

◆磷氟产业耦合与高端材料创制◆

磷酸锰铁锂正极材料的改性及发展应用研究进展

刘致江¹, 李天祥¹, 顾小玉¹, 袁明哲¹, 钱政鑫¹, 查坐统^{1,2}, 万邦隆¹, 马航¹

(1. 云南云天化股份有限公司 研究院, 云南 昆明 650228; 2. 西安交通大学 化学工程与技术学院, 陕西 西安 710049)

[摘要] 磷酸锰铁锂作为锂离子电池正极材料相较于磷酸铁锂具有更高的电压平台和能量密度、倍率性能和安全性。但是磷酸锰铁锂具有一个缓慢的动力学过程, Mn^{3+} 的Jahn-Teller畸变导致晶格不稳定和低容量使其作为高性能正极材料的应用受到阻碍, 因此改善磷酸锰铁锂正极材料固有缺陷已成为当下研究的重点。结合磷酸锰铁锂的相关特性, 系统论述磷酸锰铁锂的结构特征和充放电机制, 针对磷酸锰铁锂正极材料的固有缺陷提出了改性方法, 并对磷酸锰铁锂发展面临的挑战和磷酸铁锂回收、磷酸锰铁锂高增值转化进行了梳理。

[关键词] 正极材料; 磷酸锰铁锂; Jahn-Teller畸变; 改性; 增值转化

[中图分类号] TQ126.3*5 [文献标志码] A [文章编号] 2097-4566 (2026) 02-0062-11

Research progress on the modification and development and application of lithium manganese iron phosphate cathode materialsLIU Zhijiang¹, LI Tianxiang¹, GU Xiaoyu¹, YUAN Mingzhe¹, QIAN Zhengxin¹,
ZHA Zuotong^{1,2}, WAN Banglong¹, MA Hang¹(1. Research Institute, Yunnan Yuntianhua Co., Ltd., Kunming 650228, China;
2. School of Chemical Engineering and Technology, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: As a cathode material for lithium-ion batteries, lithium manganese iron phosphate has a higher voltage platform and energy density, high rate performance and high safety than lithium iron phosphate. But lithium manganese iron phosphate has a slow kinetics, and the Jahn-Teller effect of Mn^{3+} leads to lattice instability and low capacity, which hinders its application as a high-performance cathode material, therefore, improving the inherent defects of lithium manganese iron phosphate cathode materials has become the focus of current research. Combined with the relevant characteristics of lithium manganese iron phosphate, the structural characteristics and charging and discharging mechanism of lithium manganese iron phosphate are systematically discussed, the modification method is proposed for the inherent defects of lithium manganese iron phosphate cathode materials, the challenges faced by the development of lithium manganese iron phosphate and the recovery of lithium iron phosphate and the high value-added transformation of lithium manganese iron phosphate are described.

Key words: cathode material; lithium manganese iron phosphate; Jahn-Teller aberration; modification; value-added conversion

0 引言

随着可再生能源行业的不断发展, 人们越来越关注优化提升锂离子电池 (LIBs) 的能量密度和功率密度, 从而使其在能源领域的作用更大。通过将负极、隔膜和正极组装起来, 然后将组装体放入填

充有电解质的电池壳中来制备 LIBs。石墨因制备工艺成熟、性能稳定、成本低廉而常被用作负极材料。三元材料 (如镍-钴-锰 (NCM)) 和磷酸铁锂 (LFP) 通常用作正极, 改进和升级正极比改进或升级负极对提高电池容量具有更大的影响。因

收稿日期: 2025-10-13

作者简介: 刘致江 (1997—), 男, 云南大理人, 硕士, 助理工程师, 主要研究方向为锂离子电池正极材料前驱体磷酸铁及磷酸铁锂正极材料的制备、改性及性能表征。

通信作者: 马航 (1981—), 男, 云南通海人, 博士, 正高级工程师, 主要研究方向为化工新材料的技术研发及产业化工作。

基金项目: 云南省科技厅重大科技专项创新联合体一期项目“新能源电池正极材料关键技术开发”(云南省自然科学基金)(202302AF080003)

此,迫切需要开发改性的正极材料来提高锂离子电池的整体性能,从而推动电化学工业的发展,加速向电动汽车的过渡^[1-2]。目前,商用动力电池主要使用LFP和中高镍三元材料(如NCM)作为正极,与三元材料相比,LFP具有更高的安全性、更长的循环寿命和更低的成本,是市场上最常见的选择。然而,现在LFP的容量处于平稳状态,因此这种材料不能充分提高电池的比容量和能量密度。能量密度是电池的比容量和电压的乘积,较高的电压平台对应于较高的能量密度。LFP有一个低放电平台(3.4 V vs. Li⁺/Li)^[3],这一特点在某种程度上阻碍了其在不同场景的广泛应用。为了提高安全性、降低成本和增加LIBs的比容量,研究人员一直在探索可替代LFP的高性能材料。

具有橄榄石晶型结构的另一种材料LiMnPO₄(LMP)具有更高的电压平台(4.1 V vs. Li⁺/Li)^[4],因此作为正极材料具有实际的优势。LMP的能量密度(697 W·h/kg)高于LFP(586 W·h/kg),然而,LMP具有一个缓慢的动力学过程,使其作为高性能正极材料的应用受到阻碍。Mn³⁺的Jahn-Teller畸变导致LMP晶格不稳定和低容量,因此,早期的研究集中在通过引入电子导电层或纳米结构形态来改变正极材料表面,这种方法旨在缩短Li⁺的扩散路

径^[5-6]。

LMP具有与LFP相同的晶体结构,将LFP和LMP以特定比例结合可以在一定程度上减轻Jahn-Teller效应^[7]。因此,调节锰铁比已成为提高电池性能的有效方法。LMP和LFP的晶体结构基本相似,只是晶格参数不同,这种差异源于Fe²⁺离子半径(0.092 nm)和Mn²⁺离子半径(0.097 nm)的不同^[8]。利用LFP相对较高的电导率和LMP较高的电压,以及优化合成工艺以利用多元组物的协同效应,开发高性能LIBs正极材料变得可行。因此,一系列LiFe_{1-y}Mn_yPO₄(0<y<1,简称LFMP)固溶体材料,特别是LiFe_{0.5}Mn_{0.5}PO₄受到了越来越多的关注^[9]。图1比较了LiMn_{0.5}Fe_{0.5}PO₄正极材料、商业LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂(NCM811)、LiFePO₄和LiCoO₂正极材料的电化学性能和物理特性,这些正极材料已经在学术界和工业界被广泛研究^[10-14]。特别是LFP已被广泛用于商业应用,并被认为是首选的电池正极材料。然而,LFP的能量密度相对较低,这给解决电动汽车的“里程焦虑”问题带来了挑战。因此,需要开发具有类似安全结构但提供更高能量密度的新正极材料。

目前对LFMP的科学研究主要集中在Mn和Fe在充放电过程中的氧化还原演化、锂化反应的动力

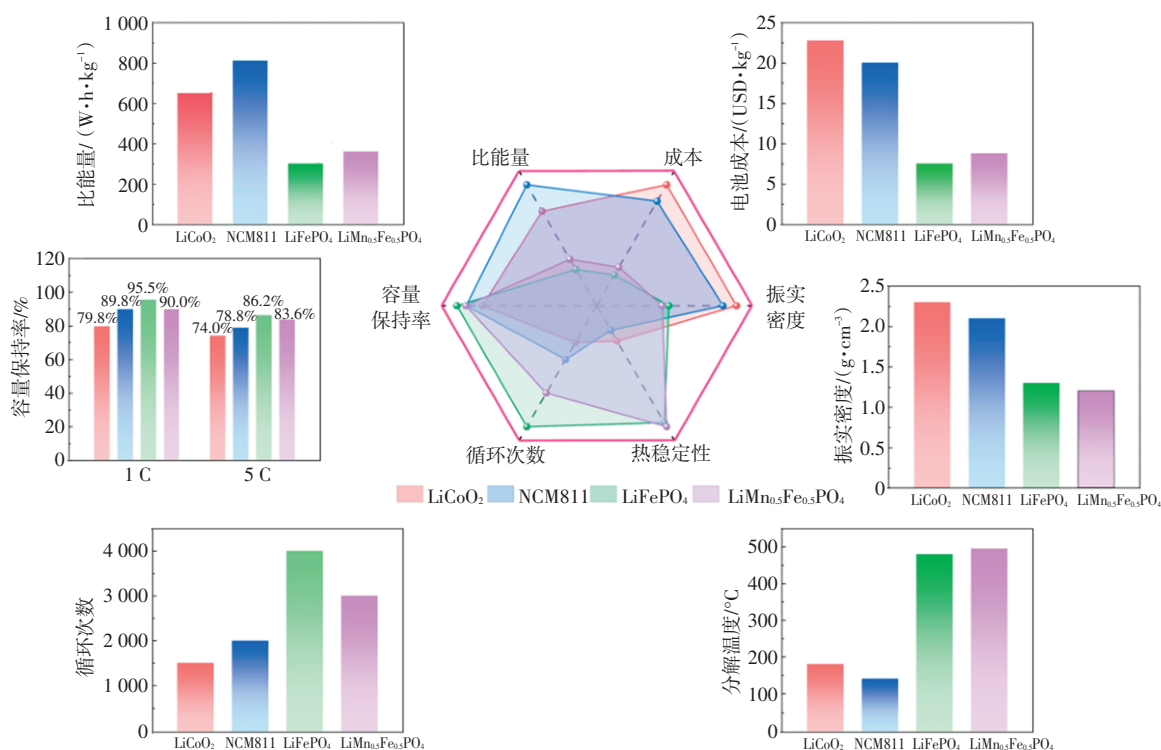


图1 LiMn_{0.5}Fe_{0.5}PO₄与LiFePO₄、LiCoO₂和NCM811性能对比

Fig. 1 Performance comparison of LiMn_{0.5}Fe_{0.5}PO₄ with LiFePO₄, LiCoO₂, and NCM811

学以及晶格缺陷对电池性能的影响。如图1所示，LFMP的热稳定性相对于其他材料较高，但是由于 Mn^{3+} 的Jahn-Teller畸变破坏晶格结构并降低了LFMP的结构稳定性和循环性能。高温下，这种结构变化可能会加速，引发热失效。此外，LFMP高电压平台使电解液在高温下更易分解，产生气体和热量，进一步加剧电池热失控风险。就材料改性而言，在合成方法、纳米结构制造、表面涂层、铁锰比优化和颗粒形态方面取得了重大进展，这些策略增强了材料的导电性和结构稳定性，从而提高了电池的整体性能。LFMP被认为是下一代高能量和高功率密度LIBs正极材料的最有前途的候选者之一^[15]。随着技术进步和产业链的成熟，LFMP的商业化正在加速进行。此外，在环境保护和可持续发展的背景下，回收和升级LFP得到高性能LFMP是非常重要的，这一举措不仅减少了对自然资源的依赖，降低了生产成本，还促进了电池行业朝着更加环保和高效的方向发展。本文分析LFMP材料的研究进展，主要包括LFMP的晶体结构及充放电机理、LFMP性能的改进方法、提高LFMP生产效率的策略、LFMP的发展与挑战，为LFMP正极材料发展提供借鉴。

1 LFMP的结构特征和充放电机理

1.1 结构特征

在早期对LFP的研究中，研究人员发现 Li^+ 扩散通道中存在 $Li-Fe$ 缺陷效应，导致一维扩散通道堵塞。类似地，LFMP材料也面临同样的问题^[16-17]。

如图2所示^[18]，LFMP晶体具有密排六方结构（空间群：Pnma），其中 Li 、 $Fe(Mn)$ 原子分别占据八面体4a和4c位， P 原子占据四面体4b位， $FeO_6(MnO_6)$ 八面体和 PO_4 四面体是相互连接的。这种结构的优点是稳定性高，即使在充电过程中所有的 Li^+ 都被释放出来，也不会出现结构坍塌。同时， P 原子通过强共价 $P-O$ 键形成 PO_4 四面体， O 原子很难从结构中脱离，因此该材料具有很高的安全性和稳定性^[19]。然而，这种结构也有明显的缺点，由于缺乏连续的 $FeO_6(MnO_6)$ 共边八面体网络和通过 PO_4 四面体的连接，该材料不能像锂钴氧化物那样形成连续的 $Co-O-Co$ 结构，导致大电流放电性能差^[20]。此外，这些多面体的互连三维结构限制了 Li^+ 在一维通道中的运动，导致LFMP的 Li^+ 电导率低^[21-22]。在对模拟数据进行详细的局部结构分析后，GARDINER揭示了混合金属系统中的 Li^+ 扩散路径是弯曲的，沿着 b 轴通道发生。GARDINER等^[23]使用原子模拟技术从理论上证明了LFMP材料中固有的非化学计量缺陷和结构缺陷（如图2c所示）。相比之下， Li^+ 在纯LFP中的迁移能力更高，表明反位缺陷对锂嵌入/脱出速率构成更大的障碍，JENSEN等使用原位X射线研究来调查亚临界和超临界合成的LFMP，并观察到初始形成的颗粒中存在一定量的反位缺陷^[24]，这些缺陷可以通过增加合成时间和温度来减少，但是这会导致颗粒生长。

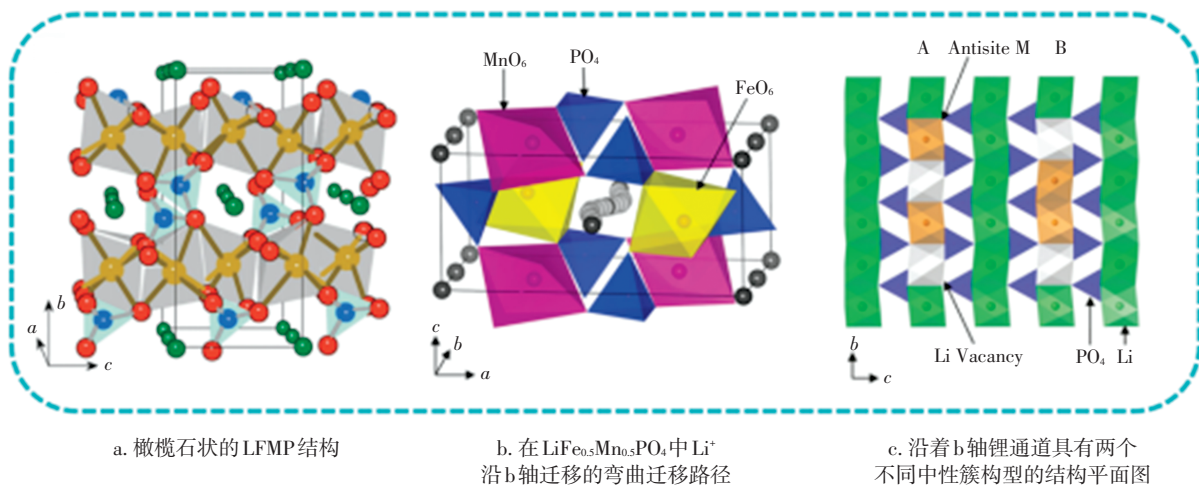


图2 LFMP的结构特征

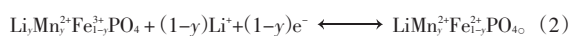
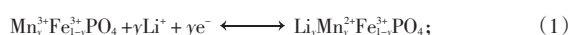
Fig. 2 Structural characteristic of LFMP

1.2 充放电机理

对橄榄石型LMP正极材料的早期研究表明，它们的充放电曲线表现出一个或两个明显的充放电

电压平台。这些电压平台对应于晶体结构中 $LiMPO_4$ 和 MPO_4 之间的相变。PADHI等记录了LFMP材料的充放电特性，其中LFMP显示了2个几

乎相同的电压平台^[25]。YAMADA确定了一个平坦的两相区和一个弯曲的单相区，他们将LFP的两相充放电反应的转变归因于Mn取代Fe的单相行为，以解决反应机制问题。此外，一些研究表明，在LFMP体系中，初级平台(Fe²⁺/Fe³⁺)可归因于单相反应，第二个平台(Mn³⁺/Mn²⁺)反映了两相反应的相变。Li_{1-x}Mn_xPO₄电化学提锂过程遵循单相反应模式^[26]。Fe³⁺/Fe²⁺和Mn³⁺/Mn²⁺的氧化还原电位系统地增加了0.1 V；相反，动力学效应表明，随着Mn含量增加，Fe³⁺/Fe²⁺平台的极化降低，而Mn³⁺/Mn²⁺平台的极化增加，这些系统的平衡/动力学效应可以用(Mn,Fe)-O键特性和相界运动的共格界面模型来解释，这有助于更全面地理解橄榄石型材料中的电极反应^[27]。不同氧化还原反应在放电容量、电压分布和循环性能中起着至关重要的作用。研究人员提出在充放电过程中存在中间相Li_xMn_{1-x}Fe_{1-y}PO₄(LFMP, x<1)，具体氧化还原反应式为^[28]：



LFMP的电子结构影响电池工作期间正极的电化学势和结构稳定性，对指导高性能多过渡金属橄榄石材料的设计至关重要。在O-k和Mn-k边缘进行的X射线吸收光谱(XAS)表明结构畸变影响邻近的O和Mn核心能级，这一观察有助于解释Mn缓慢跃迁的起源^[29]，在LFMP的橄榄石结构中，由于Mn²⁺和P⁵⁺之间的静电排斥，MnO₆八面体中的Mn²⁺稍微向PO₄基团的另一侧移动，导致与PO₄基团共享边缘的Mn-O键优先伸长，而不是在变形过程中沿z轴的伸长。这种扭曲导致Mn³⁺更靠近Li扩散路径，从而增加了Li迁移的活化势垒。对LFMP中活性Mn³⁺的观察揭示了LFMP电池性能差和反应动力学缓慢的根本原因。在部分脱锂的LFMP样品中，O-k边缘的XAS揭示了随着Fe²⁺的氧化，533 eV处的前沿强度增加，这归因于Fe-3d和O-2p轨道杂化。当锂含量降低到0.7时，Mn氧化增强了前沿特征并引入额外的峰，这可能与Mn系统从Oh到D4h的对称性转变有关，导致Mn 3d轨道分裂和Jahn-Teller畸变。YU等还证明了在LFMP中Mn²⁺向Mn³⁺的缓慢转化是Mn不完全氧化成Mn³⁺的原因，这最终使容量小于理论容量^[30]。对于LFMP中的缓慢动力学，研究人员用XRD(X射线衍射)和EIS(电阻抗扫描成像)结合恒电流间歇滴定技术(GITT)研究了嵌锂行为，揭示了氧化还原和锂化过程中不同的反应途径。具体而

言，缓慢的动力学和有限的可实现放电容量归因于Mn氧化还原反应。

在脱锂过程中，随着Mn²⁺氧化成Mn³⁺，倾斜角逐渐改变，表明在表面附近有一个从β'(Li₃Mn_{0.8}Fe_{0.2}PO₄)到α(Mn_{0.8}Fe_{0.2}PO₄)的连续表面转变。Mn掺杂对LFMP晶体结构和电化学性能有影响，LUO等^[35]研究发现，能量密度下降的主要原因是电压的衰减，这与Mn含量有关。高Mn含量导致更显著的电压衰减。在LFMP/MFP相变过程中，观察到不对称b轴晶格失配和体积失配，在充放电过程中，晶格参数和电池体积分别收缩了2.68%和4.41%，而在放电过程中，分别膨胀了3.40%和4.54%。失配应变引起诸如位错、非晶化和杂质积累的缺陷，最终导致电压衰减。这一研究为我们深入理解LIBs性能下降的机制提供了重要线索^[31]。

1.3 Jahn-Teller畸变与Li-Fe反位缺陷

对于LFMP，容量损失是一个主要问题，其主要是由于Jahn-Teller畸变，Jahn-Teller畸变破坏晶格结构并导致容量损失。Jahn-Teller畸变是由晶格内强电子(Mn³⁺: 3d⁴)之间的相互作用引起的^[32]。Mn³⁺使MnO₆八面体结构发生畸变，从而使MnO₆八面体结构不稳定^[33]。Mn含量增加会增加这种变形(见图3)，破坏晶格并降低LFMP的结构稳定性和循环性能^[34]。此外，这种变形还阻碍了Li⁺的迁移，并导致Mn溶解，溶解的Mn³⁺可能会沉积在负极表面，破坏固体电解质界面(SEI)膜，或与电解质反应，从而增加界面阻抗^[35]，可能会导致容量损失。为了减轻Jahn-Teller畸变，一种常见的策略是掺杂过渡金属。过渡金属可以通过减少M-O键的收缩来帮助抵消长程Jahn-Teller畸变，从而部分防止体积收缩^[36]。在过渡金属中，Fe是最常用的掺杂剂，研究发现，掺杂Fe可以通过Fe³⁺-O-Mn²⁺相互作用增加Mn²⁺含量并缓解Jahn-Teller畸变^[37]。此外，Fe²⁺掺杂显著提高了材料的电导率^[38]，增强了Mn²⁺/Mn³⁺氧化还原转变的动力学。另一种减少Jahn-Teller畸变的有效方法是形成具有稳定晶体结构的固溶体，这缩小了充放电过程锂的混溶间隙(两相区)，并扩大了亚稳固溶体区^[39-40]。

除了Jahn-Teller畸变外，Li-Fe反位缺陷也极大地影响了LFMP的性能。在橄榄石结构中，Li通常位于正八面体中，而Fe则占据共角八面体。这种排列使结构容易受到各种点缺陷的影响，包括Li和Fe空位以及Li-Fe反位缺陷^[41]。反位缺陷的形成是由于其低形成能和不完全脱锂引起的阴离子置

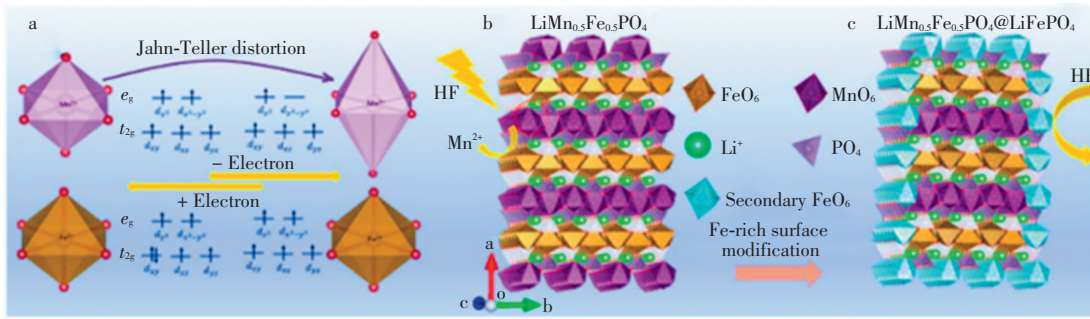


图3 Mn/Fe 3d轨道的电子构型和机制

Fig. 3 Electron configuration and mechanism of Mn/Fe 3d orbitals

换。一些研究人员认为，这些缺陷降低了扩散各向异性并激活了二维（2D）扩散机制，促进了Li⁺更快的扩散并增加了可用于电化学反应的活性位点的数量^[42]。为了增加活性位点的数量，可以细化晶粒尺寸，缩短Li⁺扩散路径并增加反应位点的密度^[42]。此外，合成方法的选择对反位缺陷的形成起着关键作用。LFMP中除了Li-Fe反位缺陷外，还存在Li-Mn反位缺陷^[43]。到目前为止，LFP的研究一般集中在Li-Fe反位上，而忽略了其他橄榄石结构的材料，如LiMnPO₄。Mn和Fe都是可以在LFMP中占据同一位置的金属阳离子，考虑到Li-Fe反位缺陷的影响，Li-Mn反位缺陷可能会轻微阻碍Li⁺的运输。因此，深入研究Li-Fe、Li-Mn、Fe-Mn之间的相互关系对Li⁺的运输至关重要，对材料制备方法的发展具有指导意义，从而有助于选择合适的工艺控制缺陷的形成，最终促进LFMP的发展。

1.4 锰铁比

Mn的引入不仅影响充放电机制，而且影响电压和容量。LFP的放电电压平台约为3.4 V，而LiMnPO₄的放电电压平台约为4.1 V。在LFMP放电过程中，Fe²⁺/Fe³⁺的氧化还原电压平台从初始的约3.4 V发生了变化。MOLEND等^[44]发现，LFMP中Fe²⁺/Fe³⁺的氧化还原电压平台比LFP高约0.1 V，放电电压平台约为3.5 V (vs. Li⁺/Li)。推测M-O-P诱导效应使氧化还原反应向更高电位移动，这是由于M-O键伸长引起的体积膨胀，提高了氧化还原电位。此外，据报道，Mn与Fe的比例会影响氧化还原反应期间的极化。随着Mn含量增加，Mn²⁺/Mn³⁺氧化还原反应期间观察到的滞后现象变得更加明显，而Fe²⁺/Fe³⁺的氧化还原行为基本上不受影响^[45]。YAN等^[46]发现，Fe取代Mn改变了LiMnPO₄的晶体结构，并显著增强了Li⁺的扩散，特别是在Mn区域，表明Fe可以促进Mn的动力学行为。因此，优化锰铁比对于提高LFMP的电化学

性能至关重要。近年来，n(Mn):n(Fe)范围为(0.1~0.8):(0.2~0.9)得到了广泛的研究。n(Mn):n(Fe)为0.1:0.9的固相^[42]和水热^[47]合成方法均产生具有相似性能的球形LFMP颗粒。然而，与直接固相合成相比，水热法可以得到更规则、更均匀的球。除了锰铁比外，合成方法的选择对LFMP的制备也起着至关重要的作用，常用的合成方法包括固相烧结法、水热法、溶剂热法、溶胶-凝胶法和机械化学法。

1.5 LFMP的改进

LFMP正极材料由于存在固有缺陷等问题，在工业化应用中面临挑战，为保证LFMP材料的制备，并减轻新问题对电池性能的影响，研究人员一直在积极探索有效提升LFMP电子/离子传输性能的方法，例如元素掺杂和表面涂覆。

1.5.1 元素掺杂

改善LFMP的一种常见方法是元素掺杂，其可以改变晶粒生长的取向，增加晶面间距以扩大Li⁺扩散通道，并改变LFMP的表面状态（例如，活性位点和带隙结构）。ZENG等^[48]采用Ni掺杂来优化LFMP颗粒的生长，制备的LFMP纳米颗粒实现了最佳生长方向和形貌控制。这改善了电子和离子电导率以及电极动力学。掺杂5 mol Ni的LFMP具有最大的氧化还原峰面积和峰电流，并且在0.1、2、10 C下的放电容量分别为144.0、119.5、105.5 mA·h/g。除了改变晶粒生长方向之外，掺杂还可以通过增加晶面之间的距离来增强Li⁺扩散，增加离子传输速率。

Ca²⁺具有较大的离子半径，掺杂到材料中可以发挥“柱”效应，增加晶格间距，这有利于Li⁺的插入，从而提高材料的电化学性能。LIU等^[49]成功制备了Ca掺杂的LFMP (LMFP/C-Ca)，XRD结果表明Ca²⁺离子掺杂使LFMP的晶格常数增大。在10 C的高倍率下，未掺杂的LFMP的放电容量为

69.7 mA·h/g, 而 LMFP/C-3Ca 样品的放电容量达到 105.7 mA·h/g, 表明 Ca 掺杂改善了 LFMP@C 的倍率性能。

1.5.2 包覆改性

(1) 碳涂层: 通常将薄碳层 (3~5 nm) 施加到 LFMP 颗粒的表面以在循环期间保持其结构稳定性并增加电导率。CHANG 等^[50] 采用了以葡萄糖为碳源的固相反应, 在 LFMP 表面上制备了一层可降解的葡萄糖。该碳层的厚度约为 2.5 nm, 晶格条纹高度有序, 晶格间距均匀, 这种结构显著提高了材料的导电性, 为 Li⁺ 的传输提供了有效的通道。TUO 等^[51] 使用溶胶-凝胶法结合水热合成法, 以葡萄糖作为碳源, 在 LFMP 颗粒表面生成无定形碳层, 通过引入硼酸作为硼源, 使硼在碳层上均匀掺杂, 与 LFMP/C 的碳层不均匀相比, LFMP@B-C 的碳层更薄、更均匀。这种均匀性增加了活性材料和电解质之间的有效接触面积, 从而改善了材料的电化学性能, 特别是对于较小的颗粒。

(2) 氧化物外壳涂层: 除了碳涂层可以增加材料的导电性和结构稳定性之外, 涂覆在碳层顶部的稳定氧化物层, 例如 Li₂ZrO₃、Al₂O₃ 和 Li₃VO₄, 可以为 LFMP 提供额外的保护, 以进一步提高 LFMP 的性能。ZHANG 等^[52] 采用溶剂热法结合固相反应合成了 N/S 掺杂 Li₂ZrO₃ 改性的 LFMP/C 复合正极, Li₂ZrO₃ 作为非晶相吸附在碳微球表面形成核壳结构, 外层有利于防止煅烧过程中一次颗粒的团聚和融合, 减小活性颗粒的体积应变, 提高材料的结构稳定性。另外, Li₂ZrO₃ 还能保护 LFMP 免受电解液的腐蚀, 并阻止 Mn²⁺ 溶解, 该材料表现出优异的循环稳定性, 在 1 C 下 100 次循环后几乎没有容量损失。即使在 5 C 的高倍率下, 在 1 000 次循环后仍保持 92.0% 的容量保持率。LI 等^[53] 采用溶剂热法和液相包覆法合成了一种核壳型复合材料 (LFMP64/CA), 以异丙醇铝为铝源形成 Al₂O₃ 外层, 该结构可有效减少有害电化学反应的发生, 其在 5 C 的高倍率下循环 500 次后仍能保持 99.3% 的容量保持率。

(3) MOF 涂层: MOFs 是一种三维配位网络材料, 具有高比表面积、多活性位点、结构多样性和高孔隙率等优异性能, 因此也被用来修饰 LFMP。LI 等^[54] 采用普鲁士蓝 (PBAs) 作为模板合成 LFMP/C。在 LFMP 表面包覆类似 PBAs 的涂层, 进一步增强了碳基体的结构, 随着 Mn 含量增加, Fe²⁺/Fe³⁺ 和 Mn²⁺/Mn³⁺ 的氧化还原峰电位向高电位移

动, 使材料具有良好的电化学性能 (0.5 C 下循环 200 次后为 164.7 mA·h/g) 和优异的倍率性能 (10 C 下为 116.3 mA·h/g)。

2 提高 LFMP 生产效率的策略

本文阐述了 LFMP 正极材料低电子和离子电导率引起的动力学迟滞, 虽然 LFMP/C 表现出优异的理论容量, 较高的工作电压 (3.5~4.1 V vs. Li⁺/Li), 以及良好的循环性能和热安全性, 比其他正极材料更具竞争力。但在广泛应用之前仍存在重大挑战, 特别是在电动汽车中^[55]。近年来, 研究人员试图通过引入导电层、纳米结构形态和元素掺杂来增强表面性能。这些工作显著改善了最初较差的离子和电子导电性。在上述方法的鼓励下, 并结合其他新策略, 如碳涂层与形态设计的组合协同效应^[56], 阳离子掺杂和其他复合元素涂层, LFMP 的优化研究已经在进行, 以提高其循环稳定性。

2.1 形貌设计与碳包覆的协同效应

LFMP 的电化学性能受到电子转移和 Li⁺ 扩散慢的限制, 阻碍了其在实际储能装置中的应用, 为了解决这些限制, 先前的研究主要集中在利用 LFMP/C 的纳米颗粒来增强 Li⁺ 扩散速率。然而, 纳米颗粒的低密度和大表面积带来了限制和挑战, 一种常见的方法是设计材料的形态, 例如, 生产微米级颗粒和纳米孔, 这样的设计策略可以增加电极密度, 减少 Li⁺ 的扩散距离, 并增加材料中的活性位点的数量^[56]。导电材料的表面涂层可以增强材料的电子导电性, 减少电化学极化, 并防止材料与电解质之间的直接接触。因此, 可以通过形貌设计和碳包覆来实现电化学性能的协同改善。PENG 等^[57] 使用机械化学液相活化技术开发了 LFMP 微/纳米球。利用喷雾干燥结合高温煅烧技术, 建立了具有导电性的完整碳网络, 该网络有效地将纳米级初级颗粒整合成致密的次级微球。因此, 它促进了电子和 Li⁺ 快速转移。在整个充放电过程中, 当 LFMP 颗粒与电解质接触时, 有效地减少了在界面上不必要的副反应。电化学测试结果表明, 纳米棒基物质在 0.1 C 的电流速率下实现了 140 mA·h/g 的可逆放电容量, 并且当电流速率提高到 4 C 时, 其保持了该容量的 78.6%。在 1 C 的速率下进行 100 次充放电循环后, 容量保持率为 98.1%。此外, LENG 等^[58] 合成了具有优异性能的 LFMP-聚乙二醇 (PEG) 纳米线, 在 0.05 C 的低电流密度下达到 174 mA·h/g 的可逆放电容量, 在 1 C 的较高速率下有 70.8 mA·h/g 的容量。这可能归因于碳在整个亚微米纤维基质中的

均匀分散,这一特性可能是通过PEG的扩展分子构型得到增强。

2.2 阳离子掺杂与碳涂层协同作用

引入金属离子添加剂是通过增加材料固有的导电性来提高其电化学性能的有效策略。目前,离子掺杂领域主要分为两种不同的方法。第一种方法在材料晶格内的Fe或Mn位置掺入掺杂剂^[59-64],这种策略已经成为许多深入研究的焦点。相比之下,第二种方法涉及在Li位点引入超价金属离子,为增强材料的电化学性能提供了补充途径。从结构上看,Mn²⁺的半径大于Fe²⁺的半径,在LFMP固溶体中形成晶格缺陷,扩展了Li⁺的传输通道,提高了电子电导率和离子电导率。然而,在LFMP中引入Mn原子会导致反位缺陷,在循环过程中引起Jahn-Teller畸变。因此,这会对循环性能产生不利影响,并显著降低电导率。虽然Mn的引入不可避免地带入其自身的问题,但可以通过阳离子掺杂有效地解决这些问题。

在相关研究中,LIU等^[61]利用高温固相反应工艺合成了锂铁锰磷酸盐材料的富钙变体,表示为LFMP@Ca(LFMP/C-Ca)。XRD结果表明,Ca²⁺的引入使LFMP/C的晶格参数扩展,从而提高了Li⁺的迁移率。此外,EIS测量表明,最佳的Ca²⁺补充有效地降低了LFMP/C遇到的电荷转移阻抗,从而增加了其电子电导率。表明钙掺杂对提高LFMP@Ca正极材料的倍率性能有积极影响。此外,Mg²⁺掺杂在阳离子掺杂或取代LFMP/C系统领域中占主导地位,文献中一致叙述将显著的加强效应归因于Fe和Mg的同时掺杂或取代。综合以上研究结果,离子掺杂是提高材料内在电导率的有效手段,其改性效果受合成方法、掺杂离子和掺杂量的影响。

2.3 表面改性离子与碳涂层的协同效应

应用碳质导电膜这种方法限制了晶体的生长并改善了纳米晶体之间的电子接触,从而获得良好的倍率性能和循环稳定性。FAN等^[62]使用三聚氰胺作为氮源,通过溶剂热法合成了掺氮碳包覆的LFMP纳米晶体。合成的LFMP样品在0.1 C低倍率下的比容量为154.7 mA·h/g,当电流密度增加到1 C时,其保持在144.2 mA·h/g,并且在5 C的更高倍率下也进一步保持在110.0 mA·h/g。其材料性能增强可以归因于将氮掺入材料的晶格中,这一过程不仅改变了纳米晶体结构,而且通过热解转化在碳基质内产生活性缺陷位点。这样的改变使Li⁺扩散系数显著增加,并同时提高了电子电导率,这都有助

于提高电化学性能。

TUO等^[51]合成了硼磷共掺杂碳包覆的LFMP(LFMP@B/P-C)复合材料,其具有优异的倍率性能,在20 C的电流倍率下具有97.1 mA·h/g的放电比容量以及较好的低温性能,在1 C和-20 °C时保持78.2 mA·h/g的比容量。这些增强主要归因于双掺杂碳涂层的协同相互作用。总之,碳涂层的优化成为提高LFMP正极材料性能的关键策略。氮/磷掺杂和硼/磷共掺杂可以有效提高电极材料的电子电导率、结构稳定性以及Li⁺的扩散和迁移速率,显著提高电极材料的电化学性能。

3 LFMP的发展与挑战

尽管LFMP正极材料在理论上具有更大的能量密度潜力,但它们在实用电池应用中的性能仍然受到几个挑战的限制。基于LFMP的全电池评估是迈向商业化的关键一步。然而,目前使用这种新型材料制造全电池的研究仍然缺乏全面的性能评估数据。在LFMP全电池的商业化过程中,安全性是其评估和设计的核心要素,电池运行过程中的产气和发热现象尤为显著。这些现象不仅直接关系到电池的安全性,也是衡量电池稳定性和使用寿命的关键指标。气体产生主要发生在电池的化成阶段,与固体电解质界面(SEI)膜的形成密切相关,负极气体产生占主导地位,主要包括H₂、CO、烃类气体,同时伴有发热。通过对气体析出机制的研究,可以深入了解LFMP在正常循环过程中的失效机制。此外,LFMP正极的实际应用是其在宽范围的操作温度下具有优异的性能,这是LIBs商业化可行性的关键。然而,基于LFMP的全电池在高温条件下的循环稳定性对其商业化提出了重大挑战。LFMP结构中的Mn³⁺易受Jahn-Teller效应的影响,在循环过程中,Mn³⁺不可避免地发生溶解,从而导致放电容量的显著下降和容量保持率下降。当经受高温环境时,这些现象加剧,从而限制了LFMP在这种条件下的应用潜力^[63]。为了提高LFMP全电池的高温循环性能,有必要对其失效机制进行深入研究,并制定有效的优化策略,如优化颗粒形貌、电极成分和结构等。未来的研究应进一步探索LFMP电池在储存和循环过程中容量衰减机制的具体差异,为此类电池的性能优化和长寿命设计提供指导。

此外,与许多正极材料相比,LFMP(包括LFP)的特征在于由于其橄榄石晶型结构而具有较低的电导率。这种固有特性直接导致低温条件下

输出性能降低，例如当经受0.05 C的循环速率时，在0 °C和-20 °C下的比容量仅约为100 mA·h/g和60 mA·h/g^[64-65]。对于在寒冷地区运行的电动汽车和从事高科技任务的电子设备，如军事和航空航天应用，确保LFMP材料在低温下保持足够的可操作性和能量密度至关重要。

总之，LFMP的温度依赖性主要体现在其在高温下的性能下降和在低温下导电性的限制，这对其在特定应用环境中的性能提出了挑战。今后的研究应集中在提高热稳定性和低温导电性，使LFMP材料具有更高的电化学性能，以满足更广泛和更严格的使用要求。未来，通过改进材料制备工艺，优化电池设计，开发新的热管理技术，我们有望克服LFMP全电池在产业化过程中面临的挑战，推动其在新能源发电和电动汽车等领域的应用和发展。

4 LFMP的回收和LFMP的高增值转化

废弃的LFP电池中含有丰富的金属元素，对环境保护造成了巨大的挑战，如果不进行有效处理，不仅浪费了宝贵的矿产资源，而且有可能将其中含有价值的金属元素和电解质释放到环境中，造成严重的生态破坏，最终危及人类健康。因此，回收和再利用这些元素对于减轻安全风险至关重要。关于废弃的LFP电池的回收和再利用，通常采用两种方法：直接再生和湿法冶金回收。前者通过600~800 °C热处理直接恢复LFP的成分和结构^[66-67]，而后者侧重于通过湿法冶金技术再生高纯度前驱体 FePO_4 和 Li_2CO_3 ，这在该领域已经被广泛研究。具体而言，湿法冶金技术使用酸作为浸出剂从废LFP

正极材料中回收有价值的金属。在此过程中，Fe以 FePO_4 的形式回收，而Li以 Li_2CO_3 的形式回收，如图4所示^[68]。

例如，ZHANG等^[69]使用磷酸溶液浸提废LFP正极材料，热处理后得到 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，然后使用饱和碳酸钠回收锂之后，回收的 FePO_4 和 Li_2CO_3 可作为再生LFMP的Fe和Li源。这种方法是LFP的理想、高价值、闭环回收方法。然而，与传统的回收方法（如火法冶金或湿法冶金）相比，由于没有专门针对材料中的有价值元素，因此在LFP正极材料的加工中不具有经济可行性。因此，处理降解LFP材料的最先进策略更多地集中在锂提取。JIN等^[70]开发了一种“空气氧化-水浸提”方法，该方法可以有效地选择性地从降解的LFP中回收锂，浸提效率高达99.3%，同时将Fe以 FePO_4 的形式保留在残留物中。值得注意的是，LFP降解提锂过程中浸出的磷酸铁残渣，大多数情况下被直接丢弃，导致资源的极大浪费和潜在的环境风险。

通过先进的回收技术，我们可以高效地从废旧电池中提取LFP材料，并进行必要的处理和修复，恢复其原有性能，这一过程不仅避免了废旧电池的潜在环境危害，而且实现了资源的循环利用，符合绿色发展的原则。更重要的是，将回收的LFP升级为高性能LFMP，将进一步提升电池的能量密度、循环稳定性和安全性，作为新一代正极材料，LFMP的优势已得到广泛认可。这一升级过程不仅提高了电池的成本效益，还降低了电池行业的总体能耗和排放。因此，将LFP回收并升级为高性能

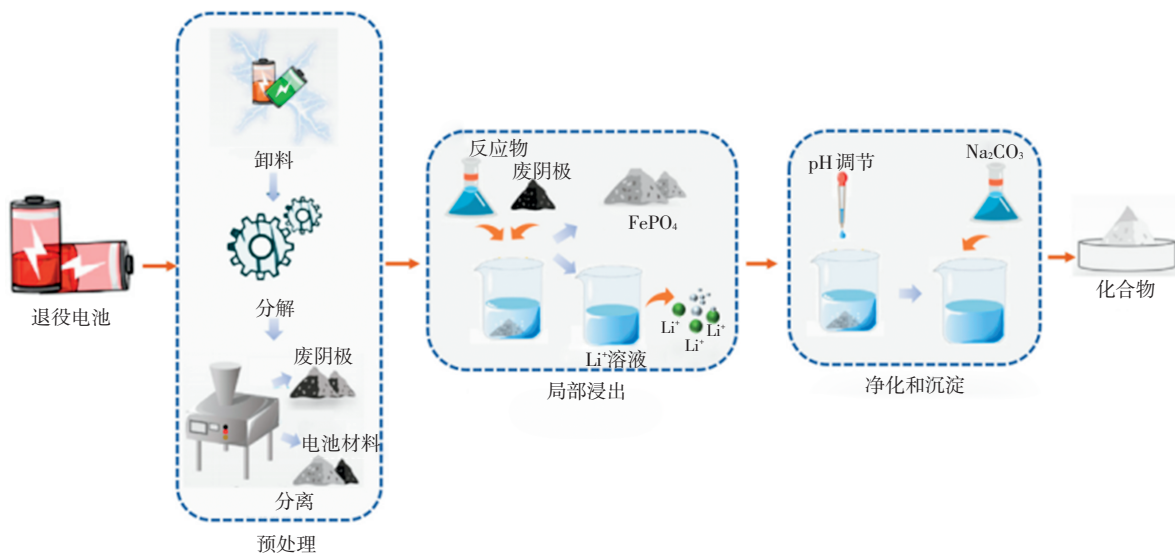


图4 废弃LFP正极材料的湿法冶金工艺示意图

Fig. 4 Schematic diagram of hydrometallurgical process of waste LFP cathode material

LFMP不仅是环境和经济效益的双赢，也是促进电池行业可持续发展的关键一步。

5 结论和展望

LFMP作为LIBs的正极材料，其结构特性已被广泛研究，特别是在充放电过程中Mn和Fe的氧化还原演化、锂化反应动力学以及晶格缺陷对性能的影响方面。这些研究为高性能LIBs的开发和对其降解机制的研究提供了重要的借鉴，对电动汽车和储能系统的发展具有潜在的影响。LFMP的微观结构对其电化学性能起着至关重要的作用，合成各种纳米结构形貌可以有效地利用其结构优势来提高电池性能。离子掺杂已经成为提高材料导电性的可行策略，材料的导电性受几个因素的影响。此外，碳涂层显著提高了电子传导性、结构稳定性和Li⁺扩散率。随着技术的进步和行业的成熟，LFMP的商业化正在加速。展望未来，随着市场需求增加和应用领域扩大，LFMP必将成为LIBs正极材料的重要发展方向。此外，LFP的回收和升级将是一个关键焦点和热门话题，有助于电池行业的可持续发展。

[参考文献]

- [1] SATOU Y, KOMINE S, TAKAI S, et al. Non-equilibrium Li insertion paths in LiMn_{0.75}Fe_{0.25}PO₄ observed during the relaxation process[J]. *ECS Electrochemistry Letters*, 2015, 4(3): A37-A40.
- [2] WANG J X, MA J, ZHUANG Z F, et al. Toward direct regeneration of spent lithium-ion batteries: A next-generation recycling method [J]. *Chemical Reviews*, 2024, 124 (5) : 2839-2887.
- [3] ZENG H L, WAN Y X, NIU S Z, et al. Lithium manganese iron phosphate materials: design, progress, and challenges [J]. *Energy Materials and Devices*, 2025, 3(1): 9370060.
- [4] YANG J. Synthesis and characterization of carbon-coated lithium transition metal phosphates LiMPO₄ (M = Fe, Mn, Co, Ni) prepared via a nonaqueous sol-gel route [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2006, 153(4): A716.
- [5] NORBERG N S, KOSTECKI R. The degradation mechanism of a composite LiMnPO₄ cathode [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2012, 159(9): A1431-A1434.
- [6] NEDOSEYKINA T, KIM M G, PARK S A, et al. In situ X-ray absorption spectroscopic study for the electrochemical delithiation of a cathode LiFe_{0.4}Mn_{0.6}PO₄ material [J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(28): 8876-8882.
- [7] WANG L, LI Y, WANG Y K, et al. Effect of vacuum assistance on the morphology and electrochemical properties of LiMn_{0.8}Fe_{0.8}PO₄/C composites prepared by solid-phase method [J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 369: 137675.
- [8] DELACOURT C, LAFFONT L, BOUCHET R, et al. Toward understanding of electrical limitations (electronic, ionic) in LiMPO₄ (M = Fe, Mn) electrode materials [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2005, 152(5): A913-A921.
- [9] SUN K, LUO S H, DU N, et al. Research progress of lithium manganese iron phosphate cathode materials: from preparation to modification[J]. *Electroanalysis*, 2024, 36(8): e202400120.
- [10] MENGESHA T H, JEYAKUMAR J, HENDRI Y B, et al. Concerted Effect of Ion-and Electron-Conductive Additives on the Electrochemical and Thermal Performances of the LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ Cathode Material Synthesized by a Taylor-Flow Reactor for Lithium-Ion Batteries [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024(16) :21034.
- [11] ZHAO S Q, YAN K, ZHANG J J, et al. Reaction Mechanisms of layered lithium-rich cathode materials for high-energy lithium-ion batteries [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(5):2208-2220.
- [12] PHAM H Q, THITRAN Y H, HAN J, et al. Roles of Nonflammable Organic Liquid Electrolyte in Stabilizing the Interface of the LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ Cathode at 4.5V and Improving the Battery Performance [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2020, 124 (1): 175-185.
- [13] YANG J J, GUAN N H, XU C X, et al. The Synthesis and Modification of LiFePO₄ Lithium-ion Battery Cathodes: A Mini Review[J]. *CrystEngComm*, 2024, 26: 3441-3454.
- [14] NEKAHI A, KUMAR A, LI X, et al. Sustainable LiFePO₄ and LiMn_xFe_{1-x}PO₄ (x=0.1-1) Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries: A Systematic Review from Mine to Chassis [J]. *Materials Science and Engineering R: Reports*, 2024, 159: 100797.
- [15] LI Z F, REN X, TIAN W C, et al. LiMn_{0.6}Fe_{0.4}PO₄/CA cathode materials with carbon aerogel as additive synthesized by wet ball-milling combined with spray drying [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2020, 167(9): 090516.
- [16] KOSOVA N V, PODGORNOVA O A, GUTAKOVSKII A K. Different electrochemical responses of LiFe_{0.5}Mn_{0.5}PO₄ prepared by mechanochemical and solvothermal methods [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 742:454-465.
- [17] KOSA M, AURBACH D, MAJOR D T. First-principles evaluation of the inherent stabilities of pure Li₂MPO₄ (M = Mn, Fe, Co) and mixed binary Li₂Fe_xM'_{1-x}PO₄ (M'=Mn, Co) olivine phosphates [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2016, 174: 54-58.
- [18] KOPEC M, YAMADA A, KOBAYASHI G, et al. Structural and magnetic properties of Li₂Mn_xFe_{1-x}PO₄ electrode materials for Li-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 189(2) : 1154-1163.
- [19] CHEN G Y, RICHARDSON T J. Thermal instability of Olivine-type LiMnPO₄ cathodes [J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 195(4): 1221-1224.
- [20] VERONESI F, DE GIORGIO F, MONACO S, et al. Synthesis and characterization of carbon-coated LiMnPO₄ and LiMn_{1-x}Fe_xPO₄ (x = 0.2, 0.3) materials for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 218: 250-253.
- [21] HONG J, WANG F, WANG X L, et al. LiFe_xMn_{1-x}PO₄: a cathode for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(7): 3659-3663.
- [22] FISHER C A J, PRIETO V M H, ISLAM M S. Lithium battery materials LiMPO₄ (M = Mn, Fe, Co, and Ni): insights into

- defect association, transport mechanisms, and doping behavior [J]. *Chemistry of Materials: A Publication of the American Chemistry Society*, 2008, 20(18):5907–5915.
- [23] GARDINER G R, ISLAM M S. Anti-site defects and ion migration in the $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ mixed-metal cathode material [J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22: 1242–1248.
- [24] JENSEN K M O, CHRISTENSEN M, GUNNLAUGSSON H P. Defects in Hydrothermally Synthesized LiFePO_4 and $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ Cathode Materials [J]. *Chemistry of Materials: A Publication of the American Chemistry Society*, 2013, 25(11): 2282–2290.
- [25] PADHI A K, NANJUNDASWAMY K S, GOODENOUGH J B. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 1997, 144: 1188–1194.
- [26] NEDOSEYKINA T, KIM M G, PARK S A, et al. In situ X-ray absorption spectroscopic study for the electrochemical delithiation of a cathode $\text{LiFe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{PO}_4$ material [J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(28):8876–8882.
- [27] MURALIGANTH T, MANTHIRAM A. Understanding the Shifts in the Redox Potentials of Olivine $\text{LiM}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ (M = Fe, Mn, Co, and Mg) Solid Solution Cathodes [J]. *The Journal of Physical Chemistry, C. Nanomaterials and Interfaces*, 2010, 114(36): 15530–15540.
- [28] LI H, XIAO X, WU J, et al. Progress of $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ cathode materials: from mechanisms, defects, modification methods to applications [J]. *Carbon Neutralization*, 2025, 4: e70009.
- [29] WI S G, PARK J J, LEE S H, et al. Synchrotron-based x-ray absorption spectroscopy for the electronic structure of $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$ mesocrystal in Li^+ batteries [J]. *Nano Energy*, 2017, 31:495–503.
- [30] YU H F, CAO Y Q, CHEN L, et al. Surface enrichment and diffusion enabling gradient-doping and coating of Ni-rich cathode toward Li-ion batteries [J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 4564–4564.
- [31] LUO C, JIANG Y, ZHANG X, et al. Misfit strains inducing voltage decay in $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4/\text{C}$ [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, 68(5):206–212.
- [32] YAMADA A, CHUNG S C. Crystal chemistry of the olivine-type $\text{Li}(\text{Mn}, \text{Fe}_{1-x})\text{PO}_4$ and $(\text{Mn}, \text{Fe}_{1-x})\text{PO}_4$ as possible 4 V cathode materials for lithium batteries [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 148: A960–A967.
- [33] SONG Z Y, CHEN S L, DU S, et al. Construction of high-performance $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4/\text{C}$ cathode by using quinoline soluble substance from coal pitch as carbon source for lithium ion batteries [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 927: 166921.
- [34] LYU W, CAI W L, WANG T, et al. Thermodynamic equilibrium theory-guided design and synthesis of Mg-doped $\text{LiFe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{PO}_4/\text{C}$ cathode for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2024, 91:619–627.
- [35] JIN H B, ZHANG J H, QIN L, et al. Dual modification of olivine $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ cathodes with accelerated kinetics for high-rate lithium-ion batteries [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2023, 62:1029–1034.
- [36] WANG Y, LIU J H, CHEN T W, et al. Factors that affect volume change during electrochemical cycling in cathode materials for lithium ion batteries [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP*, 2022, 24(4):2167–2175.
- [37] ZENG T T, LIU D H, FAN C L, et al. $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4/\text{C}$ cathode prepared via a novel hydrated MnHPO_4 intermediate for high performance lithium-ion batteries [J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2023, 10: 1164–1175.
- [38] LI C L, YU X, LIAO C J, et al. Surface modification engineering enabling $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ cathode against aggressive cathode chemistries for excellent performance lithium-ion batteries [J]. *ChemNanoMat*, 2024, 10(4):e202300558.
- [39] WANG Y, YONG F B, WANG Z H, et al. $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4/\text{C}$ nanoparticles via polystyrene template carburizing enhance the rate capability and capacity reversibility of cathode materials [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2024, 7: 4024–4034.
- [40] LI Z, YOU Y, ZHU Z Q, et al. Surface iron concentration gradient: A strategy to suppress Mn^{3+} Jahn-Teller effect in lithium manganese iron phosphate [J]. *Applied Surface Science*, 2025, 682: 161689.
- [41] NAZAROV E E, DEMBITSKIY A D, TRUSSOV I A, et al. A Li-rich strategy towards advanced Mn-doped triphylite cathodes for Li-ion batteries [J]. *Energy Advances*, 2023, 2:328–337.
- [42] HOU H Y, YE M, LAN J, et al. High Li-storage performances of $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4/\text{C}$ ($x=0, 0.05, 0.1$ and 0.2) cathodes derived from spent Li foil, expired manganese gluconate and rust [J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 78: 110176.
- [43] GARDINER G R, ISLAM M S. Anti-site defects and ion migration in the $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ mixed-metal cathode material [J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22:1242–1248.
- [44] MOLEND A J, OJCZYK W, MARZEC J. Electrical conductivity and reaction with lithium of $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ olivine-type cathode materials [J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 174(2): 689–694.
- [45] ZHANG B, WANG X, LI H, et al. Electrochemical performances of $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ with high Mn content [J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(16): 6992–6996.
- [46] YAN S Y, WANG C Y, GU R M, et al. Synergetic Fe substitution and carbon connection in $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4/\text{C}$ cathode materials for enhanced electrochemical performances [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 628: 471–479.
- [47] ZHONG K F, YANG Q, TONG Y, et al. Theoretical studies of the dissociation of Mn atoms on different crystal surfaces of $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ [J]. *Chemical Physics*, 2023, 575: 112083.
- [48] ZENG T T, GAO P, ZHOU Z Y, et al. Superior electronic/ionic kinetics of $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4/\text{C}$ nanoparticles cathode by doping strategy toward enhanced Li-ion storage [J]. *Energy Storage Materials*, 2024, 65: 103125.
- [49] LIU W F, LIU X C, HAO R, et al. Contribution of calcium ion doping to the rate property for $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2023, 929:117117.
- [50] CHANG L J, WEI A L, BI X L, et al. Study on the preparation of $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4/\text{C}$ from pyrolusite based on first-principles and its electrochemical properties [J]. *Ceramics International*, 2023, 49(22PB): 35757–35772.

- [51] TUO K Y, MAO L P, DING H, et al. Boron and phosphorus dual-doped carbon coating improves electrochemical performances of $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{PO}_4$ cathode materials [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2021, 4: 8003–8015.
- [52] ZHANG B Q, WANG S Z, LIU L, et al. Enhancement of Li_2ZrO_3 Modification of the cycle life of N/S-doped $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ composite cathodes for lithium ion batteries [J]. *Langmuir*, 2023, 39: 5187–5198.
- [53] LI C L, YU X, LIAO C J, et al. Surface modification engineering enabling $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ cathode against aggressive cathode chemistries for excellent performance lithium-ion batteries [J]. *ChemNanoMat*, 2024, 10(4): e202300558.
- [54] LI Y L, XU Z H, ZHANG X Y, et al. Tuning the electrochemical behaviors of N-doped $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4/\text{C}$ via cation engineering with metal-organic framework-templated strategy [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2023, 85: 239–253.
- [55] DREZEN T, KWON N H, BOWEN P, et al. Effect of particle size on LiMnPO_4 cathodes [J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 174(2): 949–953.
- [56] DELACOURT C, POIZOT P, MORCRETTE M, et al. One-Step Low-Temperature Route for the Preparation of Electrochemically Active LiMnPO_4 Powders. [J]. *ChemInform*, 2004, 35(13): 2100464.
- [57] PENG Z D, ZHANG B C, HU G R, et al. Green and efficient synthesis of micro-nano $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4/\text{C}$ composite with high-rate performance for Li-ion battery [J]. *Electrochimical Acta*, 2021, 387: 138456.
- [58] LENG F F, XU Y, JING L Y, et al. Electrospun polycrystalline $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PO}_4/\text{carbon}$ composite fibers for lithium-ion battery [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2016, 495: 54–61.
- [59] LIU S, FANG H, DAI E, et al. Effect of carbon content on properties of $\text{LiMn}_{0.3}\text{Fe}_{0.19}\text{Mg}_{0.01}\text{PO}_4/\text{C}$ composite cathode for lithium ion batteries [J]. *Electrochimical Acta*, 2014, 116: 97–102.
- [60] HUANG Q Y, WU Z, SU J, et al. Synthesis and electrochemical performance of Ti-Fe-Co-doped LiMnPO_4/C as cathode material for lithium-ion batteries [J]. *Ceramics International*, 2016, 42: 11348–11354.
- [61] LIU W, LIU X, HAO R, et al. Contribution of calcium ion doping to the rate property for $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2023, 929: 117117.
- [62] FAN R Z, FAN C L, HU Z, et al. 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 [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 876: 160090.
- [63] LIU Y, SUN Y, WEN X, et al. Li_2ZrO_3 coated $\text{LiFe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{PO}_4/\text{C}$ with enhanced cycling performance at elevated temperature for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2024, 613: 234938.
- [64] OH S M, MYUNG S T, PARK J B, et al. Double-structured $\text{LiMn}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{PO}_4$ coordinated with LiFePO_4 for rechargeable lithium batteries [J]. *Angewandte Chemie- International Edition*, 2012, 51(8): 1853–1856.
- [65] OH S M, MYUNG S T, CHOI Y S, et al. Co-precipitation synthesis of micro-sized spherical $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ cathode material for lithium batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2011, 21(48): 19368–19374.
- [66] JI G J, WANG J X, LIANG Z, et al. Direct regeneration of degraded lithium-ion battery cathodes with a multifunctional organic lithium salt [J]. *Nature Communication*, 2023, 14(1): 584.
- [67] DU M, GUO J Z, ZHENG S H, et al. Direct reuse of LiFePO_4 cathode materials from spent lithium-ion batteries: Extracting Li from brine [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2023, 34(6): 586–592.
- [68] SHAN M H, DANG C Y, MENG K, et al. Recycling of LiFePO_4 cathode materials: From laboratory scale to industrial production [J]. *Materials Today*, 2024, 73: 130–150.
- [69] ZHANG X M, XIE W, ZHOU X L, et al. Study on metal recovery process and kinetics of oxidative leaching from spent LiFePO_4 Li-batteries [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2024, 68: 94–102.
- [70] JIN H, ZHANG J, WANG D, et al. Facile and efficient recovery of lithium from spent LiFePO_4 batteries via air oxidation-water leaching at room temperature [J]. *Green Chemistry*, 2022, 24: 152–162.

(上接第56页)

- [76] WU Z X, LI H H, LIU Q L, et al. Application of bio-organic fertilizer, not biochar, in degraded red soil improves soil nutrients and plant growth [J]. *Rhizosphere*, 2020, 16: 100264.
- [77] AMIRAHMADI E, GHORBANI M. Unpacking the Trade-Offs: A Meta-Analysis of Soil Fertility, Crop Yield, and Greenhouse Gas Emissions Across Fertilizer Types (Organic, Mineral) and Cropping Systems [J]. *Plants*, 2025, 14(19): 3005.
- [78] NAVARRO B B, MACHADO M J, FIGUEIRA A. Nitrogen Use Efficiency in Agriculture: Integrating Biotechnology, Microbiology, and Novel Delivery Systems for Sustainable Agriculture [J]. *Plants*, 2025, 14(19): 2974.