◆磷氟产业耦合与高端材料创制◆

磷酸铁锂正极材料生产工艺和性能研究

盛国臣，代　扬，罗　权，彭海南，吴永慧，王　阳

（贵州磷化开瑞科技有限责任公司，贵州 贵阳　550300）

［摘　要］磷酸铁锂（$LiFePO_4$）以其高安全性、低成本和长寿命的特点，目前已经成为市场主流的正极材料之一。压实密度和放电比容量作为$LiFePO_4$的主要评价指标，直接影响$LiFePO_4$产品的市场竞争力。为了推动高压实密度/高容量$LiFePO_4$产品的技术发展，基于当前主流的生产工艺，通过固相法和碳热还原法相结合的方式合成$LiFePO_4$材料，分别从添加剂TiO_2的加入量、砂磨粒径和烧结温度3个方面入手调整工艺参数，通过对$LiFePO_4$进行物化分析和电化学性能测试，考察各工艺参数对产品性能的影响。实验结果表明：当$n(Fe):n(Ti)$为1∶0.019 0时，Ti^{4+}掺杂有效抑制晶粒二次生长，使0.1 C放电比容量提升6%，达到160.9 mA·h/g；控制砂磨粒径d_{50}在0.42～0.44 μm可获得2.51 g/cm³高压实密度；780 ℃烧结温度下材料呈现均匀粒径分布，压实密度达2.52 g/cm³，且2 C倍率容量只比0.1 C下降11.9%。该工艺优化为正极材料行业的技术革新和产业化发展提供参考。

［关键词］磷酸铁锂；高压实密度；高放电比容量；生产工艺优化

［中图分类号］TM912　　［文献标志码］A　　［文章编号］2097-4566（2025）06-0072-07

Research on production process and performance of lithium iron phosphate cathode materials

SHENG Guochen, DAI Yang, LUO Quan, PENG Hainan, WU Yonghui, WANG Yang

(*Guizhou Phosphate Kairui Co., Ltd., Guiyang* 550300, *China*)

Abstract: Lithium iron phosphate ($LiFePO_4$) has become one of the mainstream cathode materials in the market due to its high safety, low cost and long life. Compacted density and specific discharge capacity, as the main evaluation indexes of $LiFePO_4$, directly affect the market competitiveness of $LiFePO_4$ products. In order to promote the development of high compacted density/high specific discharge capacity of $LiFePO_4$ material, based on the current mainstream production process, $LiFePO_4$ material is synthesized by the combination of carbothermal reduction method and solid phase method, and the process parameters are adjusted from three aspects, such as the addition of additive TiO_2, the size of abrasive particle size and the sintering temperature, respectively, and the physical and chemical analysis and electrical performance tests are carried out to study the impact of various process parameters on product performance. The results of experiments have shown that when $n(Fe):n(Ti)$ is 1∶0.019 0, Ti^{4+} doping effectively inhibits grain secondary growth, resulting in a 6% increase in 0.1 C discharge capacity to 160.9 mA·h/g; By controlling the particle size d_{50} of the sand mill within the range of 0.42 - 0.44 μm, a high-pressure solid density of 2.51 g/cm³ can be obtained; At a sintering temperature of 780 ℃, the material exhibits a uniform particle size distribution, with a compacted density of 2.52 g/cm³ and a 2 C rate capacity decrease rate of 11.9% compared to 0.1 C. This process optimization provides certain reference for the technological innovation and industrialization development of the cathode material industry.

Key words: lithium iron phosphate; high compacted density; high specific discharge capacity; production process optimization

0　引言

动力电池作为电车的核心组成部分，其性能提升对于推动新能源产业的发展起着举足轻重的作用[1]。锂离子电池由正极材料、负极材料、隔膜和电解液构成，是目前新能源汽车普遍使用的动力电池之一[2]。正极材料的选择是决定电池性能的关键要素之一，合格的正极材料需要具有较高的工作电压、较高的锂离子扩散系数、较高的容量和良好的充放电循环稳定性[3]。具有橄榄石结构的磷酸铁锂

［收稿日期］2025-04-09

［作者简介］盛国臣（1974-），男，贵州福泉人，高级工程师，硕士，从事磷化工、氟化工生产管理及研发工作

［通信作者］王　阳（1998-），男，贵州贵阳人，助理工程师，硕士，从事磷化工生产及研发工作

材料凭借良好的稳定性、较高的安全性和较低的生产成本等优点，已经成为新能源汽车电池正极材料的主要选择之一[4]。

$LiFePO_4$的制备方法众多，包括固相法[5]、喷雾热解法[6]、水热/溶剂热合成法[7]、共沉淀法[8]、碳热还原法和溶胶–凝胶法等[9-10]。与其他生产工艺相比，固相法与碳热还原法相结合的制备方法具有成本低和生产工艺简单的优点。笔者从实际生产出发，针对当前市场对高压实密度和高容量磷酸铁锂产品的需求，分别从投料、砂磨和烧结工序入手，探究添加剂TiO_2加入量、砂磨粒径和烧结温度对磷酸铁锂理化性能和电化学性能的影响，对优化磷酸铁锂生产工艺具有一定的借鉴意义。

1　实验部分

选择一款压实密度在2.43～2.44 g/cm³、1 C放电比容量在135～137 mA·h/g的产品作为研究对象，依托当前工厂的$LiFePO_4$生产设备和技术，基于固相法和碳热还原法相结合的工艺，通过调整投料段添加剂TiO_2的加入量和砂磨、烧结段的工艺参数，探究工艺变化对$LiFePO_4$理化性能和电化学性能的影响。

1.1　磷酸铁锂正极材料生产工艺流程

将纯水、添加剂TiO_2、PEG（聚乙二醇）、葡萄糖、碳酸锂、磷酸铁按照质量比2.00∶x∶0.01∶0.10∶0.25∶1.00依次投到分散罐中（x为TiO_2的加入量与磷酸铁加入质量的比值），充分混合均匀后，将前驱体物料输送到砂磨工序，调整砂磨时间得到一定粒径的浆料，浆料经过喷雾干燥后通过轨道运输进入窑炉，控制烧结温度得到黑灰色的烧结物料，烧结物料经过气流粉碎机粉碎及筛分后即为$LiFePO_4$成品。

1.2　磷酸铁锂正极材料理化性能及电化学性能表征

扫描电子显微镜（SEM）：通过扫描电子显微镜对$LiFePO_4$样品的微观形貌进行表征，改变放大倍数能够得到不同尺度下的产品微观形貌。

比表面积（BET）：通过N_2吸/脱附过程测试样品的比表面积。

粒度：通过激光粒度分析仪对物料粒径进行测试，得到粒径分布。粒度分布主要有d_{10}、d_{50}、d_{90}、d_{100}等，分别表示小于对应粒径的颗粒占比为10%、50%、90%和100%。

粉末电阻率：使用四探针电阻率测试仪对经过预压成形的粉末材料进行测试，得到材料对电流的抵抗程度。

压实密度：将一定质量的粉末放入特定容积的容器中，施加一定的压力后计算出粉末的压实密度。压实密度计算公式如下：

$$\text{压实密度}=\frac{m}{S\times h}。\tag{1}$$

压实密度单位为g/cm³；m表示粉末质量，g；S表示压片的面积，单位为cm²；h表示压片的高度，单位为cm。

扣式电池与比容量：将黏结剂聚四氟乙烯（PVDF）（2 g）溶解在N–甲基吡咯烷酮（NMP）（3 g）中，随后将烘干的磷酸铁锂粉末和导电剂按照质量比0.8∶0.1加入，充分混合分散后均匀涂覆到铝箔纸上，刮至合适的厚度后裁剪成特定大小的圆片，最后在手套箱中和碳负极、隔膜、电解液组合封装得到扣式电池。使用蓝电系统对电池进行充放电测试，探究不同电流密度下电极的比容量和倍率性能。在恒流充电结束后需要进行一定时间的恒压充电，目的是减少极化效应，提升充电容量，避免电池过充导致极片受损。

2　结果与讨论

2.1　添加剂TiO_2加入量对$LiFePO_4$性能的影响

$LiFePO_4$较低的锂离子扩散系数和低电导率影响其作为电池正极材料的性能，当前主要的改进措施有以下几点：（1）颗粒纳米化，控制$LiFePO_4$的生长得到纳米颗粒[11]；（2）导电剂包覆，将碳材料[12]、金属单质[13]、氧化物[14]等导电剂包覆在$LiFePO_4$的表面；（3）元素掺杂，利用Mg[15]、V[16]、Ti[17]等金属元素对$LiFePO_4$进行掺杂，通过降低晶格的有序程度提高Li^+的扩散系数和本征电子电导率。

相比其他措施，元素掺杂的手段从本质上提高了$LiFePO_4$体相的离子扩散速率和电子导电性，因此本研究将TiO_2作为添加剂，控制TiO_2的添加量分别为磷酸铁质量的0、0.5%、1.0%、1.5%，即控制n(Fe)∶n(Ti)分别为1∶0、1∶0.009 4、1∶0.019 0、1∶0.028 0。在投料工段将添加剂与PEG混合后加到分散罐中，将原料混合分散均匀后通过砂磨、喷雾干燥、烧结、粉碎等工序，得到Ti^{4+}掺杂的$LiFePO_4$材料。将TiO_2添加量0、0.5%、1.0%、1.5%的材料分别命名为Ti–0、Ti–1、Ti–2、Ti–3。

4组不同Ti掺杂量的$LiFePO_4$粉末ICP–OES检测结果如表1所示。由表1可知，当TiO_2加入量为0时，样品中Ti的含量很小；随着TiO_2加入量从0.5%提高到1.5%，材料中的Ti含量逐渐增大，表

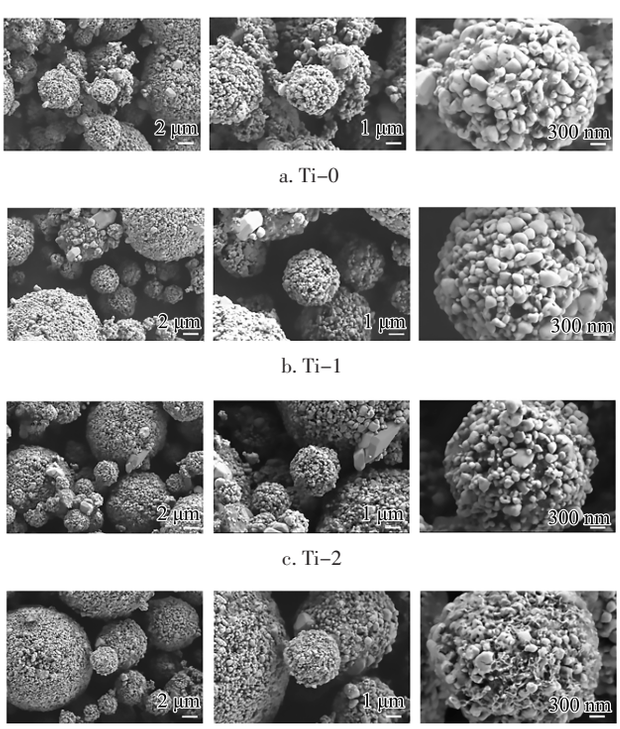
明成功将 Ti^{4+} 掺杂到 $LiFePO_4$ 中。不同组的磷酸铁中 Fe、P 元素摩尔比波动较小，能够保证 Ti^{4+} 取代部分 Fe^{2+} 过程中离子含量的稳定性。经过掺杂后，磷酸铁锂的 Fe、P 元素摩尔比与磷酸铁相比出现一定下降，并且随着 TiO_2 加入量的提高逐渐降低，表明 Ti^{4+} 掺杂后生成 $LiFe_{1-x}Ti_xPO_4$（$0 < x < 1$），因此 Fe^{2+} 被 Ti^{4+} 置换后成品中 Fe 元素含量减少。

表 1　$LiFePO_4$ 样品的 ICP-OES 检测结果

Table 1　ICP-OES results of $LiFePO_4$ samples

样品	磷酸铁				磷酸铁锂
	w(Fe)/%	w(P)/%	w(Ti)/%	n(Fe)/n(P)	n(Fe)/n(P)
Ti–0	34.29	19.62	0.000 5	0.969	0.969
Ti–1	34.26	19.62	0.051 0	0.969	0.968
Ti–2	34.24	19.61	0.085 0	0.968	0.966
Ti–3	34.28	19.63	0.113 0	0.969	0.965

图 1 为 Ti–0、Ti–1、Ti–2、Ti–3 的 SEM 图，从低倍率图片可以看出，所有样品均呈现为大小不一的球状团聚物，高倍率图片表明球状团聚物是通过小尺寸的一次颗粒聚集形成的。从图 1a.中能够看出，当 TiO_2 的添加量为 0 时，$LiFePO_4$ 颗粒的粒径较大，一次颗粒粒径为 220 ~ 260 nm，大量晶粒出现明显的二次生长，粒径分布不均匀。当 TiO_2 加入量提高到 0.5%后，Ti–1 的一次颗粒粒径减小到 180 ~ 200 nm；随着 TiO_2 加入量继续增大，由 Ti–2 的 SEM 图可知，$LiFePO_4$ 晶粒的二次生长得到一定的抑制，一次颗粒减小到 170 ~ 190 nm，分布均匀的粒径能够提高晶体的稳定性，较小的粒径有助于 Li^+ 的嵌入和脱出，提高正极材料的电化学性能。Ti–3 样品的一次颗粒粒径大小只有 120 ~ 140 nm，粒径过小可能会提高材料的粉末电阻，对材料的电化学性能造成影响。



a. Ti–0

b. Ti–1

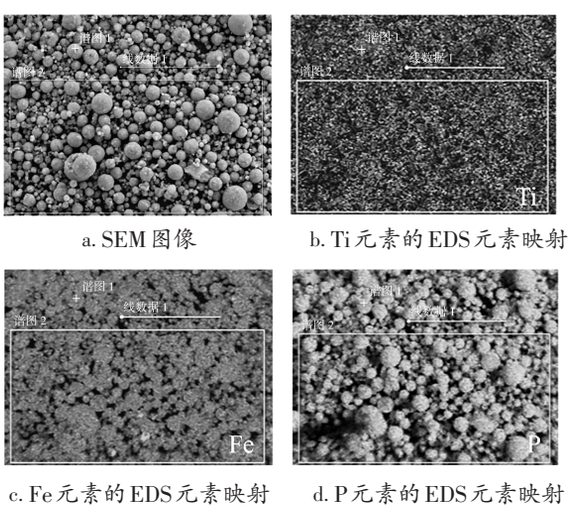
c. Ti–2

d. Ti–3

图 1　样品的 SEM 图

Fig. 1　SEM of samples

图 2 为 Ti–3 的 EDS 元素映射图，可以看出 Ti、P、Fe 元素的均匀分布，表明成功制备了掺杂 Ti 的 $LiFePO_4$ 产品。



a. SEM 图像　b. Ti 元素的 EDS 元素映射

c. Fe 元素的 EDS 元素映射　d. P 元素的 EDS 元素映射

图 2　样品 Ti–3 的 SEM 图像以及 EDS 元素映射

Fig. 2　SEM image and EDS elemental mapping for sample Ti–3

掺杂不同量的 Ti^{4+} 后 $LiFePO_4$ 的理化性能见表 2，分别从比表面积、粉末电阻率和压实密度探究不同组之间的差异。由表 2 可知，随着 Ti^{4+} 掺杂量提升，样品的比表面积从 Ti–0 的 12.075 m^2/g 提高到 Ti–3 的 13.621 m^2/g，增幅约为 12.8%，表明 Ti^{4+} 取代 Fe^{2+} 的位置进入到 $LiFePO_4$ 晶格中后，有效抑制了晶粒的二次生长，同时 Ti^{4+} 的离子半径小于 Fe^{2+}，较小尺寸的颗粒能够显著提高 $LiFePO_4$ 的比表面积，这与 SEM 图所反映出的结果相印证[18]。此外，随

表 2　不同 Ti 掺杂量样品的理化性能

Table 2　Physicochemical properties of samples with different Ti doping levels

样品	比表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$)	粉末电阻率/(Ω·cm)	压实密度/($g \cdot cm^{-3}$)
Ti–0	12.075	10.580	2.43
Ti–1	12.851	11.550	2.47
Ti–2	13.291	12.535	2.51
Ti–3	13.621	14.570	2.48

着$LiFePO_4$晶格中Ti^{4+}掺入量增多，样品的粉末电阻率逐渐增大，原因是颗粒尺寸变小后，颗粒之间的界面接触增多，电子在界面处的传输阻力增大，导致电阻率升高。从压实密度的结果来看，当n(Fe)∶n(Ti)为1∶0.019 0时，较小的颗粒和合适的粒径分布能够实现2.51 g/cm^{3}的压实密度，与Ti-0相比提升了3.3%；Ti-3压实密度下降的原因是颗粒粒径过小，小颗粒间的团聚导致形成很多大小不一的球状大颗粒，分布不均的大小颗粒导致级配度较差，压实密度明显下降。

不同样品在0.1 C倍率下的首次充放电曲线见图3。由图3可知，当未掺杂Ti^{4+}时，$LiFePO_4$在0.1 C下放电比容量为151.7 mA·h/g，随着Ti^{4+}掺杂量增大，$LiFePO_4$的放电比容量逐渐升高，Ti-2组样品能够实现160.9 mA·h/g的放电比容量，相较于Ti-0提高了6%。适量的Ti^{4+}掺杂能够稳定$LiFePO_4$的晶体结构，降低颗粒在高温条件下自发生长的趋势，从而缩短Li^+的嵌入/脱出路径，提高扩散速率，放电比容量得到明显提高，电压平台保持稳定。Ti-3在0.1 C下的放电比容量为154 mA·h/g，与Ti-2相比有一定的下降，原因是较多的Fe^{2+}位点被Ti^{4+}取代，导致$LiFePO_4$的晶胞参数明显减小，晶胞的体积收缩较大，Li^+的嵌入/脱出受到阻碍，因此放电比容量降低，Ti-3的粉末电阻率与其他组相比最高能够佐证这一观点。

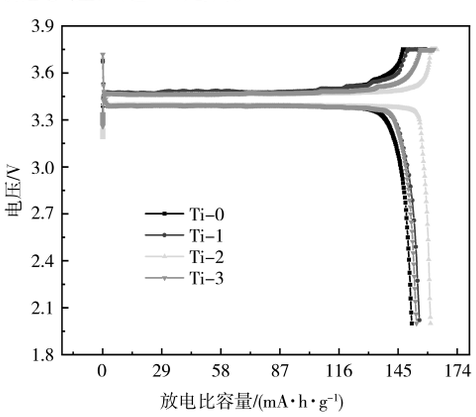


图3　不同样品在0.1 C倍率下的首次充放电曲线

Fig. 3　First charge/discharge curves of different samples at 0.1 C multiplication rate

图4为样品在不同倍率下的首次放电比容量曲线。由图4可以看出，随着倍率增大，由于电极极化的原因，所有样品的放电比容量都明显减小，其中Ti-0从0.1 C的151.7 mA·h/g减小到2.0 C的129.5 mA·h/g，降幅为14.63%。相比较而言，Ti-2的降幅仅为11.37%，并且在不同倍率下放电比容量都要高

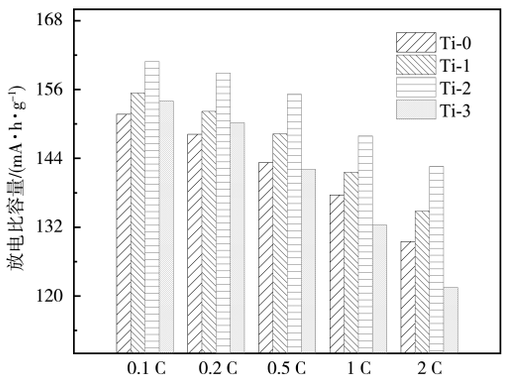


图4　不同样品在不同倍率下的首次放电比容量

Fig. 4　Specific capacity of first discharge of different samples at different multiplicities

于其他样品，表明在当前Ti^{4+}掺杂量下，$LiFePO_4$能够实现更好的电化学性能。相比较而言，Ti-3在2.0 C倍率下的放电比容量只有121.5 mA·h/g，降幅达到21.1%，过小的晶胞体积抑制了Li^+的嵌入/脱出，高电阻率也加剧了在高电流密度下电极的极化，导致$LiFePO_4$的放电比容量出现明显下降。

以上结果表明，以TiO_2为钛源，通过高温固相-碳还原法制备部分Fe^{2+}被Ti^{4+}取代的$LiFePO_4$粉末，当Fe与Ti的摩尔比为1∶0.019 0时，能够稳定$LiFePO_4$的晶体结构，抑制晶粒的二次生长，缩短Li^+的嵌入/脱出路径，有效提高材料的电化学性能。

2.2　砂磨粒径对$LiFePO_4$性能的影响

将纯水、添加剂TiO_2、PEG、葡萄糖、碳酸锂、磷酸铁按照质量比2.00∶0.01∶0.01∶0.10∶0.25∶1.00依次投入分散罐中，经过充分分散后将浆料输送到粗磨机和细磨机中，经过砂磨机中的锆球研磨后，得到一定粒度下的前驱体浆料。控制砂磨机的转速保持在590 r/min不变，控制研磨时间分别为200、210、220、230、240、250 min，通过砂磨时间的变化调控浆料粒径。砂磨粒径对$LiFePO_4$性能的影响如表3所示。由表3可知，随着砂磨时间延

表3　砂磨粒径对磷酸铁锂性能的影响

Table 3　Effects of particle size on the performance of lithium iron phosphate

时间/min	粒径d_{50}/μm	压实密度/(g·cm^{-3})	首次0.1 C放电比容量/(mA·h·g^{-1})	首次1 C放电比容量/(mA·h·g^{-1})
200	0.529	2.38	150.9	136.7
210	0.519	2.42	150.8	137.1
220	0.497	2.45	151.4	138.0
230	0.470	2.48	151.6	138.2
240	0.432	2.50	152.1	138.4
250	0.415	2.51	151.9	137.8

长，前驱体浆料的粒径d_{50}从0.529 μm减小到0.415 μm，压实密度从2.38 g/cm³提高到2.51 g/cm³，表明在一定范围内，降低前驱体浆料的粒径，能够有效提升磷酸铁锂成品的压实密度。此外，随着粒径减小，材料首次0.1 C和1 C放电比容量呈现略微上升的趋势，较小的粒径缩短了Li^+的迁移路径，因此放电比容量得到提升；当d_{50}减小到0.415 μm时，过小的粒径增大了材料的界面电阻，导致电子在传输过程中受到的阻碍增多，因此放电比容量出现一定的下降。

因此，从砂磨工序考虑，针对高压实密度的磷酸铁锂产品的制备，需要综合考虑粒径变化对压实密度和电化学性能的影响。一般情况下，生产高压实密度的磷酸铁锂需要控制前驱体浆料的砂磨粒径d_{50}保持在0.42～0.44 μm，能够获得较高的压实密度和较好的比容量。

2.3　烧结温度对$LiFePO_4$性能的影响

烧结工段是对经过喷雾干燥后的$LiFePO_4$粉末进行高温烧结，通过调节烧结温度调控产品性能。实验使用的辊道窑分为14个温区，其中8～12温区为恒温区，文中讨论的烧结温度为恒温区温度。同一种物料，当烧结温度过高时，容易过烧板结，虽然成品的压实密度得到提高，但是电化学性能较差；当烧结温度过低时，颗粒粒径较小且生长不均匀，导致粉体压实密度较差。

分别将恒温区的温度设置为760、770、780、790 ℃，探究不同烧结温度对$LiFePO_4$的形貌、物化性能和电化学性能的影响，不同烧结温度的样品分别命名为LFP-760、LFP-770、LFP-780和LFP-790，样品的SEM图见图5。由图5a.可知，LFP-760样品的一次颗粒粒径较小，在180～200 nm，颗粒粒径分布不均匀。随着温度升高，$LiFePO_4$的粒径逐渐增大，LFP-770的一次颗粒粒径为230～250 nm，但是少量的晶粒出现二次生长的情况（见图5b.）。如图5c.所示，LFP-780的一次颗粒粒径为250～270 nm，一次颗粒团聚形成的小球大小分布较均匀，几乎没有出现晶粒二次生长的情况，颗粒发育逐渐完善。当温度进一步提高到790 ℃时，一次颗粒粒径增大到280～300 nm，颗粒的堆积更加紧实（见图5d.）。

对不同烧结温度下的$LiFePO_4$进行比表面积、粉末电阻率和压实密度的检测，结果如表4所示。由表4可知，随着烧结温度提高，样品的比表面积出现逐渐下降的趋势，主要原因是烧结温度越高，

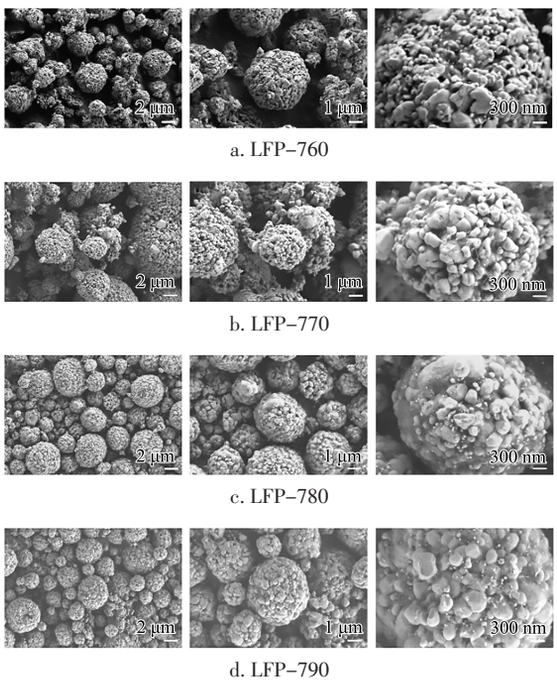


图5　样品LFP-760、LFP-770、LFP-780、LFP-790的SEM图

Fig. 5　SEM of samples LFP-760, LFP-770, LFP-780 and LFP-790

颗粒生长发育越好，导致一次颗粒粒径越大，相应的比表面积减小[19]。同时，随着粒径增大，粉末电阻率也逐渐减小，LFP-790的电阻率只有9.745 Ω·cm，与LFP-760相比减少了17.5%，粉末电阻率的减少有利于提高电子传输速率，提高电化学性能。此外，当烧结温度为760 ℃时，$LiFePO_4$的压实密度只有2.44 g/cm³，较低的烧结温度导致颗粒粒径大小分布不均，影响粉体的压实密度。当温度提高到780 ℃时，压实密度从2.44 g/cm³提高到2.52 g/cm³，合适的粒径分布有利于压实密度的提高。温度进一步提高到790 ℃时，压实密度提高到2.53 g/cm³，但是较大的晶粒尺寸可能不利于Li^+的传输，对电化学产生一定影响。

表4　不同烧结温度下样品的理化性能

Table 4　Physicochemical properties of samples with different sintering temperatures

样品	比表面积/（$m^2·g^{-1}$）	粉末电阻率/（Ω·cm）	压实密度/（$g·cm^{-3}$）
LFP-760	13.382	11.810	2.44
LFP-770	12.075	10.580	2.47
LFP-780	11.804	10.255	2.52
LFP-790	11.210	9.745	2.53

对不同烧结温度制备的$LiFePO_4$材料进行电化

学性能测试，结果如图6和图7所示。4组样品的放电比容量随着烧结温度的升高呈现先升高后降低的趋势。当烧结温度为760 ℃时，放电比容量为149.1 mA·h/g，较低的温度导致粒径大小分布不均匀，级配度较差，因此压实密度和比容量都是最小的。当温度升高到780 ℃时，放电比容量达到最大值，为158.2 mA·h/g，提升了6.1%，在该烧结温度下，颗粒间形成的自然级配使离子传输速率达到最优。温度进一步提高，放电容量出现下降，原因是LFP-790样品的颗粒粒径较大，增大了Li^+的传输路径，因此电化学性能出现下滑。此外，不同温度下合成的$LiFePO_4$材料在0.1 C下的充放电平台都十分光滑平整，放电平台在3.4 V左右，表明电池的电势差较小，极化程度较小。此外，LFP-760样品在2 C倍率下的放电比容量为121.2 mA·h/g，与0.1 C相比容量下降了18.7%（见图7）。相比较而言，LFP-780样品在2 C倍率下的放电比容量能够达到139.3 mA·h/g，与0.1 C相比只下降了11.9%，并且

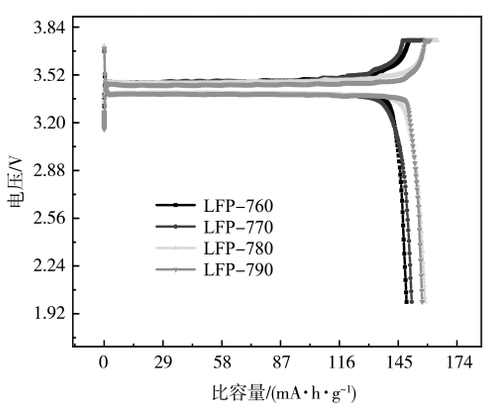


图6　不同样品在0.1 C倍率下的首次充放电曲线

Fig. 6　First charging and discharging curves of different samples at 0.1C multiplication rate

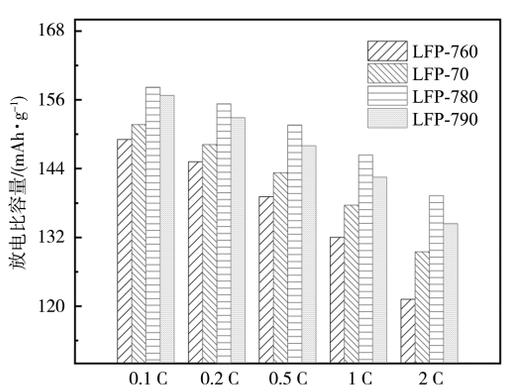


图7　不同样品在不同倍率下的首次放电比容量

Fig. 7　Specific capacity of first discharge of different samples at different multiplicities

与其他样品相比，LFP-780在不同倍率下放电比容量都是最高的。

综上所述，当窑炉恒温区温度为780 ℃时，$LiFePO_4$颗粒粒径分布均匀，压实密度能够达到2.52 g/cm³。烧结温度较低时，$LiFePO_4$的颗粒粒径较小且分布不均匀，加剧材料的极化；烧结温度过高时，$LiFePO_4$的颗粒较大，Li^+传输路径变长，电化学性能较差。

3　结论

将$LiFePO_4$作为研究对象，探究改变生产过程中的参数对磷酸铁锂产品理化性能和电化学性能的影响。依托工厂现有生产设备和技术，分别从添加剂TiO_2的加入量、砂磨粒径和烧结温度进行探究。从实验结果来看：

（1）以TiO_2为钛源，当n(Fe)∶n(Ti)为1∶0.019 0时，能够稳定$LiFePO_4$的晶体结构，抑制晶粒的二次生长，缩短Li^+的嵌入/脱出路径，有效提高材料的电化学性能。

（2）当砂磨粒径d_{50}保持在0.42～0.44 μm，$LiFePO_4$能够获得较高的压实密度和较好的放电比容量。

（3）控制窑炉恒温区温度为780 ℃左右，能够得到粒径分布均匀且自然级配效应最优的$LiFePO_4$材料。

当前磷酸铁锂市场规模不断扩大，技术迭代加快，行业竞争加剧，通过工艺技术的优化进一步降低成本、提高产量、提升产品竞争力成为破局的关键。因此，该工作利用生产线量产的磷酸铁锂产品作为研究对象，通过增加添加剂和改变生产参数的方式提高产品的压实密度和电化学性能。未来将继续从投料配方、工艺参数、能耗等方面入手，优化磷酸铁锂正极材料的物化性能和电化学性能，推动正极材料行业的高质量发展。

［参考文献］

［1］ 王长伟.高压实密度磷酸铁锂正极材料的工程技术应用研究与展望[J].广州化工,2024,52(20):160-164.
WANG C W. Application Research and Prospect on Engineering Technology of High Compaction Density Lithium Iron Phosphate Cathode Materials [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2024, 52 (20):160-164.

［2］ ISKANDAR R Z, HELMY A K, ZIEAUDDIN K M, et al. Review of spinel $LiMn_2O_4$ cathode materials under high cut-off voltage in lithium-ion batteries: Challenges and strategies [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2022, 920: 116623.

［3］ 耿旌.锂离子电池正极材料$LiFePO_4$的掺杂及复合改性[D].桂

林:桂林理工大学,2023.
GENG J. Doping and phase compound modification of $LiFePO_4$ as cathode material for lithium-ion batteries [D]. Guilin: Guilin University of Technology,2023.

[4] 王延壮,程仁飞,杨金星,等.磷酸铁锂的高性能化研究进展[J].现代技术陶瓷,2024,45(Z1):74-99.
WANG Y Z, CHEN R F, YANG J X, et al. Progress in High-Performance Lithium Iron Phosphate for Lithium Ion Batteries[J]. Advanced Ceramics,2024,45(Z1):74-99.

[5] CHEN Z H,REN Y,QIN Y,et al. Solid State Synthesis of $LiFePO_4$ Studied by In Situ High Energy X-ray Diffraction [J]. J Mater Chem,2011,21:5604-5609.

[6] 叶向果.喷雾干燥法制备锂离子电池正极材料磷酸铁锂[J].新疆有色金属,2014,37(6):56-57.
YE X G. Preparation of lithium iron phosphate as cathode material for lithium ion batteries by spray drying method [J]. Xinjiang Non-Ferrous Metals,2014,37(6):56-57.

[7] YANG S F,ZAVALIJ P Y,STANLEY W. Hydrothermal synthesis of lithium iron phosphate cathodes[J]. Electrochemistry Communications,2001,3(9):505-508.

[8] NI J F,ZHOU H H,CHEN J T,et al. $LiFePO_4$ doped with ions prepared by co-precipitation method[J]. Materials Letters,2005,59(18):2361-2365.

[9] LIM H H,JANG I C,LEE S B,et al. The important role of adipic acid on the synthesis of nanocrystalline lithium iron phosphate with high rate performance[J]. Journal of Alloys and Compounds,2010,495(1):181-184.

[10] DOMINKO R,BELE M,GOUPIL J-M,et al. Wired Porous Cathode Materials: A Novel Concept for Synthesis of $LiFePO_4$[J]. Chemistry of Materials: A Publication of the American Chemistry Society,2007,19(12):2960-2969.

[11] ZHANG B Q,WANG S Z,LI Y H,et al. Review:Phase transition mechanism and supercritical hydrothermal synthesis of nano lithium iron phosphate [J]. Ceramics International, 2020, 46(18):27922-27939.

[12] GUO M Y, CAO Z Q, LIU Y K, et al. Preparation of Tough, Binder-Free, and Self-Supporting $LiFePO_4$ Cathode by Using Mono-Dispersed Ultra-Long Single-Walled Carbon Nanotubes for High-Rate Performance Li-Ion Battery [J]. Advanced Science (Weinheim, Baden-Wurttembery, Germany) 2023, 10 (13): e2207355.

[13] PARK K S,SON J T,CHUNG H T,et al. Surface modification by silver coating for improving electrochemical properties of $LiFePO_4$ [J]. Solid State Communications,2003,129(5):311-314.

[14] ZHAO Q F,YU Y H,OUYANG Q S,et al. Surface modification of $LiFePO_4$ by Coatings for Improving of Lithium-ion Battery Properties[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2022,17(11):221142.

[15] LIU X,ZHANG Y,MENG Y,et al. Influence Mechanism of Mg^{2+} Doping on Electrochemical Properties of $LiFePO_4$ Cathode Materials [J]. ACS Applied Energy Materials, 2022, 5 (7): 8452-8459.

[16] ZHANG H H,ZOU Z G,ZHANG S C,et al. A review of the Doping Modification of $LiFePO_4$ as a Cathode Material for Lithium Ion Batteries [J]. International Journal of Electrochemical Science,2020,15(12):12041-12067.

[17] SHU H B,WANG X Y,WEN W C,et al. Effective enhancement of electrochemical properties for $LiFePO_4$/C cathode materials by Na and Ti co-doping[J]. Electrochimica Acta, 2013, 89: 479-487.

[18] 吴彭森,王洋,葛佳佳,等.钛掺杂磷酸铁锂的合成及其充放电性能研究[J].有色金属科学与工程,2025,16(1):35-42.
WU P S,WANG Y,GE J J,et al. Synthesis and charge/discharge performances of titanium doped lithium iron phosphate [J]. Nonferrous Metals Science and Engineering,2025,16(1):35-42.

[19] 杜建芳.磷酸铁锂正极材料的制备及掺杂改性研究[D].北京:中国石油大学,2023.
DU J F. Preparation and doping of lithium iron phosphate cathode material Modification study [D]. Beijing: China University of Petroleum,2023.

(上接21页)

Technology for the Production of Feed-grade Calcium hydrogen Phosphate[J]. Sulphur Phosphorus & Bulk Materials Handling Related Engineering, 2020(4):22-26.

[7] 石通杉,刘旭,杨俊.湿法磷酸净化技术研究现状及发展[J].磷肥与复肥,2023,38(6):26-28,52.
SHI T S, LIU X, YANG J. Research status and development of purification technology for wet-process phosphoric acid [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2023,38(6):26-28,52.

[8] 韦昌桃,王智娟,赵彤.精制磷酸副产萃余酸的应用现状及建议[J].云南化工,2023,50(3):8-13.
WEI C T, WANG Z J, ZHAO T. Application Situation and Suggestion for Raffinate Acid By-product in the Process of Phosphoric Acid Extraction[J]. Yunnan Chemical Technology, 2023,50(3):8-13.

[9] 哀鹏鹏,彭朝凯,刘成龙,等.湿法磷酸脱氟工艺的研究现状与发展方向[J].湿法冶金,2024,43(1):9-14.
AI P P, PENG C K, LIU C L, et al. Research Status and Development Direction of Defluorination Technology of Wet-process Phosphoric Acid [J]. Hydrometallurgy of China, 2024,43(1):9-14.

[10] 卢群,赵定,林泽梅.湿法磷酸净化副产萃余酸制饲料级磷酸氢钙工艺研究[J].生态产业科学与磷氟工程,2024,39(10):18-20,54.
LU Q, ZHAO D, LIN Z H. Research on production process of feed grade dicalcium phosphate with by-product residual acid from WPA purification[J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering, 2024,39(10):18-20,54.

[11] 陈雪萍.湿法磷酸脱氟净化研究[D].昆明:昆明理工大学,2007.

[12] 李绪,龚世伟,金重阳,等.净化湿法磷酸简化脱氟工艺的研究[J].磷肥与复肥,2017,32(1):28-29.
LI X, GONG S W, JIN C Y, et al. Study on simplified process of defluorination from purification wet-process phosphoric acid[J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2017, 32(1):28-29.