

铁尾矿制取 α -Fe₂O₃负极材料及其电化学性能研究

胡永东, 李思南, 张惟垣, 闫佩, 李梦

辽宁科技学院冶金与材料工程学院, 辽宁省低品位非伴生铁矿优化应用重点实验室, 辽宁 本溪

收稿日期: 2024年1月22日; 录用日期: 2024年3月17日; 发布日期: 2024年3月26日

摘要

铁尾矿大量堆积造成资源浪费、土地占用、环境污染等问题, 寻找高效、高附加值的铁尾矿综合利用手段, 已成为我国解决铁尾矿堆积问题的重要目标。本文以辽宁地区铁尾矿为原料, 采用酸浸法和可控沉降工艺从尾矿中提取Fe源, 通过调整溶剂中乙醇添加量, 控制草酸亚铁前驱体的形貌, 进而通过煅烧获得不同形貌的 α -Fe₂O₃, 并作为锂离子电池负极材料。研究表明, 当乙醇含量 $\leq 60\%$ 时, α -Fe₂O₃具有多孔结构, 无乙醇合成的 α -Fe₂O₃负极具有较高放电比容量(1121 mAh·g⁻¹)和较好的循环性能(100 mA·g⁻¹下50次循环, 518 mAh·g⁻¹)。本文为铁尾矿资源的综合利用提供参考。

关键词

锂离子电池, α -Fe₂O₃, 铁尾矿

Preparation and Electrochemical Properties of α -Fe₂O₃ from Iron Tailings as Negative Electrode Materials

Yongdong Hu, Sinan Li, Weiyuan Zhang, Pei Yan, Meng Li

Liaoning Key Laboratory of Optimization and Utilization of Non-Associated Low-Grade Iron Ore, School of Metallurgy and Materials Engineering, Liaoning Institute of Science and Technology, Benxi Liaoning

Received: Jan. 22nd, 2024; accepted: Mar. 17th, 2024; published: Mar. 26th, 2024

Abstract

The massive accumulation of iron tailings causes problems such as resource waste, land occupa-

文章引用: 胡永东, 李思南, 张惟垣, 闫佩, 李梦. 铁尾矿制取 α -Fe₂O₃ 负极材料及其电化学性能研究[J]. 化学工程与技术, 2024, 14(2): 123-131. DOI: 10.12677/hjct.2024.142014

tion, and environmental pollution. Finding efficient and high-value comprehensive utilization methods for iron tailings has become an important goal in solving the problem of iron tailings accumulation in China. This article uses iron tailings from the Liaoning region as raw materials, and extracts Fe source from tailings using an acid leaching method and controllable sedimentation process. By adjusting the amount of ethanol added in the solvent, the morphology of ferrous oxalate precursor is controlled, and different morphologies are obtained through calcination $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ is used as the negative electrode material for lithium-ion batteries. The research results indicate that when the ethanol content is $\leq 60\%$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ has a porous structure, and the $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ negative electrode synthesized without ethanol has a high discharge specific capacity ($1121\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) and good cycling performance (50 cycles at $100\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$, $518\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$). This article provides reference for the comprehensive utilization of iron tailings resources.

Keywords

Lithium-Ion Batteries, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Iron Tailings

Copyright © 2024 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

近年来,随着人们对生活环境、生存资源的重视,铁尾矿资源的综合利用也越来越被人们所关注,尽管我国在综合利用铁尾矿的方面目前还处于初级阶段,但是发展迅速,尤其是在尾矿再选与有价元素的回收及建筑材料原料方面的应用与研究较多。此外还有用作采空区的充填材料、改良土壤性质、使用其中的微量元素作为肥料等方面的应用与研究。由于尾矿中富含 Fe、Si、Al、Ca、Mg 等有价元素,可以作为制备新型功能材料和电化学储能材料的原料,这些材料具有更高的附加值和广阔的市场应用前景。

传统的铅酸电池,镍镉电池和镍氢电池存在使用寿命短、能量密度低和环境污染等问题[1][2]。与传统的二次化学电池相比,锂离子电池由于其高比容量、高稳定性等特性已经在电子产品中占主导地位,显示出广阔的发展前景[3][4]。Sakthivel 等[5]采用酸浸法从铁尾矿中提取 Fe^{2+} 溶液,并用 NaBH_4 为还原剂首先制备出单质铁,再来合成 Fe_3O_4 纳米颗粒;Giri 等[6]对尾矿采用酸浸、沉淀、还原焙烧的方法,合成了磁性纳米 Fe_3O_4 颗粒。Yao 等[7]以锡矿尾矿的硫酸浸出液为铁源,采用化学沉淀法制备了互连结构的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒,颗粒尺寸在 $30\sim 60\text{ nm}$ 之间。作为锂离子电池的负极材料,在 $0.5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下,经 300 次循环,可逆放电比容量为 $1146\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,研究表明高的比容量源于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒的赝电容行为。但该技术目前仍存在含有 Al 杂质元素、振实密度低等问题。

本文采用酸浸法从铁尾矿中提取铁源,通过调整溶剂中乙醇添加量,控制草酸亚铁前驱体的形貌,进而通过煅烧获得不同形貌的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$,并将其作为锂离子电池负极材料,开展电化学性能研究。为实现铁尾矿的综合利用,开发高附加值产品,扩大铁氧化物材料的合成与应用具有重要意义。

2. 实验部分

2.1. 试剂与仪器

实验用铁尾矿取自辽宁某地选矿企业,成分占比见表 1。由表 1 可见,铁尾矿中 SiO_2 (67.90%)、 Fe_2O_3 (10.1%)和 Al_2O_3 (9.75%)的质量百分数总和达 87.75% 。其它实验用试剂均为分析纯,包括二水合草酸、

硫酸、还原铁粉、无水乙醇，购自阿拉丁化学试剂有限公司；蒸馏水为实验室自制。

主要分析测试设备包括：X 射线荧光光谱仪(XRF，德国布鲁克公司 S8 TIGER)、X 射线粉末衍射仪(XRD，德国布鲁克 D8ADVANCE)、扫描电子显微镜(SEM，英国卡尔蔡司公司 EVO)。以金属锂片为对电极，隔膜为 Celgard 2500，电解液为 1.0 mol/L LiPF₆ 的碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二乙酯(DEC)的混合液(EC:DEC 的体积比为 1:1)，电池封口后静置 24 h。采用电池测试系统(CT-4008T 型，深圳新威电子有限公司)对电池进行恒流充放电测试，电势窗口为 0.01~3.0 V，电流密度为 0.05~2 A·g⁻¹。

Table 1. The main chemical composition of iron tailings (wt%)

表 1. 铁尾矿的主要化学组成(wt%)

SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	其他
67.90	10.10	9.75	3.68	2.88	2.46	2.30	0.34	0.58

2.2. 样品的制备

1) 选取 10 ml 蒸馏水加入烧瓶，加入 10.00 g 铁尾矿(200 目过筛)，将 40 ml 稀硫酸溶液(体积比 H₂SO₄:H₂O = 1:2)加入烧瓶内，恒温油浴 100℃，300 r/min 磁力搅拌 2.5 h，酸浸液趁热抽滤。滤液主要成分为硫酸铁、硫酸铝及其他可溶性硫酸盐。将滤液转移至烧瓶，并加入 3.00 g 还原铁粉，恒温水浴 50℃，300 r/min 磁力搅拌 2 h，抽滤，获得蓝绿色溶液 L₁，主要成分为硫酸亚铁。

2) 将溶液 L₁ 缓慢滴入装有 110 mL 不同乙醇含量的草酸溶液(草酸的质量分数为 8 wt%，乙醇水溶液中乙醇的体积百分数分别为 0%、20%、40%、60%、80%、100%)的烧瓶中，在 40℃水浴下，300 r/min 磁力搅拌 1 h，室温陈化 1 h，抽滤，将滤渣用蒸馏水洗涤至 pH = 7，最后 80℃恒温鼓风干燥 4 h，获得不同形貌的草酸亚铁(FeC₂O₄)前驱体。由不同浓度的乙醇水溶液合成的草酸亚铁(FeC₂O₄)样品，分别命名为 FeC₂O₄-0、FeC₂O₄-20、FeC₂O₄-40、FeC₂O₄-60、FeC₂O₄-80、FeC₂O₄-100。

3) 将 FeC₂O₄ 样品在 600℃煅烧 3h，得到红色 α-Fe₂O₃ 粉体。由不同 FeC₂O₄ 前驱体合成的 α-Fe₂O₃ 样品，分别命名为 α-Fe₂O₃-0、α-Fe₂O₃-20、α-Fe₂O₃-40、α-Fe₂O₃-60、α-Fe₂O₃-80、α-Fe₂O₃-100。

3. 结果与讨论

3.1. XRD 分析

对不同浓度乙醇/水溶液合成的草酸亚铁样品进行 XRD 分析，结果如图 1 所示。草酸亚铁具有两种晶型：α-FeC₂O₄ 和 β-FeC₂O₄；α-FeC₂O₄ 属于单斜晶系，空间群为 C2/c (No.15)；β-FeC₂O₄ 属于正交晶系，空间群 Cccm (No.66) [8] [9] [10]。从图 1 中可以看出不同浓度乙醇水溶液合成的 FeC₂O₄ 样品的 XRD 衍射峰均与 β-FeC₂O₄ 的标准卡片(PDF#01-075-7291)相对应，表明在乙醇/水溶剂体系下均能合成出 Cccm 空间群的 β-草酸亚铁。不同乙醇浓度条件下制备得到的 FeC₂O₄ 样品的 XRD 衍射峰都比较窄，峰强较高，说明材料结晶度较高。随着乙醇含量的增加，(110)晶面的衍射峰以及(114)晶面衍射峰附近的杂峰逐渐消失，可能是乙醇作为表面活性剂抑制了 FeC₂O₄ (110)晶面生长以及杂质元素的沉积过程。

图 2 为不同 α-Fe₂O₃ 样品的 XRD 图谱。结果表明，样品衍射峰与 α-Fe₂O₃ 标准图谱(PDF#01-080-5405)吻合，其中在 2θ = 24.1°，33.1°，35.6°，40.8°，49.4°，54.0°，62.4°，63.9°，71.9° 和 72.2° 的衍射峰分别对应于 α-Fe₂O₃ 的(012)，(104)，(110)，(113)，(024)，(116)，(214)，(300)，(1,0,10)和(220)晶面，且无多余杂峰，可知该样品主要为 α-Fe₂O₃，也表明乙醇分散剂的添加不会影响 α-Fe₂O₃ 的结晶度和主要暴露晶面的取向。

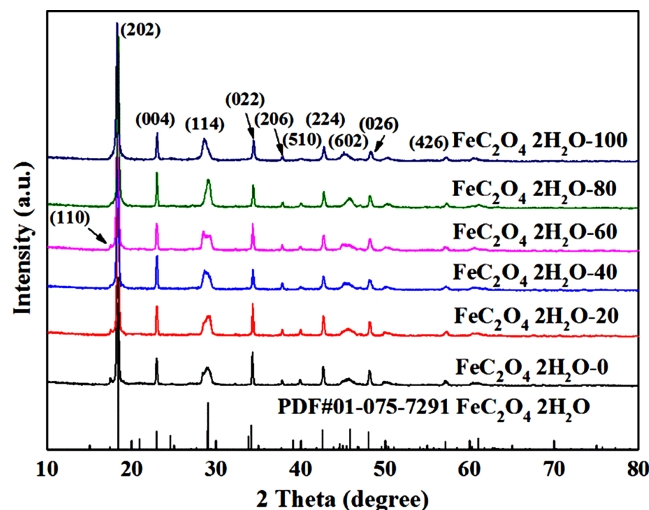


Figure 1. XRD patterns of FeC_2O_4 prepared from different concentrations of ethanol
图 1. 不同浓度乙醇制备 FeC_2O_4 的 XRD 图谱

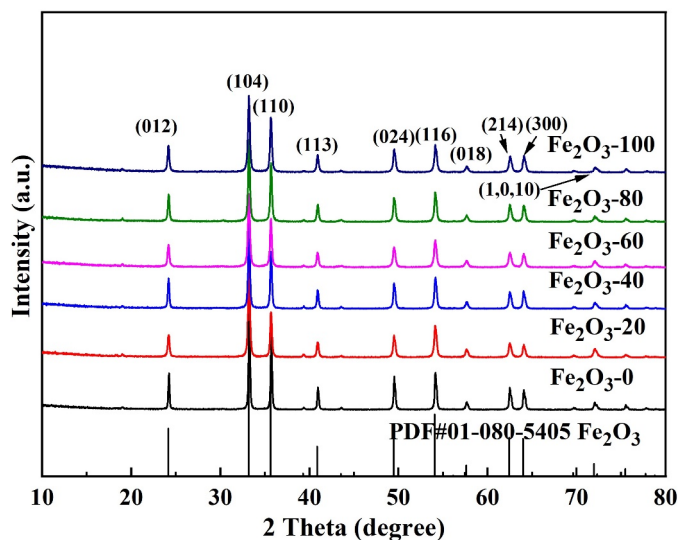


Figure 2. XRD patterns of Fe_2O_3 prepared from different concentrations of ethanol
图 2. 不同浓度乙醇制备 Fe_2O_3 的 XRD 图谱

3.2. SEM 分析

图 3 为不同浓度乙醇溶液制备的 FeC_2O_4 的 SEM 照片。由图 3(a)~(f)可以观察到，颗粒间有明显团聚现象。由图 3(a)~(d)可知，当乙醇含量 $\leq 60\%$ 时，晶粒呈块状或棱柱状结构，表面平整，粒度分布不均匀。由图 3(e)和(f)可知，当乙醇含量 $\geq 80\%$ 时，一次颗粒粒度明显减小。从热力学角度，体系自由能降低促使粒子团聚发生，一次颗粒之间通过静电或范德华力聚合，表面能随之降低。乙醇作为一种分散剂，能够降低一次颗粒表面能，抑制一次颗粒间的聚集和颗粒的长大，粒径减小[11]。

图 4 为 600°C 下焙烧制备的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 SEM 照片。从图中可以看出，样品有不同程度的团聚现象，其中 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-0}$ 团簇较大，而晶粒仍保留了 FeC_2O_4 前驱体的原有形状，由于 FeC_2O_4 煅烧分解过程中有 CO_2 析出，原有晶粒出现裂纹孔隙结构，如图 4(a)~(d)；当乙醇含量 $\geq 80\%$ 时，与焙烧前相比(图 3(e)和(f)) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的形貌无明显变化，如图 4(e)和(f)。

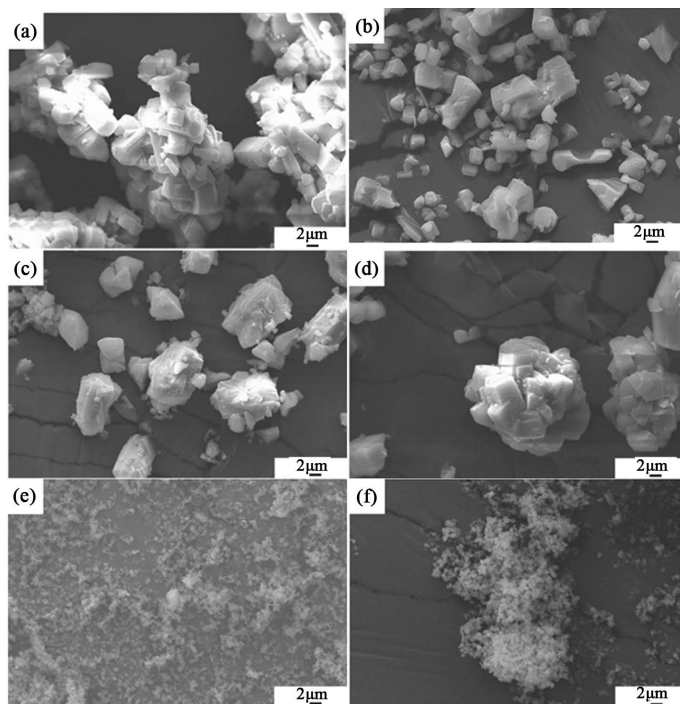


Figure 3. SEM images of FeC_2O_4 prepared from different concentrations of ethanol (a) FeC_2O_4 -0; (b) FeC_2O_4 -20; (c) FeC_2O_4 -40; (d) FeC_2O_4 -60; (e) FeC_2O_4 -80; (f) FeC_2O_4 -100

图 3. 不同浓度乙醇溶液制备的 FeC_2O_4 的 SEM 照片

(a) FeC_2O_4 -0; (b) FeC_2O_4 -20; (c) FeC_2O_4 -40; (d) FeC_2O_4 -60; (e) FeC_2O_4 -80; (f) FeC_2O_4 -100

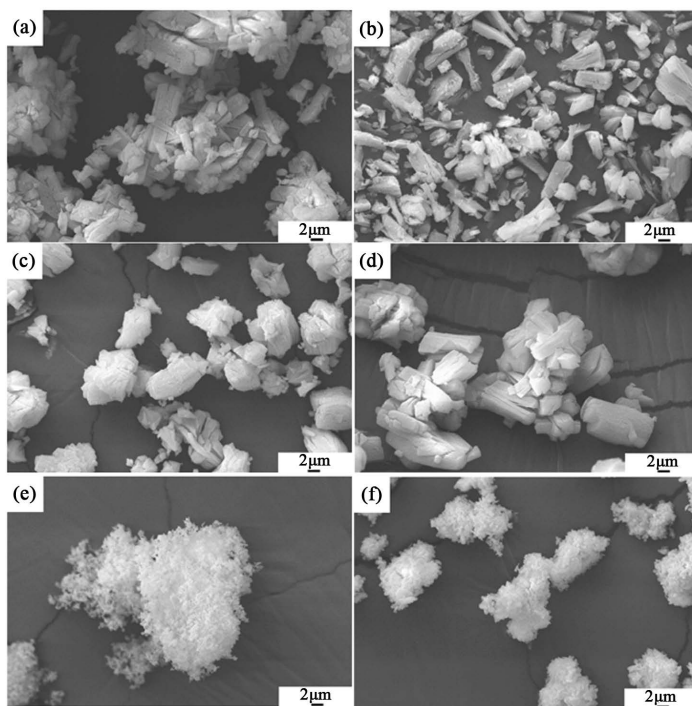


Figure 4. SEM images of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ prepared from different concentrations of ethanol (a) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -0; (b) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -20; (c) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -40; (d) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -60; (e) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -80; (f) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -100

图 4. 不同浓度乙醇溶液制备的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 SEM 照片

(a) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -0; (b) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -20; (c) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -40; (d) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -60; (e) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -80; (f) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -100

3.3. 电化学性能测试结果与分析

图 5 为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 电极在 $100\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下前五次及第十次的充放电曲线。由图 5 可以看出, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的首次放电曲线由三个阶段组成, 第一阶段是 $3.0\sim 0.8\text{ V}$ 电压迅速下降的过程, 该过程对应了 Li^+ 与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 生成 LiFe_2O_3 的过程; 第二阶段是在 0.8 V 左右出现的一个较长的放电平台, 该平台对应 Fe_2O_3 的还原过程, 即 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 与 Li^+ 发生反应生成铁纳米团簇嵌在 Li_2O 中, 该过程是贡献了最多的储锂容量; 第三个阶段则是 $0.8\sim 0\text{ V}$ 的电压范围, 主要对应于 $\text{Fe}^0/\text{Li}_2\text{O}$ 的界面储锂, 电解液的分解以及 SEI 膜的形成等过程。随着乙醇含量的增大, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 电极的首次放电(充电)比容量分别为 $1121\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ($835\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)、 $1121\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ($905\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)、 $1168\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ($900\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)、 $1174\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ($900\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)、 $1126\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ($855\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)、 $1147\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ($876\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$), 首次库伦效率分别为 74.5%、80.7%、77.1%、76.7%、75.9%、76.4%。

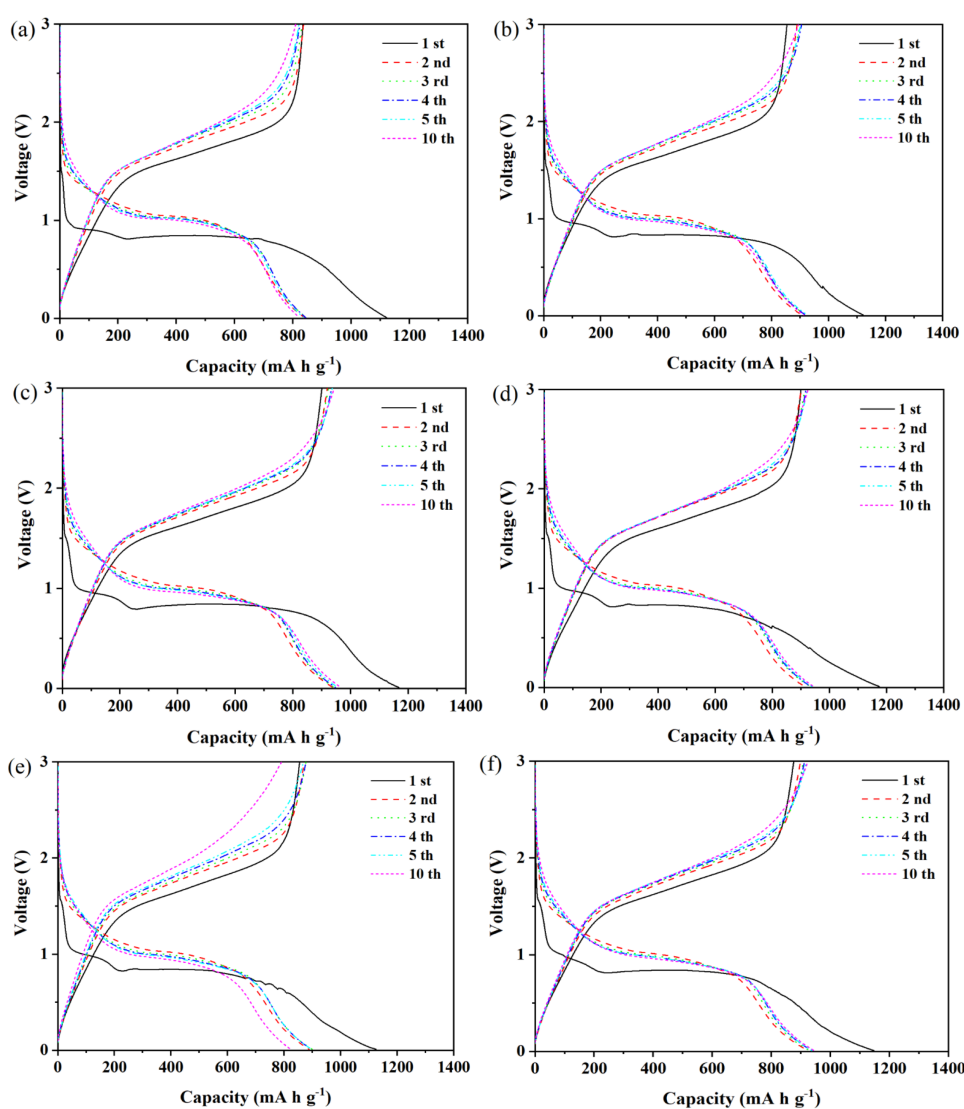


Figure 5. Galvanostatic charge/discharge profiles of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ anodes (a) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-}0$; (b) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-}20$; (c) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-}40$; (d) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-}60$; (e) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-}80$; (f) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-}100$

图 5. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 负极的充放电曲线

(a) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-}0$; (b) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-}20$; (c) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-}40$; (d) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-}60$; (e) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-}80$; (f) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-}100$

结果表明各样品的首次放电容量均超过 Fe_2O_3 电极的理论比容量($1007 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)，超比容量现象可能是由于 $\text{Fe}^0/\text{Li}_2\text{O}$ 的界面储锂行为。首次库伦效率较高，20%~25%的容量衰减主要由于 SEI 膜的形成消耗溶剂中较多的 Li^+ [12]。其中 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-60}$ 电极的比容量最高， $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-20}$ 电极的首次库伦效率最高。在接下来的循环过程中，充放电曲线的变化规律与首次类似，从图 5 可以看出，除了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-80}$ 电极，其它电极从第二到第十个循环的充放电曲线基本重合，说明前十次循环比容量趋于稳定，表现出较好的循环稳定性。

为了研究 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 负极的倍率性能，将电池在不同倍率下各循环 5 次，最后回到 $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度循环 10 次，循环次数与充放电比容量的关系曲线如图 6 所示。从图 6 中可以看出，随着电流密度的增加， $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的比容量有所衰减，这是因为高倍率下 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 与 Li^+ 的转化反应难以充分进行。在 $500 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下， $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-0/20/40/60/80/100}$ 电极的放电比容量分别可达到 $747 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $652 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $649 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $724 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $462 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $689 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。而当电流密度增大至 $2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时，各电极材料的比容量均不足 $100 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。此外，当 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-0}$ 电极经过 30 次循环后再回到 $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度经过 10 次充放电循环时，比容量保持在 $850 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ，继续充放电后，相对于其它电极材料比容量衰减缓慢，表明 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-0}$ 电极经过大电流密度的充放电过程之后，电极结构没有发生明显不可逆变化，具有较好的结构稳定性。

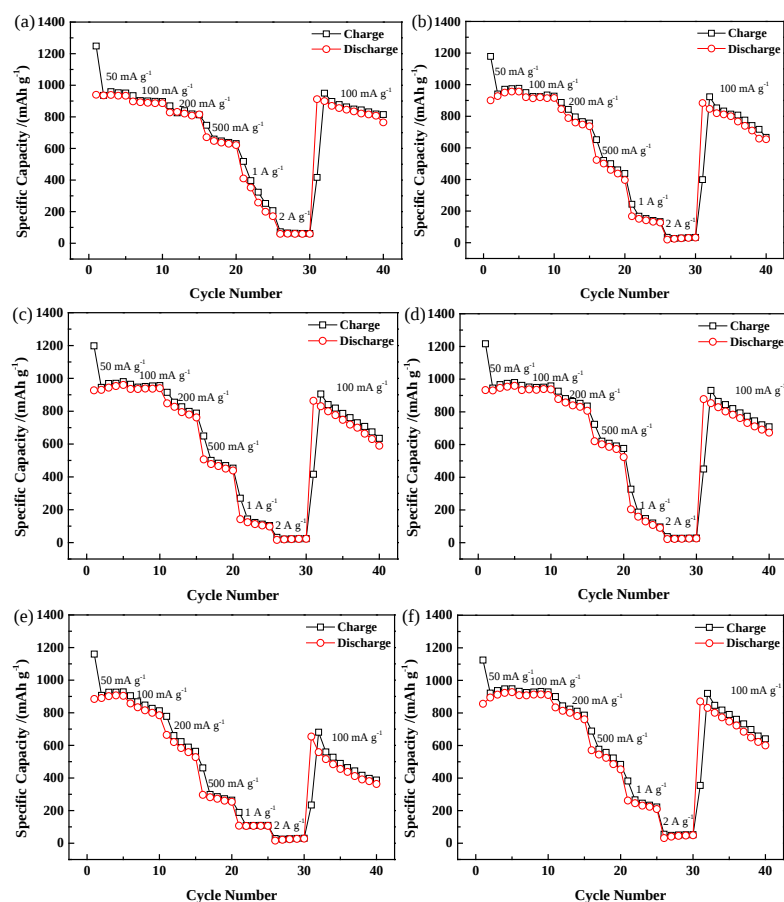


Figure 6. Rate capability profiles of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ anodes (a) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-0}$; (b) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-20}$; (c) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-40}$; (d) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-60}$; (e) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-80}$; (f) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-100}$

图 6. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 负极的倍率性能曲线

(a) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-0}$; (b) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-20}$; (c) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-40}$; (d) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-60}$; (e) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-80}$; (f) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-100}$

图 7 为不同 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 电极材料在 $100\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下循环 50 次的比容量及库伦效率变化。从图 7 可以看出, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 电极材料随着循环次数的增加, 充放电比容量随之降低, 其中 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-0}$ 电极总体变化较缓, 而其它电极比容量明显衰减, 在经过 30 次循环后又趋于稳定。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-0/20/40/60/80/100}$ 电极到第 50 次循环时放电比容量分别为 $518\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $315\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $251\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $301\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $222\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $261\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 相对于首次的容量保持率分别为 46.2%、28.1%、21.5%、25.6%、19.7%、22.8%。结果表明 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-0}$ 电极具有较好的循环稳定性。可能是由于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-0}$ 具有的多孔团簇结构在多次充放电过程中能够缓解体积变化, 结构稳定性好, 因此具有较好的循环稳定性。

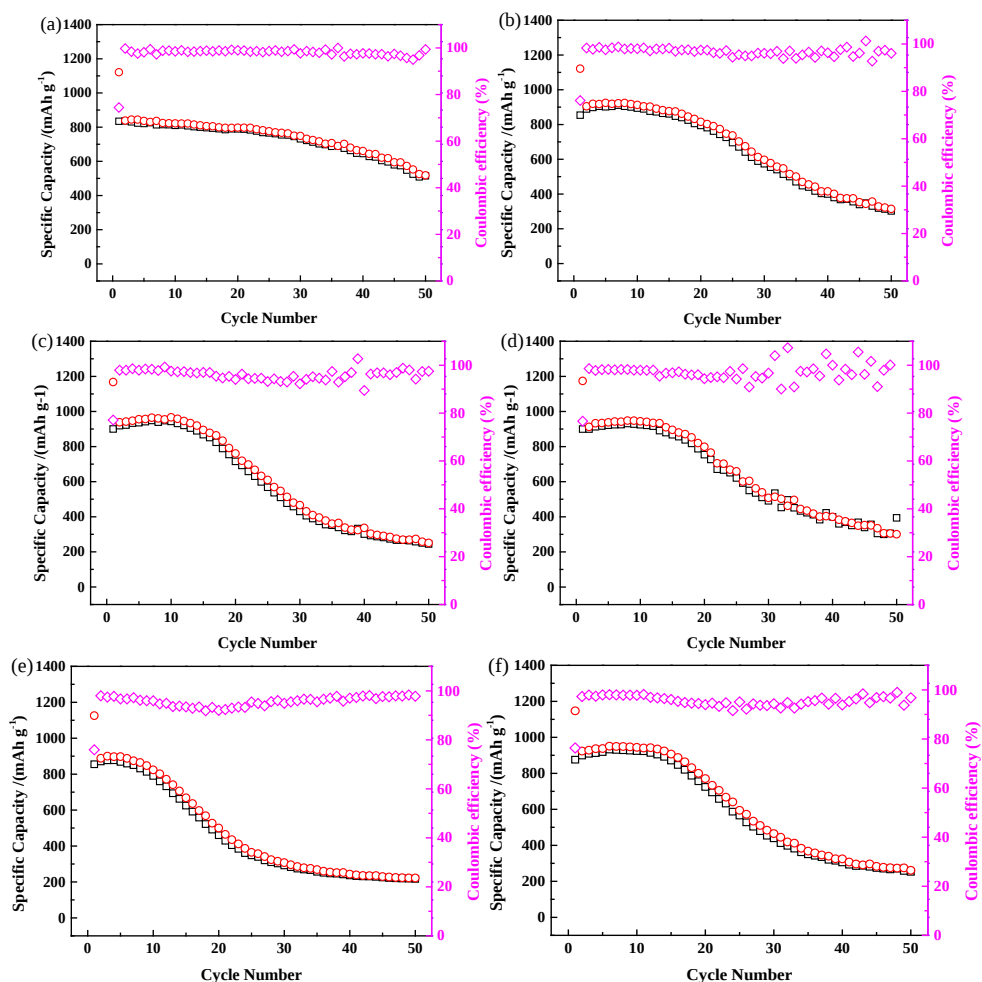


Figure 7. Cyclic capability profiles of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ anodes (a) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-0}$; (b) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-20}$; (c) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-40}$; (d) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-60}$; (e) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-80}$; (f) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-100}$

图 7. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 负极的循环性能曲线

(a) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-0}$; (b) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-20}$; (c) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-40}$; (d) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-60}$; (e) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-80}$; (f) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-100}$

4. 结论

1) 焙烧获得的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 形貌保留了不同草酸亚铁前驱体的柱状及团簇结构, 乙醇添加量 $\leq 60\%$ 时, 颗粒呈现多孔结构; 当 $\geq 80\%$ 时, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的一次颗粒粒度明显减小, 聚集成团簇。

2) 不同 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 电极的首次放电比容量均大于理论容量, 且具有较高的首次库伦效率(74.5~80.7%)。其中, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-60}$ 电极的初始放电比容量($1174\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)最大, 但循环和倍率性能较差; 而 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-0}$ 电

极具有较高的比容量($1121 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)和较好的循环性能($100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 下 50 次循环, $518 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)。

基金项目

本工作由辽宁省矿物高值化与储能材料重点实验室开放基金课题“铁尾矿制备 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /石墨烯及其表界面储钠的 DFT 研究”(ME23-06)、辽宁科技学院博士启动基金项目“铁尾矿制备锂离子电池多孔 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$ 负极材料及电化学性能研究”(2307B19)、2023 年 A 级大学生创新创业训练计划项目“铁尾矿制备锂离子电池 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 正极及其电化学性能研究”(202311430060)。

参考文献

- [1] Lu, Y., Zhang, Q. and Chen, J. (2019) Recent Progress on Lithium-Ion Batteries with High Electrochemical Performance. *Science China Chemistry*, **62**, 533-548. <https://doi.org/10.1007/s11426-018-9410-0>
- [2] Li, M., Lu, J., Chen, Z., et al. (2018) 30 Years of Lithium-Ion Batteries. *Advanced Materials*, **30**, Article 1800561. <https://doi.org/10.1002/adma.201800561>
- [3] Yi, T.F., Zhu, Y.R., Tao, W., et al. (2018) Recent Advances in the Research of $\text{MLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ ($M = 2\text{Na}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$) Anode Materials for Li-Ion Batteries. *Journal of Power Sources*, **399**, 26-41. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.07.086>
- [4] Nan, J., Guo, X., Xiao, J., et al. (2021) Nanoengineering of 2D MXene-Based Materials for Energy Storage Applications. *Small*, **17**, Article 1902085. <https://doi.org/10.1002/sml.201902085>
- [5] Sakthivel, R., Vasumathi, N., Sahu, D., et al. (2010) Synthesis of Magnetite Powder from Iron Ore Tailings. *Powder Technology*, **201**, 187-190. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2010.03.005>
- [6] Giri, S.K., Das, N.N. and Pradhan, G.C. (2011) Magnetite Powder and Kaolinite Derived from Waste Iron Ore Tailings for Environmental Applications. *Powder Technology*, **214**, 513-518. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2011.09.017>
- [7] Yao, J., Yang, Y., Li, Y., et al. (2021) Interconnected $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Nanoparticles Prepared from Leaching Liquor of Tin Ore Tailings as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, **855**, Article 157288. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157288>
- [8] 苏玉长, 陈宏艳, 胡泽星, 等. 不同维度草酸亚铁的合成及其组织结构[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2013, 44(6): 2237-2243.
- [9] Zhang, K., Li, Y., Hu, X., et al. (2021) Inhibitive Role of Crystal Water on Lithium Storage for Multilayer $\text{FeC}_2\text{O}_4\cdot x\text{H}_2\text{O}$ Anode Materials. *Chemical Engineering Journal*, **404**, Article 126464. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126464>
- [10] Zhang, K., Zhao, Q., Cui, D., et al. (2024) Enhancing Electrochemical Lithium-Storage Properties of Hydrated Iron Oxalate ($\text{FeC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) Anode Material by Combining with Dual-States Copper. *Journal of Alloys and Compounds*, **976**, Article 173036. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.173036>
- [11] 柯望, 贾艳梅, 余学峰, 等. 多方法制备草酸亚铁对其结构和形貌影响条件的探究[J]. 湖北大学学报(自然科学版), 2020, 42(2), 222-227+232.
- [12] Pan, Y., Luo, C., Yang, D., et al. (2023) Ultrathin Porous $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$ Nanosheets: Novel Preparation Strategy and High Lithium Storage. *Applied Surface Science*, **635**, Article 157763. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.157763>