

磷酸亚铁合成工艺研究进展

闫银贤, 马航, 万邦隆, 倪双林, 魏兴, 代金凤

(云南云天化股份有限公司 研发中心, 云南 昆明 650228)

[摘要] 磷酸亚铁由于制备工艺简单、合成成本低且以其为前驱体容易制备纯度更高的磷酸铁锂正极材料, 正逐渐成为新一代前驱体材料的研究热点。综述磷酸亚铁的主要合成方法, 包括高温固相法、液相共沉淀法、水热法和回收法, 其中液相共沉淀法是当前合成磷酸亚铁最常用的方法。以磷酸亚铁为前驱体制得的磷酸铁锂正极材料, 0.2 C 下放电比容量可达 160 mA·h/g 以上, 5 C 循环 300 圈容量保持率仍为 100%。分析磷酸亚铁合成面临的问题, 并对磷酸亚铁的应用前景进行了展望。

[关键词] 磷酸铁锂; 前驱体; 磷酸亚铁; 合成; 电化学性能

[中图分类号] TQ126.3'5 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 2097-4566 (2025) 04-0045-05

Research progress in the synthesis process of ferrous phosphate

YAN Yinxian, MA Hang, WAN Banglong, NI Shuanglin, WEI Xing, DAI Jinfeng
(Research and Development Center, Yunnan Yuntianhua Co., Ltd., Kunming 650228, China)

Abstract: Ferrous phosphate is gradually becoming a research hotspot for the new generation of precursor materials due to its simple preparation process, low synthesis cost, and easy preparation of high-purity lithium iron phosphate cathode materials using it as a precursor. The main synthesis methods of ferrous phosphate are summarized, including high-temperature solid-phase method, liquid-phase coprecipitation method, hydrothermal method, and recovery method. Among them, liquid-phase coprecipitation method is currently the most commonly used method for synthesizing ferrous phosphate. The positive electrode material of lithium iron phosphate obtained by using ferrous phosphate as a precursor can achieve a discharge specific capacity of over 160 mA·h/g at 0.2 C, and the capacity retention rate is still 100% after 300 cycles at 5 C. The problems faced in the synthesis of ferrous phosphate are analyzed, the application prospects of ferrous phosphate are looked forward.

Key words: lithium iron phosphate; precursor; ferrous phosphate; synthesis; electrochemical performance

0 引言

受益于新能源动力电池技术和储能技术齐头并进的发展势头, 以及锂离子电池相关产业政策与技术发展的驱动, 我国磷酸铁锂电池市场份额占比逐年增长, 磷酸铁锂动力电池装机量也早已反超三元锂离子电池。磷酸铁锂的合成方法目前主要包括高温固相法^[1]、碳热还原法^[2-3]、水热合成法^[4-5]、溶胶凝胶法^[6]和液相共沉淀法^[7]等。其中, 碳热还原法以三价铁源磷酸铁为原料、无机碳为还原剂, 不仅降低了生产成本还可以提高产品纯度^[8-9], 逐渐发展成为商业化磷酸铁锂的主要合成方法, 从而带动了前驱体磷酸铁产业的急速扩张和发展。以磷酸铁为前驱体合成磷酸铁锂的工艺中, 磷酸铁前驱体的材料性质在很大程度上决定了磷酸铁锂的性能, 因此如何得到质量稳定、均一性好的磷酸铁前

驱体材料是行业内高度关注的热点。

当前产业化生产磷酸铁主要采用的是液相共沉淀法^[10], 该方法主要是向溶解有铁源和磷源的溶液中加入氧化剂, 先生成二水磷酸铁沉淀, 经过滤、洗涤、干燥、煅烧后得到磷酸铁产品。表1展示了在液相共沉淀法基础上衍生出的3种主流产业化工艺: 钠法工艺、铵法工艺和铁法工艺。3种生产工艺各有优势, 其差异化主要体现在原材料成本、产品品质和“三废”排放等方面。据SMM数据统计, 2023年12月这3种生产工艺的吨生产成本差距不大, 普遍在1.10万~1.25万元, 吨生产成本

[收稿日期] 2024-05-22; **[修回日期]** 2025-03-26

[作者简介] 闫银贤(1992-), 女, 河南信阳人, 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。

表1 不同磷酸铁生产工艺对比

Table 1 Comparison of different production processes for iron phosphate

工艺名称	主要原料	优势	劣势	吨成本/ 元	成本中主要 原料占比/%
铵法工艺	硫酸亚铁、磷酸一铵、液碱、过氧化氢	成本低,副产物可外售,产品稳定性好	废水处理成本较高	11 706	52.0
钠法工艺	硫酸亚铁、磷酸、液碱、过氧化氢	合成磷酸铁锂压实密度高,主要供 应动力电池领域	产品Na ⁺ 含量需控制在较低水 平,副产物硫酸钠经济效益低	11 933	58.0
铁法工艺	铁粉、磷酸、过氧化氢	产品纯度高,洗水可循环使用,工艺 清洁无环保压力	成本稍高、产品批次稳定性较 难控制	12 089	63.4

本铁法工艺 > 钠法工艺 > 铵法工艺; 各工艺主要原料在生产成本中占比均大于 50%, 主要原料成本占比依次为铁法工艺 > 钠法工艺 > 铵法工艺, 因此铵法工艺逐渐成为磷酸铁前驱体产能占比最大的工艺。

然而, 即便是铵法工艺磷酸铁的生产成本也已接近市场平均交易价格, 企业盈利非常困难, 大多数企业利润微薄, 甚至入不敷出。为了进一步降低磷酸铁锂前驱体端的生产成本, 对于新型前驱体磷酸亚铁的合成尝试已经悄然开始, 甚至有企业已经建设了磷酸亚铁的千吨级中试生产线并试车成功。事实上, 在磷酸铁锂的合成研究中磷酸亚铁早有参与。例如 2013 年, CHEN 等^[11] 在铵法工艺生产磷酸铁的基础上进行了工艺改性, 通过制备磷酸亚铁中间体来制备磷酸铁前驱体以减少滤饼洗水的使用量, 从而降低生产成本。2019 年 MA 等^[12] 则直接以八水磷酸亚铁 (Fe₃(PO₄)₂·8H₂O) 作为前驱体与锂源 (Li₃PO₄) 混合、煅烧获得了纯度较高的磷酸铁锂正极材料。二价铁前驱体 Fe₃(PO₄)₂·8H₂O 的合成工艺及设备需求简单, 且合成中无需使用氧化剂, 能有效降低前驱体的合成成本; 另一方面, Fe₃(PO₄)₂·8H₂O 作为前驱体合成磷酸铁锂时, 在煅烧阶段不会发生类似磷酸铁的还原反应, 且需要的煅烧温度较低, 可以进一步降低生产能耗。下面将阐述前驱体磷酸亚铁的合成及研究现状。

1 磷酸亚铁简介

磷酸亚铁在自然界中的存在形式以水合结晶盐为主, 如 Fe₃(PO₄)₂·H₂O、Fe₃(PO₄)₂·3H₂O、Fe₃(PO₄)₂·4H₂O 和 Fe₃(PO₄)₂·8H₂O 等。其中, Fe₃(PO₄)₂·8H₂O 是蓝铁矿的主要成分, 在自然界中分布广泛, 相对其他水合结晶盐更加稳定, 因而可以采用化学方法制备^[13]。Fe₃(PO₄)₂·8H₂O 存在三斜晶系和单斜晶系两种晶系, 主要晶体学参数如下: a = 1 008.6 pm, b = 1 344.1 pm, c = 470.3 pm, β = 104.27°, Z = 2, n_α = 1.579, n_β = 1.603, n_γ = 1.633^[14]。Fe₃(PO₄)₂·8H₂O 一般为灰蓝色粉末, 在空气中长时

间放置易氧化、易吸潮。

当前研究合成的磷酸亚铁主要包括无水磷酸亚铁和 Fe₃(PO₄)₂·8H₂O, 制备流程如图 1 所示。常用合成磷酸亚铁的铁源主要包括 FeSO₄、FeCl₂、FeC₂O₄ 等二价铁盐或其水合物, 以及铁粉和 FePO₄ 等; 磷源包括 H₃PO₄、NH₄H₂PO₄、(NH₄)₂HPO₄ 等, 调节反应溶液 pH 的碱液常用 NH₃·H₂O、NaOH 等。

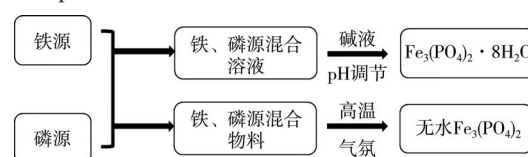


图1 磷酸亚铁制备流程

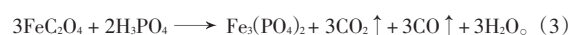
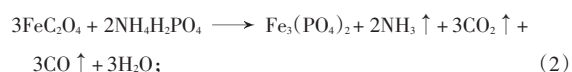
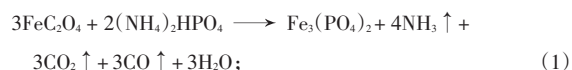
Fig. 1 Preparation process of ferrous phosphate

2 磷酸亚铁的合成方法

当前对磷酸亚铁的研究还不多, 合成方法主要包括固相法、液相共沉淀法、水热法和回收法。

2.1 固相法

固相法主要是将铁源、磷源按比例混合后在特定气氛保护下经高温煅烧得到无水磷酸亚铁 (Fe₃(PO₄)₂)。张金玲等^[15] 以 FeC₂O₄·2H₂O 和 (NH₄)₂HPO₄ 为原料, 按计量比称量后对原料进行混合、粉碎和筛分, 最后在氮气保护下对混合样品高温煅烧, 成功合成了无水 Fe₃(PO₄)₂。通过对实验现象进行分析, 得出该方法合成 Fe₃(PO₄)₂ 的反应机制包含 3 个主要过程, 涉及的化学反应方程式如式 (1) 至 (3) 所示:



由反应方程式可知, 最终煅烧产物除无水磷酸亚铁外, 中间副产物全部分解为 NH₃、CO、CO₂ 和 H₂O 等气体排出。该方法操作简单, 能耗成本主要在煅烧阶段, 缺点是气体副产物多为有毒气体, 需

要对尾气进行处理和浓度监控。

SUN等^[16]将成分为FeP和Fe₂P混合物的铁磷废渣置于高温炉中(750~900℃),通CO₂气体煅烧5~15h合成Fe₃(PO₄)₂。进一步地,将Fe₃(PO₄)₂与Li₂CO₃、H₃PO₄按一定摩尔比混合后,加入葡萄糖进行球磨、煅烧制得磷酸铁锂正极材料LiFePO₄/C(如图2所示)。该一体化制备Fe₃(PO₄)₂前驱体和正极材料LiFePO₄/C的方法不仅提升了废铁磷渣的附加值,还实现了过程尾气CO和CO₂的循环利用,整个工艺清洁、节能,有利于降低磷酸铁锂的生产成本。

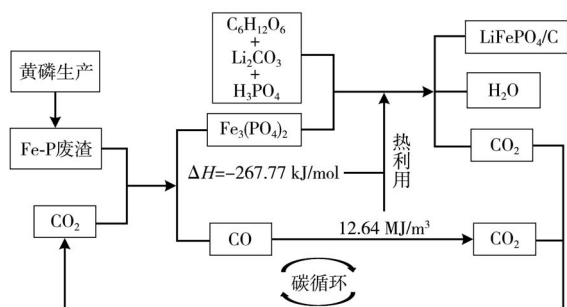


图2 LiFePO₄/C的制备方法示意图^[17]

Fig. 2 Preparation method of LiFePO₄/C

2.2 液相共沉淀法

液相共沉淀法是湿法制备材料的常用方法之一,液相反应体系易获得更均匀、粒径适宜的产物。MADSEN等^[17]以Fe(NH₄)₂(SO₄)₂·6H₂O、NH₄H₂PO₄和(NH₄)₂HPO₄为原料制备了Fe₃(PO₄)₂·8H₂O,并研究了不同温度下Fe₃(PO₄)₂·8H₂O的结晶行为。研究表明,Fe₃(PO₄)₂·8H₂O晶体的生长机制受反应温度和反应溶液的过饱和度影响较大。低温下Fe₃(PO₄)₂·8H₂O晶体更倾向于形成团聚体,温度升高后Fe₃(PO₄)₂·8H₂O更容易形成大的单晶体;过饱和度则会影响Fe₃(PO₄)₂·8H₂O晶体的成核和成长机制。杨燕飞^[13]尝试采用3种工艺合成Fe₃(PO₄)₂·8H₂O:工艺a,直接用NH₄H₂PO₄和FeSO₄反应,产物是NH₄FePO₄·8H₂O和一些无定型结晶;工艺b,将H₃PO₄溶液加入FeSO₄溶液后使用强碱NaOH调节溶液pH,得到的Fe₃(PO₄)₂·8H₂O产率高,但滴加强碱使得溶液局部pH过高,导致产物部分被氧化变黄,且容易生成多种碱式盐;工艺c,Na₂HPO₄与FeSO₄反应后,采用弱碱CH₃COONa调整溶液pH,得到纯度较高的Fe₃(PO₄)₂·8H₂O,但反应过程需要时间较长,为避免Fe²⁺被氧化需要保证还原性环境。

为了进一步改善、调控Fe₃(PO₄)₂·8H₂O的形貌,ZHENG、WANG等^[18-19]在液相沉淀法基础上

分别将表面活性剂聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、聚丙烯酰胺(PAM)溶液作为Fe₃(PO₄)₂·8H₂O合成的底液,制备了包覆表面活性剂的球形Fe₃(PO₄)₂·8H₂O。从图3a、b、e可以看出,未加表面活性剂的纯水底液中合成的Fe₃(PO₄)₂·8H₂O是由均匀单片层叠加组成的三维花簇状晶体。加入表面活性剂PVP/PAM后,生成的Fe₃(PO₄)₂·8H₂O不再是片层结构,是由均匀的初级纳米聚集成球形二次粒子,如图3c、d、f所示。这说明了表面活性剂在Fe₃(PO₄)₂·8H₂O的合成过程中可以有效阻碍晶体的片层化生长,为合成纳米颗粒级Fe₃(PO₄)₂·8H₂O提供了参考方向。

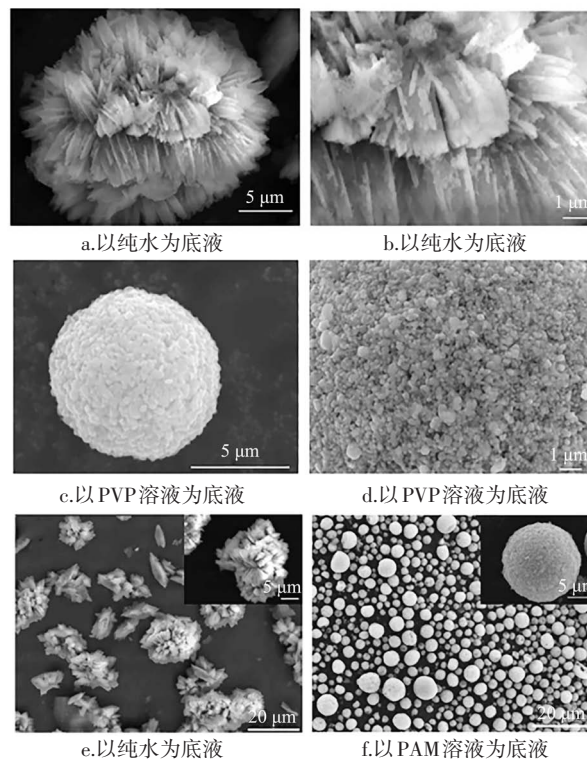


图3 不同溶液中合成的Fe₃(PO₄)₂·8H₂O SEM图^[19-20]

Fig. 3 SEM images of Fe₃(PO₄)₂·8H₂O synthesized in different solutions

考虑到Fe₃(PO₄)₂·8H₂O在空气氛围中合成时的不稳定性,任建新等^[20]以FeSO₄、NH₄H₂PO₄和NH₃·H₂O为原料,控制反应器的真空度在0.095 MPa、温度在45℃,合成了高纯度的Fe₃(PO₄)₂·8H₂O。未抽真空条件下合成的Fe₃(PO₄)₂·8H₂O也是由单片层组成的花簇状结构,真空条件下合成的则是由部分小于1 μm的碎片状颗粒和破碎的单片层组成(如图4所示),说明真空度会影响颗粒的生长,提高真空度有助于得到团聚体较少、未完全发育的Fe₃(PO₄)₂·8H₂O颗粒。但工业化生产中,难以实现大反应釜的真空度的稳定控制,且该方法会增加前

驱体的合成成本，若想实现工业化应用还需要对实验进行优化。

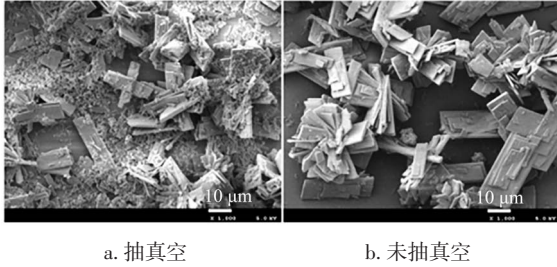


图4 不同压力条件下合成的 $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ SEM图^[21]
Fig. 4 SEM images of $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ synthesized under different pressure conditions

2.3 水热法

水热法是利用密闭容器内的高温高压环境，配合表面活性剂和有机溶剂来调控晶体的形貌和大小，容易获得纯度和形貌可控的晶体材料。MA等^[12]将 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 、 $NH_4H_2PO_4$ 和葡萄糖溶于乙二醇和去离子水的混合溶液后，将混合液转移至聚四氟乙烯罐中于180℃下水热反应48h，经洗涤、离心、干燥即得到碳包覆的空心球形磷酸亚铁材料 $Fe_3(PO_4)_2/C$ 。覃晓捷等^[21]同样用水热法合成了粒径均一、分散均匀、形貌类正方体的磷酸亚铁材料。虽然该合成方法操作简单，但由于安全和成本等原因在实际生产中的应用案例较少。

2.4 回收法

废旧磷酸铁锂电池的回收主要以湿法冶金为主，回收最终产品主要是磷酸铁和碳酸锂^[22-24]。随着技术的发展，越来越多的研究倾向于将浸出的有价值的元素先以化合物的形式回收，后用于制造新的磷酸铁锂正极材料，实现磷酸铁锂电池材料的闭环回收利用。董敏等^[25]将废旧磷酸铁锂材料酸浸

后，通过滴加氨水调控浸出液的pH，当pH为6~9时产生沉淀物的XRD谱与 $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ 的标准PDF#30-0662卡片一致。以此 $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ 作为再生 $LiFePO_4$ 的前驱体，可以避免后续混锂煅烧过程中磷酸铁中 Fe^{3+} 还原不彻底、再生磷酸铁锂纯度低等问题。所述回收流程如图5所示。

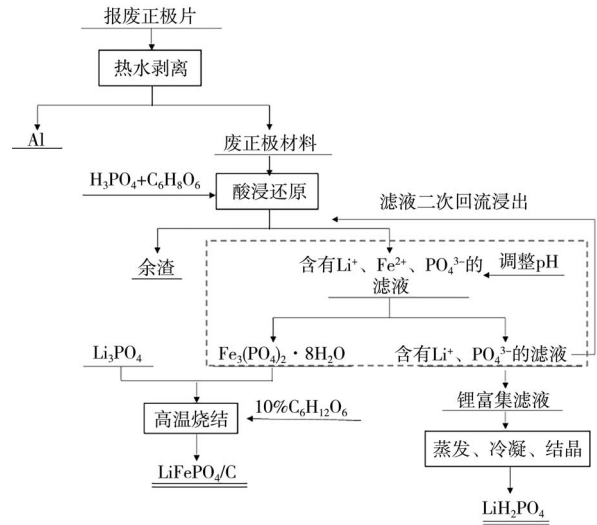


图5 废旧磷酸铁锂再生流程^[25]

Fig. 5 Regeneration process of waste lithium iron phosphate

3 磷酸亚铁前驱体合成 $LiFePO_4$ 的电性能

作为电极材料前驱体，不得不关注以其为原料合成的 $LiFePO_4$ 的电性能表现。表2归纳了不同磷酸亚铁合成方法所需原料及以相应磷酸亚铁为前驱体制备的 $LiFePO_4$ 电化学性能。由表2可以看出，用液相共沉淀法磷酸亚铁制备的 $LiFePO_4$ 在倍率性能和循环性能方面均表现优异：容量在160 mA·h/g左右，1C以上倍率循环超100圈容量保持率接近100%，总体已达到了目前市场上主流方法制备磷酸铁锂的电化学性能水平。而固相法和回收法所得

表2 不同磷酸亚铁为前驱体制备的 $LiFePO_4$ 的电化学性能

Table 2 Telephone properties of $LiFePO_4$ from different precursors of ferrous phosphate

磷酸亚铁合成方法	主要原料	倍率性能/(mA·h·g ⁻¹)	循环性能	参考文献
液相共沉淀法	$FeSO_4$ 、 $NH_4H_2PO_4$ 、 $NH_3 \cdot H_2O$ 、 Li_2CO_3 、葡萄糖	163.4(0.2 C)	1 C循环100次,容量保持率100.86%	[18]
		126.5(5 C)		
		163.3(0.2 C)	5 C循环300次,容量保持率100.0%	[19]
		126.3(5 C)		
		158(0.1 C)		
100(20 C)				
固相法	$Fe-P$ 炉渣、 Li_2CO_3 、葡萄糖	145(0.1C)		[16]
水热法	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 、 $NH_4H_2PO_4$ 、 Li_2CO_3 、葡萄糖	165(0.1C)	0.5 C循环100次,容量保持率96%	[21]
		120(1C)		
回收法	废旧磷酸铁锂、磷酸、氨水、 Li_3PO_4 、葡萄糖	141.0(0.1C)	1 C循环200次,容量保持率96.7%	[25]
		101.7(2C)		

磷酸亚铁制备的 LiFePO_4 容量均小于 $150 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 满足不了市场对磷酸铁锂材料的性能需求。结合合成工艺和电性能表现, 当前技术下液相共沉淀法是合成磷酸亚铁前驱体的最优选择。

4 总结与展望

随着储能端和新能源汽车行业的需求不断释放, 以及电池结构技术的快速迭代, 磷酸铁锂材料占据的市场份额稳步增多。实现以更低成本合成更高品质磷酸铁锂及其前驱体的相关技术突破, 是企业在这场白热化竞争中站稳脚跟的不二法门。磷酸亚铁作为新型前驱体的备选者具有原料来源广泛、合成流程简单、电化学性能优异等优点, 非常有望在新的市场格局下占据一席之地。然而对磷酸亚铁研究的报道还较少, 当前较成熟的合成工艺主要为液相共沉淀法。未来若能加大对磷酸亚铁及对应磷酸铁锂合成工艺的研究投入, 系统研究 pH、反应环境、反应温度、搅拌转速等主要因素对产品纯度、形貌及粒径分布等关键参数的影响, 实现磷酸亚铁的品质稳定, 磷酸亚铁前驱体“破冰而出”指日可待。鉴于部分研究中以磷酸亚铁为前驱体制备的磷酸铁锂在倍率和循环稳定性方面展现出的优异性, 磷酸亚铁有望作为高倍率、长寿命型电池正极材料前驱体的新选择。

[参考文献]

- [1] ZHANG S S, ALLEN J L, XU K, et al. Optimization of reaction condition for solid-state synthesis of LiFePO_4/C composite cathodes [J]. *Journal of Power Sources*, 2005, 147(1-2): 234-240.
- [2] WANG L, LIANG G, OU X, et al. Effect of synthesis temperature on the properties of LiFePO_4/C composites prepared by carbothermal reduction [J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 189: 423-428.
- [3] 王文琴, 郭志猛, 姜冰, 等. 碳热还原法制备 LiFePO_4/C 锂电池正极材料的研究 [J]. *稀有金属*, 2012, 36(4): 578-583.
WANG W Q, GUO Z M, JIANG B, et al. Synthesis of LiFePO_4/C Cathode Material by Carbothermal Reduction Method [J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2012, 36(4): 578-583.
- [4] CHEN J J, WHITTINGHAM M S. Hydrothermal synthesis of lithium iron phosphate [J]. *Electrochemistry Communications*, 2006, 8(5): 855-858.
- [5] TAJIMI S, IKEDA Y, LIEMATSU K, et al. Enhanced electrochemical performance of LiFePO_4 prepared by hydrothermal reaction [J]. *Solid State Ionics*, 2003, 175(1): 287-290.
- [6] GEORGIJEVIĆ R, VUJKOVIĆ M, GUTIĆ S, et al. The influence of synthesis conditions on the redox behaviour of LiFePO_4 in aqueous solution [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 776: 475-485.
- [7] GIBOT P, CASAS-CABANAS M, LAFFONT L, et al. Room-temperature single-phase Li insertion/extraction in nanoscale LiFePO_4 [J]. *Nature Materials*, 2008, 7(9): 741-747.
- [8] 刘素琴, 龚本利, 黄可龙, 等. 新型碳热还原法制备 LiFePO_4/C 复合材料及其性能研究 [J]. *无机材料学报*, 2007(2): 283-286.
LIU S Q, GONG B L, HUANG K L, et al. Synthesis of LiFePO_4/C Composite Cathode Materials by a Novel Carbothermal Reduction Method and Its Performance [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2007(2): 283-286.
- [9] 孙嘉辰. 磷酸铁锂材料的合成与加工性能研究 [D]. 天津: 河北工业大学, 2019.
- [10] 郑俊超, 李新海, 王志兴, 等. 制备过程 pH 值对 $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 及 LiFePO_4 性能的影响 [J]. *中国有色金属学报*, 2008, 18(5): 867-872.
ZHENG J C, LI X H, WANG Z X, et al. Effect of pH value on performance of $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ and LiFePO_4 in synthesis process [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2008, 18(5): 867-872.
- [11] CHEN C, LIU G B, WANG Y, et al. Preparation and electrochemical properties of LiFePO_4/C nanocomposite using $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nanoparticles by introduction of $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ at low cost [J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 113: 464-469.
- [12] MA Z M, XIAO R G, LIAO X, et al. LiFePO_4/C cathode material prepared with a spherical, porous, hollow $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2/\text{C}$ composite as a precursor for lithium-ion batteries [J]. *Ionics*, 2019, 25(12): 5669-5680.
- [13] 杨艳飞. 磷酸亚铁和磷酸亚铁锂制备工艺及其性能研究 [D]. 郑州: 郑州大学, 2012.
- [14] PAVEL F, JEAN-FRANÇOIS P, MADELEINE G. Affinement de la structure de la vivianite $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [J]. *Bulletin de Minéralogie*, 1980, 103(1): 135-138.
- [15] 张金玲, 李慧升, 谷亦杰. $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 固相法合成及其影响因素的研究 [J]. *电池工业*, 2006(5): 318-321.
ZHANG J L, LI H S, GU Y J. Study of $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ synthesized by solid state reaction and the influences of preparation conditions [J]. *Chinese Battery Industry*, 2006(5): 318-321.
- [16] SUN Y H, ZHAO Q, LUO C H, et al. A Novel Strategy for the Synthesis of $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ Using Fe-P Waste Slag and CO_2 Followed by Its Use as the Precursor for LiFePO_4 Preparation [J]. *ACS Omega*, 2019, 4(6): 9932-9938.
- [17] MADSEN H E L, HANSEN H C B. Kinetics of crystal growth of vivianite, $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, from solution at 25, 35 and 45 °C [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2014, 401: 82-86.
- [18] ZHENG Y, TIAN W C, CAO J G, et al. Effects of surfactant-assisted synthesis $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ and its purity and morphology on the performance of LiFePO_4/C cathode materials [J]. *Ionics*, 2020, 26(11): 1-9.
- [19] WANG Y, ZHANG J P, TIAN S Y, et al. Facile synthesis and electrochemical performance of LiFePO_4/C based on modified ferrous phosphate microspheres [J]. *Ionics*, 2021, 27(3): 993-1002.
- [20] 任建新, 胡有坤, 郭孝东, 等. 真空辅助法合成 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 及对 LiFePO_4/C 结构、形貌和电化学性能的影响 [J]. *物理化学学报*, 2024, 30(5): 866-872.
REN J X, HU Y K, GUO X D, et al. Vacuum-Assisted Synthesis of $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ and Its Influence on Structure, Morphology and Electrochemical Performance of LiFePO_4/C [J].

(下转第 66 页)