第 54 卷第 1 期
2026 年 1 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 54，No. 1
January，2026

http://jccsoc.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20250610

综 合 评 述

磷酸锰铁锂正极材料电导率改性研究进展

刘洋汐[1]，伍业华[1]，梁　正[2]，周嘉俊[1]，张锐斌[1]，郑枫浩[1]，赵伟彬[1]，仲皓想[1]

(1. 广州航海学院 海洋装备工程学院，广州 510725；2. 中国科学院广州能源研究所，广州 510640)

摘　要：磷酸锰铁锂($LiMn_xFe_{1-x}PO_4$，$0<x<1$，LMFP)凭借其显著的高能量密度、优异的热稳定性与固有的环境友好特性，已成为极具发展前景的锂离子电池正极材料，备受学术界与产业界关注。然而，其固有的低电子电导率和缓慢的离子扩散速率，严重制约了其在高性能电池中的广泛应用。本文聚焦解决 LMFP 电导率瓶颈这一核心挑战，重点探讨了提升其电子/离子电导率的多种策略。通过对不同改性方法的原理、优势、局限性以及实际应用效果的深入分析，为 LMFP 的应用提供理论依据和实践指导。

关键词：磷酸锰铁锂；电子电导率；离子电导率；改性研究
中图分类号：TK06　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2026)03–0286–11
网络出版时间：2025–11–20



目前主流的锂离子电池正极材料可分为 3 类：层状(如 $LiCoO_2$, LCO、$LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO_2$, NCM)、橄榄石(如 $LiFePO_4$，LFP)和尖晶石结构(如 $LiMn_2O_4$, LMO)[1]。LCO 拥有高比容量，但热稳定性和安全性不足[2]；NCM 的比容量随镍含量增加而提高，却同样面临结构稳定性的短板[3]；LFP 以卓越的安全性和长循环寿命著称，但较低的工作电压限制了能量密度进一步提升[4]；LMO 拥有三维锂离子扩散通道，倍率性能优异，然而高温下的锰溶解与 Jahn–Teller 畸变导致容量衰减较快[5]。

磷酸锰铁锂($LiMn_xFe_{1-x}PO_4$，$0<x<1$，LMFP)结合了 LFP 的安全性与 LMO 的高电压特性，工作电压达 4.1 V，理论能量密度比 LFP 提高约 21%，且兼具成本低、循环寿命长、高温性能好等优势，其能量密度可达 564～637 $W\cdot h\cdot kg^{-1}$，综合性能优于传统正极材料[6]。

然而，当前制约其规模化应用的核心瓶颈之一，在于材料本身低的电子/离子电导率[7]。在全球能源结构加速向低碳化转型的大背景下，提升 LMFP 的电导率已成为优化电池综合性能的关键突破口。因此，深入系统地开展提升 LMFP 电子/离子电导率的有效方法研究，不仅具有极其重要的理论价值，更为其在动力电池、储能系统等领域的产业化应用奠定坚实基础。

1　LMFP 的结构

LMFP 具有橄榄石型晶体结构，属于正交晶系。其中，锰离子(Mn^{2+})和铁离子(Fe^{2+})以四面体配位与氧离子结合，形成 MnO_4 和 FeO_4 四面体单元，这些单元通过共用氧原子连接，构成稳定的网络结构(图 1)[1]。磷酸根离子(PO_4^{3-})则以四面体配位与锂离子(Li^+)结合，形成稳定的 PO_4Li 单元，并在充放电过程中起到结构支撑作用，维持晶体完整性[7]。此外，磷酸根离子与锰/铁/锂离子(Li^+, Fe^{2+}, Mn^{2+})交替排列，形成层状结构，为锂离子提供特定迁移路径。锰铁锂离子处于八面体配位，锂离子位于八面体间隙中，与氧原子形成强配位作用，影响其嵌入和脱嵌过程[8]。然而，LMFP 的晶体结构存在一些固有

收稿日期：2025–08–19。　修订日期：2025–09–05。
基金项目：国家自然科学基金面上项目(22075288)；中国科学院河南产业技术创新与育成中心开放性课题项目(2024123)；广东省普通高校重点领域项目(2024ZDZX3036)；广州市教育局高校科研项目(2024312482)；广州交通大学(筹)引进人才科研启动(K42024045)。
第一作者：刘洋汐(1995—)，女，博士。
通信作者：仲皓想(1976—)，女，博士，教授。

Received date: 2025–08–19.　**Revised date:** 2025–09–05.
First author: LIU Yangxi (1997–), female, Ph.D.
E-mail: liuyangxi_mail@163.com
Correspondent author: ZHONG Haoxiang (1976–), female, Ph.D., Professor.
E-mail: zhonghaoxiang@gzmtu.edu.cn

缺陷。由于缺乏连续的 $FeO_6(MnO_6)$共棱八面体网络，无法形成类似钴酸锂中的连续 Co—O—Co 结构及强共价键，限制了其电子传输及锂离子在一维通道内的运动[9]。此外，Li^+的扩散路径易被 Fe–Li 反位缺陷阻塞，导致其扩散系数远低于理论值[10]。在 MnO_6 八面体中，Mn^{3+}的 d 电子倾向于占据 dz^2 轨道，而非 $dx^2–y^2$ 轨道，导致 z 轴方向的 Mn—O 键伸长，xy 平面内的 Mn—O 键缩短，从而引发 Jahn–Teller 效应造成晶格畸变，使 Mn^{3+}更接近 Li^+扩散通道，增加了 Li^+的迁移能垒，并加剧了 Mn 的溶解，最终导致材料结构稳定性下降，电化学性能变差[11]。

鉴于此，本文重点从电导率改性的角度对 LMFP 材料进行综述，探讨其电子电导率和离子电导率的改性策略，并对未来的发展方向进行了展望。

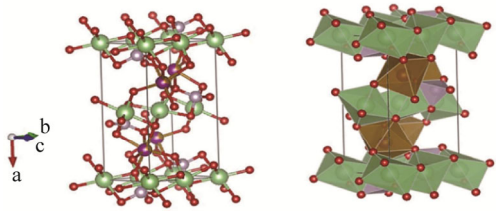


图 1　$LiMn_xFe_{1–x}PO_4$ 的晶体结构示意图[1]

Fig. 1　Crystal structural schematic diagram of $LiMn_xFe_{1–x}PO_4$[1]

2　电子电导率改性

基于能带理论，LMFP 的本征电子电导率较低，主要归因于其电子结构中存在较大的能隙，限制了电子的跃迁与传导。为了提升 LMFP 的电子电导率，本文从碳包覆、掺杂、复合助电剂以及纳米化 4 个方面展开系统性探讨，剖析这些方法对其电子电导率的提升效果及其作用机制。

2.1　碳包覆

碳包覆是提高 LMFP 电子电导率的有效手段之一，通过在 LMFP 颗粒表面构建连续导电碳层(图 2a)，借助量子力学中的电子隧穿效应，使电子能够穿越界面能垒进入碳层的高导电路径，从而增强电子传输能力[7,12]。常见的碳包覆包括碳和不同掺杂的碳，如：碳氮、碳磷、碳氟、碳硫等。表 1 分析了不同碳包覆对 LMFP 电池性能的影响，发现碳源种类(柠檬酸/三苯基膦、蔗糖/PVDF、葡萄糖/NH_4F 等)和合成工艺(溶胶-凝胶法、溶剂热法、高能球磨等)对材料的电子电导率有很大影响，并显著影响了 LMFP 的电池性能[12–17]。

Oh 等[18]采用两步固相法结合表面活性剂合成了 $LiMn_{0.7}Fe_{0.3}PO_4/C$，碳包覆有效提升了其电子电导率，降低了电化学阻抗。

Cui 等[12]分别以三苯基膦和碳黑为磷源和碳源，制备了磷掺杂碳包覆改性的 LFMP/C-P 复合材料(图 2a)。磷元素在材料本体与表面碳层间充当桥梁作用，增强了界面结合强度；同时通过增大材料比表面积和孔隙体积，促进锂离子快速迁移，提升 LMFP 电化学性能。该材料即使在 10 C 高倍率下仍保持 93.6 $mA·h·g^{–1}$ 的比容量，700 次循环后容量保持率高达 86.44% (图 2b)。此外，陈涛等[19]采用磷掺杂碳包覆和晶界修饰等技术，显著提升了 LMFP 材料的压实密度和倍率性能，该产品已在电动车领域得到应用。

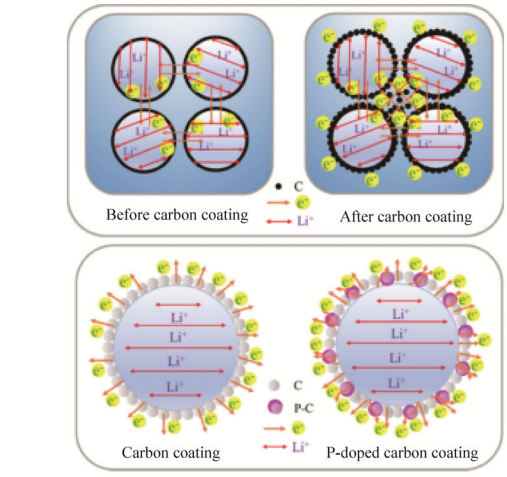
最近氟掺杂碳以及硫掺碳纳米管(SCNT)也被报道显著提升了 LMFP 的电子电导率[1, 7]。Yan 等[13]开发了一种具有大量暴露(010)晶面的氟掺杂碳包覆 LMFP 纳米片复合材料，其界面处形成的金属氟化物有效降低了电荷转移阻抗，且氟掺杂碳层为电子传输提供快速通道，在 10 C 高倍率下仍保持 120.1 $mA·h·g^{–1}$ 的放电比容量。

2.2　掺杂

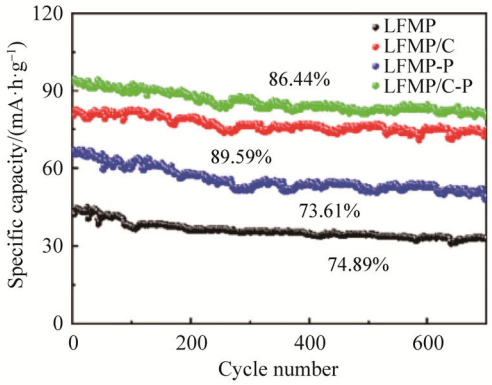
掺杂可以改变 LMFP 电子结构，提高其电子电导率，通常包括：锂位掺杂、铁锰位掺杂、氧位掺杂等。

锂位掺杂是在 LMFP 材料的锂位引入其他元素，通过其替代部分锂离子，改变材料的电子结构和能带结构，进而影响其电化学特性[20]。Geng 等[21]报道 K^+掺杂可改变 LMFP 的晶格参数，增大晶胞体积，载流子浓度增加，显著提高材料的导电性、可逆容量和循环稳定性，$Li_{0.97}K_{0.03}Mn_{0.05}Fe_{0.95}PO_4/C$ 在 5 C 倍率下的放电比容量为 145.07 $mA·h·g^{–1}$，400 次循环后容量保持率为 94%。

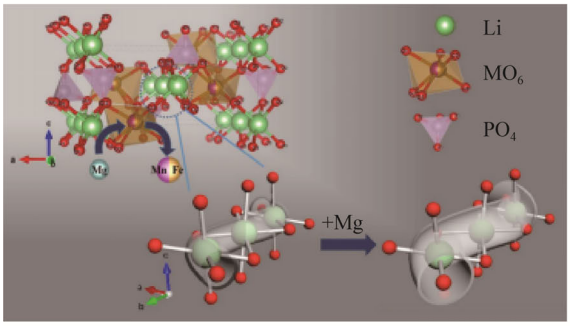
铁锰位掺杂通过调控 LMFP 晶体结构，提高其电导率并抑制 Jahn–Teller 效应，显著提升其电池性能[1]。由于 Mg^{2+}的离子半径小于 Mn^{2+}和 Fe^{2+}，其引入可缩短橄榄石结构 MO_6(M = Mn、Fe、Mg)八面体中的金属–氧键长(图 2c)[22]，从而调节电子云分布，降低电子跃迁势垒，进而提高材料的本征电子电导率。Zhang 等[22]采用湿法纳米研磨结合喷雾干燥法工艺，成功制备了 Mg^{2+}掺杂的 $LiMn_{0.6}Fe_{0.4–y}Mg_yPO_4/C$，$y$=1%，掺杂后 Fe^{3+}相对含量增加，表明发生电荷补偿，电子载流子浓度上升，提高了电子载流子浓度，进而增强了电子电导性。在 0.2 C 倍率下放电其比容量达 159.6 $mA·h·g^{–1}$，远高于未掺杂 LMFP (147.2 $mA·h·g^{–1}$) (图 2d)。



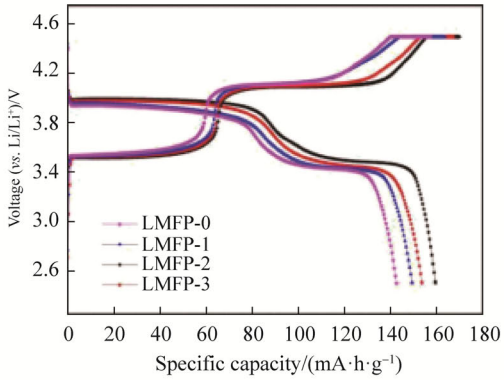
(a) Schematics of the conduction mechanisms of carbon coating[12]



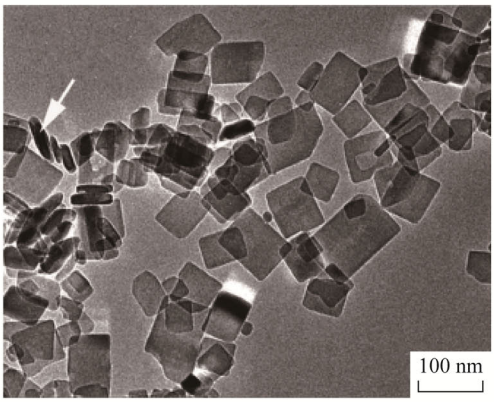
(b) Cycle stability of 10 C[12]



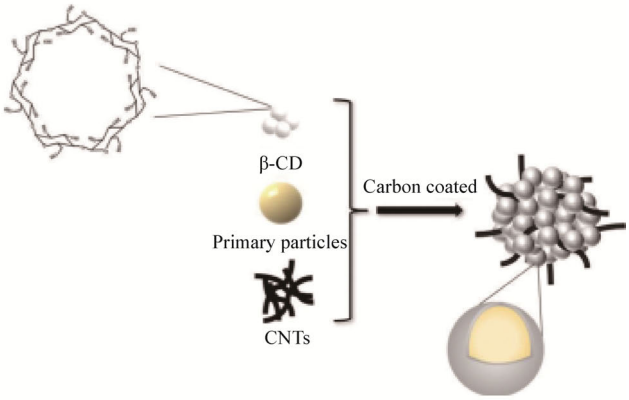
(c) Schematic diagram of LMFP modified by Mg-doped[22]



(d) First charge–discharge curves at a current rate 0.2 C[22]



(e) TEM image carbon-coated LFMP-0.15[29]



(f) Schematic diagram of $LiMn_{0.6}Fe_{0.4}PO_4$ with coated β-CD and CNTs[30]

图 2 LMFP 电子电导率改性策略

Fig. 2 The electronic conductivity modification strategy of LMFP

$Mn^{3+}(3d^4)$易引发 Jahn–Teller 效应，导致晶体畸变，阻碍电子传输。Li 等[23]合成了钒掺杂的 $LiMn_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$，X 射线光电子能谱(XPS)分析发现，V^{5+}将部分 Mn^{3+}还原为 Mn^{2+}，减弱了 Jahn–Teller 效应，改善了电子结构，显著提升了其电子导电性。

Sin 等[24]通过固态反应法成功合成了氟取代磷酸铁锂锰正极材料($LiFe_{0.6}Mn_{0.6}PO_{4-\delta}F_\delta$，$\delta$ = 0～0.09)，所有合成材料均呈现单一橄榄石结构，无杂质相或结构畸变，且氟取代显著提高了材料导电性。在 0.1C 倍率下首次放电容量达 153 mA·h·g^{-1}，这归因于氟取代带来的导电性提升和晶体结构稳定性增强。通过 XPS 和能谱分析证实氟成功取代了四方晶格中的氧位点。

锂位、锰铁位、氧位等不同点位的元素掺杂，通过电荷补偿引入额外载流子或调控晶格缺陷与能带结构，显著提升 LMFP 本征电子电导率，优化了

表 1　不同碳包覆对 LMFP 正极电化学性能的影响

Table 1　Effects of different carbon coatings on the electrochemical performance of LMFP cathode

Cathode material	Synthetic method	Coating source	Active material load/(mg·cm^{-2})	Rate (mA·h·g^{-1})	Reference
$LiMn_{0.2}Fe_{0.8}PO_4$/P-C	Sol–gel + solvothermal method	Citric acid/ triphenylphosphine	1.20	161.50 (0.1 C); 93.60 (10 C)	[12]
$LiMn_{0.75}Fe_{0.25}PO_4$/F-C	Solvothermal method	Sucrose+PVDF		161.60 (0.5 C); 130.30 (20 C)	[13]
$LiMn_{0.6}Fe_{0.4}PO_4$/F-C	Sol–gel + high-energy ball-milling + sintering	Glucose/NH4F		154.60 (0.2 C); 131.73 (10 C)	[14]
$LiMn_{0.6}Fe_{0.4}PO_4$/C	Solvothermal method	Glucose	1.60	153.60 (0.2 C); 106.50 (10 C)	[15]
$LiMn_{0.6}Fe_{0.4}PO_4$/C	Sol–gel + high-energy ball-milling + sintering	Poly propylene glycol	3.36	120.00 (10 C)	[16]
$LiMn_{0.6}Fe_{0.4}PO_4$/N-C	Solvothermal method	Chitosan		63.40 (5 C)	[17]

电子输运性能，全面增强其电池性能。需要指出，元素掺杂不仅可有效调控电子电导率，部分掺杂对离子输运行为同样具有改善作用(详见 3.2 节)。

2.3　复合导电助剂

LMFP 与导电聚合物(聚苯胺、聚吡咯等)构建纳米复合结构，可在微观尺度形成三维连续的电子传导网络，显著提升材料电子传输效率。

贾瑞鑫等[25]通过高温固相法合成磷酸铁锰锂核层材料，然后通过球磨法将磷酸铁锰锂核层材料与选定的聚合物(聚苯硫醚、聚吡咯等)混合，将球磨后的混合物置于氮气气氛下升温烘烤。烘烤完成后，将混合物冷却，惰性气氛中研磨，促使包覆层更加均匀致密。当聚苯胺、聚吡咯与其形成包覆层时，能够在 LMFP 表面形成导电网络，从而提高材料的整体导电性。此外聚苯胺、聚吡咯等聚合物包覆层具有疏水性，可以有效降低磷酸铁锰锂材料的吸水性，减少水分对材料电性能的负面影响，间接提高了材料的导电性。

湖南裕能[26]以 LMFP 半成品为基材，以吡咯为单体、氯化铁为氧化剂，通过化学氧化聚合法在其表面合成了掺杂聚吡咯的 LMFP 复合材料。该方法能在 LMFP 材料表面形成一层导电的聚吡咯包覆层，这层包覆层可作为电子传输的通道，进而有效提升材料的整体导电性。

2.4　纳米化

纳米 LMFP 材料通过缩短电子传输路径和增加比表面积，显著提升电子电导率及电化学反应效率[27]。纳米化改性主要包括一维、二维和三维纳米结构改性。

一维纳米结构的 LMFP 通过缩短锂离子扩散路径，提升其倍率性能。Nan 等[28]通过溶剂热法制备一维纳米棒结构的 LMFP，并进行碳包覆处理。纳米棒的 LMFP 晶面为锂离子提供短扩散路径，碳包覆则加速电子传输，二者协同作用使材料在 10 C 高倍率下仍能维持约 139 mA·h·g^{-1} 的比容量。

二维片状结构 LMFP 可增大比表面积及活性位点，提升其反应活性。Liao 等[29]合成了厚度仅约 20 nm 的 $LiFe_xMn_{1-x}PO_4$($x\leqslant0.15$)纳米片(图 2e)。得益于纳米尺度带来的短离子/电子扩散路径以及 Fe 位掺杂显著提升的电化学反应动力学，该材料在 5 C、10 C、20 C 和 50 C 倍率下分别可输出 138.0、130.0、120.9 mA·h·g^{-1} 和 96.2 mA·h·g^{-1} 的放电比容量，展现出优异的倍率性能。

通过构建三维纳米结构，LMFP 在增大比表面积的同时进一步提升其结构稳定性。Tian 等[30]以 β-环糊精(β-CD)和碳纳米管(CNTs)为复合碳源，采用湿法球磨–喷雾干燥—碳热还原的简便工艺，成功构筑了具有三维导电网络的 $LiMn_{0.6}Fe_{0.4}PO_4$/C 复合材料(图 2f)。该三维网络不仅使活性材料与电解液充分浸润，还提供了高效、连续的电子传输通道，从而显著提升了电极的整体动力学性能。

综上，碳包覆、掺杂、复合导电高分子和纳米化等改性手段，可以从不同角度提升 LMFP 的电子电导率，提升其在新能源电池中的广泛应用。

3　离子电导率改性

LMFP 晶体结构中锂离子迁移通道曲折，导致离子扩散系数较低。为了提升 LMFP 的离子电导率，本文从形貌设计、离子掺杂及表面离子导体包覆等方面进行分析，深入探究其对 LMFP 离子电导率的作用机制及电池性能影响。

3.1　形貌设计

形貌设计是提高 LMFP 离子电导率的有效手段之一，通过调控 LMFP 的形貌，可缩短其离子扩散

路径、提高离子传输通道、增强材料的界面稳定性以及优化其结晶度等多重机制，显著提升 LMFP 的离子电导率。基于 Fick 扩散定律，纺锤状或多孔状 LMFP 材料可有效缩短锂离子扩散路径，增大传输通道截面积，从而显著提升离子扩散速率[31]。

Dai 等[32]通过溶剂热法以乙二醇为溶剂制备了 $LiFe_{0.1}Mn_{0.9}PO_4$ 纳米颗粒，研究发现改变原料投料顺序可调节颗粒形貌。其中，采用 P+M+L 工艺制备的纺锤状 LMFP 颗粒具有尺寸更小、团聚更少的优点(图 3a)，在 0.1 C 下放电比容量为 129.7 $mA·h·g^{-1}$，如图 3b 所示。此外，SO_4^{2-}的引入使颗粒形貌更均匀，而 Cl^-则有助于精确控制 Fe、Mn 摩尔占比。

Zhang 等[33]报道了由(001)取向纳米棒自组装形成的致密微球结构 LMFP/C 复合材料。该结构中纳米棒在[010]方向的尺寸减小，有效缩短了锂离子扩散路径，使材料表现出优异的倍率性能，在 10 C 倍率下达到 141.6 $mA·h·g^{-1}$，并展现出良好的循环稳定性，在 1 C 倍率下经过 300 次循环后容量保持率仍达 97.8%。

3.2 离子掺杂

离子掺杂是提升 LMFP 锂扩散系数和离子电导率的关键策略。锂离子传输的机制主要基于空位扩散与晶格取代的协同作用。通过在晶格中引入异价或不同半径的离子，可诱导空位产生、调控键长，进而重塑晶体结构，不仅能降低 Li^+迁移能垒，还能畅通扩散路径，最终提升 LMFP 电池性能[34]。

较大半径的离子代替 Li^+，可有效扩宽 Li^+的扩散通道。Na^+离子半径大于 Li^+，进入晶格后可诱发晶胞膨胀，从而扩大 Li^+迁移通道的尺寸，降低迁移能垒。Xu 等[35]通过喷雾干燥结合碳热还原法实现了 Na^+的掺杂。并通过密度泛函理论(DFT)计算进行了验证(图 3c)。研究表明，Na^+的掺入能够增大 Li—O 键长，显著拓宽 Li^+的扩散路径，降低其扩散能垒，进而加速 Li^+的传输并促进 Mn 的氧化还原动力学，最终大幅提升材料在高倍率条件下的放电性能(图 3d)。

此外，Budumuru 等[36]对 LMFP 进行 Ti^{4+}掺杂，发现适当的 Ti^{4+}掺杂可以使晶胞体积缩小，有效缩短 Li^+的传输距离，增强其离子导电性；2% Ti^{4+}掺杂的 LMFP 能够显著提升电极的倍率性能。

表 2 总结了不同元素掺杂策略对 LMFP 正极材料电化学性能的影响[35, 37–41]。分析表明，Li 位、M 位或多位点掺杂改性，可提升 LMFP 材料离子电导率并显著提升其倍率性能与循环稳定性。

3.3 表面离子导体包覆

表面离子导体包覆可在颗粒界面构筑高离子电导率的界面相，为锂离子传输提供快速通道，从而显著改善 LMFP 整体离子传输性能。

Liu 等[42]以 LFMP/C 为基体，引入 $LiOH·H_2O$ 和正硅酸乙酯作为前驱体，通过湿法球磨-惰性气氛烧结工艺，在材料表面成功构建了连续的 Li_2SiO_3 包覆层。该包覆层不仅有效阻隔电解液中 HF 的侵蚀，减少过渡金属离子的溶出，还显著促进了锂离子的界面传输，降低界面阻抗。DFT 计算结果表明，Li_2SiO_3 (LSO)具有较低的锂离子扩散势垒，表现出优异的离子迁移动力学(图 3e)。C/LFMP-1LSO 在 0.1 C 和 10.0 C 时的可逆放电比容量分别为 157.6 $mA·h·g^{-1}$ 和 106.3 $mA·h·g^{-1}$ (图 3f)。

Li 等[43]将 $LiMn_{0.8}Fe_{0.2}PO_4$/C 基体材料分散于 N-甲基-2-吡咯烷酮溶剂中，掺入 3%(质量分数)石墨，在氮气下 700 ℃二次煅烧，得到 Li_3PO_4 和石墨共改性的 LMFP 复合材料。通过调节过量锂含量，原位生成高离子导电性的 Li_3PO_4 相，有效提高锂离子传输，同时抑制 Mn 离子与电解液反应。在 5 C 高倍率仍保持 136 $mA·h·g^{-1}$，2 C 循环 500 次比容量保持率为 91.6%。

可见，表面离子导体包覆为锂离子提供快速传输通道，降低传输阻力，显著提升倍率与循环寿命，为高功率、长寿命锂离子电池提供高效的设计范式。

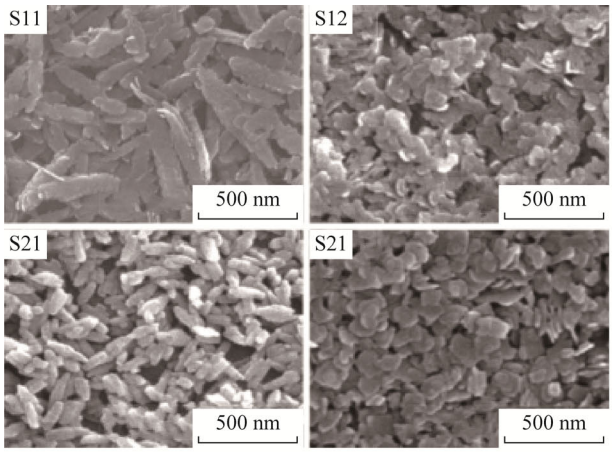
4 电子/离子电导率的协同改性

LMFP 的电子/离子电导率的协同优化，能够从多维度提升其倍率性能、循环稳定性、能量密度以及高低温性能，显著增强 LMFP 材料的综合竞争力。前述分析表明，单一的电子或离子电导率改性策略往往具有多重效应。例如，碳包覆虽可以改善电子传导，但通过增加材料比表面积和孔隙率，间接促进了离子传输；掺杂改性同时影响电子和离子传导过程。因此，协同设计电子/离子双通道传输网络成为提升 LMFP 综合性能的关键。通过构建“碳层+离子导体层”双壳层结构(图 4)，可同时建立电子和离子快速传输通道[43]。

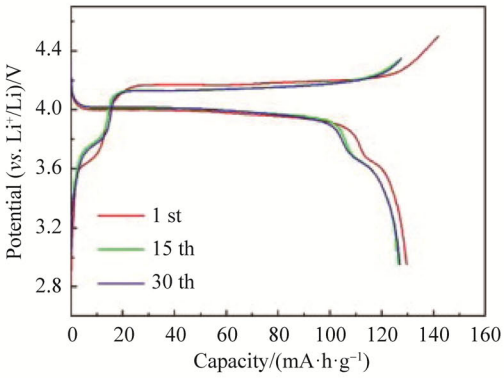
4.1 碳包覆/离子导体双壳层设计

Yang 等[44]以 LiH_2PO_4、γ-MnO_2及空心 α-Fe_2O_3 纳米颗粒为原料，经固相球磨制得 $LiFe_{0.5}Mn_{0.5}PO_4$/C 基体；随后通过溶胶–凝胶法在其表面进一步包覆 1%～3% (质量分数)的 $Li_4Ti_5O_{12}$(LTO) (图 5a)。由此

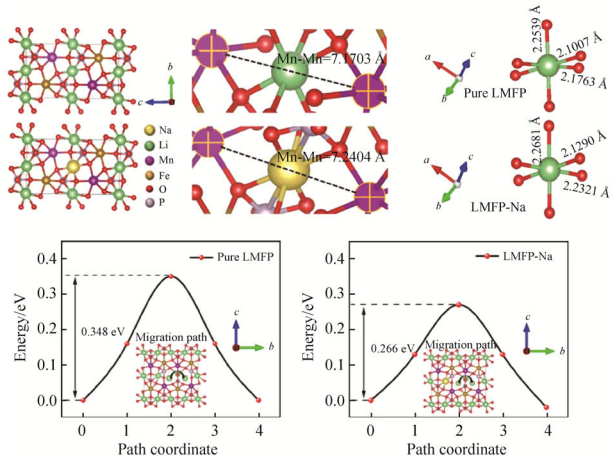
构建的“碳层+LTO 离子导体层”双层包覆结构中，内层碳网络显著增强电子传导，而外层呈非连续分布的 LTO 则利用其高离子电导率和零应变特性，有效抑制副反应并缓冲体积变化，从而协同提升材料在高温、高倍率条件下的循环稳定性与容量保持率(图 5b)。



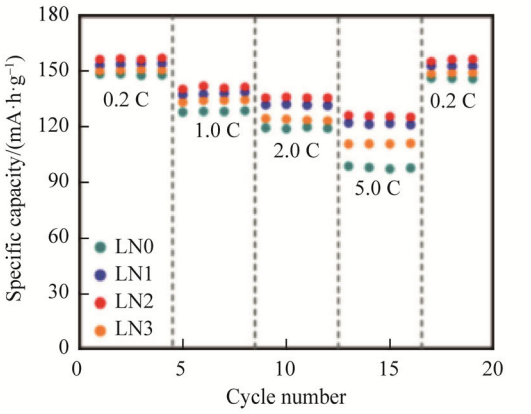
(a) SEM images of $LiMn_{0.9}Fe_{0.1}PO_4$ samples[32]



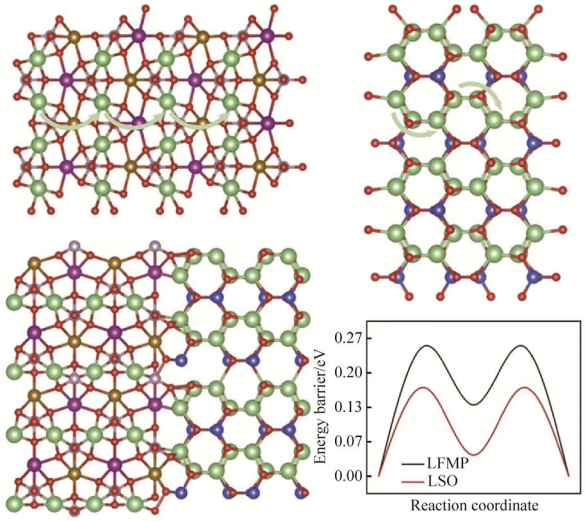
(b) The 1 st, 15 th and 30 th charge–discharge curves of S21 electrodes at 0.1 C[32]



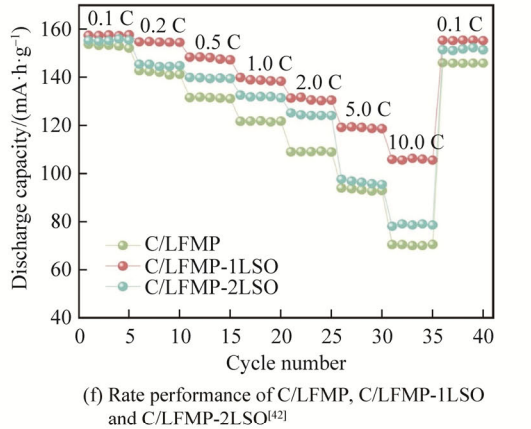
(c) Optimized crystal structures and Li diffusion barriers of $Li_{1-x}Na_xMn_{0.6}Fe_{0.4}PO_4$ along the [010] orientation[35]



(d) Rate performance of $Li_{1-x}Na_xMn_{0.6}Fe_{0.4}PO_4$/C samples[35]



(e) Interface structural model between LFMP and Li_2SiO_3; The diffusion barriers in Li_2SiO_3 and LFMP[42]



(f) Rate performance of C/LFMP, C/LFMP-1LSO and C/LFMP-2LSO[42]

图 3　LMFP 离子电导率改性策略

Fig. 3　The ionic conductivity modification strategy of LMFP

表 2 不同元素掺杂对 LMFP 电化学性能的影响

Table 2 Effects of different elemental doping on the electrochemical performance of LMFP cathode

Doping sites	Dopant	Cathode material	Rate specific capacity/(mA·h·g^{-1})	Capacity retention/%	Reference
Li site	Na^+	$Li_{0.98}Na_{0.02}Mn_{0.6}Fe_{0.4}PO_4/C$	140.1 (1 C); 135.5 (2 C); 125.0 (5 C)	96.7 (1 C, 100 cycles)	[35]
	Mg^{2+}	$Li_{0.97}Mg_{0.015}Mn_{0.8}Fe_{0.2}PO_4/C$	156.9 (0.1 C); 120.7 (10 C); 104.8 (20 C)	93.5 (0.5 C, 200 cycles)	[37]
	Nb^{5+}	$Li_{0.995}Nb_{0.005}Mn_{0.85}Fe_{0.15}PO_4/C$	146 (1 C); 100 (5 C)	100 (1 C, 50 cycles)	[38]
Li/M site	Na^+/Co^{2+}	$Li_{0.987}Na_{0.013}(Fe_{0.6}Mn_{0.4})_{0.95}Mg_{0.05}PO_4/C$	150 (0.1 C); 145 (0.1 C); 113.5 (5 C)	97.1 (1 C, 1000 cycles)	[39]
M site	Mg^{2+}	$LiMn_{0.79}Fe_{0.2}Mg_{0.01}PO_4/C$	134.7 (0.1 C); 109.0 (1 C); 94.1 (2 C)		[40]
	V^{3+}	$LiMn_{0.8}Fe_{0.2-0.045}V_{0.03-0.015}PO_4$	155 (0.1 C); 88.5 (2 C)	98.9 (0.2 C, 600 cycles)	[41]

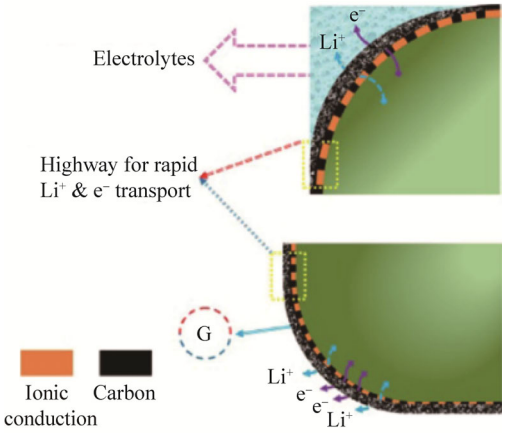


图 4 电子/离子双通道协同传输机制示意图[43]

Fig. 4 Schematic diagram of the dual-channel collaborative transmission mechanism of electrons/ions[43]

4.2 碳包覆/掺杂

Xiong 等[45]针对 LMFP 正极材料电子导电性低和锂离子扩散慢的核心瓶颈，创新性地以乙二胺四乙酸(EDTA)为螯合剂与氮/碳源，在 $LiMn_{0.7}Fe_{0.3}PO_4$ 表面构筑均匀氮掺杂碳包覆层，将其电导率提升至 1.47×10^{-2} S/cm，Li^+ 与锂离子扩散系数(3.98×10^{-11} cm^2/s)；该包覆层还能有效抑制金属离子溶出、稳定晶体结构，使 $LiMn_{0.7}Fe_{0.3}PO_4$@NC-2 在 1 C 下循环 200 周后容量保持率高达 93.7%。

Fan 等[46]则以三聚氰胺为氮源、蔗糖为碳源，通过溶剂热法在 LMFP 表面构建氮掺杂碳层(图 5c)。氮掺杂使材料电子电导率升至 1.1×10^{-2} S/cm，Li^+扩散系数达 1.35×10^{-13} cm^2/s；同时，该复合正极表现出优异的倍率性能，在 0.1 C 和 5.0 C 下的放电比容量分别达到 154.7 mA·h·g^{-1} 与 110.0 mA·h·g^{-1} (图 5d)。

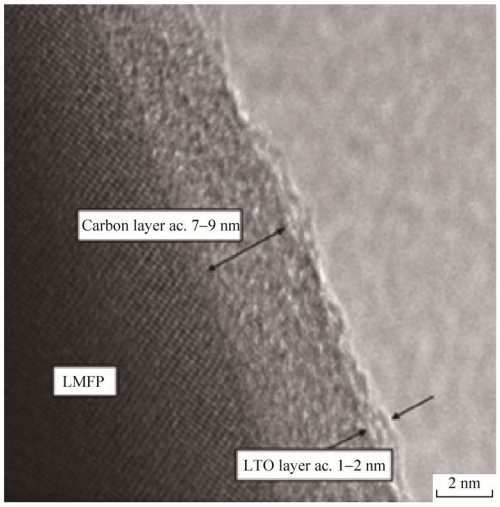
在产业化应用方面，袁天赐等[47]开发的 LMFP 材料已应用于其“麒麟电池”系列，通过碳包覆和镁掺杂协同改性，使 LMFP 材料在保持 4.1 V 高电压的同时，实现了>155 mA·h·g^{-1} 的可逆比容量，电池能量密度可达 210 W·h·kg^{-1} 以上。

4.3 纳米结构设计

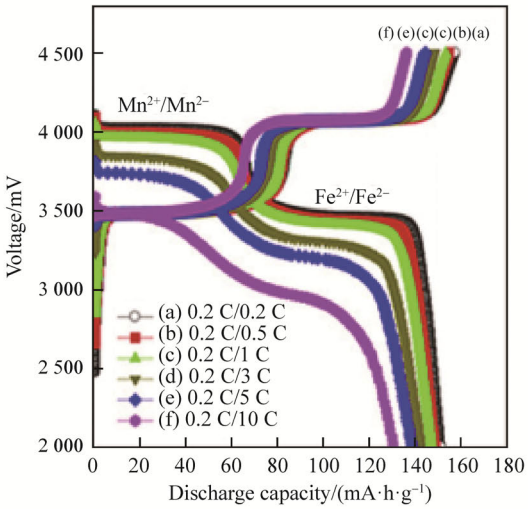
Zhao 等[48]将 Super P 和中空碳纳米球(HCN)按一定比例混合，构筑 LMFP 双重纳米导电网络。Super P 提供良好的电子传输通道，而 HCN 的中空通道加速电解液渗透，提高锂离子迁移。实验表明，该 LMFP 电极在 0.1 C 倍率下比容量达 150.9 mA·h·g^{-1}，5 C 倍率下仍保持 111.8 mA·h·g^{-1}，锂离子扩散系数提升 1 个数量级。这种电子/离子协同纳米结构，显著提升了 LMFP 的电子和离子传输，倍率性能显著跃升。Li 等[49]巧妙利用短链聚合物 PEG-400 的氢键交联与空间位阻效应，通过球磨–喷雾干燥一体化工艺，构筑出“石榴型”三维离子/电子双导网络 P-LMFP@C 正极(图 5e)。PEG-400 的分子间作用不仅诱导 LMFP 前驱体高度球化并实现均匀碳包覆，还有效抑制了高温煅烧过程中的颗粒团聚。三维互穿的双导网络显著加速 Li^+与电子的协同传输，使材料在 20 C 高倍率下仍可释放 91 mA·h·g^{-1} 的容量，倍率与循环稳定性俱佳(图 5f)。刘蓓等[50]采用纳米化和离子导体包覆技术，开发出循环寿命超过 4 000 次的 LMFP 材料，已应用于储能电站项目。

5 结论与展望

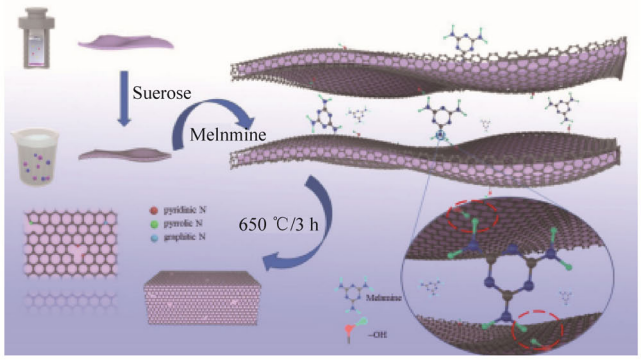
综上，单一改性策略很难同时满足工业化应用对电化学性能、生产成本及工艺可行性的多重需求。碳包覆虽可显著提升电子电导率，但过量碳层会阻碍离子传输并降低电极的体积能量密度；元素掺杂可有效调控材料的本征导电特性，然而 Nb^{5+}、Ta^{5+}等高价位掺杂元素的使用大幅提高了成本，限制了其商业化推广；纳米化策略显著改善了离子扩散动力学性能，但同时导致电极压实密度下降和制备工艺复杂化；表面包覆在提升界面稳定性和离子传输方面作用显著，但对包覆层的均匀性、结合强度及工艺控制提出了苛刻要求，增加了实际应用的难度。



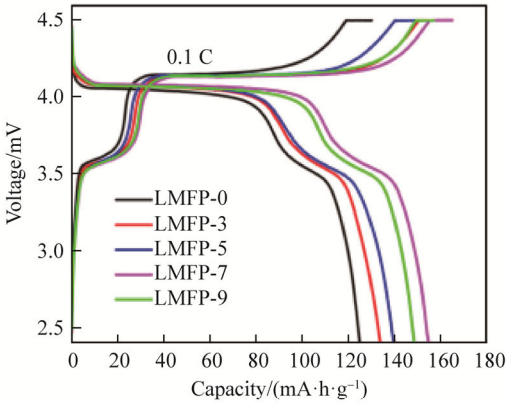
(a) TEM image of 1% LTO-coated LFMP/C composite with a hybrid layer coating[44]



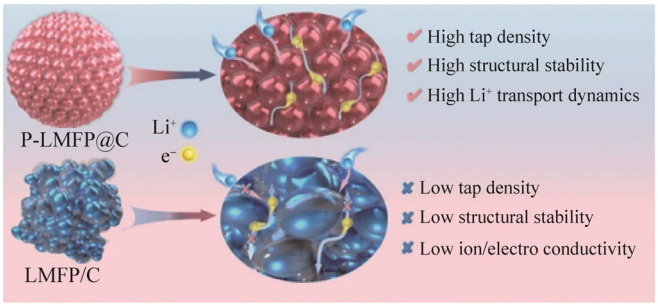
(b) The charge and discharge curves at 0.2–10.0 C[44]



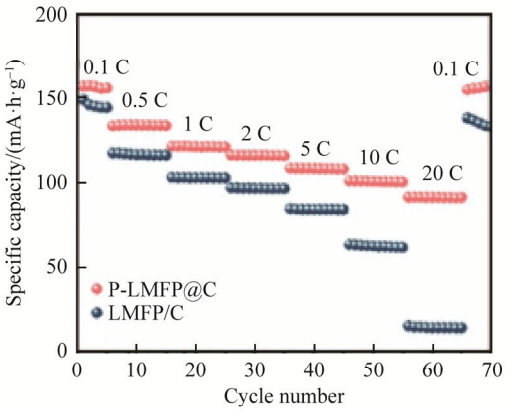
(c) Surface morphology transformation in N-doped carbon coated $LiMn_{0.8}Fe_{0.2}PO_4/C$[46]



(d) Initial charge and discharge curves at 0.1 C[46]



(e) Schematic diagram of P-LMFP@C and LMFP/C[49]



(f) Rate performance[49]

图 5　LMFP 电子/离子电导率的协同改性策略

Fig. 5　The synergistic modification strategy for electronic and ionic conductivity of LMFP

基于此，我们认为未来研究应超越传统的“单一性能优化”范式，转向“性能–成本–工艺”三重目标的协同策略。具体而言，应从以下方面推进：

1) 建立多尺度跨学科融合的创新路径。在材料层面，结合原子尺度的掺杂设计、纳米尺度的形貌调控与微米尺度的电极结构工程，构建电子与离子协同传输的三维网络；在工艺方面，着力发展低温、短流程、可规模化制备技术，如流化床包覆和微波辅助合成，以兼顾性能提升与成本控制。在研发方法上，推进机器学习与材料基因工程相结合，通过高通量计算与智能优化加速新材料设计与改性剂筛选；同时，应积极探索 LMFP

在固态电池、钠离子电池等新兴体系中的适用性，拓展其应用范围。

2) 打破传统研究中“就材料论材料”的局限，将材料改性与电池系统设计紧密结合，统筹考虑电解液匹配、电极结构优化和电池集成工艺，实现从材料到电极再到电池的多层级协同设计。此外，强化产学研合作，构建从基础研究到产业应用的快速转化通道，加速 LMFP 材料在新能源汽车和储能领域的商业化进程。

3) 开发面向应用场景的定制化解决方案。针对动力电池、规模储能等不同终端场景对倍率性能、循环寿命及成本的核心需求，制定相应的材料改性路线，推动定制化解决方案的开发。

综上所述，通过多维度协同创新和全产业链布局，LMFP 正极材料有望成为下一代高安全、长寿命、低成本锂离子电池的核心材料，为能源转型和可持续发展提供关键技术支撑。

参考文献:

[1] PENG Z X, XIA X, XIAO Y, et al. Progress on lithium manganese iron phosphate cathode materials[J]. J Alloys Compd, 2025, 1016: 178901.

[2] LI J Y, LIN C, WENG M Y, et al. Structural origin of the high-voltage instability of lithium cobalt oxide[J]. Nat Nanotechnol, 2021, 16(5): 599–605.

[3] MYUNG S T, MAGLIA F, PARK K J, et al. Nickel-rich layered cathode materials for automotive lithium-ion batteries: Achievements and perspectives[J]. ACS Energy Lett, 2017, 2(1): 196–223.

[4] YUAN L X, WANG Z H, ZHANG W X, et al. Development and challenges of $LiFePO_4$ cathode material for lithium-ion batteries[J]. Energy Environ Sci, 2011, 4(2): 269–284.

[5] FERGUS J W. Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries[J]. J Power Sources, 2010, 195(4): 939–954.

[6] BAEK S, ROH J, PYUN J, et al. Amorphous lithium borate coating enhances the electrochemical performance of lithium manganese iron phosphate cathodes for highly stable lithium-ion batteries[J]. Batter Supercaps, 2025: 2500207.

[7] DU N Y, LEI X F, YU Q, et al. Unlocking the full potential of $LiMn_{1-x}Fe_xPO_4$: Advances in synthesis, modification, and future directions for high-energy cathode materials[J]. Mater Today Energy, 2025, 52: 101965.

[8] ZHANG B K, WANG X Y, WANG S, et al. High-energy-density lithium manganese iron phosphate for lithium-ion batteries: Progresses, challenges, and prospects[J]. J Energy Chem, 2025, 100: 1–17.

[9] JIANG K, WANG F Z, LIU M H, et al. First principles study of the electronic structure and Li-ion diffusion properties of Co-doped $LIFe_{x-1}M_xP_yN_{y-1}O_4$ (M=Co/Mn, NS/Si) Li-ion battery cathode materials[J]. Micro Nanostruct, 2024, 196: 207988.

[10] ZENG H L, WAN Y X, NIU S Z, et al. Lithium manganese iron phosphate materials: Design, progress, and challenges[J]. Energy Mater Devices, 2025, 3(1): 9370060.

[11] LI H, XIAO X L, WU J L, et al. Progress of $LiMn_yFe_{1-y}PO_4$ cathode materials: From mechanisms, defects, modification methods to applications[J]. Carbon Neutralization, 2025, 4(3): e70009.

[12] CUI X L, TUO K Y, DONG H, et al. Modification of phosphorus-doped carbon coating enhances the electrochemical performance of $LiFe_{0.8}Mn_{0.2}PO_4$ cathode material[J]. J Alloys Compd, 2021, 885: 160946.

[13] YAN X, SUN D Y, WANG Y Q, et al. Enhanced electrochemical performance of $LiMn_{0.75}Fe_{0.25}PO_4$ nanoplates from multiple interface modification by using fluorine-doped carbon coating[J]. ACS Sustainable Chem Eng, 2017, 5(6): 4637–4644.

[14] PAN D B, LIU Z Y, LI C P, et al. Modification of $LiMn_{0·6}Fe_{0·4}PO_4$ lithium-ion battery cathode materials with a fluorine-doped carbon coating[J]. Particuology, 2024, 92: 278–287.

[15] CAO J H, ZHONG C N, SHI J, et al. PVP-assisted preparation of high-performance $LiMn_{0.6}Fe_{0.4}PO_4$/C cathode materials[J]. J Electroanal Chem, 2024, 963: 118296.

[16] LIU G Q, LIU F S, WANG Q X, et al. Novel carbon coating source for better $LiMn_{0.6}Fe_{0.4}PO_4$/C materials[J]. Ionics, 2024, 30(7): 3855–3862.

[17] ZHANG J W, LIU Y M, WANG B F, et al. Improved electrochemical performance of $LiMn_{0.6}Fe_{0.4}PO_4$ *via* chitosan-derived nitrogen-doped carbon coating[J]. Batter Supercaps, 2024, 7(7): e202400105.

[18] OH S M, JUNG H G, YOON C S, et al. Enhanced electrochemical performance of carbon–$LiMn_{1-x}Fe_xPO_4$ nanocomposite cathode for lithium-ion batteries[J]. J Power Sources, 2011, 196(16): 6924–6928.

[19] 陈涛, 余锋磊, 成江涛, 等. 一种高容量包覆型磷酸锰铁锂正极材料[P]. CN120453355A. 2025–08–08.

[20] KANG T, MENG Y S, LIU X Z. Optimizing lithium-ion diffusion in $LiFePO_4$: The impact of Ti^{4+} doping on high-rate capability and electrochemical stability[J]. Ionics, 2025, 31(3): 2419–2428.

[21] GENG J, ZOU Z G, WANG T X, et al. Synthesis and electrochemical behavior of K^+ and Mn^{2+} Co-doped $LiFePO_4$/C as a cathode material for lithium-ion batteries and the mechanism of modification[J]. J Electroanal Chem, 2023, 933: 117275.

[22] ZHANG K C, CAO J R, TIAN S Y, et al. The prepared and electrochemical property of Mg-doped $LiMn_{0.6}Fe_{0.4}PO_4$/C as cathode materials for lithium-ion batteries[J]. Ionics, 2021, 27(11): 4629–4637.

[23] LI Z, YOU Y, ZHU Z Q, et al. The synergistic enhancement of electrochemical performance in $LiMn_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$ through V doping and V_2CT_x MXene coating[J]. J Energy Storage, 2025, 110: 115111.

[24] SIN B C, LEE S U, JIN B S, et al. Experimental and theoretical investigation of fluorine substituted $LiFe_{0.4}Mn_{0.6}PO_4$ as cathode material for lithium rechargeable batteries[J]. Solid State Ion, 2014, 260: 2–7.

[25] 贾瑞鑫, 杨志武, 马斌, 等. 一种改性磷酸铁锰锂材料及其制备方法和锂离子电池[P]. CN119361691A. 2025-01-24.

[26] 陈涛, 余锋磊, 成江涛, 等. 一种磷酸锰铁锂复合材料及其制备方法和应用[P]. CN202411871584.X. 2025-01-21.

[27] TANG X L, HUANG J Q, ZHAO F Z, et al. A 3D continuous mesoporous carbon framework enhances electronic/ionic kinetics of $LiMn_{0.6}Fe_{0.4}PO_4$ cathode for high-performance lithium-ion batteries[J]. Carbon, 2025, 238: 120257.

[28] NAN C Y, LU J, LI L H, et al. Size and shape control of $LiFePO_4$ nanocrystals for better lithium ion battery cathode materials[J]. Nano Res, 2013, 6(7): 469–477.

[29] LIAO L H, WANG H T, GUO H, et al. Facile solvothermal synthesis of ultrathin $LiFe_xMn_{1-x}PO_4$ nanoplates as advanced cathodes with long cycle life and superior rate capability[J]. J Mater Chem A, 2015, 3(38):

19368–19375.

[30] TIAN W C, ZHENG Y, ZHANG K C, et al. Facile synthesis and excellent electrochemical performance of $LiMn_{0.6}Fe_{0.4}PO_4$/C with 3D conductive network[J]. Ionics, 2020, 26(12): 5981–5989.

[31] JOKAR A, RAJABLOO B, DÉSILETS M, et al. Review of simplified Pseudo-two-dimensional models of lithium-ion batteries[J]. J Power Sources, 2016, 327: 44–55.

[32] DAI Z J, WANG L, HE X M, et al. Morphology regulation of nano $LiMn_{0.9}Fe_{0.1}PO_4$ by solvothermal synthesis for lithium ion batteries[J]. Electrochim Acta, 2013, 112: 144–148.

[33] ZHANG B C, MENG W, GONG Y F, et al. 001]-oriented $LiMn_{0.6}Fe_{0.4}PO_4$/C nanorod microspheres contributing high-rate performance to olivine-structured cathode for lithium-ion battery[J]. Mater Today Energy, 2022, 30: 101162.

[34] LI Y J, YU C Y, WANG X Y, et al. Advancements in lithium manganese iron phosphate as a high-performance cathode material for lithium-ion batteries[J]. Ind Eng Chem Res, 2025, 64(28): 13920–13949.

[35] XU J H, HOU K W, LI X L, et al. Enhancing the high-rate capability and cycling stability of $LiMn_{0.6}Fe_{0.4}PO_4$/C cathode materials for lithium-ion batteries by Na^+ doping[J]. ACS Appl Energy Mater, 2024, 7(19): 8694–8704.

[36] BUDUMURU A K, VIJI M, JENA A, et al. Mn substitution controlled Li-diffusion in single crystalline nanotubular $LiFePO_4$ high rate-capability cathodes: Experimental and theoretical studies[J]. J Power Sources, 2018, 406: 50–62.

[37] HU H, LI H, LEI Y, et al. Mg-doped $LiMn_{0.8}Fe_{0.2}PO_4$/C nano-plate as a high-performance cathode material for lithium-ion batteries[J]. J Energy Storage, 2023, 73: 109006.

[38] LV X Y, HUANG Q Y, WU Z, et al. $Li_{0.995}Nb_{0.005}Mn_{0.85}Fe_{0.15}PO_4$/C as a high-performance cathode material for lithium-ion batteries[J]. J Solid State Electrochem, 2017, 21(5): 1499–1507.

[39] WANG P X, ZHANG E D, FANG Y G, et al. Na/Co dual-doped olivine $LiMn_{0.6}Fe_{0.4}PO_4$ cathode with superior reaction kinetics for Li-ion batteries[J]. J Solid State Electrochem, 2024, 28(11): 4303–4310.

[40] DENG Q W, LI T, WANG J, et al. Hydrothermal synthesis of $LiMn_{0.79}Fe_{0.2}Mg_{0.01}PO_4$/C composite cathode materials using different Li_3PO_4 precursors[J]. Ceram Int, 2024, 50(8): 13702–13710.

[41] WU T, LIU J, SUN L, et al. V-insertion in Li(Fe, Mn)$FePO_4$[J]. J Power Sources, 2018, 383: 133–143.

[42] LIU X C, OUYANG B X, HAO R, et al. Li_2SiO_3 modification of C/$LiFe_{0.5}Mn_{0.5}PO_4$ for high performance lithium-ion batteries[J]. ChemElectroChem, 2022, 9(16): e202200609.

[43] LI Y C, XING B Y, WANG Z G, et al. Constructing a hierarchical $LiMn_{0.8}Fe_{0.2}PO_4$/C cathode *via* comodification of Li_3PO_4 and graphite for high-performance lithium-ion batteries[J]. ACS Appl Energy Mater, 2022, 5(9): 10983–10993.

[44] YANG C C, HUNG Y W, LUE S J. Improved electrochemical properties of $LiFe_{0.5}Mn_{0.5}PO_4$/C composite materials *via* a surface coating process[J]. J Power Sources, 2016, 325: 565–574.

[45] XIONG H S, ZHANG Z L, DAI J X, et al. A uniform conductive carbon coating of nitrogen-doped carbon improves the electrochemical performance of $LiMn_{0.7}Fe_{0.3}PO_4$ cathode material for lithium-ion batteries[J]. ChemElectroChem, 2024, 11(21): e202400440.

[46] FAN R Z, FAN C L, HU Z, et al. Construction of high performance N-doped carbon coated $LiMn_{0.8}Fe_{0.2}PO_4$ nanocrystal cathode for lithium-ion batteries[J]. J Alloys Compd, 2021, 876: 160090.

[47] 袁天赐, 黄文旭, 陈尚栋, 等. 正极活性材料及其制备方法、以及包含其的正极极片、电池单体、电池和用电装置[P]. CN120246957A. 2025–07–04.

[48] ZHAO M, ZHOU Y H, CHEN Y, et al. Enhancing the electrochemical performance of $LiMn_{0.6}Fe_{0.4}PO_4$ with binary conductive agent of super P and hollow carbon nanosphere[J]. Electrochim Acta, 2025, 521: 145844.

[49] LI H, LUO Y, YANG S Z, et al. Synergistic intermolecular hydrogen-bonded cross-linking and steric hindrance effects enabling pomegranate-type LMFP@C for Li^+ storage[J]. Rare Met, 2025, 44(1): 147–157.

[50] 刘蓓, 姚杰, 雍袁星, 等. 改性磷酸锰铁锂正极材料、其制备方法及锂离子电池[P]. CN118825237A. 2024–10–22.
LIU B, YAO J, YONG Y X, et al. Modified lithium iron manganese phosphate positive electrode material, preparation method thereof and lithium ion battery[P]. CN118825237A. 2024–10–22.

Research Progress on Conductivity Modification of Lithium Manganese Iron Phosphate Cathodes

LIU Yangxi[1], *WU Yehua*[1], *LIANG Zheng*[2], *ZHOU Jiajun*[1], *ZHANG Ruibin*[1], *ZHENG Fenghao*[1], *ZHAO Weibin*[1], *ZHONG Haoxiang*[1]
(1. School of Marine Equipment Engineering, Guangzhou Maritime University, Guangzhou 510725, China; 2. Guangzhou Institute of Energy Research, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Extended Abstract

Lithium manganese iron phosphate ($LiMn_xFe_{1-x}PO_4$, $0 < x < 1$, LMFP) has emerged as a highly promising cathode material for next-generation lithium-ion batteries. It inherits the exceptional safety profile, low cost, and structural stability of $LiFePO_4$ (LFP) with a higher operational voltage (~4.1 V *vs*. Li^+/Li) and increased theoretical energy density due to the Mn^{2+}/Mn^{3+} redox couple. These attributes make LMFP a compelling candidate for applications demanding high energy density, such as electric vehicles and grid storage, particularly within the context of global decarbonization efforts.

However, the widespread commercialization of LMFP faces significant hurdles. First, Its intrinsically low electronic and ionic conductivity severely restrict the improvement of rate capability and power density of LMFP, rendering it difficult to meet the demands of high-power applications. Sencond, LMFP also suffers from challenges associated with the Jahn-Teller distortion of Mn^{3+}

ions during cycling. This distortion induces severe lattice strain, promotes Mn^{2+} dissolution into the electrolyte, and accelerates side reactions (*e.g.*, the formation of $Li_4P_2O_7$). The dissolved Mn^{2+} can migrate to the anode, damaging the solid electrolyte interphase (SEI) film on the anode surface. Meanwhile, this process consumes active lithium in the battery, increases polarization, and ultimately leads to rapid capacity fading and a significant decline in cycling stability.

To overcome these limitations, extensive research focuses on enhancing LMFP's conductivity and mitigating the Jahn-Teller effects. Key modification strategies include: 1) Particle size optimization and morphology control: Reducing particle size and engineering crystal morphology (*e.g.*, maximizing the electrochemically active (010) facet) to shorten lithium-ion diffusion pathways. 2) Surface coating: Conductive coatings (especially carbon-based materials) improve surface electronic conductivity and protect against electrolyte decomposition. 3) Ion doping: Substituting cations (*e.g.*, Mg^{2+}, Zn^{2+}, Al^{3+}, Nb^{5+}) at Li, Fe, or Mn sites enhances bulk electronic/ionic conductivity and stabilizes the crystal structure. 4) Composite electrodes: Combining LMFP with highly conductive materials improves overall electrode kinetics. Consequently, the implementation of these strategies leads to a significant enhancement in the electrochemical performance of LMFP.

Summary and prospects Enhancing conductivity is pivotal for optimizing LMFP electrochemical performance. Current strategies effectively improve electronic conductivity *via* carbon coating, doping, conductive additives, and nanostructuring, while ionic conductivity benefits from morphology design, ion doping, and ionically conductive surface coatings. However, single modification approaches remain insufficient to fundamentally resolve LMFP's low conductivity. Future research must focus on synergistic modification strategies, constructing integrated 3D electron/ion conduction networks within particles and electrodes. Additionally, deeper investigation into microstructure-property relationships is essential to guide material optimization. This will enable cost-effective ultra-fast charging solutions for new energy vehicles and grid storage, advancing high-safety, long-lifetime, high-rate lithium batteries for energy transition.

Keywords lithium manganese iron phosphate; electronic conductivity; ionic conductivity; modification methods