度的提高。

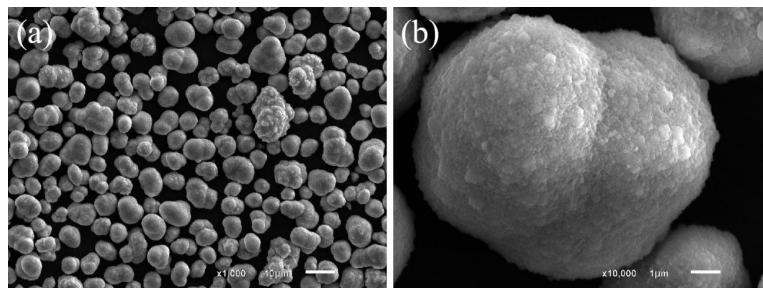


Figure 3. SEM analysis of the product
图 3. 产品 SEM 分析

3.2.3. 理化性能分析

本项目四氧化三锰产品物理性能分析结果如下表 5 所示,四氧化三锰产品化学成分分析结果如下表 6 所示。

Table 5. Analysis of physical indicators of manganese tetroxide product

表 5. 四氧化三锰产品物理指标分析

外观	粒度/ μm				比表面积/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	振实密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	水分/%
	D_{10}	D_{50}	D_{90}	D_{max}			
无结块,无杂物	5.06	8.92	15.78	24.65	0.56	2.71	0.26

Table 6. Analysis of chemical composition of manganese tetroxide product

表 6. 四氧化三锰产品化学成分分析

Mn/%	Fe/%	Na/%	Ca/%	Mg/%	Zn/%	Cu/%	$\text{SO}_4^{2-}/\%$	磁性异物/ppb
71.41	0.0035	0.0026	0.0047	0.0076	0.0021	0.0002	0.045	136.0

由表 5 和表 6 可知,本项目的四氧化三锰产品的理化性能优异,可以用来作为生产高端锂电池正极材料的原料。

3.2.4. 本研究成果产业化应用情况



Figure 4. Production site photos of Guangxi Menghua Co., Ltd.
图 4. 广西锰华公司生产现场照片

本研究成果已在广西锰华公司实现了规模产业化应用, 产能已达到 10,000 吨电池级四氧化三锰/年, 生产现场照片如图 4 所示, 是广西生产电池级四氧化三锰的龙头企业, 在国内排名第四, 发展前景广阔。

4. 结论

1) 以高纯硫酸锰溶液为原料, 采用空气氧化法制备四氧化三锰, 合适的工艺条件为: 体系中 pH 9.4, 硫酸锰溶液浓度 $1.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 反应温度 70°C , 反应时间 25 h。在此工艺条件下, 制备得到的四氧化三锰产品的 Mn 含量为 71.41%, 振实密度为 $2.71 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 可以作为生产高端锰酸锂的原材料。

2) 从四氧化三锰产品粒度分布图可以看出, 产品粒度呈正态分布, 中位径 D_{50} 为 $10 \mu\text{m}$ 左右, 满足高性能锂电池用四氧化三锰品质要求。

3) 从四氧化三锰产品 SEM 图可以看出, 产品的结构紧密, 形貌为类球形, 有利于产品振实密度的提高。

4) 本研究成果已在广西锰华公司实现了规模产业化应用, 产能已达到 10,000 吨/年。

基金项目

广西科技重大专项, 项目号: 桂科 AA24263058; 广西重点研发计划, 项目号: 桂科 AB21220027。

参考文献

- [1] 陈丽鹃, 彭天剑, 田梅, 等. 锂二次电池正极材料用四氧化三锰的制备研究[J]. 应用化工, 2012, 41(3): 473-475, 479.
- [2] 银瑰, 谭柱中, 曾克新. 高比表面积 Mn_3O_4 制备研究[J]. 中国锰业, 2004(2): 28-30.
- [3] 廖璐, 王海峰. 贫锰矿制取四氧化三锰的实验研究[J]. 广州化工, 2014, 42(18): 113-115.
- [4] 邹兴, 陈德胜, 孙宁磊, 等. 用硫酸锰溶液直接制备高纯四氧化三锰的难点和进展[C]//冶金研究中心 2005 年“冶金工程科学论坛”论文集. 北京: 冶金工业出版社, 2005: 415-419.
- [5] 咎林寒, 汪云华. 国内四氧化三锰制备技术研究现状[J]. 中国锰业, 2015, 33(1): 5-7, 15.
- [6] 陈丽鹃, 刘大为, 彭天剑, 等. 硫酸锰溶液净化工艺研究[J]. 企业技术开发, 2012, 31(2): 128-129.
- [7] 杨勇, 黄炳行, 刘惠, 等. 空气直接氧化法制备高比重四氧化三锰的研究[J]. 中国锰业, 2017, 35(3): 126-128.