磷酸锰铁锂制备和改性研究进展及产业化应用挑战①

李厦[1,2], 李文彬[1,2], 李宏煦[1,2], 周友元[3], 冯克源[1,2], 曹一洲[1,2], 张玲文[4]
(1.紫金矿业新能源新材料科技(长沙)有限公司, 湖南 长沙 410000; 2.紫金矿业集团股份有限公司, 福建 上杭 364200; 3.长沙矿冶研究院有限责任公司, 湖南 长沙 410012; 4.福建紫金锂元材料科技有限公司, 福建 上杭 364200)

摘 要: 系统剖析了磷酸锰铁锂自身材料特征,并结合企业研究现状详细梳理了磷酸锰铁锂制备技术;同时评述了锰/铁比例优化、纳米化、调控形貌和结构、表面包覆和离子掺杂等改性策略对磷酸锰铁锂正极材料电化学性能的提升机制。针对产业化痛点,提出了可行的发展路径,为磷酸锰铁锂从实验室创新向规模化量产跨越提供理论支撑与工程化指引,助力其在储能、动力电池领域实现商业化突破。

关键词: 锂离子电池; 正极材料; 磷酸锰铁锂; 产业化; 磷酸铁锂; 磷酸锰锂; 改性策略; 制备方法
中图分类号: O61;TM911 **文献标志码**: A doi:10.3969/j.issn.0253-6099.2025.06.036
文章编号: 0253-6099(2025)06-0208-08

Progress in Research of Preparation and Modification of Lithium Manganese Iron Phosphate and Challenges in Industrialization

LI Sha[1,2], LI Wenbin[1,2], LI Hongxu[1,2], ZHOU Youyuan[3], FENG Keyuan[1,2], CAO Yizhou[1,2], ZHANG Lingwen[4]
(1.*Zijin Mining New Energy and New Material Technology (Changsha) Co., Ltd., Changsha* 410000, *Hunan*, *China*; 2.*Zijin Mining Group Co., Ltd., Shanghang* 364200, *Fujian*, *China*; 3.*Changsha Research Institute of Mining and Metallurgy Co., Ltd., Changsha* 410012, *Hunan*, *China*; 4.*Fujian Zijin Lithium Energy Material Technology Co., Ltd., Shanghang* 364200, *Fujian*, *China*)

Abstract: After systematical analysis of the material characteristics of lithium manganese iron phosphate (LMFP) and comprehensive summarization of all preparation technologies based on the current research status of enterprises, the mechanisms of modification strategies, including optimization of manganese-iron ratio, nano-crystallization, morphology and structure regulation, surface coating and ion doping, for enhancing electrochemical performance of LMFP are reviewed. Besides, aiming at the pain points in industrialization, a feasible development path is proposed, which can provide theoretical support and guidance in engineering projects of transition of LMFP from laboratory innovation research to large-scale production, and also facilitate the breakthrough in its commercialization in the fields of energy storage and power batteries.

Key words: lithium-ion battery; cathode material; lithium manganese iron phosphate; industrialization; lithium iron phosphate; lithium manganese phosphate; modification strategy; preparation method

锂离子电池正极材料对电池性能至关重要[1]。磷酸铁锂($LiFePO_4$,LFP)以其优异的安全性、长循环寿命和低成本成为主流,但其较低的平均工作电压导致能量密度受限,且其实际比容量已接近理论极限[2]。三元材料虽具有更高的能量密度,但面临热稳定性差、钴资源稀缺及成本高等挑战[3]。开发兼具高能量密度、高安全性和经济性的正极材料是产业的迫切需求。

磷酸锰铁锂($LiMn_xFe_{1-x}PO_4$,LMFP)被视为 LFP 的重要升级方向,其稳定的橄榄石结构允许锰铁比例

① **收稿日期**: 2025-05-20
作者简介: 李厦(1984—),女,湖南溆浦人,博士,高级工程师,主要研究领域为新能源器件及关键材料。E-mail:lisha_csu@163.com
李文彬(1998—),女,湖南衡阳人,硕士,助理工程师,主要从事新能源材料的研究。E-mail:1792353992@qq.com
通信作者: 李宏煦(1971—),男,甘肃天水人,博士,正高级工程师,主要从事锂铷铯高纯金属及其功能材料方面的研究。E-mail:lihongxu2001@126.com

调控。引入 Mn^{2+}/Mn^{3+}氧化还原对将平均工作电压提升至 3.9~4.1 V,使其理论质量能量密度较 LFP 显著提高 15%~20%,同时保留了 LFP 的高安全性与低成本优势[4]。然而,LMFP 产业化面临核心挑战:极低的本征电子电导率和缓慢的锂离子扩散系数导致倍率性能不足;充放电过程中 Mn^{3+}的 Jahn-Teller 效应易引发锰溶出及结构畸变,加剧容量衰减;提升反应动力学的纳米化会显著降低振实密度,制约体积能量密度提升[5]。这些本征缺陷限制了其在高性能电池中的应用。

尽管存在挑战,LMFP 产业化已取得进展。宁德时代基于 LMFP 体系的 M3P 电池已实现车载应用,能量密度达 210 Wh/kg,循环寿命超 4 000 次[6]。主要材料企业积极布局,预计 2030 年全球 LMFP 产能将突破 200 万 t/a,市场渗透率有望超过 30%[7]。然而,大规模生产仍面临前驱体合成一致性、锰溶出有效抑制及综合成本控制等关键挑战。本文聚焦 LMFP,综述其晶体结构与关键本征特性,分析制备与改性技术的研究进展,并重点探讨其产业化应用的核心挑战与未来发展方向。

1　LMFP 材料特征

LMFP 采用正交晶系橄榄石结构(空间群 Pnma),其稳定性源于 MO_6八面体(M=Fe/Mn)、PO_4四面体与 LiO_6八面体通过强共价键构成的三维刚性骨架[8](见图 1)。该结构中,Li^+沿 b 轴一维通道扩散,而 PO_4四面体(P—O 键能 599 kJ/mol)的阻塞效应导致本征锂离子扩散系数极低(10^{-14}~10^{-16} cm^2/s)。同时,MO_6八面体的共顶点连接方式与 PO_4的绝缘特性($\sigma\approx10^{-9}$ S/cm)共同造成电子电导率低下(10^{-9}~10^{-10} S/cm)。Mn^{2+}(离子半径 0.083 nm)替代 Fe^{2+}(离子半径 0.078 nm)引起晶格膨胀,虽轻微拓宽锂离子通道,却加剧晶格畸变风险。但是该结构在充放电中体积变化小于 3%,且强 P—O 键可抑制氧流失,赋予材料高热稳定性,此为 LMFP 继承自 LFP 的核心安全优势[8]。

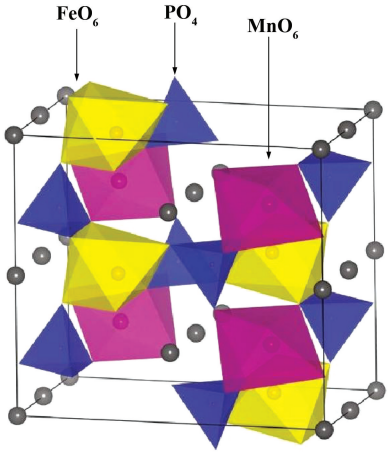


图 1　LMFP 的晶体结构示意图

Fig. 1　Schematic diagram of crystal structure of LMFP

性能提升与固有缺陷的辩证关系构成 LMFP 产业化的核心矛盾。① 高电压与动力学瓶颈的冲突。相较于 LFP 单一的 3.4 V 放电平台(Fe^{2+}/Fe^{3+}电对),LMFP 的放电电压平台随锰含量(x 值)变化呈现多级特性:当 x=0.5 时,材料在 3.4 V(Fe^{2+}/Fe^{3+})和 4.1 V(Mn^{2+}/Mn^{3+})处表现出双平台特征,实际平均工作电压可达 3.8~3.9 V,较 LFP 提升 12%~15%,同时保持 170 mAh/g 的高理论比容量,理论能量密度可达 646~663 Wh/kg,显著高于 LFP 的 578 Wh/kg,这种电压提升源于 Mn^{2+}/Mn^{3+}电对的高氧化还原电位(4.1 V vs. Li/Li^+)[9]。但 LMFP 的一维离子通道与低电子传导性严重制约倍率性能,不得不增加碳包覆等额外工艺,增加制造成本[10]。② 颗粒形貌与体积能量密度的矛盾。橄榄石结构的各向异性生长导致 LMFP 颗粒呈片/棒状,使压实密度仅 2.3~2.4 g/cm^3[显著低于三元材料的压实密度(3.4 g/cm^3 以上)]。低压实密度与高比表面积不仅迫使黏结剂用量增加至 4%~6%,电极活性物质占比降低,导致电极体积能量密度降低[11]。③ 结构稳定性与锰溶出的博弈。尽管 PO_4骨架抑制整体坍塌,充电态 Mn^{3+}的 Jahn-Teller 畸变仍引发局部晶格应变,导致循环中微裂纹扩展及锰溶出。溶出的 Mn^{2+}在负极还原沉积,破坏固体电解质界面膜(SEI)完整性并加速锂损耗,直接威胁长期循环寿命[12]。④ 双电压平台对电池管理的挑战。Fe/Mn 双氧化还原反应形成 3.4 V 与 4.1 V 双放电平台,增加了电池管理系统的复杂性,尤其在 Mn 含量较高时,高电压平台占比可达 40%,导致荷电状态估算误差超过 8%,对电池管理算法提出了更高要求[13]。此外,目前行业缺乏 LMFP 关键指标统一检测标准及双平台电池荷电状态(SOC)校准指南。这些矛盾阻碍了 LMFP 的产业化进程,也是材料改性和技术优化必须克服的难题。

2　LMFP 制备方法

近年来,LMFP 正极材料研究成果不断丰富,目前其主流的合成方法分为固相法和液相法两大类。固相法设备和工艺简单,成本低,易于大规模生产,但存在原料难以混合均匀导致产品质量差的局限性。液相法可实现原料混合均匀,但工艺复杂、成本较高。下面详细介绍不同 LMFP 制备方法的工艺流程、技术特点及

研究现状。

2.1 固相法

固相法以金属盐、锂盐和磷酸盐为原料,按一定化学计量比配料,原料经机械混合、在惰性气氛中进行低温预烧及高温烧结获得产物,主要包括高温固相法与碳热还原法。高温固相法工艺简单、成本低、产量高,被广泛用于工业化,但其混合均匀性差、形貌控制难、易被氧化产生三价金属杂质。文献[14]采用高温固相球磨法,通过优化工艺条件影响形貌,获得电化学性能优异的LMFP材料,在0.1*C*倍率下首次放电比容量高达160 mAh/g。碳热还原法与高温固相法的工艺步骤类似,只是采用廉价三价铁/锰源代替昂贵的二价铁/锰源,通过碳源还原制备LMFP,在降低成本的同时面临碳量精确控制的挑战。文献[15]以聚乙烯醇为碳源,通过精确调控聚乙烯醇与前驱体比例,实现碳包覆层厚度与导电性的协同优化,在0.1*C*和2*C*倍率下分别实现155.5 mAh/g和122.9 mAh/g的放电比容量,展示了良好的工艺调控潜力。

2.2 液相法

液相法包括共沉淀法、水/溶剂热法、溶胶凝胶法与喷雾热解法等。共沉淀法指在含有多种阳离子的溶液中,通过加入沉淀剂、控制溶液pH值及温度等方式调节沉淀溶解平衡,让多种离子同时沉淀生成成分均匀的前驱体,再经煅烧等步骤制备高纯纳米粉体的合成方法[16]。共沉淀法可让原材料在原子尺度上充分混合、尺寸结构可调控、热处理温度低、周期短,适合工业化生产,但面临共沉淀难度大和废液处理问题[17]。文献[18]采用聚苯乙烯模板辅助共沉淀与多级碳化策略,制备了纳米$LiMn_{0.8}Fe_{0.2}PO_4$/C复合材料。该材料在0.1*C*和5*C*倍率下的放电比容量分别达到130.5 mAh/g和92.8 mAh/g,且在0.5*C*倍率下循环200次后容量保持率达95.5%。水/溶剂热法是将可溶性原料按化学计量比溶解在水/有机溶剂后,在高温高压下发生化学反应得到前驱体,而后高温煅烧制备纳米材料的方法。水/溶剂热法得到的产物粒径小且分布均匀、形貌可控、纯度高,但设备成本高、重复性差,难以大规模商业化应用[19]。文献[20]通过水热法并调控前驱体粒径,合成了$LiMn_{0.79}Fe_{0.2}Mg_{0.01}PO_4$/C材料,其在1*C*倍率下循环200次后容量保持率达97.07%。溶胶凝胶法是将各种原料溶解在水/乙醇中,加入络合剂,调控溶液温度和pH值形成均匀的溶胶,再通过高温使体系凝胶化,高温焙烧后得到成品的方法。溶胶凝胶法得到的产物化学计量精确、形貌结构较统一、纯度高、粒径小,但工艺复杂、产率低,不利于工业化生产。文献[21]采用溶胶凝胶法,以柠檬酸作为络合剂,合成了不同锰铁比的LMFP材料,其中$LiFe_{0.4}Mn_{0.6}PO_4$电化学性能最优,在20*C*倍率下首次放电比容量达到110 mAh/g,循环10次后放电比容量仍可保持在100 mAh/g。喷雾热解法是将固相/液相法制得的前驱体浆料雾化干燥同时挤压造粒,制得形貌规整的球形颗粒材料的合成方法。该方法具有产物纯度较高、组分均匀、工序简单、重复性好、可连续大规模制备的优点,但过程控制难度较高,设备投入较大,且易产生粉尘污染。文献[22]结合喷雾干燥与固相烧结构建了柔性LMFP/C微球,在0.1*C*和10*C*倍率下的放电比容量分别为159.1 mAh/g和129.1 mAh/g,且在1*C*倍率下循环1 000次后容量保持率高达95%。

2.3 制备方法对比与产业化适用性分析

LMFP制备方法的选择需兼顾材料性能与产业化可行性。表1对比了LMFP不同制备方法的工艺参数与产业化适用性,可为技术选型提供参考。

表1 LMFP制备方法对比

Table 1 Comparison of LMFP preparation methods

制备方法	产率	能耗	成本	技术成熟度	适用场景	核心优势	主要缺陷
高温固相法	高	高	低	高(已产业化)	大规模生产	工艺简单、易放大	锰溶出、颗粒粗大
碳热还原法	中	中	中	中(中试阶段)	高纯度材料生产	碳源抑制晶粒生长	需惰性气氛、成本较高
共沉淀法	中	中	中	高(实验室-小规模)	均匀掺杂材料制备	成分均匀、易控制粒径	废水处理难、批次稳定性差
水/溶剂热法	低	高	高	中(实验室)	纳米材料研发	形貌可控、结晶度高	设备昂贵、难以连续生产
溶胶凝胶法	低	中	高	低(实验室)	包覆改性前驱体制备	分子级混合、包覆均匀	周期长、有机溶剂有毒性
喷雾热解法	中	高	高	低(实验室)	多孔材料/复合正极开发	一步成相、成分精准	设备复杂、能耗高

注:定性评价基于文献报道及企业调研,产率、能耗、成本以实验室到中试阶段数据为参考。

综上可知,固相法凭借成熟度优势仍是目前产业化首选,液相法需突破连续化生产与成本瓶颈,未来可探索固-液耦合工艺以实现性能与经济效益的协同优化。

3　LMFP 改性策略

LMFP 具有能量密度、安全及成本优势,但其固有缺陷严重影响了 LMFP 的电化学性能的发挥,并阻碍了其进一步大规模应用。为改进 LMFP 材料的电化学性能,除了进一步优化现有制备工艺和开发新的制备方法,还需对 LMFP 进行有效改性。

3.1　优化 Mn/Fe 比例

铁和锰离子半径相近,易形成固溶体。然而不同的锰铁比例会影响 LMFP 电化学性能[23]。Mn 含量过低时,电压平台提升不明显,能量密度提升不显著;而 Mn 含量过高时,Mn^{3+}的晶格畸变使得脱锂相 $MnPO_4$ 和 $FePO_4$不能很好地相溶,使得结构不稳定,电化学性能较差。已有大量研究表明,高 Mn 含量 LMFP 不适合作为锂离子电池正极材料[24]。文献[25]运用多种表征手段系统研究了 Mn/Fe 比对 LMFP 材料的影响,建立了以 Li 和 Mn 含量(原子分数)分别为 x 轴和 y 轴的 $Li_x(Mn_yFe_{1-y})PO_4$ 二元相图,简单地给出了单相或两相物质以及 Mn 和 Fe 的价态信息,如图 2 所示。研究者认为 Mn 含量大于 0.8%时,脱锂相的晶格不稳定,不足以维持橄榄石结构,导致了非常迟缓的动力学行为,这会引起材料容量迅速衰减。因此,认为 LMFP 正极材料中锰含量应低于 0.8%。但最优 Mn/Fe 比例尚无定论,还需要进一步探索。在产业化方面,为提升能量密度,Mn/Fe 比例应不低于 1,目前量产的 LMFP 产品 Mn/Fe 比例多为 6/4~7/3,高锰(0.5%~0.8%)是未来努力的方向。

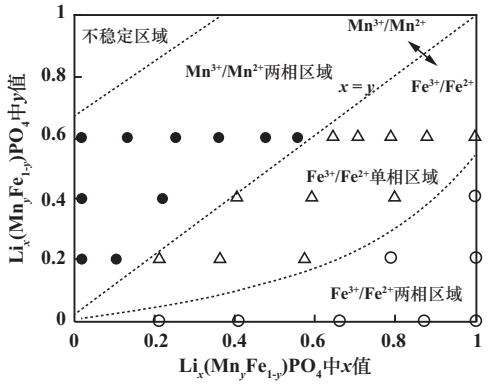
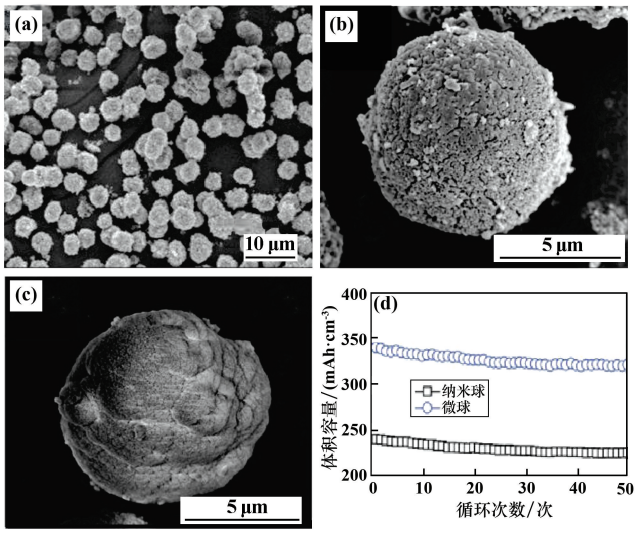


图 2　$Li_x(Mn_yFe_{1-y})PO_4$($0 \leqslant x, y \leqslant 1$)体系的二维相图

Fig. 2　2D phase diagram of $Li_x(Mn_yFe_{1-y})PO_4$ ($0 \leqslant x, y \leqslant 1$) system

3.2　纳米化

正极材料纳米化是提升电化学性能的常规策略。研究表明,缩小 LMFP 颗粒尺寸可有效缩短锂离子扩散路径,促进脱嵌动力学,进而改善电池倍率性能。同时纳米化增大了活性物质与电解液的接触界面,有助于提升反应效率。然而,粒径过度减小会引发材料压实密度和振实密度下降,导致体积能量密度降低,这对规模化应用构成挑战。此外,一次颗粒粒径过小会导致颗粒比表面积过高,制备电池极片时不得不大量使用黏结剂,导致成本增加和极片主含量降低,也会增加电极制造的难度。值得注意的是,过高的比表面积可能加剧界面副反应,影响材料热稳定性及循环寿命。针对上述矛盾,研究者提出分级结构设计理念。相较于单一纳米颗粒,由纳米初级粒子组装形成的微米级多孔球形结构兼具短程离子传输优势与高体积能量密度特性[26]。文献[27]提出“微米级纳米多孔”结构设计[见图 3(a)~(b)]:通过共沉淀法结合碳包覆工艺,制备出 7 μm 球形 $LiMn_{0.85}Fe_{0.15}PO_4/C$ 微米颗粒,其内部由 100~200 nm 一次颗粒构成三维多孔网络,成晶形貌基本继承前驱体[见图 3(c)]。该结构兼具纳米级离子传输优势与微米级高振实特性,体积容量达 369 mAh/cm^3,较相同成分的纳米复合材料提升 41%,且循环 50 次后容量保持率超过 90%[见图 3(d)]。此工作为纳米化改性提供了新范式——通过多级结构设计平衡纳米效应与工程化需求,为高能量密度 LMFP 的规模化应用奠定基础。



(a)~(b) $LiMn_{0.85}Fe_{0.15}PO_4/C$ 的 SEM 图;
(c) 前驱体 $Mn_{0.85}Fe_{0.15}PO_4$ 的 SEM 图;
(d) $LiFe_{0.15}Mn_{0.85}PO_4/C$ 纳米球和微球的循环性能

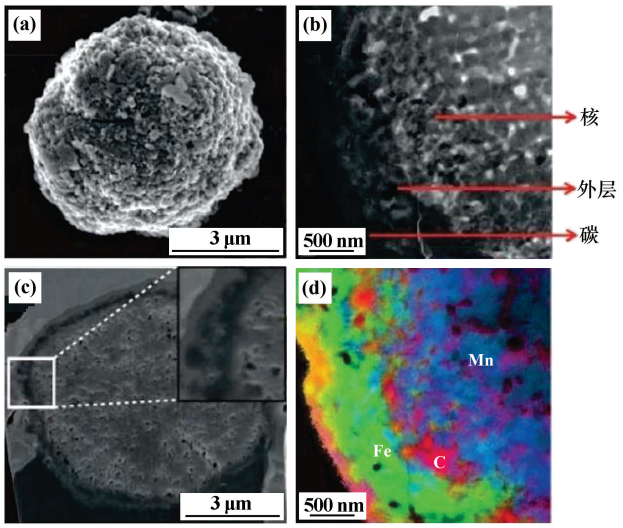
图 3　材料 SEM 图及其循环性能

Fig. 3　SEM images and cycling performance

3.3　调控形貌和结构

橄榄石型 LMFP 的锂离子扩散各向异性决定了其形貌设计对电化学性能的关键影响。LMFP 中锂离子沿[010]晶向的一维扩散能垒最低,通过调控晶体沿[010]

晶向择优生长,可缩短锂离子传输路径,改善样品在高倍率条件下的电化学性能[28]。文献[29]制备了以定向 b 轴[010]为主要锂离子扩散路径的$LiFe_{0.8}Mn_{0.2}PO_4$@C纳米管,在不低于 5*C* 倍率条件下,经过1 000 次循环后,其容量保持率为 88%。正极材料的浓度梯度结构因能最大限度地减少表面与体相之间的不匹配而备受关注。文献[30]构建了一种内为 $LiMn_{0.85}Fe_{0.15}PO_4$、外为碳包覆的 $LiFePO_4$ 的核壳双层结构材料(LFP-LMFP),实现了表面富铁、内部富锰的浓度梯度结构(见图 4)。这不仅增加了材料的电导率,还抑制了锰溶出,增强了结构稳定性。该 LFP-LMFP 电极材料表现出 1.5 g/cm^3 的高振实密度和 970 Wh/m^3 的高体积能量密度,在 5*C* 倍率下提供了 90 mAh/g 的放电比容量。各正极材料厂商和电池厂商也都在积极推进形貌工程从实验室研发向产业落地转化。



(a) SEM;(b) 截面图;(c) 放大部分的 TEM;(d) 放大部分的 EELS 图

图 4 LFP-LMFP 核壳双层结构微球

Fig. 4 LFP-LMFP microspheres with core-shell double-layer structure

3.4 表面包覆

LMFP 在循环过程中易发生颗粒裂纹,其与电解液的持续界面反应显著降低电池循环寿命与倍率性能。表面包覆技术通过以下机制改善性能:① 阻隔正极材料与电解液直接接触,抑制寄生反应并降低界面电荷转移阻抗;② 限制晶体无序生长,优化颗粒间电子接触网络;③ 提升材料本征电子导电性与结构稳定性。然而,过量包覆会牺牲比容量与振实密度,过厚包覆层阻碍锂离子传输导致电导率下降,而包覆量不足则无法有效改善导电性与倍率性能[31]。当前表面包覆策略主要包括碳基、金属(氧化物)及导电化合物包覆,其中碳包覆因兼容产业化需求成为主流。文献[32]以蔗糖为碳源,以三聚氰胺为氮源,采用溶剂热法合成了氮掺杂碳包覆的 $LiMn_{0.8}Fe_{0.2}PO_4$ 纳米晶体,样品具有良好的电化学可逆性,低的电荷转移电阻(46.9 Ω)和高的扩散系数(1.35×10^{-13} cm^2/s),在0.1*C*、1*C* 和 5*C* 倍率下放电比容量分别为 154.7、144.2 和 110.0 mAh/g。该研究表明碳包覆通过引入活性缺陷位点与导电网络,可协同提升锂离子迁移速率与电化学可逆性。近期研究进一步揭示了碳包覆层对界面稳定性的关键作用:文献[33]通过系统调控葡萄糖衍生碳层的含量,发现优化碳含量可显著抑制 Mn^{3+} 的 Jahn-Teller 效应引发的锰溶出问题(见图 5)。DFT 计算表明,碳层将 HF 分子的吸附能从 0.71 eV(LMFP 表面)降低至 0.05 eV(碳层表面),有效阻隔了电解液腐蚀。同时,碳层作为物理屏障减少充放电过程中的晶格畸变,使材料在 1*C* 倍率下循环 300 次后容量保持率达 98.4%。碳包覆技术已成功应用于 LFP 的规模化生产,其工艺兼容性为 LMFP 产业化提供了直接参考。优化包覆层厚度与分布均匀性成为平衡材料能量密度与循环寿命的关键研究方向。

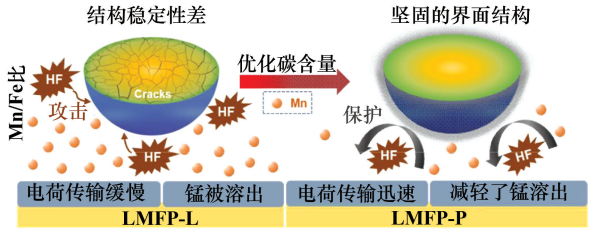


图 5 碳含量对 LMFP 理化性质影响机理的示意图

Fig. 5 Schematic diagram of influence mechanism of carbon content for physicochemical properties of LMFP

3.5 离子掺杂

离子掺杂通过引入晶格缺陷与优化载流子浓度,可有效拓宽 LMFP 的锂离子传输通道并提升其扩散动力学性能[34]。许多金属阳离子包括 Na^+、Mg^{2+}、Co^{2+}、Ni^{2+}、Cu^{2+}、Zn^{2+}和 Ti^{4+}等被引入到 LMFP 材料中[35]。当前研究大都聚焦于锂位点与锰/铁位点这两种路径掺杂。① 锂位掺杂主要利用大半径金属离子(如 Na^+、K^+)部分取代 LMFP 中的 Li^+。文献[36]发现由于钠的离子半径(0.010 2 nm)大于锂的离子半径(0.076 nm),适量钠掺杂会导致晶格部分畸变,增大晶胞体积,进而扩大锂离子扩散路径,提升锂离子迁移速率,比容量也会因此得到提高,钠离子掺杂可使得在 0.05*C* 倍率下 LMFP 放电比容量从 110.5 mAh/g 提升至 141.7 mAh/g。然而,过多的钠掺杂会导致晶格过度畸变,生成不稳定

的结构,充放电过程中比容量降低。② 锰/铁位掺杂指在 Mn^{2+}/Fe^{2+}过渡金属位点掺杂不同离子半径和价态的离子。其中 Mg^{2+}的研究极为广泛。文献[37]研究了 Mg^{2+}对橄榄石 LMFP 结构的积极作用。Mg^{2+}因半径小于 Mn^{2+}和 Fe^{2+},Mg^{2+}的掺杂可延长 LiO_6八面体的 Li—O 共价键键长。LiO_6八面体中较大的间隙位点有利于锂离子迁移,从而改善电池的放电容量和倍率性能。同时,Mg^{2+}半径介于 Mn^{2+}与 Mn^{3+}半径之间,可过渡 Mn^{2+}到 Mn^{3+}的转化,缓解锰元素价态转换造成的结构坍塌问题,抑制锰溶出,从而稳定材料结构。近年来过渡金属离子 V^{3+}掺杂因其独特的结构稳定性和离子传导增强效应受到广泛关注。文献[38]通过机械液相活化辅助碳热还原法,成功制备了 V^{3+}掺杂的 $LiMn_{0.8}Fe_{0.2}PO_4$@C纳米材料。研究表明,当 V^{3+}掺杂量(原子分数)控制在约 1%时,钒原子可均匀固溶进入 LMFP 橄榄石晶格,形成稳定固溶体;而掺杂量超过 2%时,过量钒倾向于在颗粒表面富集,形成$Li_3V_2(PO_4)_3$包覆层。这种适度的 V^{3+}掺杂不仅显著提升了材料的离子扩散系数(D_{Li^+}从 0.41×10^{-11} cm^2/s 提高至 1.38×10^{-11} cm^2/s),还有效降低了电荷转移阻抗(从 532.03 Ω 降至 233.2 Ω)。如图 6 所示,优化后的 LMFV0.01P@C 在 5*C* 高倍率下仍能保持115.9 mAh/g的可逆比容量,且在 1*C* 倍率下循环 100 次后容量保持率高达 93.4%,远优于未掺杂样品(84.4%)及高掺杂量样品(53.3%)[38]。这表明 V^{3+}掺杂能通过协同优化体相结构与表面界面性质,为高锰含量 LMFP 的动力学性能提升提供了新途径。在工程化应用中,离子掺杂技术也已普遍应用。

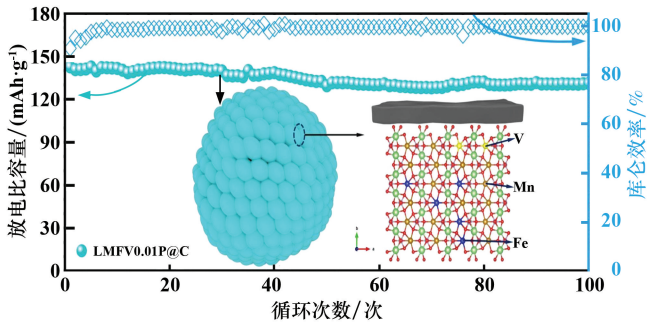


图 6　LMFV0.01P@C 材料结构图

Fig. 6　Structure diagram of LMFV0.01P@C material

4　总结与展望

LMFP 凭借橄榄石结构赋予的高安全性、锰掺杂提升电压平台及 Fe/Mn 资源经济性,成为平衡锂电能量密度与安全的关键材料。本文对各种 LMFP 的合成方法进行了系统评估,并讨论了各自的优缺点,当前,工艺创新与多维改性策略已部分缓解导电性与循环衰减问题,推动了 LMFP 规模化应用。然而,LMFP 的产业化仍面临一系列挑战:本征性能方面,低压实密度限制了体积能量密度,锰溶出问题影响循环寿命,双电压平台增加了电池管理系统的复杂度;制备成本方面,纳米化与包覆工艺等改性手段提升了能耗和成本;标准体系方面,锰溶出率、粒度分布等关键指标缺乏统一检测标准。本文系统综述了 LMFP 主流改性技术及其新进展。值得注意的是,LMFP 的理论和实际问题与 LFP 有所不同,因为存在复杂的脱锂/锂化行为。因此,应投入大量努力以进一步阐明其反应机理,并提升 LMFP 的综合性能。

基于产业化应用需求,LMFP 的制备工艺需兼顾性能、成本与环保性。固相法因工艺相对简单且成熟、产量大,适合工业化量产,已有不少企业采用固相法规模生产 LMFP,比如容百科技 2024 年底已完成1 万 t LMFP 固相产能项目建设。但传统固相法制备的 LMFP 存在产物粒径较大且分布不均匀、能耗大等缺点,导致 LMFP 在众多正极材料中缺乏性能优势。液相法制备的 LMFP 成分均匀、性能优异,是 LMFP 产业化的研究重点,其中原料均匀分布、热处理温度低、周期短、操作简单的共沉淀法和喷雾热解法更具工业化生产潜质。基于性能与经济效益平衡考虑,未来可探索固-液耦合工艺以实现两者协同优化。单一的制备方法往往不足以克服 LMFP 的所有缺点,因此通常需要采用多种改性策略。如融合微米级纳米多孔结构、梯度表面包覆与多离子掺杂等多种技术,以实现协同效应而突破性提升 LMFP 材料性能。LMFP 正极材料在产业化方面已取得显著进展,其应用前景广阔。

目前 LMFP 产业化实施路径可聚焦以下几点。① 工艺选择与产线兼容:现阶段,兼容现有 LFP 产线进行技术改造和升级是快速实现 LMFP 规模化生产的关键,改造现有 LFP 产线,投资少、见效快,生产周期短,特别适合传统 LFP 生产企业快速切入 LMFP 市场。② 改性技术集成与成本平衡:需要开发低成本、高效且易于规模化的复合改性技术。③ 产业链协同开发:推动材料-电池-整车企业的紧密合作,共同优化材料性能、电池设计与制造工艺,加速 LMFP 电池在终端产品的推广应用。④ 标准体系建立与产学研合作:行业龙头企业应牵头制定涵盖压实密度、粒度分布、锰溶出率等关键指标检测标准及双平台 SOC 校准指南,弥补目前 LMFP 生产标准空白,加速行业规范化进程。同时企业也应与高校、研究机构合作,共同开发新一代 LMFP 材料。重点关注机器学习指导材料设计、锰溶

出动力学抑制机制等基础科学问题,为产业发展提供持续创新动力。

参考文献(References):

[1] 肖围,易志成,刘程锦,等. 单晶高镍三元正极材料的制备及改性研究进展[J]. 矿冶工程, 2024,44(4):1-7.
XIAO Wei, YI Zhicheng, LIU Chengjin, et al. Progress in preparation and modification of single-crystal Ni-rich ternary cathode material[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2024,44(4):1-7.

[2] 颜群轩,罗碧云,陈嘉鑫,等. 废旧磷酸铁锂电池可持续回收技术研究进展[J]. 矿冶工程, 2023,43(4):174-177.
YAN Qunxuan, LUO Biyun, CHEN Jiaxin, et al. Progress in sustainable recycling of spent $LiFePO_4$ batteries[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2023,43(4):174-177.

[3] 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]. Journal of Energy Chemistry, 2025,100:1-17.

[4] 郑建明. 电力储能用磷酸锰铁锂锂离子电池的性能[J]. 电池, 2025,55(1):92-98.
ZHENG Jianming. Performance of $LiMn_xFe_{1-x}PO_4$ Li-ion battery for grid energy storage[J]. Battery Bimonthly, 2025,55(1):92-98.

[5] WEN L, SHI Y, YE L W, et al. Progress of lithium manganese iron phosphate in blended cathode materials[J]. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2025,164:100952.

[6] 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.
KANG Kai, LUO Wenzong, WANG Chaowu, et al. Technical characteristics and industrial application of new manganese-based materials[J]. Sustainable Mining and Metallurgy, 2023,39(5):42-47.

[7] 袁正勇,施立钦,彭振博. 磷酸锰铁锂正极材料的制备和性能[J]. 材料科学与工程学报, 2013,31(4):508-511.
YUAN Zhengyong, SHI Liqin, PENG Zhenbo. Preparation and properties of $LiMn_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$ as cathode material for lithium ion batteries[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2013,31(4):508-511.

[8] 庄慧. 磷酸锰铁锂基正极材料的组成调控、制备优化与电化学性能研究[D]. 广州:华南理工大学, 2019.
ZHUANG Hui. Composition control, preparation optimization and electrochemical performance of $LiFe_{0.5}Mn_{0.5}PO_4$-based cathode materials[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2019.

[9] YAMADA A, KUDO Y, LIU K Y. Reaction mechanism of the olivine-type $Li_x(Mn_{0.6}Fe_{0.4})PO_4$ ($0\leqslant x\leqslant 1$)[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2001,148(7):A747.

[10] LUO C, JIANG Y, ZHANG X X, et al. Misfit strains inducing voltage decay in $LiMn_yFe_{1-y}PO_4/C$[J]. Journal of Energy Chemistry, 2022,68:206-212.

[11] YANG L, DENG W T, XU W, et al. Olivine $LiMn_xFe_{1-x}PO_4$ cathode materials for lithium ion batteries: Restricted factors of rate performances[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021,9(25):14214-14232.

[12] HAN J, YANG J, LU H C, et al. Effect of synthesis processes on the microstructure and electrochemical properties of $LiMnPO_4$ cathode material[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2022,61(22):7451-7463.

[13] ZHUANG H, BAO Y B, NIE Y K, et al. Synergistic effect of composite carbon source and simple pre-calcining process on significantly enhanced electrochemical performance of porous $LiFe_{0.5}Mn_{0.5}PO_4/C$ agglomerations[J]. Electrochimica Acta, 2019,314:102-114.

[14] WANG Z H, YUAN L X, ZHANG W X, et al. $LiFe_{0.8}Mn_{0.2}PO_4/C$ cathode material with high energy density for lithium-ion batteries[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2012,532:25-30.

[15] CHEN Z W, WANG W G, DUAN J G, et al. Highly efficient synthesis of nano $LiMn_{0.90}Fe_{0.10}PO_4/C$ composite via mechanochemical activation assisted calcination[J]. Ceramics International, 2023,49(11):18483-18490.

[16] 常丽娟,詹彬鑫,殷志刚,等. Al_2O_3包覆$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$材料的制备及性能[J]. 电池, 2025,55(2):279-284.
CHANG Lijuan, ZHAN Binxin, YIN Zhigang, et al. Preparation and performance of Al_2O_3 coated $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ material[J]. Battery Bimonthly, 2025,55(2):279-284.

[17] 丁伦涛,赵鹏,周春仙,等. $LiMn_{0.6}Fe_{0.4}PO_4/C$ 正极材料的制备与电化学性能研究[J]. 矿冶工程, 2024,44(4):24-30.
DING Luntao, ZHAO Peng, ZHOU Chunxian, et al. Preparation and electrochemical properties of $LiMn_{0.6}Fe_{0.4}PO_4/C$ cathode material[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2024,44(4):24-30.

[18] WANG Y, YONG F B, WANG Z H, et al. $LiMn_{0.8}Fe_{0.2}PO_4/C$ nanoparticles via polystyrene template carburizing enhance the rate capability and capacity reversibility of cathode materials[J]. ACS Applied Nano Materials, 2024,7(4):4024-4034.

[19] PENG Z X, XIA X, XIAO Y, et al. Progress on lithium manganese iron phosphate cathode materials[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2025,1016:178901.

[20] 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]. Ceramics International, 2024,50(8):13702-13710.

[21] BEZZA I, AZIAM H, SAADOUNE I. On the $LiFe_{1-x}Mn_xPO_4$ ($x=0,0.4,0.6,0.65,1$) olivine-type cathode materials for lithium ion batteries[J]. Materials Today: Proceedings, 2022,51:1913-1917.

[22] ZHANG B C, XIE X M, PENG Z D, et al. Synthesis of flexible $LiMn_{0.8}Fe_{0.2}PO_4/C$ microsphere and its synergetic effects with blended $LiNi_{0.85}Co_{0.10}Al_{0.05}O_2$ electrodes[J]. Journal of Power Sources, 2022,541:231671.

[23] ZHANG B, WANG X J, LI H, et al. Electrochemical performances of $LiFe_{1-x}Mn_xPO_4$ with high Mn content[J]. Journal of Power Sources, 2011,196(16):6992-6996.

[24] KOPEC M, YAMADA A, KOBAYASHI G, et al. Structural and magnetic properties of $Li_x(Mn_yFe_{1-y})PO_4$ electrode materials for Li-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2009,189(2):1154-1163.

[25] YAMADA A, KUDO Y, LIU K Y. Phase diagram of $Li_x(Mn_yFe_{1-y})PO_4$ ($0\leqslant x, y\leqslant 1$)[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2001,148(10):A1153.

[26] YANG H, WANG Y, DUH J G. Developing a diamine-assisted polymerization method to synthesize nano-$LiMnPO_4$ with N-doped carbon from polyamides for high-performance Li-ion batteries[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018,6(10):13302-13311.

[27] SUN Y K, OH S M, PARK H K, et al. Micrometer-sized, nanoporous, high-volumetric-capacity $LiMn_{0.85}Fe_{0.15}PO_4$ cathode material for rechargeable lithium-ion batteries[J]. Advanced Materials, 2011,23(43):5050-5054.

[28] FISHER C A J, HART PRIETO V M, ISLAM M S. Lithium battery materials $LiMPO_4$(M=Mn, Fe, Co, and Ni): Insights into defect association, transport mechanisms, and doping behavior[J]. Chemistry of Materials, 2008,20(18):5907-5915.

[29] 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]. Journal of Power Sources, 2018,406:50-62.

[30] OH S M, MYUNG S T, PARK J B, et al. Double-structured $LiMn_{0.85}Fe_{0.15}PO_4$ coordinated with $LiFePO_4$ for rechargeable lithium batteries[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2012,51(8):1853-1856.

[31] YANG J, TAN R, LI D, et al. Ionic liquid assisted electrospinning of porous $LiFe_{0.4}Mn_{0.6}PO_4$/CNFs as free-standing cathodes with a pseudocapacitive contribution for high-performance lithium-ion batteries[J]. Chemistry – A European Journal, 2020,26(24):5341-5346.

[32] 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]. Journal of Alloys and Compounds, 2021,876:160090.

[33] BING X Y, NIU S C, WANG K F, et al. Revealing the role of carbon layers in lithium manganese iron phosphate cathodes: Synergistic enhancement of interfacial charge transport and structural stability[J]. ACS Applied Energy Materials, 2025,8(11):7072-7083.

[34] FANG H S, DAI E R, YANG B, et al. $LiMn_{0.8}Fe_{0.19}Mg_{0.01}PO_4$/C as a high performance cathode material for lithium ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2012,204:193-196.

[35] 黄文莺,张贤碧,乐文峰,等. 磷酸锰铁锂正极材料离子掺杂改性的进展[J]. 电池. 2025,55(1):2-10.
HUANG Wenying, ZHANG Xianbi, YUE Wenfeng, et al. Progress in ion doping modification of lithium manganese iron phosphate cathode material[J]. Battery Bimonthly, 2025,55(1):2-10.

[36] LI R, FAN C, ZHANG W, et al. Structure and performance of Na^+ and Fe^{2+} co-doped $Li_{1-x}Na_xMn_{0.8}Fe_{0.2}PO_4$/C nanocapsule synthesized by a simple solvothermal method for lithium ion batteries[J]. Ceramics international. 2019,45(8):10501-10510.

[37] JANG D, PALANISAMY K, KIM Y, et al. Structural and electrochemical properties of doped $LiFe_{0.48}Mn_{0.48}Mg_{0.04}PO_4$ as cathode material for lithium ion batteries[J]. Journal of Electrochemical Science and Technology, 2013,4(3):102-107.

[38] CAO Y P, HE J J, TU W H, et al. Beneficial effect of incorporating particle nanocrystalline and V^{3+} doping into high-energy-density $LiMn_{0.8}Fe_{0.2}PO_4$ for lithium-ion batteries[J]. Solid State Ionics, 2024,411:116576.

引用本文:李厦,李文彬,李宏煦,等. 磷酸锰铁锂制备和改性研究进展及产业化应用挑战[J]. 矿冶工程, 2025,45(6):208-215.
LI Sha, LI Wenbin, LI Hongxu, et al. Progress in research of preparation and modification of lithium manganese iron phosphate and challenges in industrialization[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2025,45(6):208-215.

《矿冶工程》征订启事

《矿冶工程》(双月刊)由长沙矿冶研究院有限责任公司、中国金属学会主办,面向国内外公开发行。本刊是中国期刊方阵“双效期刊”、全国中文核心期刊、中国科技核心期刊、CACJ 中国应用型核心期刊,是集学术性和技术性于一体的综合性刊物,已被中国知网(CNKI)、万方数据库、重庆维普资讯、长江文库等全文收录,是国外多家知名检索机构的检索对象。

《矿冶工程》读者对象是采矿、选矿、冶金、材料、地质、化工等系统的有关生产人员、院校师生和管理人员。主要栏目为采矿、选矿、冶金、材料、矿冶行业企业管理等,内容新颖,是开拓、激发创造力的良师益友。

《矿冶工程》编辑部承接彩色、黑白及文字广告业务,欢迎各企事业单位来电来函联络。

《矿冶工程》真诚欢迎新、老订户向全国各地邮局订阅本刊,也可直接向编辑部订阅。邮发代号:42—58,大 16 开,定价20 元/册,全年 6 册共 120 元。

地　　址:湖南省长沙市麓山南路 966 号
邮　　编:410012
电　　话:(0731)88657070/88657176/88657173
传　　真:(0731)88657186
E-mail: kuangyegongchengzz@163.com

联 系 人:黄小芳
开户名称:矿冶工程杂志(长沙)有限公司
开户银行:工商银行长沙左家垅支行
账　　号:1901013009201095502
网　　址:http://www.kygczz.com