

磷酸锰铁锂制备方法公开专利技术分析

熊 赞¹, 李 荐^{1,2*}

(1.湖南省正源储能材料与器件研究所,湖南 长沙 410017;
2.中南大学材料科学与工程学院,湖南 长沙 410083)

摘要:通过对全球相关制备专利分析与技术拆解,研究了该领域的专利申请数量趋势、专利申请地域分布、主要申请人及其申请数量的历年变化趋势以及核心制备技术路线分析,明确磷酸锰铁锂制备技术演进规律与发展趋势,可为相关企业研发、专利布局及产业化提供参考。

关键词:磷酸锰铁锂;制备方法;专利分析;技术路线

中图分类号:G306

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)S2-0001-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.S2.001

Patent technology analysis of preparation methods for lithium manganese iron phosphate

XIONG Zan¹, LI Jian^{1,2*}

(1.Hunan Zhengyuan Institute for Energy Storage Materials and Devices, Changsha 410017, China;
2.School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract:By analyzing and deconstructing relevant preparation patents worldwide, this study examines trends in patent filings, geographic distribution of patent applications, major applicants and their year-by-year filing activities, as well as the core technological routes for (lithium manganese iron phosphate) LMFP synthesis. Clarifying the evolutionary patterns and future development trends of LMFP preparation technologies can provide valuable guidance for R&D, patent strategy, and industrialization efforts in related enterprises.

Key words:lithium manganese iron phosphate; preparation methods; patent analysis; technological routes

随着新能源汽车、大型储能等行业的快速发展,市场对锂离子电池的能量密度、循环寿命及安全性提出了更高要求。磷酸铁锂(LiFePO_4 , LFP)因安全性高、循环稳定、成本低廉等优势广泛应用于动力电池领域,但较低的能量密度(理论比容量 170 mAh/g)难以满足高端车型及长续航场景的需求^[1]。磷酸锰铁锂($\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$, LFP-Mn)作为磷酸铁锂的固溶体衍生物,通过 Mn^{2+} 取代部分 Fe^{2+} , 不仅继承了磷酸铁锂的优异安全性,还因 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 的高氧化还原电位($\approx 3.5\text{ V vs Li}^+/\text{Li}$),使理论能量密度提升至 200 Wh/kg 以上^[2],成为高能量密度锂离子电池正极材料的重要发展方向。

专利作为技术创新的重要载体,蕴含着丰富的技术信息与市场竞争态势。本研究基于智慧芽(PatSnap)全球专利检索数据库,以 2026 年 1 月 22 日(含当日)前公开的专利文献作为研究对象,用

“(‘磷酸锰铁锂’ OR ‘锰铁磷酸锂’ OR ‘ LiMnFePO_4 ’ OR ‘ $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$ ’ OR ‘ $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$ ’ OR ‘ $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ ’) AND (‘制备’ OR ‘合成’ OR ‘制备方法’ OR ‘合成工艺’)”作为检索关键词进行专利文献检索,检索类型包括发明专利及公开专利申请。通过对磷酸锰铁锂制备方法公开专利的系统梳理与深度分析,明确技术发展脉络、核心创新方向及主要竞争主体,可为企业规避专利壁垒、精准定位研发方向、优化专利布局提供支撑,同时助力推动制备技术的迭代升级与产业化应用。

1 磷酸锰铁锂制备方法公开专利总体概况

1.1 专利申请量年度演进态势

图 1 为近 20 年磷酸铁锂制备方法公开专利申请数量趋势图。从图中可以看出,全球磷酸锰铁锂制备方法专利申请历程可分为 3 个阶段:2013 年以

收稿日期:2026-03-02;修回日期:2026-06-28

基金项目:2023 年度长沙市科技重大专项项目(kh2401022)

作者简介:熊赞(1993-),男,本科,知识产权师,研究方向为专利申请、专利分析,568743747@qq.com;李荐(1969-),男,博士,教授,研究方向为锂离子电池关键材料及固态电池,通讯联系人,ziliao2000@126.com。

前为技术萌芽期,专利申请量较少,年均3件左右,核心技术集中于基础制备方法的探索,以固相法为主,代表专利为清华大学的CN1632970A^[3],首次公开了以2价铁盐为原料制备高密度球形磷酸锰铁锂的固相合成方法;2014—2021年为逐步发展期,随着新能源汽车产业的兴起,专利申请量年均保持在25件左右,此阶段溶剂热法、溶胶-凝胶法等新型制备技术逐步涌现,掺杂改性与表面包覆技术开始应用;2022—2025年为爆发式增长期,专利申请量维持在年均350件的高位,技术创新聚焦于工艺参数优化、多技术融合及低成本产业化方案,2024年达到峰值438件,随后略有回落,反映出技术逐渐趋于成熟,创新方向向精细化、差异化发展。

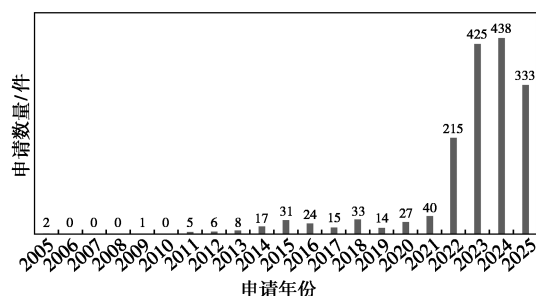


图1 全球磷酸铁锂制备方法公开专利申请数量趋势图

1.2 专利地域分布特征

全球磷酸锰铁锂制备方法相关专利申请地域分布见表1。从表1可以看出,中国是磷酸锰铁锂制备方法申请专利的核心布局区域,占据绝对主导地位,专利数量远超其他国家和地区;而中国台湾、日本、法国等地区或国家的申请数量极少,合计占比不足1%,整体呈现出“中国高度集中、海外零星分布”的格局,也体现出中国在磷酸锰铁锂制备技术上的显著优势。

表1 全球磷酸锰铁锂制备方法专利申请地域分布

地域/地区	公开专利数量/件	占比/%
中国	1285	99.23
中国台湾	4	0.31
日本	3	0.23
法国	1	0.08
中国香港	1	0.08
韩国	1	0.08

1.3 主要创新主体分析

全球磷酸锰铁锂制备方法专利申请主体中,企

业占比达87.0%,高校及科研机构占比11.8%,个人申请占比1.1%,表明该领域技术创新以企业为核心,产学研协同创新明显。图2为排名前10的磷酸锰铁锂制备方法专利申请主体,不难看出,我国企业与科研机构占据了绝对主导地位,展现出在该领域的技术领先性与产业成熟度。湖南裕能以85件专利位居榜首,广东邦普、湖南邦普紧随其后,各以80件专利展现出头部企业的技术储备优势;而中南大学作为唯一进入前10的科研院所,以26件专利体现了产学研联动的技术支撑作用。该格局体现了我国在LMFP产业链的深度布局及企业主导、产学研协同推动技术向高能量密度与低成本加速演进。

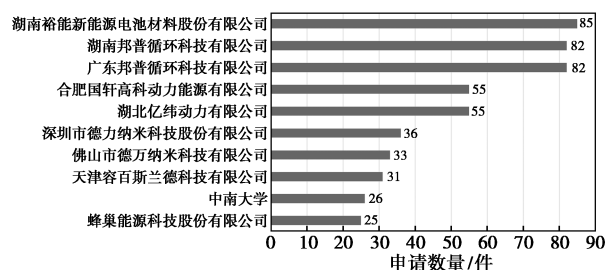


图2 排名前10的磷酸锰铁锂制备方法专利申请主体

从创新主体类型来看,企业专利更聚焦于产业化工艺优化,如北京当升材料科技股份有限公司的专利CN116053466B^[4]公开了采用特定结构的磷酸锰铁锂前驱体和共沉淀反应,结合喷雾干燥和烧结工艺,解决了Mn和Fe元素分布不均匀的问题;高校及科研机构则更注重新型制备技术的探索,如四川大学的CN117923458B^[5]公开了溶剂热法前驱体混合煅烧技术,解决了磷酸锰铁锂材料电化学动力学性能低和锰铁比例难以调控的问题。

2 磷酸锰铁锂制备方法核心技术路线专利分析

通过对检索的有效专利进行技术拆解,磷酸锰铁锂制备方法主要分为固相法、溶剂热法、溶胶-凝胶法3大主流路线,此外还包括喷雾干燥法、共沉淀法、微波辅助法等新型辅助路线,各技术路线专利分布及核心特征如下。

2.1 固相法

固相法是磷酸锰铁锂最传统、最成熟的制备方法,也是专利申请量最多的技术路线,核心原理是将锂源、铁源、锰源、磷源等原料按一定比例混合均匀

后,经高温烧结制备目标产物^[6-7],是目前工业生产的主流技术。

固相法专利的核心创新方向集中于 3 点:一是原料体系优化,如通过研磨处理,解决传统固相混料不均匀的问题,专利 CN115676797B^[8]公开了通过研磨和球磨处理锰粉和铁粉,解决磷酸锰铁锂材料合成中固相混料不均匀和烧结温度差异的问题;二是工艺参数调控,通过分段烧结、保护气氛控制优化材料结晶度,如专利 TWI625888B^[9]公开了三段式分段烧结+惰性气氛保护,精准调控结晶生长,优化材料晶格结构;三是掺杂与包覆协同改性,如专利 CN120432528B^[10]公开了一种多层包覆掺杂型磷酸锰铁锂正极材料制备方法,有效改善了磷酸锰铁锂正极材料的导电性,并抑制了锰元素的溶出。

固相法的局限性在于原料混合均匀性差、产物粒径分布宽,易导致材料性能波动。近年来,专利技术通过引入机械球磨(如行星式球磨、高能球磨)提升混合均匀性。如专利 CN115806281B^[11]公开了一种优化方案:将铁源与磷源完全溶解并加入锰源后进行球磨混合,解决了磷酸锰铁锂材料中元素不均匀性的问题。

2.2 溶剂热法

溶剂热法是通过在密闭高压反应釜中,以水或有机溶剂为介质,在高温高压条件下实现原料溶解与反应,制备磷酸锰铁锂前驱体,再经后续烧结得到目标产物^[12-16],是近年来发展较快的新型制备技术。

溶剂热法的专利创新重点集中于 3 点:一是溶剂体系多元化,除传统去离子水外,乙醇、乙二醇、*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)等有机溶剂的应用逐渐增多,如专利 CN119560515B^[17]公开了采用乙二醇和/或水作为分散剂,提升原料溶解性,减少副反应;二是反应参数精准控制,如反应温度 120~240℃、压力 2~5 MPa、反应时间 2~12 h 的参数组合成为主流,专利 CN115724418B^[18]公开了通过调控反应温度梯度,制备出具有核壳结构的磷酸锰铁锂,提升材料循环稳定性;三是前驱体洗涤干燥工艺优化,采用真空干燥、冷冻干燥等技术减少前驱体团聚,如专利 CN104934601B^[19]公开了一种真空干燥辅助溶剂热法,制备出的磷酸锰铁锂正极材料具有碳包覆层厚度均匀、粒度分布均匀、循环稳定性好以及倍率性能优良等特点。

溶剂热法的主要不足是反应釜设备成本高、批

量生产效率低,限制了产业化应用。相关专利通过开发连续式溶剂热反应装置来解决,如专利 CN119059566B^[20]公开了一种连续式反应系统,解决了碳酸锰铁前驱体制备中效率低和一致性差的问题,适用于大规模工业应用。

2.3 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法以金属醇盐、有机酸盐等为原料,通过水解、缩聚反应形成溶胶,再经凝胶化、干燥、烧结得到磷酸锰铁锂材料。该制备方法核心优势是原料混合均匀性好、化学计量比易精准控制,可实现分子级掺杂改性。

溶胶-凝胶法专利的创新核心在于凝胶体系调控与改性技术融合:一是凝胶剂选择优化,柠檬酸、乙二醇、聚乙烯醇(PVA)等成为主流凝胶剂,如专利 CN106450239B^[12]公开了采用柠檬酸作为凝胶剂,实现原料均匀分散、促进溶胶-凝胶转化;二是掺杂元素精准引入,通过在溶胶阶段加入掺杂离子(如 Al^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Mg^{2+}),实现掺杂元素的均匀分布,如专利 CN119218965B^[13]公开将铁源、锰源与钛/二氧化硅气凝胶协同作用,改善了磷酸锰铁锂材料的导电性和锂离子的扩散速率;三是微波、超声辅助凝胶化,如专利 CN119390044A^[14]公开了通过超声波/微波辅助溶胶-凝胶法和微波梯度高温烧结方法制备磷酸锰铁锂复合正极材料,解决了现有技术中材料制备不均匀和电化学性能不稳定的问题。

溶胶-凝胶法的局限性在于原料成本高、干燥过程易产生裂纹,导致产物收率低。相关专利通过优化凝胶干燥工艺及烧结参数解决上述问题,如专利 CN108511724B^[15]公开了通过溶胶-凝胶辅助超临界 CO_2 干燥方法,解决了磷酸锰锂材料颗粒形貌和粒径难以控制的问题。

2.4 其他新型制备路线

除 3 大主流路线外,喷雾干燥法、共沉淀法、微波辅助法等新型制备路线也逐渐成为研究热点。喷雾干燥法通过将前驱体浆料雾化干燥后直接烧结,具有工艺连续、产物球形度好等优势,适合大规模产业化,代表专利为 CN117003215B^[16];共沉淀法通过在溶液中控制 pH,使 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 等金属离子共沉淀形成前驱体,再与锂源、磷源反应,具有原料利用率高、产物纯度高等特点,代表专利为 CN115676794B^[21];微波辅助法则利用微波的快速加热特性,缩短反应时间,提升产物结晶度,代表专利为 CN104009234B^[22]。

3 磷酸锰铁锂制备方法专利发展趋势与展望

结合专利申请态势与技术创新方向,磷酸锰铁锂制备方法未来将呈现 3 大发展趋势:一是“低成本化”,通过优化原料体系、简化工艺步骤、提升生产效率降低产业化成本,相关专利申请量逐年增长。二是“高性能化”,聚焦高能量密度、高倍率性能及长循环寿命,通过多元掺杂、精准包覆及新型制备技术融合,推动材料性能突破;三是“绿色环保化”,开发无废水、无废气排放的清洁生产工艺,如溶剂回收利用、绿色溶剂替代等,如专利 CN118666263B^[23]。

随着制备技术的不断优化,磷酸锰铁锂材料的性能持续提升,成本逐渐降低,未来将在高端新能源汽车、长续航动力电池、大型储能等领域实现大规模应用。

4 结论

通过对国内外磷酸锰铁锂制备方法专利的系统分析,可以发现,中国是全球磷酸锰铁锂制备方法专利申请第一大国,企业是核心创新主体,产学研协同创新特征明显;制备技术路线以固相法、溶剂热法、溶胶-凝胶法为主,核心创新集中于原料体系优化、掺杂改性、表面包覆及工艺参数精准调控;未来技术将向低成本化、高性能化、绿色环保化方向发展。

通过对专利技术的全面梳理与深度剖析,揭示了磷酸锰铁锂制备方法的技术演进规律与未来发展趋势,可为相关企业技术研发、专利布局及产业化应用提供参考,助力推动我国磷酸锰铁锂产业的高质量发展。

参考文献

- [1] Song C H, Wang M M, Lu Y K, *et al.* Research progress in the preparation methods of ironphosphate materials[J]. *Journal of Salt Lake Research*, 2025, 33(2): 108-114.
- [2] Wen Z P, Pan K, Wei Y, *et al.* Research progress in lithium manganese iron phosphate cathodematerial modification[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2024, 13(3): 770-787.
- [3] 清华大学. 高密度球形磷酸铁锂及磷酸锰铁锂的制备方法: CN 1632970A[P]. 2005-06-29.
- [4] 北京当升材料科技股份有限公司. 磷酸锰铁锂正极材料及其制备方法、电极材料、电极及锂离子电池: CN 116053466B[P]. 2023-05-02.
- [5] 四川大学. 一种利用溶剂热法前驱体制备磷酸锰铁锂的方法: CN 117923458B[P]. 2024-04-26.
- [6] 刘壮. 锂离子电池磷酸锰铁锂正极材料的合成及改性研究[D]. 南京: 南京大学, 2020.
- [7] 李开阳. 磷酸铁锂与磷酸锰铁锂的制备及电化学性能研究与应用[D]. 南昌: 南昌大学, 2023.
- [8] 楚能新能源股份有限公司. 一种磷酸锰铁锂材料、制备方法及其应用: CN 115676797B[P]. 2023-02-03.
- [9] 泓辰电池材料有限公司. 磷酸锂锰铁系颗粒、磷酸锂锰铁系粉体及其制备方法: TWI 625888B[P]. 2018-06-01.
- [10] 湖南裕能新能源电池材料股份有限公司. 多层包覆掺杂型磷酸锰铁锂正极材料及其制备方法和锂电池: CN 120432528B[P]. 2025-08-05.
- [11] 广东国光电子有限公司. 一种磷酸锰铁锂复合材料及其制备方法: CN 115806281B[P]. 2023-03-17.
- [12] 深圳市鑫永丰科技有限公司. 一种磷酸锰铁锂复合材料及其制备方法: CN 106450239B[P]. 2017-02-22.
- [13] 湖南裕能新能源电池材料股份有限公司. 一种磷酸锰铁锂材料及其制备工艺: CN 119218965B[P]. 2024-12-31.
- [14] 江西云威新材料股份有限公司. 基于溶胶-凝胶法制备磷酸锰铁锂复合正极材料的方法: CN 119390044A[P]. 2025-02-07.
- [15] 广州大学. 一种溶胶-凝胶辅助超临界 CO₂ 干燥制备磷酸锰铁锂方法: CN 108511724B[P]. 2018-09-07.
- [16] 陕西创普斯新能源科技有限公司, 创普斯(深圳)新能源科技集团有限公司. 高性能磷酸锰铁锂正极材料及其低成本制备方法和锂离子电池: CN 117003215B[P]. 2023-11-07.
- [17] 清华大学, 北京华睿新能动力科技发展有限公司. 磷酸锰铁锂正极材料及其制备方法、正极极片及锂离子电池: CN 119560515B[P]. 2025-03-04.
- [18] 广东邦普循环科技有限公司, 湖南邦普循环科技有限公司. 一种磷酸锰铁锂正极材料、其制备方法: CN 115724418B[P]. 2023-03-03.
- [19] 北京石油化工学院. 一种磷酸锰铁锂正极材料的制备方法: CN 104934601B[P]. 2015-09-23.
- [20] 宁德时代新能源科技股份有限公司. 连续式反应系统、碳酸锰铁前驱体及其制备方法、磷酸锰铁锂及其制备方法、正极片、电池: CN 119059566B[P]. 2024-12-03.
- [21] 广东邦普循环科技有限公司, 湖南邦普循环科技有限公司. 共沉淀制备磷酸锰铁锂正极材料的方法及其应用: CN 115676794B[P]. 2023-02-03.
- [22] 山东派智新能源科技有限公司. 微波法合成锂离子电池正极材料磷酸锰铁锂的方法: CN 104009234B[P]. 2014-08-27.
- [23] 河南科隆新能源股份有限公司. 磷酸锰铁前驱体、磷酸锰铁锂及其制备方法和应用: CN 118666263B[P]. 2024-09-20. ■