

锂离子电池磷酸锰铁锂正极材料的研究进展

覃陈好¹, 曾俊豪², 邓创造¹, 李华昱¹, 胡雷³, 邓健秋^{1*}

¹桂林电子科技大学材料科学与工程学院, 广西 桂林

²广西安德丰新能源有限公司, 广西 百色

³广西友山资源再生有限公司, 广西 玉林

收稿日期: 2026年6月3日; 录用日期: 2026年6月28日; 发布日期: 2026年7月8日

摘要

磷酸锰铁锂(LMFP)作为兼具高能量密度与高安全性的橄榄石型正极材料, 是锂离子电池正极材料的重要研究方向之一。文章围绕LMFP的基本结构与储锂机制、主流合成方法、性能优化策略及两相混合体系展开系统梳理, 重点分析了固相法与液相法的优劣, 以及纳米化与形貌控制、离子掺杂、碳包覆等改性手段的作用机制。研究指出, 杂原子掺杂碳包覆、多元素共掺杂及LMFP与三元材料的两相混合, 能有效破解LMFP导电性差、离子扩散慢的核心短板。文章为全面了解LMFP研究现状提供了参考, 并对磷酸锰铁锂正极材料未来研究方向进行展望。

关键词

锂离子电池, 正极材料, 磷酸锰铁锂, 合成方法, 性能优化

Research Progress on Lithium Manganese Iron Phosphate Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries

Chenhao Qin¹, Junhao Zeng², Chuanghao Deng¹, Huayu Li¹, Lei Hu³, Jianqiu Deng^{1*}

¹School of Materials Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin Guangxi

²Guangxi Andefeng New Energy Co., Ltd., Baise Guangxi

³Guangxi Youshan Resource Recycling Co., Ltd., Yulin Guangxi

Received: June 3, 2026; accepted: June 28, 2026; published: July 8, 2026

Abstract

Lithium iron manganese phosphate (LMFP), as an olivine-type cathode material with both high energy

*通讯作者。

文章引用: 覃陈好, 曾俊豪, 邓创造, 李华昱, 胡雷, 邓健秋. 锂离子电池磷酸锰铁锂正极材料的研究进展[J]. 材料科学, 2026, 16(7): 21-35. DOI: 10.12677/ms.2026.167152

density and high safety, is one of the important research directions for cathode materials in lithium-ion batteries. This review systematically sorts out the basic structure, lithium storage mechanism, mainstream synthesis methods, performance optimization strategies of LMFP and its two-phase hybrid systems. It focuses on analyzing the advantages and disadvantages of solid-phase and liquid-phase methods, as well as the action mechanisms of modification methods such as nanosizing and morphology control, ion doping, and carbon coating. It is demonstrated that heteroatom-doped carbon coating, multi-element co-doping, and two-phase mixing of LMFP and ternary materials can effectively solve the core shortcomings of poor electrical conductivity and slow ion diffusion of LMFP. This article provides a reference for a comprehensive understanding of the current research status of LMFP and offers prospects for the future research directions of lithium iron manganese phosphate cathode materials.

Keywords

Lithium-Ion Battery, Cathode Materials, Lithium Manganese Iron Phosphate, Synthesis Method, Performance Modification

Copyright © 2026 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. 引言

锂离子电池作为新能源汽车、便携式电子设备及大规模储能系统的核心储能装置，其性能提升对全球能源转型与“双碳”目标实现具有重要意义。在锂离子电池正极材料中，橄榄石结构的磷酸铁锂(LiFePO₄, 简称 LFP)因其热稳定性、长循环寿命和环境友好性而备受关注,成为众多应用场景的优选材料[1]。然而,尽管 LFP 优势显著,但其能量密度相对较低、工作电压适中,这在一定程度上限制了其在电动汽车、电网级储能等对能量需求较高领域的应用[2]。为解决这些局限性,研究人员将目光转向多组分橄榄石结构材料,如磷酸锰铁锂(LiMn_{1-x}Fe_xPO₄, 简称 LMFP),并将其视为极具潜力的替代材料。尽管 LMFP 前景广阔,但仍存在反应动力学不足、振实密度低等未解决的挑战[3]。为应对这些挑战,学者们根据理论研究基础,提出了多种改性方法,主要包括表面包覆、形貌控制和离子掺杂三个方面,旨在推动 LMFP 正极材料向高能量密度、高安全性、低成本的方向发展[4]。

本文系统梳理了 LiMn_{1-x}Fe_xPO₄ 材料的基本结构与储锂机理,并总结近几年主流合成方法与性能改性策略的研究进展,分析不同技术路线的优势与不足,重点探讨碳包覆、离子掺杂及两相混合等改性手段的作用机制。期望为读者全面了解 LiMn_{1-x}Fe_xPO₄ 材料的研究现状提供参考,并为后续高性能 LiMn_{1-x}Fe_xPO₄ 材料的设计与开发提供思路。

2. LiMn_{1-x}Fe_xPO₄ 的基本理解

2.1. 晶体结构

橄榄石型晶体结构的 LiMn_{1-x}Fe_xPO₄ 具有稳定的正交晶系框架,属于 Pnma 空间群[5]。这一结构特征还因磷酸盐四面体中 P 原子形成的强共价键而具有高安全性,防止 O 原子逸出。但与此同时, LiMn_{1-x}Fe_xPO₄ 晶体缺乏共面 FeO₆(MnO₆)八面体的连续网络,依赖于磷酸盐四面体的相互连接,导致导电性差且高倍率性能有限[6]。

橄榄石结构的核心优势源于[PO₄]四面体的强共价键特性——P-O 键能极高,使晶体骨架在充放电过

程中不易发生坍塌, 赋予 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ 优异的热稳定性与结构可逆性[7]。但在材料中没有连续的 $\text{FeO}_6(\text{MnO}_6)$ 共棱八面体网络, 导致 Li^+ 只能沿[010]方向进行扩散。因此, $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ 的 Li^+ 和电子传输能力差, 严重限制了其电化学性能的提升[8]。在磷酸铁锂(LiFePO_4)中添加锰元素, 由于 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 氧化还原对的电位高于 LiFePO_4 , 可提升工作电压, 进而提高能量密度[9]。随着 Mn 含量的增加, $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ 材料的电压和能量密度随之提升, 但 Mn^{3+} 引起的 Jahn-Teller 畸变也随之加剧, 并导致 Mn 溶出问题。

2.2. 磷酸锰铁锂的脱锂/嵌锂机理

$\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ 材料具有更复杂的电子结构和较差的电子传输能力。这种复杂性与传输能力的不足意味着晶体结构的转变不仅受表征方法的影响, 还与 Fe/Mn 原子比例、电流密度、颗粒尺寸及缺陷数量等因素相关。此外, 不同的合成方法、煅烧温度及煅烧时长也会对结构转变产生影响。

区域 I: $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 氧化还原反应的单相或两相区域($m \leq x \leq 1$)。根据铁的不同价态含量, 该反应可解释为纯固溶体反应, 或表现为相变机制与固溶体机制的连续发生, 这与区域 III 中的 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ 反应形成对比。 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 反应在单相区域中占比更高。

区域 II: ($n \leq x \leq m$) 代表固溶体机制, 其中 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 与 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ 反应存在显著相互作用。从第三象限到第一象限, $\text{LMFP} \rightarrow \text{L}_x\text{MFP} \rightarrow \text{MFP}$ 的双锂化过程发生。由于 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ 反应具有滞后动力学特性, 充电结束时 Mn^{2+} 和 Mn^{3+} 共存于 L_xMFP 中。

区域 III: ($0 \leq x \leq n$) 对应纯 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ 反应, 主要处于两相区域, 但当锰含量极低时也可能形成单相区域。在粒径和反应速率相近的条件下, 这三个区域的具体范围主要受锰铁比及晶体中锰铁分布的影响。此外, 即使铁含量高于锰, $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ 反应仍遵循相变机制。值得注意的是, 与 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 反应不同, $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ 反应具有一定程度的不可逆性[10]。

LMFP 的脱锂/嵌锂机制仍存在学术争议。例如, $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ 反应的可逆性: 早期研究认为 Jahn-Teller 畸变导致结构不可逆, 但 Ravnsbaek 等[11]发现, 当 Mn 含量 > 60% 时, 反应转为固溶体行为, 可逆性显著提升。此外, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 与 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ 的反应顺序也存在分歧——一部分研究认为是“分步独立反应”(先 Fe 后 Mn), 而区域 II 的相互作用暗示可能存在“协同反应”。澄清这些争议需依赖多模态原位表征技术: 利用同步辐射原位 XRD 追踪相变动力学, 并结合原位拉曼光谱监测局部结构畸变, 通过球差校正 STEM 观察原子尺度的 Li^+ 通道变化, 最终建立准确的储锂模型。

2.3. Mn/Fe 比率

Molenda 等[12]的研究发现, $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ 中 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 电对的氧化还原电压平台比 LFP 高出约 0.1 V, 对应的放电电压平台达到 3.5 V (vs. Li^+/Li)。基于 Ravnsbaek 等[11]针对 $\text{LiMn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ 中 Mn 含量的动态应变行为及相关性能展开研究, $\text{LiMn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{PO}_4$ 为纳米级形貌; 随 Mn 含量升高, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 电压平台倾斜, 放电比容量与高倍率性能下降。同步辐射 XRD 证实, Mn 含量增加使 LMFP/ L_xMFP 晶格错配度降低, $y \geq 0.6$ 时转变为完全固溶反应; $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 相变高应变与 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ 低错配呈负相关, 且存在放电滞后。不同 Mn 含量相变规律差异明显: $y < 0.2$ 时 $\text{L}_x\text{MFP} \rightarrow \text{MFP}$ 为固溶行为; $0.4 \leq y \leq 0.8$ 时 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ 错配度随 Mn 上升而增大, LMFP/ L_xMFP 错配减小; $y = 0.8$ 为两相机制, $y = 0.2$ 为连续固溶。 $y = 0.1 \sim 0.4$ 时材料应变小、容量区间宽, $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$ 在 Fe/Mn 相变时接近零应变; 应变与倍率性能强相关, 印证工程设计可提升高倍率容量。

3. $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ 的合成方法

除 Mn/Fe 比例外, 合成方法的选择对 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ 的制备也起着关键作用。近年来, 随着 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ 正极材料研究的不断深入, 其合成方法已逐步趋于稳定。目前主流的合成方法大致可分为

两大类: 固相法与液相法——前者通常需配合高温烧结步骤, 其主要工艺包括高温固相法或碳热还原法; 后者包括水热法/溶剂热法、溶胶-凝胶法、共沉淀法和喷雾干燥法, 以及其他合成方法。

3.1. 固相法

3.1.1. 高温固相法

高温固相法通过混合反应原料后煅烧得到目标产物。其基本原理是将锂离子电池正极材料的主要原料(包括锂、锰、铁、碳源)按比例混合, 在高温条件下发生固相反应, 制备出电化学性能优异的锂离子电池正极材料。该方法具有反应简单、成本低、制备工艺简便等优点[13]。高温固相法的反应温度通常在 600℃ 以上, 有利于诱导金属离子反应形成良好的晶体结构, 在制备大颗粒材料方面具有独特优势。但该方法存在前驱体材料不易混合均匀、生产过程能耗较高、产品粒径较大且控制难度高等不足。

Wang 等[14]采用高温固相法制备了 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ 球形颗粒, 该材料在 0.1 C 时放电比容量为 141 mAh/g, 相当于其理论容量的 83%; 同时还对其合成机理进行了研究, 发现原材料在特定的温度下脱水分解成氧化物和脱水化合物, 然后在一定温度下再结合生成 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$; Wang 等[15]以原料按 Mn/Fe = 1:1 的摩尔比混合, 先在 400℃ 预烧去除杂质, 再分别在 600℃、650℃、700℃、750℃ 下烧结 10 h; 实验结果显示, 600℃ 时颗粒呈不规则球形, 碳涂层未完全碳化; 650℃ 时为规则球形, 分散性优异, 表面包覆 5 nm 厚纱网状碳层; 700℃~750℃ 时颗粒尺寸增大, 团聚严重; 在电化学性能表现下, 650℃ 产物表现最优, 电子导电性达 $2.15 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$, Li^+ 扩散系数显著提升; 0.1 C 倍率放电比容量 140.9 mAh/g, 5 C 倍率下达 110.0 mAh/g, 1 C 循环 100 次后容量保持率 85.4%; 得出在 650℃ 时原子扩散系数适中, 碳源充分碳化形成有效导电网络, 同时抑制颗粒过度生长与团聚, 实现形貌、结晶度与导电性的协同优化。

3.1.2. 碳热还原法

碳热还原法在高温固相法的重要衍生工艺, 核心优势在于利用碳源的同步还原作用与碳涂层形成能力, 在高温过程中既实现金属离子的价态调控, 又能在材料表面形成均匀导电碳层, 简化工艺。碳热还原法的优点是制备过程产生的副产物可作为再生资源利用, 但其反应温度较高, 对设备和操作要求较高[16]。

于非等[17]将锂源、锰源、铁源、磷源与蔗糖按 $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$ 化学计量比称量, 采用高温固相法工艺均匀混合; 在惰性气氛下进行高温烧结, 蔗糖在烧结过程中碳化形成导电碳层, 避免氧化; 烧结后冷却、破碎, 得到 $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4/\text{C}$ 复合材料。其结构与形貌为单一橄榄石型晶体结构, 蔗糖碳有效抑制晶粒增长, 粒径更小且分布均匀; 0.2 C 倍率下首次放电比容量为 136.7 mAh/g, 达到理论容量的 80.48%; 循环 15 次后放电比容量为 125.1 mAh/g, 容量保持率高达 91.58%; 具备良好的耐过充、过放电性能, 长时间过充过放后仍能保持稳定的橄榄石型晶体结构。

3.2. 液相法

3.2.1. 水热法/溶剂热法

水热法/溶剂热法是液相合成法的一种, 即将原材料加入溶剂或水中溶解, 在高温高压的条件下反应, 然后经干燥、研磨、煅烧等步骤得到 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ 正极材料。这种方法的优点是反应条件温和、产物纯度较高、粒径小且分布均匀, 可通过控制反应条件调控产物的尺寸与形貌。但是, 水热/溶剂热法使用的反应釜设计困难、造价较高, 一定程度上影响了其商业化应用[18]。

Trinh 等[19]通过水热法系统调控 Mn/Fe 比例实现了球形纳米 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ 的制备, 该研究按目标比例混合原料并加入去离子水, 滴加氨水将体系 pH 调至 6.0~6.5 后于 60℃~80℃ 搅拌形成溶胶, 随后将溶胶转入高压反应釜在 180℃ 保温 12 h, 自然冷却后过滤、洗涤并经 95℃ 真空干燥 24 h; 其产物为纯橄

榄石相，颗粒呈类球形；0.1 C 倍率下 $x=0.1$ 、0.2、0.3 样品的放电比容量分别为 151、147、157 mAh/g，50 次循环后容量保持率接近 100%，远优于未掺杂 LiFePO_4 。

3.2.2. 溶胶 - 凝胶法

溶胶 - 凝胶法也是一种常用的制备 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ 的液相法，工艺为先将金属盐和磷酸盐溶解在溶剂中形成溶胶，然后通过调节溶胶的酸碱度和温度等条件使其发生凝胶化反应，最终得到磷酸锰铁锂产物。溶胶凝胶法具有反应温度较低、各组分比例易控制、能耗低、产品颗粒小且分布均匀等优点。但是，该方法的合成周期较长，产率较低，还涉及有毒有机溶剂的使用，成本较高，从而限制了其应用[18]。

Kim 等[20]采用改进溶胶 - 凝胶法合成多孔 $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$ 。将所有原料溶于去离子水并与柠檬酸溶液混合均匀，最终产物为多孔结构，表面覆盖均匀纳米碳网，BET 比表面积达 $91.5 \text{ m}^2/\text{g}$ ， Li^+ 扩散系数 $3.5 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ ；电化学性能方面，0.1 C 倍率下初始放电比容量 157 mAh/g，能量密度 570 Wh/kg，材料在 1 C 倍率下放电比容量达 118 mAh/g，100 次循环后容量保持率 100%，不同倍率循环后恢复至 0.1 C 时容量可即刻回升至初始值，展现出优异的循环稳定性与倍率性能。

3.2.3. 共沉淀法

共沉淀法将金属盐和磷酸盐共同溶于溶液中，通过控制溶液中的 pH 值和温度等参数促使金属离子发生沉淀反应，从而得到 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ 产物。共沉淀法具有合成工艺简单、物料混合均匀、热处理温度低、易制取纳米级颗粒、形貌可控等优点。缺点是颗粒易团聚、控制结晶难度较大、废液需要处理[18]。

Ding 等[21]采用探针超声辅助共沉淀法制备单分散 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4/\text{C}$ 正极材料；产物为 $1 \mu\text{m}$ 左右的单分散微盒，内部由 100~200 nm 纳米晶致密堆积而成，碳层形成连续 3D 导电网络，纳米晶间孔隙构成 Li^+ 传输通道，0.1 C 倍率下放电比容量达 148 mAh/g，5 C、10 C 高倍率下分别为 116、88 mAh/g，0.5 C 循环 50 次容量保持率 96%，通过共沉淀法结合超声辅助与后处理，实现了电子与离子传输的协同优化。

3.2.4. 喷雾干燥法

喷雾干燥法是将金属盐和磷酸盐溶液按适当比例混合，通过超声或高压气体技术将溶液雾化成雾滴，再利用高温使雾滴中的溶剂瞬间蒸发，形成粒径均匀的固体颗粒。通过喷雾干燥法易于获得高比表面积、高振实密度的材料，且产物的球形颗粒尺寸较均一。但是，这种方法只能得到微米级别的球形颗粒，同时所需设备投入较大，原料易挂壁导致利用率较低，还会产生粉尘污染[18]。

Kim 等[22]使用盐辅助喷雾干燥法结合后续热处理，成功制备还原氧化石墨烯(rGO)改性的 $\text{LiMn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{PO}_4$ 微球材料，产物为多孔微球，内部由 100 nm 左右的碳包覆活性颗粒组成，rGO 构建 3D 导电网络，振实密度达 $1.1 \text{ g}/\text{cm}^3$ ，电化学性能优异，0.05 C 倍率下放电比容量 161 mAh/g，60 C 超高倍率下仍保持 90 mAh/g，10 C 倍率循环 1000 次后容量保持率 93%，库仑效率稳定在 99% 左右，表明盐辅助喷雾干燥法实现了活性颗粒、碳涂层与 rGO 的协同组装，兼顾了高导电性、离子传输效率与结构稳定性。Sun 等[23]也通过喷雾干燥法合成了碳包覆的 $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4/\text{C}$ 正极材料。实验结果显示，这种方法能够使 $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4/\text{C}$ 粉末的粒度分布更加均匀。该材料的初始放电比容量达到 144.3 mAh/g，在 1 C 电流下经过 100 次循环后，放电比容量保持在 128.2 mAh/g，循环效率为 94.3%。通过喷雾干燥法成功合成了具有优异电化学性能的 $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4/\text{C}$ 正极材料，这种方法不仅提高了材料的均匀性和稳定性，还显著提升了电池的循环性能和倍率性能。这一成果为锂离子电池正极材料的开发提供了新的思路和方法。

3.3. 其他合成方法

静电纺丝法：将聚合物溶液或熔体在静电作用下进行喷射拉伸而获得纳米级纤维纺丝。利用高压电

场将电极材料前驱体与有机高分子物质混合液拉伸成极细的纤维,再经高温煅烧后得到纤维状 LiMnFeO_4 材料。制备过程简单,纤维状 LiMnFeO_4 材料具有较高的比表面积和孔隙度。但设备成本较高,有机高分子物质容易受到氧化、水解等因素的影响,其稳定性较差[24]。

Kagesawa 等[25]采用静电纺丝法制备 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ /气相生长碳纤维(VGCF)核壳复合纳米线,在 25 kV 电压下静电纺丝后,经 100°C 真空干燥、 800°C 氩气氛围煅烧 10 h; 产物为核壳纳米线, VGCF 为导电核心,壳层 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ 为单晶晶粒且表面包覆无定形碳,纳米线进一步组装为非织造布结构,有效抑制颗粒团聚与高温晶粒生长; 材料电化学性能与 Fe/Mn 比例密切相关, $x = 0.4$ ($\text{LiMn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{PO}_4$) 时 0.05 C 至 1 C 倍率下容量保持率达 65%, $x = 0.2$ ($\text{LiMn}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{PO}_4$) 时保持率超 70%, 均展现出优异倍率稳定性,静电纺丝法构建的核壳与非织造布复合形貌,协同碳包覆可提升材料的电子传导与离子传输效率。

3.4. 工业化适用性

Table 1. Comparison of synthesis methods

表 1. 合成方法对比图

合成方法	成本优势	可扩展性	环境/能耗痛点	工业化成熟度
高温固相法	原料廉价、设备简单	高	能耗高($>600^\circ\text{C}$)、废气排放	成熟
碳热还原法	碳源复用、副产物可回收	较高	需精确控制还原气氛	较成熟
水热/溶剂热法	产物均匀、纯度高	中	高压设备昂贵、有机溶剂回收难	中试阶段
喷雾干燥法	球形度高、振实密度好	较高	原料挂壁损耗、粉尘污染	成熟
静电纺丝法	结构可控、性能优异	低	设备贵、产量极低	实验室阶段

通过表 1 可得,高温固相和碳热还原法成本低、易放大,是现阶段产业化的首选,但需解决粒径、振实密度、批次一致性问题。目前,工业化首选路线为“固相法 + 喷雾干燥”联用,既通过固相法控制成本,又利用喷雾干燥提升振实密度与形貌均一性。水热/溶剂热法虽产物性能优异,但因设备投资与环保成本高,短期内难以大规模推广。

4. $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ 的性能改性策略与研究进展

4.1. 纳米化与形貌控制

橄榄石型磷酸盐正极材料的形貌结构一直是这类材料的研究重点,将材料的颗粒尺寸缩小至纳米级,可使材料与电解液接触更充分,缩短锂离子迁移路径,从而提升材料的充放电容量和倍率性能[26]。同时,通过设计特殊的形貌也能提高材料的电化学性能。

Hou 等[27]以酵母细胞为成核剂、自组装模板及碳源,将 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ 活性颗粒调控为平均尺寸 183 nm 的纳米晶,进一步组装成 100~300 nm 的致密微球,且微球被 N 掺杂石墨烯纳米带(GNRs)包裹形成 3D 导电网络; $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4/\text{C}$ 纳米晶体沿[010]方向择优取向,存在一定的反位晶格缺陷,大幅缩短 Li^+ 扩散路径,3D 形貌则优化电子传导与电解液浸润效果,0.05 C 倍率下放电比容量达 168.8 mAh/g,10 C 高倍率下仍保持 109.4 mAh/g,2 C 倍率循环 2000 次后容量保持率 89.5%。Tian 等[28]采用湿球磨、喷雾干燥和碳热还原相结合的简易制备路线,以 β -环糊精(β -CD)和碳纳米管作为复合碳源,合成了具有三维导电网络的 $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4/\text{C}$ 。该复合材料独特的导电网络使其与电解质充分接触,并形成三维电子传导路径。SEM 和 TEM 图像表明,活性材料被非晶碳和碳纳米管均匀包覆。添加 β -CD 和碳纳米管不仅限制了活性颗粒的生长,还缩短了电子传导距离。所制备的样品在 0.2 C 下展现出 160.2 mAh/g 的放电容量,

在 10 C 下仍保持 131.7 mAh/g 的容量。

综上所述, 纳米化与形貌控制作为 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ 性能改性的基础手段, 通过将活性颗粒调控至纳米尺度并缩短 Li^+ 扩散路径, 结合 [010] 择优取向或反位晶格缺陷优化离子传输动力学, 同时通过纳米单元组装致密微球、构建 3D 导电网络等多级形貌, 平衡体积能量密度与结构稳定性, 搭配碳包覆、N 掺杂、复合碳源等协同手段强化电子导电性并抑制 Mn 溶解, 进而使 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ 增强离子/电子传输和电极结构稳定性。尽管纳米化可缩短离子扩散路径, 但过度纳米化会导致振实密度大幅下降、浆料粘度升高、分散困难, 与动力电池高体积能量密度、高固含量浆料的工程需求冲突, 导致工业化纳米化与振实密度难以兼顾。未来纳米化与形貌控制的研究可能会集中在优化参数调节以获得最佳晶体形貌, 优异的振实密度以及探索创新的多级结构设计, 使其更好地满足工业化进程。

4.2. 离子掺杂

由于 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ 导电性低、离子扩散慢, 需通过改性提升其电化学性能。元素掺杂是改善 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ 性能的常用方法, 可改变晶粒生长取向、增大晶面间距以拓宽 Li^+ 扩散通道、修饰 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ 的表面状态, 从而提升材料本身的导电性能[26]。掺杂可提升导电性与稳定性, 需严格控制掺杂含量, 过量掺杂会引入杂质相、降低振实密度、增加原材料成本, 不利于大规模量产。

4.2.1. Li 位点掺杂

Li 位掺杂主要是利用半径较大的金属离子部分取代 Li^+ , 可以增加 Li^+ 一维扩散路径的宽度, 提高 Li^+ 的扩散速率, 降低电荷转移电阻[4]。Li 等[29]通过简单的溶剂热法合成 $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$, 研究了不同 Na^+ 掺杂量对材料导电性能的影响。研究表明, 随着 Na^+ 掺杂量的增加, 纳米胶囊的粒径逐渐减小。纳米胶囊表面覆盖着导电性优异的热解碳层。 Na^+ 掺杂不会改变电化学反应的电位。 $\text{Li}_{0.97}\text{Na}_{0.03}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4/\text{C}$ 展现出最佳的电化学性能, 其在 0.05 C、1 C 和 5 C 下的比容量分别提升至 141.7、125.0 和 89.5 mAh/g, 这在一定程度上归因于锂离子扩散系数的增加。在 0.5 C 下经过 200 次循环后, 容量保持率为 96.65%。 Na^+ 掺杂还能抑制电解液中 Mn^{2+} 和 Fe^{2+} 的溶解。Geng 等[30]通过掺杂 K^+ 使晶格撑扩拓宽 Li^+ 扩散通道并充当结构“支柱”, 稳定晶格结构、抑制 Mn 的 Jahn-Teller 效应与循环过程中的体积效应, 材料电化学性能提升, 0.1 C 倍率下放电比容量达 159.2 mAh/g, 5 C 高倍率下初始容量 145 mAh/g, 400 次循环保持率 94%, 10 C 下仍稳定保持 137 mAh/g, 证实 Li 位点 K^+ 掺杂优化 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ 的离子传输、电子传导与结构稳定性, 大幅提升其高倍率性能与长循环寿命。

4.2.2. Mn/Fe 位点掺杂

$\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ 的发展在很大程度上受到导电性差以及 Mn^{3+} 引起的 Jahn-Teller 畸变导致的充放电过程中体积变化等缺陷的限制, 通过许多研究表明, 在 Mn/Fe 位点掺杂金属元素, 可以有效地提高材料的本征电导率, 促进 Li^+ 的扩散, 还能提高电极材料的稳定性。

其中 Mg^{2+} 掺杂的应用和研究最为广泛, 由于 Mg^{2+} 的半径小于 Mn^{2+} 和 Fe^{2+} , 因此 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ 橄榄石结构中 LiO_6 八面体中的 Li-O 共价键键长变长, 形成的较大间隙有利于 Li^+ 迁移, 同时提升了材料的导电性能。此外, Mg^{2+} 大小介于 Mn^{2+} 和 Mn^{3+} 之间, 可过渡 Mn^{2+} 到 Mn^{3+} 的转化, 从而使 Mn 价态转换造成的结构坍塌问题可以得到缓解, 锰溶出得到有效抑制, 材料结构变得更加稳定[31]。Zhang 等[32]通过 Mg^{2+} 掺杂策略改性 $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$, 以 MgO 为掺杂源, 系统研究了不同 Mg 掺杂量对 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ 材料微观结构及电化学性能的影响。实验结果表明, Mg 成功掺入 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ 可有效减小晶格体积, 但过量掺杂会导致晶格畸变。 $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.39}\text{Mg}_{0.01}\text{PO}_4/\text{C}$ 材料展现出最佳电化学性能: 在 0.2 C 倍率下放电容量达 159.6 mAh/g, 10 C 倍率下仍保持 124.5 mAh/g 的放电容量。电化学阻抗谱(EIS)分析显示, 适量 Mg 掺杂

后样品的电化学阻抗显著降低，锂离子扩散系数明显提升。

Tian 等[33]通过湿球磨、喷雾干燥与碳热还原相结合的工艺，成功制备了 Ni 掺杂球形 $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4/\text{C}$ 正极材料。以 NiO 为掺杂源，实验表明，适量镍掺杂产生的晶格畸变可降低 $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$ 晶体的表面能，有效抑制晶体生长并维持其适宜尺寸与规则形貌。在 1 C 倍率下经过 100 次充放电循环后， $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.38}\text{Ni}_{0.02}\text{PO}_4$ 正极容量仅轻微下降至 147.3 mAh/g，容量保持率达 98.3%。在 10 C 与 15 C 高倍率下，其放电容量分别可达 125.1 mAh/g 和 115.4 mAh/g。研究得出，镍掺杂会导致 $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$ 晶体发生晶格畸变，这种结构变化会降低晶体表面能，从而阻碍晶体生长。通过表征分析发现，适量掺杂的样品具有粒径小、形貌规则、分布均匀且比表面积大的特点。

Liu 等[34]通过 Co 掺杂制备 $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4/\text{C}$ 。研究得出，该掺杂材料的粒径提升至约 245 nm，比表面积降至 14.8 m^2/g ，晶体取向也得到良好调控，使其沿 ac 晶面生长。此外，通过钴掺杂和碳包覆处理显著提升了锂离子扩散动力学。电化学测试表明：充电过程中 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 和 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ 氧化还原对的 Li^+ 扩散速率分别提升 58.6% 和 46.1%，放电过程中则分别提高 92.0% 和 21.2%。在 5 C 倍率下可实现 150 mAh/g 的容量。全电池在 1 C 倍率下经过 1000 次循环后，容量保持率达 89.6%。Jeong 等[35]提出 Zn 掺杂以提升 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ 电化学性能。实验结果表明，1.0% Zn 掺杂(LMFP-Zn1.0%)可获得最佳循环性能，0.1 C 倍率下放电比容量达 148.89 mAh/g，5 C 高倍率下保持 95.3 mAh/g，2 C 循环 100 次后容量保持率 92.6%。 Zn^{2+} 离子半径与 Mn^{2+} 相近，形成晶格“支柱”效应，扩大 Li^+ 传输通道并提升扩散系数，且掺杂水平能有效抑制高倍率循环后的金属溶解和结构破坏。

Gao 等[36]通过引入高价态钛元素(Ti^{4+})对 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ 材料进行改性，用钛元素替代铁元素并在 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ 基体中形成大量空位(标记为 $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.385}\square_{0.0075}\text{Ti}_{0.0075}\text{PO}_4/\text{C}$ ，简称为 0.75% Ti-LMFP/C)。原位 XRD 数据显示，Ti 掺杂和丰富的 Fe 空位可改变 Ti-LMFP 电极在锂化/脱锂过程中的相变过程，促进锂离子快速扩散并实现丝状相变(LMFTP \rightarrow L_xMF_xTP \rightarrow MF_xTP)。值得注意的是，两相反应区(L_xMF_xTP \rightarrow MF_xTP)缩短，从而显著提升电极的倍率性能。实验结果表明，0.2 C 倍率下放电比容量达 139.7 mAh/g，50 C 超高倍率下容量为未掺杂样品的 2 倍，1 C 循环 1000 次后容量保持率 92.55%，全电池体系(与天然石墨配对)0.2 C 放电比容量达 135 mAh/g。刘钦柱等[37]研究了 Nb^{5+} 掺杂对 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ 性能的影响，并对样品进行了性能测试与表征分析。 Nb^{5+} 离子半径较小(0.069 nm)导致晶胞体积缩小，且 Nb-O 配位键能(753 kJ/mol)显著高于 Mn-O 和 Fe-O 键，可缓解 Jahn-Teller 畸变。结果表明， $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.485}\text{Nb}_{0.015}\text{PO}_4/\text{C}$ 具有良好的晶体结构和优异的电化学性能，在 0.1 C 电流密度下，初始放电比容量为 137 mAh/g，经过 200 次循环，容量保持率为 90.8%。实验结果表明，碳包覆与 Nb 掺杂协同作用是改善 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ 电极材料电化学性能的有效手段。

4.2.3. 多元素掺杂

Xue 等[38]提出了一种有效的共掺杂策略，即同时在 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ 的过渡金属位点(Fe 和 Mn 位点)引入电化学惰性的 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 离子。在 LMFP-NiCo 样品中， Ni^{2+} 作为结构支柱， Co^{2+} 显著抑制 Mn 溶解，两种离子的掺杂增强了过渡金属-氧键，共同构建了稳定的橄榄石框架。该 LMFP-NiCo 样品展现出卓越的倍率性能(0.2 C 容量达 157.9 mAh/g，5 C 下 133.5 mAh/g，10 C 下 115.1 mAh/g)和出色的长循环稳定性(2 C 下 700 次循环后容量保留率达 85.4%)。密度泛函理论(DFT)计算进一步揭示， Ni^{2+} 和 Co^{2+} 的共掺杂可减小电子带隙并降低 Li^+ 迁移能垒；Zhao 等[39]采用痕量 V-Ti 共掺杂策略修饰 $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ ，并深入研究该修饰的潜在机制。利用共沉淀法制备 $\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}$ 前体，随后进行固态烧结，成功合成了 V-Ti 共掺杂的 $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ 样品。测试结果显示，V 和 Ti 分别掺杂在 $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ 的 Mn/Fe 位和 Li 位点，优化了晶体结构并增强了 Li^+ 扩散。V-Ti 共掺的 LMFP 在 1 C 速率下初始容量为 154.1 mAh/g，500 个周期后容

量保留率为 93.81%；Wang 等[40]开发出一种具有高功率锂存储能力的 $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ 。具有较大离子半径的钠离子占据锂位点，有效拓宽了锂离子扩散通道，从而提升锂离子传输动力学。位于过渡金属位点(TM-sites)的钴离子(Co^{2+})可降低带隙以提高电子导电性，同时还能缓解 b 轴参数增大导致的锂离子传输路径缩短问题，0.1 C 倍率下放电比容量达 150 mAh/g，1 C 循环 1000 次后容量保持率 97.1%。

综上所述，表 2 列举了上述通过离子掺杂措施提升 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ 电化学性能的实例。

Table 2. A sum of ion doping modification for $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ materials to improve electrochemical performance
表 2. $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ 的离子掺杂改性提升电化学性能总结

掺杂元素离子	电极材料	最佳掺杂量	电化学性能/(mAh/g)	参考文献
Na^+	$\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$	3%	141.7 (0.05 C), 89.5 (5 C)	[29]
K^+	$\text{LiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$	3%	159.2 (0.1 C), 137 (10 C)	[30]
Mg^{2+}	$\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4/\text{C}$	1%	159.6 (0.2 C), 124.5 (10 C)	[32]
Ni^{2+}	$\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4/\text{C}$	2%	125.1 (10 C), 115.4 (15 C)	[33]
Co^{2+}	$\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4/\text{C}$	1%	150 (5 C)	[34]
Zn^{2+}	$\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$	1%	148.89 (0.1 C), 95.3 (5 C)	[35]
Ti^{4+}	$\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4/\text{C}$	0.75%	139.7 (0.2 C)	[36]
Nb^{5+}	$\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$	1.5%	137 (0.1 C)	[37]
Ni^{2+} 、 Co^{2+}	$\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4/\text{C}$	1%、1%	157.9 (0.2 C), 115.1 (10 C)	[38]
V^{3+} 、 Ti^{4+}	$\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4/\text{C}$	0.35%、1.5%	154.1 (1 C)	[39]
Na^+ 、 Co^{2+}	$\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4/\text{C}$	0.5%、0.5%	150 (0.1 C), 113.5 (5 C)	[40]

4.3. 表面包覆

表面包覆是一种常见的改性手段，由于 $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ 材料的电子导电性低，用导电材料对颗粒进行均匀包覆可有效降低导电电阻，显著增强电化学性能。碳材料作为表面包覆的首选，在以下多个关键方面发挥着重要作用[41]。其作用有：1) 有效抑制晶体颗粒生长；2) 防止颗粒团聚；3) 提高电子导电性，提供有效的锂离子扩散通道；4) 作为还原剂，防止材料氧化。同时，碳含量对 $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ 电极的电化学性能有显著影响：碳含量过低会导致包覆不完全，性能不佳；碳含量过高则会降低材料的振实密度，阻碍电解液与活性材料的接触。工业化上需确保碳层均匀性、碳含量精准控制、碳源成本与环保性。

4.3.1. 碳包覆

由于碳材料独特的物理化学特性，碳包覆是提升电极材料电导率的有效方法之一，也是目前表面包覆最主流的材料。碳包覆一般分为两种，一种是原位包覆，在制备 $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ 前驱体的过程中加入碳源，使材料在分子层面上充分混合，然后再烧结。另一种是非原位包覆，将制备好的前驱体与碳源混合后进行烧结。原位包覆形成的碳层较非原位包覆的碳层更薄、更均匀、更有利于导电网络的形成，电子电导率的提升效果更好[42]。常用的碳源包括葡萄糖、蔗糖、柠檬酸、石墨烯、碳纳米管等。

Huang 等[43]采用传统工业工艺(球磨、喷雾干燥和退火)通过双碳包覆法制备，以葡萄糖为碳源。所得 $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$ 微球在 0.1 C 倍率下展现出约 166 mAh/g 的高放电容量，5 C、10 C 和 20 C 倍率下分别达到 132、103 和 72 mAh/g 的优异倍率性能。在 1 C 电流密度下经过 500 次循环后，可逆容量仍保持在 152 mAh/g，彰显其卓越的循环稳定性。这种优异的电化学性能源于双碳包覆的 $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$ 纳米颗粒形成的微米级球体—其导电性增强且锂离子扩散系数提升，确保所有纳米颗粒均能完成完整的氧化还原

反应。Xie 等[44]开发了一种新型环保合成方法制备 $\text{LiMn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{PO}_4/\text{C}@$ 还原氧化石墨烯(rGO)。rGO 与碳涂层的纳米尺寸协同作用显著降低电极材料的电荷转移阻抗,既细化颗粒,缩短 Li^+ 扩散路径,又提升碳层石墨化程度,同时提升导电性能与电化学特性。优化结果表明, $\text{LiMn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{PO}_4/\text{C}@$ rGO 材料展现出最优的电化学可逆性与动力学行为,其比放电容量在 1 C 和 2 C 条件下分别达到 143.8 mAh/g 和 139.8 mAh/g。经过 100 次 1 C 循环后,材料容量保持率达 97.64%。

Chen 等[45]通过机械化学活化辅助碳热还原法制备了 $\text{LiMn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{PO}_4/\text{C}$ (LMFP@C)纳米复合材料,以聚乙烯醇(PVA)为碳源,该纳米 $\text{LiMn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{PO}_4/\text{C}$ 复合材料在 0.1 C 和 2 C 倍率下分别展现出 155.5 mAh/g 和 122.9 mAh/g 的高放电比容量,且在 2 C 倍率下经过 100 次循环后仍保持约 100%的高容量保留率。分析表明,高结晶度、纳米级颗粒及均匀碳涂层使得 LMFP@C 复合材料即使在少量碳涂层存在下仍具备优异电化学性能。当碳涂层量优化至 2.5 wt%时,材料电化学性能最佳。

Peng 等[46]通过化学共沉淀法,以聚乙烯吡咯烷酮与 β -环糊精为复合碳源,该前驱体可促进形成具有锰铁均匀分布的固溶体相材料。在制备 $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4/\text{C}$ 复合材料时,复合碳源在烧结过程中协同作用,形成厚度均匀、致密的碳层并构建三维导电网络,既提升了电子传导效率,又抑制了颗粒团聚、缩短了 Li^+ 扩散路径。该材料在 1 C 倍率下容量达到 149.8 mAh/g,10 C 倍率下展现出 132.5 mAh/g 的卓越倍率性能,且在 1 C 倍率下经过 300 次循环后仍保持 96.5%的容量保留率。

4.3.2. 杂原子掺杂碳包覆

掺杂新离子可在一定程度上提高碳材料的导电性,改善整体导电性能;同时,离子掺杂还能提高碳材料的循环稳定性,减缓电极材料在多次充放电循环中的衰减速率,延长电池寿命。此外,在碳包覆基础上进行离子掺杂,可进一步改变碳材料的结构,提高其离子(如钠离子、锂离子等)嵌入和脱嵌能力。在碳层中掺杂 N、S、P、F、B 等杂原子有助于增加材料的活性位点,可有效地促进电子迁移,提高 $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ 的电导率[47]。

Fan 等[48]通过简便的溶剂热法制备了用于锂离子电池的 N 掺杂碳包覆 $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$ 纳米晶体。氮源三聚氰胺的添加量调节了氮的掺杂效应。结果表明,氮原子的引入不会改变 $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4/\text{C}$ 的晶体结构。三聚氰胺中的氨基官能团可与蔗糖预烧结产生的热解碳中的羟基反应。热解碳与三聚氰胺结合产生的吡啶氮、吡咯氮和石墨氮形式的掺杂氮,可生成活性缺陷位点,从而提高锂离子的电子导电性和扩散速率。0.1 C 倍率下放电比容量 154.7 mAh/g,5 C 高倍率下保持 110.0 mAh/g,1 C 循环 200 次后容量保持率 93.81%。

Zhang [49]等通过简便的一步溶剂热法制备了自组装核壳结构的 S 掺杂 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4@$ N/S 掺杂碳复合材料。葡萄糖衍生的碳微球被 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ 颗粒包覆,形成核壳结构的次级颗粒。硫代乙酰胺(TAA)和十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)调控 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ 颗粒的生长,并为复合材料提供氮和硫原子进行掺杂。LMFP@G-0.5TC 样品在 0.1 C 倍率下放电比容量达 166.83 mAh/g,10 C 高倍率下保持 96.47 mAh/g,1 C 循环 100 次后容量保持率 87.76%。表明 TAA 与 CTAB 热解后实现氮硫共掺杂(氮以吡啶氮、吡咯氮形式存在,硫以 S^{2-} 形式存在);氮硫共掺杂既引入缺陷位点,提升载流子迁移效率。

Zeng 等[50]提出一种硼催化石墨化碳涂层的有效策略,可稳定纳米结构并提升 $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$ 纳米晶在可充电锂离子电池中的动力学性能和锂存储能力。通过硼催化石墨化形成的类石墨 BC3 涂层不仅能有效维持 $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$ 纳米结构在循环过程中的动态稳定性,还显著增强了 $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4@$ B-C 的导电性和锂离子迁移动力学。优化后的 $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4@$ B-C 在三种对比样品(B-C0、B-C6 和 B-C9)中展现出最快的插层/脱层动力学、最高的电导率、锂离子扩散系数及锂存储性能。在 0.1 C 和 10 C 时的放电比容量分别为 151.1 和 82.3 mAh/g,远远大于未掺 B 时的放电比容量 119.6 和 53.1 mAh/g。

结合表 3 中的数据进行分析, 杂原子掺杂碳包覆以及电子/离子双导电材料包覆改性的方式值得重点关注。

Table 3. A sum of surface coating modification for $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ materials to improve electrochemical performance
表 3. $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ 表面包覆改性提升电化学性能总结

电极材料	包覆材料	电化学性能/(mAh/g)	参考文献
$\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$	葡萄糖	166 (0.1 C), 72 (20 C)	[43]
$\text{LiMn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{PO}_4$	柠檬酸和还原氧化石墨烯	143.8 (1 C), 139.8 (2 C)	[44]
$\text{LiMn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{PO}_4$	聚乙烯醇	155.5 (0.1 C), 122.9 (2 C)	[45]
$\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$	聚乙烯吡咯烷酮和 β -环糊精	149.8 (1 C), 132.5 (10 C)	[46]
$\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$	N 掺杂碳	154.7 (0.1 C), 110.0 (5 C)	[48]
$\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$	氮硫共掺杂碳	166.83 (0.1 C), 96.47 (10 C)	[49]
$\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$	硼催化石墨化碳涂层	151.1 (0.1 C), 82.3 (10 C)	[50]

4.4. $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ 与其他材料的两相混合物

与 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ 相比, 三元材料具有更高的振实密度。将 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ 与三元材料混合, 有望使复合材料兼具 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ 的低成本、高安全性和三元材料的高能量密度。

蔺成良等[51]通过水热-固相烧结法制备碳包覆 $\text{LiMn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{PO}_4$ (LMFP/C)纳米片, 再与商用三元材料 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (NCM)通过物理混合法制备 LMFP/C-NCM 两相混合正极材料, 两相协同发挥关键作用: LMFP/C 提供高安全性与稳定橄榄石结构, NCM 则贡献高比容量与高导电性, 且纳米片状 LMFP/C 吸附于 NCM 表面形成协同导电网络, 有效抑制 LMFP 单独使用时的“电压跳水”现象; 在 25℃、2.0~4.4 V 电压区间、1 C 倍率下循环 200 次后剩余比容量 131.8 mAh/g, 容量保持率 96.3%, 0.1 C 倍率下放电比容量达 223.6 mAh/g, 20 C 高倍率下仍保持 90 mAh/g; 同时兼具优异安全性能, 穿刺实验无明显火花, 高温(60℃)下仍展现良好倍率性能, 有望兼顾磷酸锰铁锂的高安全性和三元正极材料的高比容量。Zhang 等[52]通过喷雾干燥-固相烧结法制备碳包覆 $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$ (LMFP/C)柔性微球再与富镍三元材料 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA)通过物理混合法制备 LMFP/C-NCA 两相混合正极材料, 两相协同发挥关键作用: LMFP/C 提供优异热稳定性与长循环特性, NCA 贡献高能量密度与高初始容量, 且柔性 LMFP 微球与 NCA 颗粒紧密接触、相互嵌入, 有效抑制 NCA 与电解液的界面副反应及过渡金属溶出; 在 2.5~4.5 V 电压区间、1 C 倍率下循环 200 次后容量保持率达 88.9%, 0.1 C 倍率下放电比容量 196.4 mAh/g, 10 C 高倍率下仍保持 158.6 mAh/g; 其热稳定性显著提升, 放热起始温度从 NCA 的 200℃提升至 231℃, 总放热量降低 42.4%, 实验结果表明, 复合电极的热稳定性和循环可逆性较原始 NCA 电极显著提升, 展现出更优的综合性能。

4.5. LMFP 全电池应用中的工业化挑战

LMFP 在材料层面的改性已取得显著进展, 但在全电池体系应用中仍面临多项关键工业化挑战: 其工作电压约 4.1 V, 高于传统 LFP, 常规电解液在此高电压下易发生氧化分解、产气与胀气问题, 同时 Mn^{3+} 易产生 Jahn-Teller 畸变并引发锰溶出, 进而造成电解液消耗、SEI 膜破损及循环性能衰减; 主要体现在负极方面, 高电压会加剧石墨负极的界面副反应, 易出现析锂、SEI 膜增厚、界面阻抗升高等问题。高压环境下 Mn^{3+} 易发生 Jahn-Teller 畸变并引发歧化溶解[53], 需引入专用添加剂以稳定电解液体系; 特

别是在 LMFP/NCM 混合体系中, 还需警惕两相界面的过渡金属迁移; 正极材料容量呈现明显的阶段性特征短期衰减主要源于 CEI 膜的反复破裂与再生, 导致活性锂持续消耗, 长期衰减则归因于 Jahn-Teller 畸变累积引发的晶格应力释放与结构退化[54]。因此, 构建稳定的电极/电解液界面与抑制体相结构退化是实现 LMFP 长循环寿命的关键。

5. 结论与展望

磷酸锰铁锂(LiMn_{1-x}Fe_xPO₄, LMFP)作为兼具高能量密度与高安全性的橄榄石型正极材料, 其核心优势源于橄榄石结构的稳定性与 Mn 元素带来的高电压平台, 而性能短板集中在低电子导电性与锂离子扩散速率。经过多年研究, 固相法、液相法等合成技术日趋成熟, 纳米化与形貌控制、离子掺杂、碳包覆及两相混合等改性策略, 已实现材料电化学性能的显著提升, 其中杂原子掺杂碳包覆与多元素共掺杂展现出协同优化导电网络与晶体结构的突出效果。LMFP 与三元材料(NCM/NCA)的两相混合体系, 更实现了高安全性与高能量密度的兼顾, 为商业化应用提供了可行路径。目前, 磷酸锰铁锂在商业应用方面仍处于研发阶段, 主要应用方向是与其他正极材料混合使用, 以提高电池性能。为加快推进磷酸锰铁锂正极材料今后的研究方向和产业化应用, 通过短期工程化与长期基础科学双维度, 并利用机器学习、高通量计算等新一代研发范式进行指导设计, 未来需从以下方面开展更系统、更具前瞻性的研究:

1) 在短期工程研究上, LMFP 与 NCM/NCA 的两相混合体系为兼顾高安全性与高能量密度提供了可行路径, 未来需从更多维度实现性能升级。通过 LMFP 表面包覆与三元材料相容性良好的过渡层, 抑制两相界面副反应, 提升界面电荷转移效率与循环稳定性; 杂原子掺杂碳包覆的工艺精准调控与工程化适配杂原子掺杂碳包覆兼具导电性提升与结构稳定功能, 未来需向可工业化的精准调控方向发展; 开发新型复合杂原子掺杂体系, 利用协同效应降低电荷转移阻抗, 同时抑制 Mn 溶解与颗粒团聚; 优化掺杂工艺与碳源选型, 在保证包覆均匀性的前提下提升振实密度, 平衡体积能量密度与电化学性能, 满足产业化对批次一致性、高压实、高稳定性的要求。

2) 在长期基础科学与创新下, 多元素共掺杂的作用机理与构效关系揭示多元素共掺杂已展现出优于单一元素掺杂的改性效果, 未来需聚焦掺杂组合设计与本征机理揭示。针对 Li 位、Mn/Fe 位的不同改性需求, 筛选功能互补的掺杂元素, 调控掺杂比例与分布状态; 开发低成本、易规模化的共掺杂工艺, 为技术产业化提供支撑。

3) 人工智能与计算材料学为新能源材料高效研发提供了全新路径, 未来可在 LMFP 全链条研发中发挥核心作用。在材料设计阶段, 利用机器学习整合合成工艺、掺杂元素、微观结构与电化学性能数据, 构建预测模型, 快速筛选最优方案与改性组合, 降低实验盲目性; 在性能优化阶段, 通过机器学习分析工艺参数影响权重, 实现参数精准调控; 在商业化进程中, 利用人工智能搭建自动化实验平台, 实现合成、表征、测试全流程智能化, 大幅提升研发效率, 加速 LMFP 材料产业化落地。

基金项目

本研究受到广西科技基地和人才专项(桂科 AD25069002)和广西“尖锋”行动计划(广西重大专项计划)项目(桂科 JF2504850036)的资助。

参考文献

- [1] Zhang, J.-F., Hu, W., Zou, J., Wang, X., Li, P., Peng, D., *et al.* (2022) Directional High-Value Regeneration of Lithium, Iron, and Phosphorus from Spent Lithium Iron Phosphate Batteries. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **10**, 13424-13434. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c03997>
- [2] Feng, T., Guo, W., Wu, J., Meng, Z., Hua, L., Zhao, F., *et al.* (2024) Energy Transition in the New Era: The Impact of

- Renewable Electric Power on the Life Cycle Assessment of Automotive Power Batteries. *Renewable Energy*, **236**, Article ID: 121365. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2024.121365>
- [3] Deng, Y., Yang, C., Zou, K., *et al.* (2017) Recent Advances of Mn-Rich $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ ($0.5 \leq y < 1.0$) Cathode Materials for High Energy Density Lithium Ion Batteries. *Advanced Energy Materials*, **7**, Article ID: 1601958.
- [4] 林志朋, 潘凯, 韦毅, 等. 磷酸锰铁锂正极材料改性研究进展[J]. 储能科学与技术, 2024, 13(3): 770-787.
- [5] Tolganbek, N., Yerkinbekova, Y., Kalybekkyzy, S., Bakenov, Z. and Mentbayeva, A. (2021) Current State of High Voltage Olivine Structured LiMPO_4 Cathode Materials for Energy Storage Applications: A Review. *Journal of Alloys and Compounds*, **882**, Article ID: 160774. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160774>
- [6] Jiang, F., Qu, K., Wang, M., Chen, J., Liu, Y., Xu, H., *et al.* (2020) Atomic Scale Insight into the Fundamental Mechanism of Mn Doped LiFePO_4 . *Sustainable Energy & Fuels*, **4**, 2741-2751. <https://doi.org/10.1039/d0se00312c>
- [7] Nam, K., Yoon, W., Zaghib, K., Yoon Chung, K. and Yang, X. (2009) The Phase Transition Behaviors of $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ during Lithium Extraction Studied by in Situ X-Ray Absorption and Diffraction Techniques. *Electrochemistry Communications*, **11**, 2023-2026. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.08.044>
- [8] Goodenough, J.B. and Park, K. (2013) The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective. *Journal of the American Chemical Society*, **135**, 1167-1176. <https://doi.org/10.1021/ja3091438>
- [9] Zhang, B., Wang, X., Li, H. and Huang, X. (2011) Electrochemical Performances of $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ with High Mn Content. *Journal of Power Sources*, **196**, 6992-6996. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.10.051>
- [10] Peng, Z., Xia, X., Xiao, Y., *et al.* (2025) Progress on Lithium Manganese Iron Phosphate Cathode Materials. *Journal of Alloys and Compounds*, **1016**, Article ID: 178901.
- [11] Ravnsbæk, D.B., Xiang, K., Xing, W., Borkiewicz, O.J., Wiaderek, K.M., Gionet, P., *et al.* (2016) Engineering the Transformation Strain in $\text{LiMn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ Olivines for Ultrahigh Rate Battery Cathodes. *Nano Letters*, **16**, 2375-2380. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b05146>
- [12] Molenda, J., Ojczyk, W. and Marzec, J. (2007) Electrical Conductivity and Reaction with Lithium of $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ Olivine-Type Cathode Materials. *Journal of Power Sources*, **174**, 689-694. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.06.238>
- [13] Xu, Y., Yu, J.-G., Peng, S., Liu, S., Wei, Z., Li, X., *et al.* (2012) Preparation and Electrochemical Properties of Homogeneous Carbon-Coated $\text{LiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$ as Cathode Material for Lithium-Ion Batteries. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **23**, 1298-1304. <https://doi.org/10.1590/s0103-50532012000700014>
- [14] Wang, L., Li, Y., Wu, J., Liang, F., Zhang, K., Xu, R., *et al.* (2020) Synthesis Mechanism and Characterization of $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ Composite Cathode Material for Lithium-Ion Batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, **839**, 155653. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155653>
- [15] Wang, L., Sun, Y., Li, Y., Xuan, Z. and Yao, Y. (2023) Effect of Sintering Temperature on the Morphology and Electrochemical Properties of $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ Synthesized via Solid State Method. *Ionics*, **29**, 4519-4526. <https://doi.org/10.1007/s11581-023-05176-8>
- [16] 黄宗朋, 谭鑫, 李传宗, 等. 锂离子电池正极材料磷酸锰铁锂的研究进展[J]. 稀有金属与硬质合金, 2024, 52(4): 84-89.
- [17] 于非, 周震涛, 胡勤琴. 碳掺杂磷酸锰铁锂的制备、结构与性能[J]. 合成化学, 2007(S1): 79.
- [18] 刘帅杰, 孙妍, 邓子昭. 磷酸锰铁锂正极材料研究进展[J]. 化工矿物与加工, 2024, 53(4): 24-32.
- [19] Trinh, D.V., Nguyen, M.T.T., Dang, H.T.M., Dang, D.T., Le, H.T.T., Le, H.T.N., *et al.* (2021) Hydrothermally Synthesized Nanostructured $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ ($x = 0-0.3$) Cathode Materials with Enhanced Properties for Lithium-Ion Batteries. *Scientific Reports*, **11**, Article No. 12280. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-91881-1>
- [20] Kim, J.-K., Vijaya, R., Zhu, L., *et al.* (2015) [Improving Electrochemical Properties of Porous Iron Substituted Lithium Manganese Phosphate in Additive Addition Electrolyte]. *Journal of Power Sources*, **275**, 106-110.
- [21] Ding, B., Ji, G., Ma, Y., *et al.* (2014) Increasing the High Rate Performance of Mixed Metal Phospho-Olivine Cathodes through Collective and Cooperative Strategies. *Journal of Power Sources*, **247**, 273-279.
- [22] Kim, M.-S., Kim, H.-K., Lee, S.-W., Kim, D., Ruan, D., Chung, K.Y., *et al.* (2016) Synthesis of Reduced Graphene Oxide-Modified $\text{LiMn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{PO}_4$ Microspheres by Salt-Assisted Spray Drying for High-Performance Lithium-Ion Batteries. *Scientific Reports*, **6**, Article No. 26686. <https://doi.org/10.1038/srep26686>
- [23] Sun, K., Luo, S.-H., Wang, G., Tian, X., Li, H., Zhang, J., *et al.* (2024) Fine Structure and Electrochemical Performance Investigations of Spherical $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4/\text{C}$ Cathode Material Synthesized via a Spray-Drying Route at Various Calcination Temperatures. *Langmuir*, **40**, 16571-16581. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.4c02117>
- [24] 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]: [硕士学位论文]. 广州: 华南理工大学, 2019.

- [25] Kagesawa, K., Hosono, E., Okubo, M., Nishio-Hamane, D., Kudo, T. and Zhou, H. (2014) Electrochemical Properties of $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ and 1.0)/Vapor Grown Carbon Fiber Core-Sheath Composite Nanowire Synthesized by Electrospinning Method. *Journal of Power Sources*, **248**, 615-620. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.09.133>
- [26] 张凯成. 磷酸锰铁锂正极材料的合成与改性研究[D]: [硕士学位论文]. 天津: 河北工业大学, 2022.
- [27] Hou, Y.-K., Pan, G.-L., Sun, Y.-Y. and Gao, X. (2018) $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4/\text{Carbon Nanospheres}@\text{Graphene Nanoribbons}$ Prepared by the Biomineralization Process as the Cathode for Lithium-Ion Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **10**, 16500-16510. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b02736>
- [28] Tian, W., Zheng, Y., Zhang, K., Ren, X., Tian, S., Cao, J., *et al.* (2020) Facile Synthesis and Excellent Electrochemical Performance of $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4/\text{C}$ with 3D Conductive Network. *Ironics*, **26**, 5981-5989. <https://doi.org/10.1007/s11581-020-03769-1>
- [29] Li, R., Fan, C., Zhang, W., Tan, M., Zeng, T. and Han, S. (2019) Structure and Performance of Na^+ and Fe^{2+} Co-Doped $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4/\text{C}$ Nanocapsule Synthesized by a Simple Solvothermal Method for Lithium Ion Batteries. *Ceramics International*, **45**, 10501-10510. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.02.112>
- [30] Geng, J., Zou, Z., Wang, T., Zhang, S., Zhong, S., Ling, W., *et al.* (2023) 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. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **933**, Article ID: 117275. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2023.117275>
- [31] 詹皓博, 刘世琦, 王勤, 等. 锂离子电池磷酸锰铁锂正极材料研究进展[J]. 稀有金属, 2023, 47(12): 1669-1688.
- [32] Zhang, K., Cao, J., Tian, S., Guo, H., Liu, R., Ren, X., *et al.* (2021) The Prepared and Electrochemical Property of Mg-Doped $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4/\text{C}$ as Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Ironics*, **27**, 4629-4637. <https://doi.org/10.1007/s11581-021-04183-x>
- [33] Tian, S., Zhang, K., Cao, J., *et al.* (2021) Spherical Ni-Doped $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4/\text{C}$ composites with High-Rate Performance. *Ironics*, **27**, 2877-2887.
- [34] Liu, S., Zheng, J., Zhang, B., Wu, Y., Liu, J., Yin, L., *et al.* (2023) Engineering Manganese-Rich Phospho-Olivine Cathode Materials with Exposed Crystal $\{0\ 1\ 0\}$ Facets for Practical Li-Ion Batteries. *Chemical Engineering Journal*, **454**, Article ID: 139986. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139986>
- [35] Jeong, B.J., Sung, J.Y., Jiang, F., *et al.* (2024) Providing High Stability to Suppress Metal Dissolution in $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ Cathode Materials by Zn Doping. *Journal of Energy Storage*, **96**, Article ID: 112552.
- [36] Gao, X., Zheng, S., Song, Y., Chen, C., Long, X., Qiu, Z., *et al.* (2025) Ti Doping and Fe-Vacancy Synergistically Enhance Rate Capacity of Lithium Manganese Iron Phosphate. *Journal of Energy Storage*, **131**, Article ID: 117670. <https://doi.org/10.1016/j.est.2025.117670>
- [37] 刘钦柱, 王凤, 邓健秋, 等. 铈掺杂对磷酸锰铁锂的电化学性能影响[J]. 电子元件与材料, 2025, 44(9): 1018-1024+1033.
- [38] Xue, W., Hai, F., Ban, Y., Yan, W., Yang, Y., Gao, X., *et al.* (2025) Enhanced Cycling Stability and Li^+ Diffusion Kinetics in $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$ Cathode via Co-Doping Strategy of Ni^{2+} and Co^{2+} . *Chemical Engineering Journal*, **525**, Article ID: 170000. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.170000>
- [39] Zhao, M., Zhou, Y., Chen, Y., Liang, X., Zeng, J., Bai, K., *et al.* (2025) Synergistic Optimization of $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$ Cathode Material Structure and Electron/Ion Transport via Trace V-Ti Co-Doping to Achieve Electrochemical Performance Enhancement. *Advanced Functional Materials*, **35**, Article ID: 2509461. <https://doi.org/10.1002/adfm.202509461>
- [40] Wang, P., Zhang, E., Fang, Y., Chen, Y., Yu, H., Zhang, Y., *et al.* (2024) Na/Co Dual-Doped Olivine $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$ Cathode with Superior Reaction Kinetics for Li-Ion Batteries. *Journal of Solid State Electrochemistry*, **28**, 4303-4310. <https://doi.org/10.1007/s10008-024-06043-w>
- [41] Ma, Z., Fan, Y., Shao, G., *et al.* (2015) *In Situ* Catalytic Synthesis of High-Graphitized Carbon-Coated LiFePO_4 Nanoplates for Superior Li-Ion Battery Cathodes. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **7**, 2937-2943.
- [42] 田世宇. 高压实密度磷酸锰铁锂正极材料的合成与性能研究[D]: [硕士学位论文]. 天津: 河北工业大学, 2022.
- [43] Huang, Y.P., Tao, T., Chen, Z., Han, W., Wu, Y., Kuang, C., *et al.* (2014) Excellent Electrochemical Performance of $\text{LiFe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{PO}_4$ Microspheres Produced Using a Double Carbon Coating Process. *Journal of Materials Chemistry A*, **2**, 18831-18837. <https://doi.org/10.1039/c4ta03994g>
- [44] Xie, X., Zhang, B., Hu, G., Du, K., Wu, J., *et al.* (2021) A New Route for Green Synthesis of $\text{LiFe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{PO}_4/\text{C}@r\text{GO}$ Material for Lithium Ion Batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, **853**, Article ID: 157106. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157106>
- [45] Chen, Z., Wang, W., Duan, J., *et al.* (2023) Highly Efficient Synthesis of Nano $\text{LiMn}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{PO}_4/\text{C}$ Composite via Mechano-Chemical Activation Assisted Calcination. *Ceramics International*, **49**, 18483-18490.

- [46] Peng, Z., Luo, X., Wu, J., *et al.* (2025) Economical and Efficient Synthesis of a Uniform $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4/\text{C}$ Cathode for Lithium Ion Batteries via a Manganese Iron Spinel Oxide Precursor. *Journal of Energy Storage*, **131**, Article ID: 117612.
- [47] Zhang, K., Li, Z., Li, X., Chen, X., Tang, H., Liu, X., *et al.* (2023) Perspective on Cycling Stability of Lithium-Iron Manganese Phosphate for Lithium-Ion Batteries. *Rare Metals*, **42**, 740-750.
<https://doi.org/10.1007/s12598-022-02107-w>
- [48] Fan, R.-Z., Fan, C.-L., Hu, Z., Zeng, T., Zhang, W., Han, S., *et al.* (2021) Construction of High Performance N-Doped Carbon Coated $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$ Nanocrystal Cathode for Lithium-Ion Batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, **876**, Article ID: 160090. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160090>
- [49] Zhang, B., Wang, S., Liu, L., *et al.* (2022) One-Pot Solvothermal Synthesis of S-Doped $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ @N/S-Doped C Core-Shell Structured Composites for Lithium-Ion Batteries. *Materials Letters*, **323**, 132586.
- [50] Zeng, T., Hu, Z., Zhou, Z., Fan, C., Zhang, F., Liu, J., *et al.* (2023) Boron-Catalyzed Graphitization Carbon Layer Enabling $\text{LiMn}_{(0.8)}\text{Fe}_{(0.2)}\text{PO}_4$ Cathode Superior Kinetics and Li-Storage Properties. *Small Methods*, **7**, e2201390.
<https://doi.org/10.1002/smt.202201390>
- [51] 蔺成良, 赵美菊, 袁云泉, 等. $\text{LiMn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{PO}_4$ 基混合正极材料性能调控研究[J]. 电源技术, 2024, 48(1): 45-50.
- [52] Zhang, B., Xie, X., Peng, Z., Hu, G., Du, K., Makuza, B., *et al.* (2022) Synthesis of Flexible $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4/\text{C}$ Microsphere and Its Synergetic Effects with Blended $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ Electrodes. *Journal of Power Sources*, **541**, Article ID: 231671. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231671>
- [53] Saulnier, M., Auclair, A., Liang, G. and Schougaard, S.B. (2016) Manganese Dissolution in Lithium-Ion Positive Electrode Materials. *Solid State Ionics*, **294**, 1-5. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.06.007>
- [54] Liu, Y., Wu, R., Cheng, X., Wang, Z., Leng, L., Tian, J., *et al.* (2025) Multiscale Revelation of the Degradation Mechanism of Commercial $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$ Battery. *Electrochimica Acta*, **537**, Article ID: 146890.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2025.146890>