

Improvement of Particle Size of Lithium Manganate by Oblique Mixing Process with Different Spherical Media

Wenming Zeng, Puliang Li, Huacheng Li, Mingchao Hu, Xizhi Wang, Qing'an Su

Chongzuo Branch, Guangxi Chongzuo, CITIC Damanganese Mining Co., Ltd., Chongzuo Guangxi
Email: zwm88868@163.com

Received: May 7th, 2019; accepted: May 22nd, 2019; published: May 29th, 2019

Abstract

The effect of oblique mixing process with different spheres on the particle size and electrical properties of lithium manganate products are analyzed. The results show that when using aluminium balls and polyurethane balls as a medium, the material-to-ball ratio of 2.5:1 oblique mixing process is the best way to improve the particle size of lithium manganate. At this time, the sample size D10 is 4.58 μm , D50 is 13.08 μm , D90 is 25.36, D99.99 is 58.53, the vibration density is 2.13 g/cm^3 , and the electrical performance is 3.0 V - 4.3 V voltage range and 1.0 C multiple. The initial capacity is 118.67 mAh/g. 50 secondary circulation capacity retention rate was 92.46%. The test results have an important reference value for improving the slant mixing process of lithium manganate and improving the particle size and properties of lithium manganate products.

Keywords

Cathode Material, Lithium Manganate, Spherical Medium, Oblique Mixing Process

不同球介质斜混工艺改善锰酸锂产品粒度的研究

曾文明, 李普良, 李华成, 胡明超, 王习志, 苏庆安

中信大锰矿业有限责任公司崇左分公司, 广西 崇左
Email: zwm88868@163.com

收稿日期: 2019年5月7日; 录用日期: 2019年5月22日; 发布日期: 2019年5月29日

摘要

采用不同球为介质斜混工艺对锰酸锂产品粒度及电性能的影响进行研究。研究表明,当采用铝球加聚胺酯球作为介质,料球比为2.5:1斜混工艺对锰酸锂产品粒度改善最佳,此时,样品粒度D10为4.58 μm , D50为13.08 μm , D90为25.36, D99.99为58.53, 振实密度达到2.13 g/cm^3 , 扣电电性能在3.0 V~4.3 V电压范围和1.0 C倍率下,初始容量为118.67 mAh/g, 50次循环容量保持率为92.46%。试验结果对改进锰酸锂斜混工艺、改善锰酸锂产品粒度及性能具有重要的参考作用。

关键词

正极材料, 锰酸锂, 球介质, 斜混工艺

Copyright © 2019 by authors and Hans Publishers Inc.

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

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



Open Access

1. 引言

目前,正极材料锰酸锂受锰原料粒度偏大的影响,行业仍普遍采用斜混工艺进行生产,斜混工艺必须使用锆球、铝球、聚胺酯球、玛瑙球等作为介质将原料进行均匀的混合,但不同的球由于材质、比重、价格、损耗不一样,导致斜混效果、生产成本也不一样,为进一步有效控制锰酸锂产品粒度,提高锰酸锂产品加工性能,本文采用不同球作为介质进行斜混实验,通过样品检测斜混样粒度、样品成品粒度、振实密度、比表面、电化学性能,对比相关参数对样品粒度、电性能的影响,从而确定最佳斜混工艺条件,达到改善锰酸锂产品粒度及性能的目的。

2. 试验

2.1. 试验原理

正极材料锰酸锂斜混工艺行业内常采用锆球、铝球、聚胺酯球、玛瑙球作为介质,将原料粒度磨细到工艺的要求粒度,通常控制好斜混粒度也就等于控制好了产品粒度,本次实验分别采用锆球、铝球、聚胺酯球、玛瑙球、铝球 + 玛瑙球和铝球 + 聚胺酯球作为介质,固定生产配比及球料比均为2.5:1,在20升的小斜混机进行斜混实验,固定斜混频率为50 HZ,斜混时间为4小时,通过检测斜混粒度及可溶锂对比斜混效果,挑出斜混效果比较好的样品,然后在同等的条件下进行烧结、过200目筛得到样品,通过样品的粒度、振实密度、比表面及电性能进行对比,确定最佳球介质配比斜混工艺。

2.2. 试验方法

先准备好汇元二氧化锰原料并检测粒度、电池级碳酸锂原料,添加剂铌等原料3710 g共6份。再准备好直径分别为:30 mm、20 mm、15 mm的锆球按30:20:15 = 3:3:4的比例称好锆球重量9275 g,加入已清理干净的20升小斜混机中,再加入第一份混合料3710 g进行斜混,按球料比2.5:1比例进行斜混4小时后放出,球料分离后得到第一份斜混料样品,编号为1-锆球,在同等条件下,将锆球依次替换成同等尺寸的铝球、聚胺酯球、玛瑙球进行斜混,得到的样品编号分别为:2-铝球、3-聚胺酯球、4-玛瑙球。

然后将已准备好直径分别为：30 mm、15 mm 的铝球，20 mm 的玛瑙球，按 30 mm 铝球：20 mm 玛瑙球：15mm 铝球 = 3:3:4 的比例称好铝球 + 玛瑙球重量 9275 g，加入已清理干净的 20 升小斜混机中，再加入第五份混合料 3710 g 进行斜混，按球料比 2.5:1 比例进行斜混 4 小时后放出，球料分离后得到第五份斜混料样品，编号为 5-铝球 + 玛瑙球。将 20 mm 的聚胺酯球替换为同尺寸玛瑙球，在同等条件下进行斜混，得到样品：6-铝球 + 聚胺酯球。

2.3. 样品检测

使用 HoribaLA-300 粒度仪对样品检测粒度、采用酸碱滴定法检测样品可溶锂，选出斜混效果较好的样品进行烧结，然后对烧结样品过 200 目筛后使用 HoribaLA-300 粒度仪检测粒度、使用三诺仪器 JZ-1 振实密度仪检测振实密度，使用比表面测试仪检测比表面，将样品制作成扣电电池检测化学性能。

3. 试验结果与讨论

从制得的 6 份样品中每份样品各取任意一点检测粒度，每份样品任意取 3 点检测可溶锂，检测结果列于表 1。

Table 1. Testing results of grain size and soluble lithium of oblique mixing samples

表 1. 斜混样品粒度、可溶锂等检测结果

样品名称	斜混料粒度(um)				可溶锂(%)			样品检查
	D10	D50	D90	D99.99	1	2	3	
二氧化锰原料	4.89	16.92	28.96	58.59	-	-	-	-
1-铝球	0.72	10.14	21.16	44.25	2.83	2.96	2.91	有很多结块
2-铝球	0.88	11.47	23.02	51.09	2.87	2.87	2.89	少量结块，球有磨损
3-聚胺酯球	2.17	15.75	27.23	58.27	2.89	2.89	2.9	无结块、有烂球
4-玛瑙球	3.37	15.97	27.90	58.32	2.89	2.89	2.91	无结块、有烂球
5-铝球 + 玛瑙球	1.60	12.88	23.47	50.00	2.91	2.91	2.9	无结块、有烂球
6-铝球 + 聚胺酯球	1.83	12.67	22.73	44.44	2.89	2.89	2.89	无结块、有烂球

从表 1 中检测结果得知，斜混样品 2-铝球、5-铝球 + 玛瑙球和 6-铝球 + 聚胺酯球这三个样品相对较好，取这三个样同时在同一烧结制度，同一窑炉进行烧结，烧结后过 200 目筛制得烧结样品，对其进行粒度、振实、比表面、电性能检测，检测结果如表 2。

Table 2. Physical and electrical properties of three samples

表 2. 三种样品的物理性能与电性能

样品名称	产品粒度(um)				比表面(m ² /g)	振实密度(g/cm ³)	扣电电性能	
	D10	D50	D90	D99.99			1C 克容量(mAh/g)	50 周衰减率(%)
2-铝球	3.66	12.55	27.14	66.85	0.56	2.06	115.17	9.28
5-铝球 + 玛瑙球	4.35	13.63	26.92	66.75	0.49	2.11	116.22	8.21
6-铝球 + 聚胺酯球	4.58	13.08	25.36	58.53	0.41	2.13	118.67	7.54

3.1. 不同球比重、硬度、价格、使用情况分析

通过搜集不同介质球的相关参数及市场参考价格，以及实验使用情况汇总如表 3。

Table 3. Analysis of specific gravity, hardness, price and usage of different balls

表 3. 不同球比重、硬度、价格、使用情况分析

球种类	比重	硬度	市场参考价格	使用情况
聚胺酯球(内球为铁或钢珠)	4 kg/dm ³	90A (邵氏 A)	11 万/吨	易破损
氧化铝球	3.6 kg/dm ³	7~9 (莫氏)	2 万/吨	易磨损
玛瑙球	2.65 kg/dm ³	7 (莫氏)	14 万/吨	易破损
氧化锆球	>6 kg/dm ³	>9 (莫氏)	16.5 万/吨	无损耗

从表 3 中可以看出，聚胺酯球使用过程中易破损且容易带进杂质，硬度较弱，价格偏高损耗最大，直接造成生产成本增加；氧化铝球价格最低，易磨损但对样品污染较小，材质为 Al₂O₃ 据董月芬[1]等人关于锰酸锂掺杂改性研究，少量铝粉混进锰酸锂不会造成产品性能影响，反而有助于提高锰酸锂的电化学性能，因为 Al³⁺掺入后 Mn³⁺被替换，Jahn-Teller 畸变受到了抑制，材料的结构变得更加稳定，另外，Al-O 键能(502 kJ/mol)大于 Mn-O 键能(362 kJ/mol)，也使得晶体结构更加稳定，从而改善了材料的性能；玛瑙球价格高，比重最轻，但使用过程中易破损，破损后较难清理，球磨时撞击力最小；氧化锆球比重最大且价格高，出于成本及各种球的材质特性综合考虑，铝球、聚胺酯球、玛瑙球最适合斜混工艺。

3.2. 不同球介质斜混工艺对斜混料粒度、混匀效果的影响

从表 1 检测结果中可以看出，在同样的原料、同样的球料比、同样设备与斜混参数条件下，采用锆球、铝球斜混制得的样品粒度 D10、D50 较小，易导致产品粒度细粉过多，且锆球样品可溶锂一致性差，样品中有较多的结块，斜混效果不理想；使用聚胺酯球、玛瑙球制得的样品粒度又太大，容易导致产品粒度偏大，分布较宽，可溶锂结果 3 点相差不大，说明混匀效果还行，但不适合单独使用；使用铝球 + 聚胺酯球、铝球 + 玛瑙球制得的样品粒度均符合斜混粒度要求，可溶锂一致，混匀效果较好，但制得的样品发现聚胺酯球、玛瑙球有破损。

3.3. 斜混粒度及粒度分布对锰酸锂产品性能的影响

斜混料粒度小，分布不好严重的影响锰酸锂产品粒度及粒度分布，细粉多的锰酸锂生产电芯时，制浆分散困难，制备的浆料流动性差，不容易过筛，导致极片厚度波动大，面密度难以控制进而影响电芯电性能，据闫鹏飞[2]等人关于尖晶石锰酸锂电池离子改性后的循环性能研究，表明由于粒度分布宽，在测试中超细颗粒的存在易造成电极不均匀极化进而使锰酸锂容量衰减严重。

3.4. 聚胺酯球、玛瑙球破损后对斜混料的影响

聚胺酯球、玛瑙球由于其硬度偏低，斜混时球相互撞击，容易破损，破损后聚胺酯球内球为铁或钢材质，铁球、钢球之间球磨极易产生铁或钢屑，会污染斜混料且后续产品除杂钢是很难处理的，玛瑙球破损后所产生碎块较多，混入料中一样较难清理，也极易污染样品，需重点考虑球破损后清理及样品污染问题。

3.5. 不同球介质斜混工艺对锰酸锂产品粒度、振实密度、比表面、电化学性能的影响

从表 2、图 1 中可以看出，在相同原料，相同生产配比、同一烧结设备及烧结制度、同样的检测条件下采用铝球 + 聚胺酯球制得的样品粒度分布最集中，振实最高，比表面最低。从图 2、图 3 可以看出，6-铝球 + 聚胺酯球样品容量最高，50 周衰减最低，样品性能最优，其次为铝球 + 玛瑙球制得的样品。

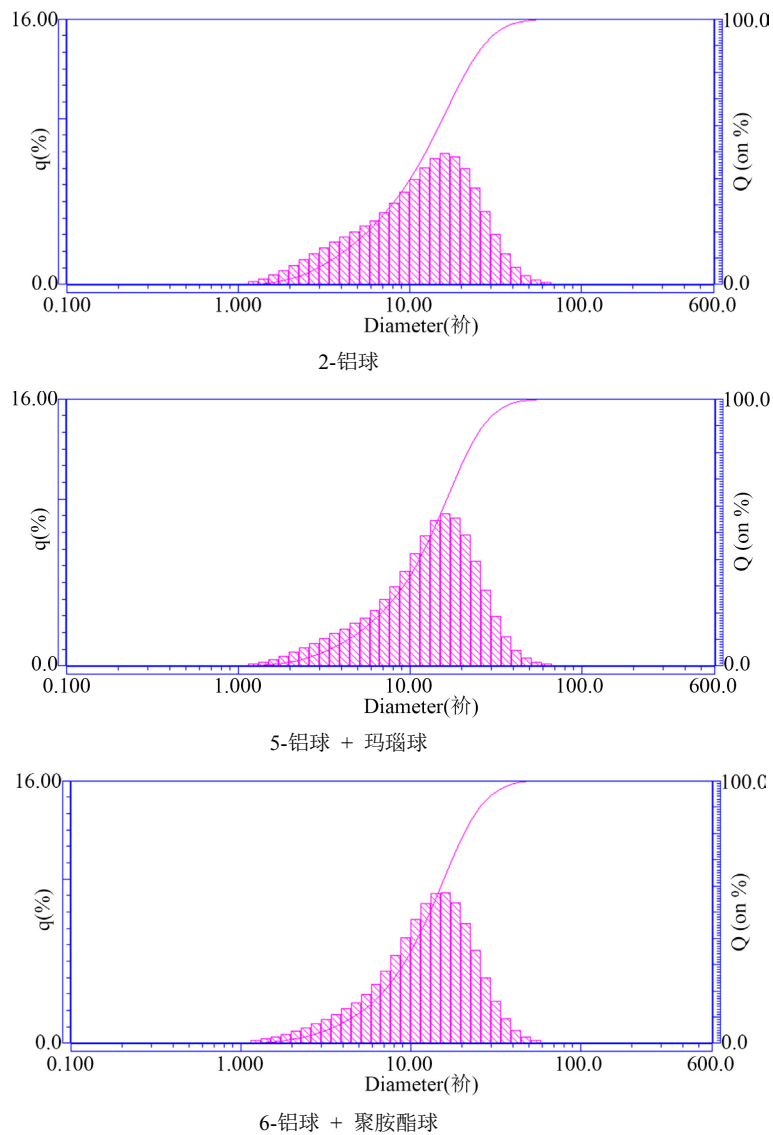


Figure 1. Particle size distribution of 13 sintered samples

图 1. 三种烧结样品的粒度分布图

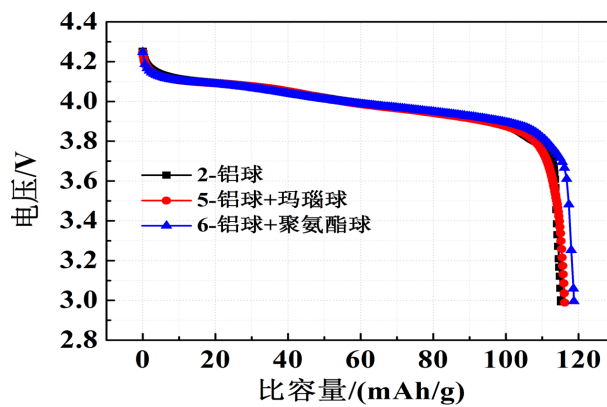


Figure 2. 1C first discharge curve of sintered sample

图 2. 烧结样品的 1C 首次放电曲线

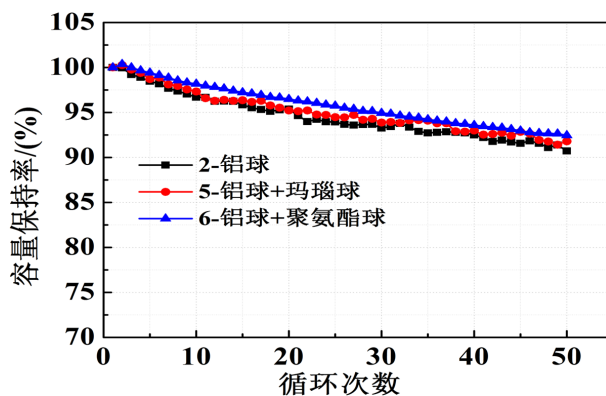


Figure 3. 1C cycle curve of sintered sample

图 3. 烧结样品的 1C 循环曲线

4. 结论

本次实验在固定的原料、实验设备、同样的检测条件下, 采用了铝球 + 聚胺酯球作为介质斜混工艺混匀效果良好, 制得的样品粒度 D10 为 4.58 μm , D50 为 13.08 μm , D90 为 25.36 μm , D99.99 为 58.53 μm , 振实密度达到 2.13 g/cm^3 , 扣电电性能在 3.0 V~4.3 V 电压范围和 1.0 C 倍率下, 初始容量为 118.67 mAh/g, 50 次循环容量保持率为 92.46%, 样品性能最佳, 从生产成本及各种球的材质特性和使用情况进一步确认采用铝球 + 聚胺酯球对改进锰酸锂斜混工艺、改善锰酸锂产品粒度及性能具有重要的参考作用。

参考文献

- [1] 董月芬, 陈玉峰. 锂离子电池正极材料锰酸锂掺杂改性研究进展[J]. 无机盐工业, 2018, 50(6): 23-27.
- [2] 闫鹏飞, 杨松波, 王建新, 闫鲲飞. 尖晶石锰酸锂电池离子改性后的循环性能研究[J]. 电源技术, 2018(8): 1116-1118.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2161-8844, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: hjctet@hanspub.org