研究论文

不同形貌 FeOOH 的制备及其锂电性能研究

杨圣晨[1], 王杰昱[1], 蒋　荣[1], 程建洪[1], 金　慧[1], 李东东[2,*]

(1. 湖州师范学院 工学院, 浙江 湖州, 313000; 2. 南京邮电大学 化学与生命科学学院, 柔性电子全国重点实验室, 江苏 南京 210023)

摘要: FeOOH 作为一种重要的过渡金属氧化物, 因其独特的电化学活性在锂离子电池领域展现出显著的应用潜力。通过精准调控其形貌与微观结构, 可进一步优化其电化学性能。本研究采用水热法和沉淀法协同调控, 成功制备了多种形貌可控的 FeOOH 材料。利用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)以及热重分析(TG)等手段, 对样品的晶体结构、微观形貌及热稳定性进行了系统表征。重点考察了不同形貌 FeOOH 作为锂离子电池负极材料的电化学性能。结果表明, 针状 FeOOH 表现出最优的电化学性能, 在 0.5 C 倍率下初始放电比容量达到 794.6 mAh/g, 循环 200 次后仍保持 296.2 mAh/g 的可逆容量(容量保持率为 37%), 且电极片阻抗仅为 142.2 ohm。通过添加石墨烯进行复合调控后, 电池性能得到进一步提升, 循环 200 次后的容量保持率可达 72%(557.0 mAh/g)。本研究为 FeOOH 基电极材料的形貌调控提供了实验依据, 并为其在高能量密度锂离子电池中的实际应用奠定了基础。

关键词: 锂离子电池; 负极; FeOOH; 形貌调控

中图分类号: TM912.9　　**文献标志码:** A

DOI: 10.3724/jfmd.2507044　　CSTR: 32180.14.jfmd.2507044

Preparation of FeOOH with Different Morphologies and Study on Its Lithium Battery Properties

YANG Shengchen[1], WANG Jieyu[1], JIANG Rong[1], CHENG Jianhong[1], JIN Hui[1], LI Dongdong[2,*]

(1. Department of Materials Engineering, Huzhou University, Huzhou, Zhejiang, 313000, China; 2. State Key Laboratory of Flexible Electronics, School of Chemistry and Life Sciences, Nanjing University of Posts & Telecommunications, Nanjing, Jiangsu 210023, China)

Abstract: FeOOH, as a significant transition metal oxide, demonstrates considerable potential for application in lithium-ion batteries due to its distinctive electrochemical activity. By precisely controlling its morphology and microstructure, its electrochemical performance can be further enhanced. This study successfully synthesized various morphology-controlled FeOOH materials through the combined regulation of hydrothermal and precipitation techniques. The crystal structure, microstructure, and thermal

收稿日期: 2025−07−12;　　**修订日期:** 2025−08−19

基金项目: 江苏省高校自然科学研究重大项目 (No. 22KJA480002).

作者简介: 杨圣晨(1991—), 女, 硕士, 实验师, 主要研究方向为锂离子电池等储能材料与器件(E-mail: 02589@zjhu.edu.cn).

通信作者: 李东东(1985—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为储能材料与器件,(E-mail: iamddli@njupt.edu.cn).

stability of the samples were systematically analyzed using X-ray diffraction, scanning electron microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, and thermogravimetric analysis. The electrochemical performance of FeOOH with different morphologies as anode materials for lithium-ion batteries was examined. The findings revealed that needle -shaped FeOOH exhibits the most favorable electrochemical behavior, with an initial discharge specific capacity of 794.6 mAh/g at a rate of 0.5 C and a reversible capacity of 296.2 mAh/g (capacity retention rate of 37%) after 200 cycles. The electrode sheet impedance is only 142.2 ohm, and the battery performance is further enhanced by incorporating graphene composite regulation. The capacity retention rate can reach 72% (557.0 mAh/g) after 200 cycles. This research provides experimental evidence for the morphology control of FeOOH -based electrode materials, establishing a foundation for their practical application in high-energy density lithium-ion batteries.

Key words: lithium-ion batteries; anodes; FeOOH; Morphology regulation

0 引言

全球能源需求持续增长与化石能源枯竭的矛盾已成为可持续发展面临的核心挑战。2023 年，化石燃料仍占全球能源结构的 81%，其中煤炭占比 32%，天然气占 26%，石油占 23%。在此背景下，发展可再生能源与电气化交通成为减排的关键路径，推动先进电化学储能技术的突破已成为能源领域的核心任务[1]。

锂离子电池凭借高工作电压（3.7 V）、优异的能量密度（150-300 Wh/kg）、长循环寿命（>2000 次）及环境友好性，被视为最具潜力的储能介质[2-3]。其核心工作原理基于锂离子在正负极间的可逆迁移：充电时，$LiCoO_2$ 正极释放 Li^+嵌入石墨负极形成 LiC_6，电子经外电路补偿电荷；放电时则反向进行，反应式如下：

$$xLi^+ + xe^- + 6C \leftrightarrow LixC_6 \quad (1)$$

$$LiCoO_2 \leftrightarrow Li_{1-}CoO_2 + xLi^+ + xe^- \quad (2)$$

然而，传统碳基负极[4-5]的理论容量有限（~372 mAh/g），难以满足高功率设备的需求，促使研究者转向过渡金属氧化物等新型材料体系[6-8]。

铁基化合物[9]因资源丰富、环境友好且理论容量高（~1 000 mAh/g），成为极具竞争力的负极候选材料。其中，羟基氧化铁（FeOOH）凭借大比表面积、稳定的化学性质及可调控的形貌，在吸附、催化等领域表现突出。Tabuchi 等[10]于 2009 年首次报道了 β-FeOOH 在 0.00-2.5 V（vs Li^+/Li）低电位范围内的性能，实验获得的高可逆容量可达≈1 000 mAh/g。研究团队指出，低电位区间的容量源于表面反应及 Fe(II) 向 Fe(0) 的局部还原过程。近年来，FeOOH 被证实可作为高性能锂离子电池负极材料，通过调控颗粒尺寸与微观结构，可显著提升储锂性能。目前，FeOOH 的制备方法主要包括水热法和沉淀法，但其规模化应用仍受限于形貌控制精度与电化学稳定性。本研究聚焦 FeOOH 的形貌调控策略，旨在通过优化微观结构提升其储锂性能，为开发低成本、高比能锂离子电池提供理论支持与实验依据。

基于此，本工作采用水热法和沉淀法，通过控制反应的温度和时间制备不同形貌的 FeOOH。详细分析了系列 FeOOH 的微观结构、储锂性能及其循环动力学，为 FeOOH 在锂离子电池中的应用提供了宝贵经验。

1 实验部分

1.1 材料制备

1.1.1 短棒状 FeOOH 的制备

称取 4.04 g $Fe(NO_3)_3·9H_2O$ 溶解于 10 mL 蒸馏水中，得到均一溶液（A）。称取 0.4 g NaOH 溶解于 10 mL 蒸馏水中，得到均一溶液（B）。将 $Fe(NO_3)_3·9H_2O$ 溶液缓慢滴加至 NaOH 溶液中，同时不断搅拌，直至溶液 pH 值达到 10 左右。称取 0.1 g CTAB 溶解于蒸馏水中，加入混合溶液中，继续搅拌 2 h。将反应产物用蒸馏水洗涤至中性，放入 140 ℃ 烘箱中反应 6 h，得到样品，记为 F-1。

1.1.2 球状 FeOOH 的制备

称取 4.04 g $Fe(NO_3)_3·9H_2O$ 溶解于 10 mL 蒸馏

水中, 得到均一溶液(A)。称取 0.4 g NaOH 溶解于 10 mL 蒸馏水中, 得到均一溶液(B)。将两者溶液混合, 在磁力搅拌器上搅拌 100 min 至混合均匀。随后将溶液装入水热反应釜密封, 放入烘箱中, 120 ℃ 反应 10 h。反应完成后自然冷却, 离心, 洗涤 2～3 次, 烘干至干燥, 得到样品, 记为 F-2。

1.1.3 立方体状 FeOOH 的制备

称取 6.48 g $FeCl_3·6H_2O$ 和 1.92 g NaOH, 分别溶于 4 mL 去离子水中。在磁力搅拌器上搅拌, 将 NaOH 溶液逐渐转移至 $FeCl_3·6H_2O$ 溶液中, 搅拌 100 min。待沉淀完全后, 将反应混合物转入 100 mL 水热反应釜内, 放入 180 ℃ 烘箱中反应 12 h。冷却后过滤, 用去离子水和无水乙醇分别离心洗涤 3 次, 在 80 ℃ 下干燥 4 h, 得到样品, 记为 F-3。

1.1.4 针状 FeOOH 的制备

称取 2.78 g $FeSO_4·7H_2O$ 溶解于 1000 mL 烧杯中, 加入过量 NaOH, 采用水浴机械搅拌, 水浴温度控制在 30～45 ℃ 之间, 反应 45 min 后, 加入一定量去离子水, 随后采用增氧泵对反应液体进行氧化过夜。氧化反应完成后将溶液静置, 进行抽滤洗涤, 用去离子水和无水乙醇洗涤 2～3 遍, 放入 80 ℃ 烘箱中干燥, 得到样品, 记为 F-4。

1.2 表征与测试

采用 X 射线衍射仪(D8-ADVANCE)表征 FeOOH 的晶体结构。采用扫描电镜(SEM, J-3400N)研究 FeOOH 的微观形貌。通过同步热分析仪(SDT Q600)以 10 ℃/min 升温速率研究 FeOOH 的热稳定性。采用傅里叶变换红外光谱仪(Thermo IS50)对样品官能团结构进行表征, 采用电池测试系统(新威)对电池进行充放电测试(电流密度为 0.5C, 500 mA/g), 并在辰华电化学工作站(CHI660E)进行循环伏安测试和交流阻抗测试。

2 结果与讨论

2.1 结构与形貌分析

图 1 展示了不同形貌 FeOOH 样品的 SEM 图像及其微观结构特征分析。如图 1(a)所示, 通过 $Fe(NO_3)_3·9H_2O$ 沉淀法获得的样品(F-1)呈现均匀分布的纳米棒结构[11], 颗粒尺寸较小(约 50～100 nm), 具有较高的比表面积, 有利于电解液浸润和锂离子传输。相比之下, 采用 $Fe(NO_3)_3·9H_2O$ 水热法制备的样品(F-2)为球状颗粒形貌, 颗粒分布紧密, 但存在明显的团聚现象, 导致有效比表面积降低, 且较小的球形颗粒(约 30～50 nm)可能限制锂离子的扩散动力学, 从而影响电极材料的电化学性能。此外, $FeCl_3$ 原料体系通过水热法制备的样品(F-3)呈现立方体状, 颗粒尺寸较大(约 200～300 nm), 形貌规则且分布均匀。由于相邻颗粒之间存在较大空隙, 这种结构不仅提供了更多的锂离子传输通道, 还能缓解充放电过程中的体积膨胀, 从而提升电极的循环稳定性。此外, 较大的比表面积有助于增强电极/电解液界面反应活性, 促进锂离子的快速嵌入/脱出。采用 $FeSO_4·7H_2O$ 为原料制备的样品(F-4)表现出高长径比的纳米针形貌, 颗粒分布密集且相互交织, 形成三维导电网络。这种结构不仅增大了电极材料与电解液的接触面积, 还提供了连续的电子传输路径, 从而显著提升锂离子扩散速率。

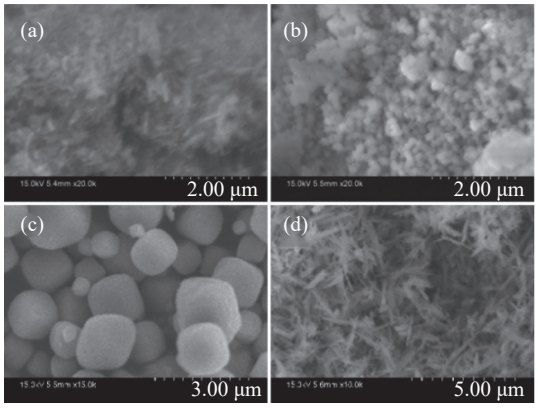


图 1 (a)F-1, (b) F-2, (c) F-3, (d)F-4 样品的 SEM 图
Fig. 1 SEM images of (a)-F-1, (b)-F-2, (c)-F-3, (d)-F-4

图 2 展示了不同形貌 FeOOH 样品的 XRD 图谱及其晶体结构分析。从图中可以看出, 四种形貌的 FeOOH 样品均表现出相似的主峰位置, 最强衍射峰均位于 $2\theta \approx 35°$ 附近, 与标准卡片(JCPDS No. 99-0055)的衍射特征高度吻合[12], 表明所制备的样品均为典型的 α-FeOOH(针铁矿)相。所有样品的特征峰主要分布在 10°~25°、30°~40°、45°~55°、60°~70°和 70°~80° 范围内, 进一步证实了产物的物相纯度。

值得注意的是, 针状和立方体状 FeOOH 的衍射峰尖锐且强度较高, 表明其结晶度良好, 晶体结

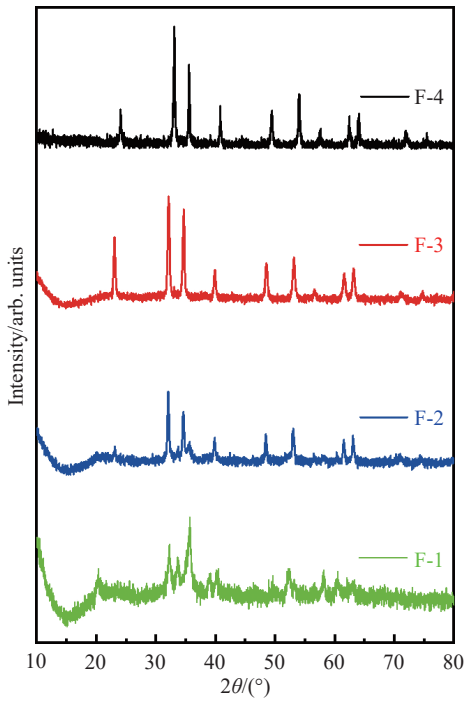


图 2　F-1、F-2、F-3 和 F-4 样品的 XRD 图

Fig. 2　XRD patterns of F-1, F-2, F-3, and F-4.

构完整。然而，立方体状 FeOOH 的衍射峰整体向低角度方向偏移约 1°，这可能归因于制备过程中中间产物的插层效应，导致晶面间距（d-spacing）增大，从而引起布拉格衍射角减小。这一现象暗示立方体状样品可能存在一定的晶格畸变或层间嵌入效应，可能影响其电化学性能。相比之下，球状 FeOOH 的 XRD 图谱显示，其第一个特征峰（~12°）和后两个峰（~50° 和 ~65°）强度较弱且宽化，这可能由于样品致密度较低或存在部分非晶相，导致衍射信号减弱。此外，短棒状 FeOOH 的 XRD 图谱中可见明显的杂峰（如 2θ ≈ 20° 和 42°），表明其结晶度较差，且产物中可能含有少量杂质或未完全转化的前驱体，这与其 SEM 观察到的较小颗粒尺寸和分布不均现象一致。

图 3 展示了不同形貌 FeOOH 在空气气氛下以 10°C/min 升温至 800°C 的热重（TG）分析结果。热分解过程呈现出与结构转变相对应的多个明显的质量损失阶段。所有样品在 100°C 附近均出现初始质量损失，这归因于物理吸附水的蒸发。值得注意的是，在 300°C 附近，球形、短棒状和针状 FeOOH 样品均表现出显著的质量损失（15~20 wt%），对应于 FeOOH 通过脱羟基作用分解为 Fe_2O_3 的过程。立方体 FeOOH 在主要分解区间的质量损失相对较弱，这可能与其样品量较少有关；然而，通过放大曲线仔细观察发现，在 275°C 附近存在一个微弱的分解平台，证实其与其他形貌具有相似的热行为。当温度超过 500°C 后，所有 TG 曲线趋于稳定，表明已完全转化为赤铁矿（α-Fe_2O_3）。最终残余质量百分比（75%~80%）与 FeOOH→Fe_2O_3 转化的理论计算结果（89.9% 理论产率）基本吻合，其差异可能源于初始水分含量及可能的中间相形成。

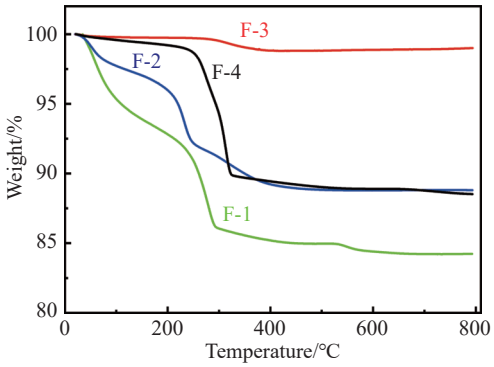


图 3　F-1、F-2、F-3 和 F-4 样品的 TG 图

Fig. 3　TG curves of F-1, F-2, F-3, and F-4.

图 4 展示了不同形貌 FeOOH 样品的 FT-IR 分析结果。通过对特征吸收峰的解析，可以深入了解各样品表面官能团的组成及其化学键合状态。所有样品在 3 500~3 000 cm^{-1} 范围内均出现明显的宽峰[13]，这归属于 O—H 键的对称和不对称伸缩振动，以及氢键相互作用。值得注意的是，针状和短棒状 FeOOH 在此区域的吸收峰相对尖锐（半峰宽约 150 cm^{-1}），而球状和立方体状样品的吸收峰明显宽化（半峰宽约 300 cm^{-1}）。这可能与不同形貌样品中羟基的氢键作用强度存在差异有关，立方体和球状样品可能具有更强的分子间氢键网络。在 1 600~1 700 cm^{-1} 范围内出现的特征峰（峰位约 1 630 cm^{-1}）可归属为 C=O 伸缩振动，这表明样品表面可能存在微量有机残留物或碳酸盐物种。该峰在不同形貌样品中的强度变化（针状>短棒状>立方体≈球状）可能反映了表面吸附有机物的含量差异。

2.2　电化学性能分析

材料的电化学性能测试采用锂金属为对电极的锂离子半电池体系进行。通过循环伏安法（CV）测试，可以直观地表征电极材料的氧化还原反应过

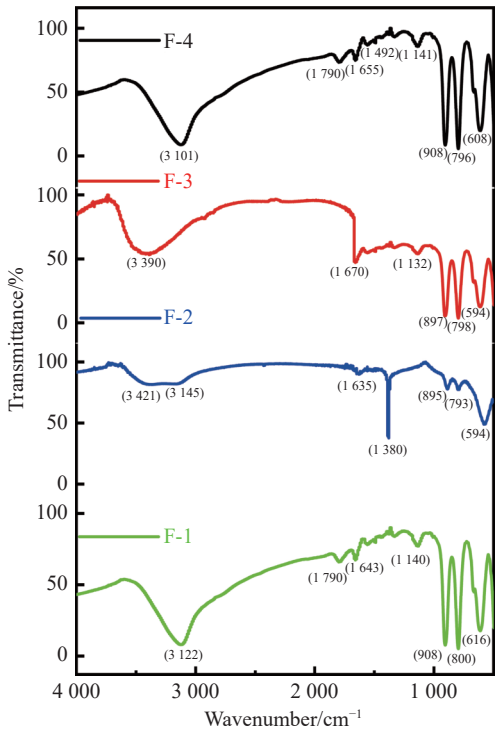


图 4　F-1、F-2、F-3 和 F-4 样品的 FT-IR 图

Fig. 4　FT-IR curves of F-1, F-2, F-3, and F-4.

程, 并进一步分析其反应价态变化及电化学可逆性[14]。图 5 展示了三个样品在第三次循环时的循环伏安曲线。在整个循环过程中, 空白铜箔的氧化还原电流极低, 表明其对电池总容量的贡献可忽略不计。这一现象说明作为集流体的铜箔仅起到电子导体作用, 不会影响电池容量。不同形状 FeOOH 的循环伏安曲线均显示出一对氧化还原峰[15]: 氧化峰位于 1.76 V 附近, 对应 $Li_{1+x}FeOOH$ 的形成; 还原峰位于 1.21 V, 对应 $Li_{1+x}FeOOH$ 的分解, 显示出一定程度的可逆性。约 0.22 V 附近的还原峰可能与电解液分解等副反应有关。其中, 棒状 FeOOH 氧化还原反应的峰电流值最大, 说明该形状的 FeOOH 具有最大的比容量。

所有样品的 EIS 谱均表现出高频区(半圆)和低频区(约 45 度直线)的特征。这一现象表明, 电极过程同时受电荷转移和扩散机制的共同调控。在将电化学系统建模为等效电路(图 6 附图)时, 该电路由扩散过程产生的电荷转移电阻(R_{ct})和 Warburg 阻抗(W_1)组成。高频区域反映了电极反应的动力学特性(即电荷转移过程), 而半圆在 x 轴上的截距则代表溶液电阻(R_Ω)与电荷转移电阻(R_{ct})的总和。从表 1 可以看出, 针状和短棒状 FeOOH 的阻抗值较小。结合前述形貌表征结果, 针状和短棒状这两种形貌不仅增大了电极材料与电解液的接触面积, 还提供了连续的电子传输路径, 显著提升了锂离子扩散速率, 从而使电池的阻抗显著降低。

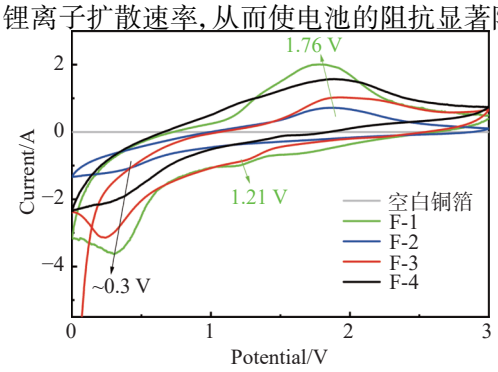


图 5　F-1、F-2、F-3 和 F-4 样品电池的 CV 图

Fig. 5　CV plots of F-1, F-2, F-3, and F-4 batteries

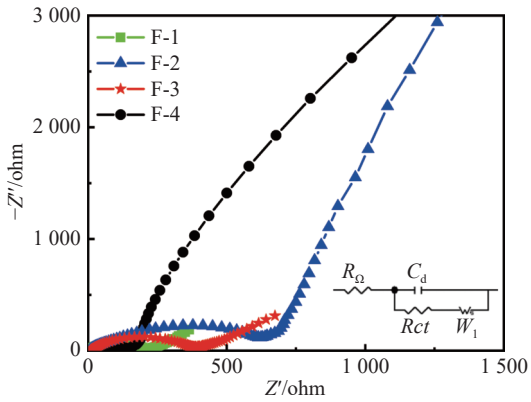


图 6　F-1、F-2、F-3 和 F-4 样品电池的 EIS 曲线

Fig. 6　EIS curves of F-1, F-2, F-3, and F-4 batteries

表 1　F–1、F–2、F–3 和 F–4 样品电池的阻抗值

Table 1　Impedance values ($R_\Omega + R_{ct}$) for F-1, F-2, F-3, and F-4.

样品名称	F-1 短棒状	F-2 球状	F-3 立方体状	F-4 针状
R_Ω+R_{ct} (ohm)	215.1	616.1	380.2	142.2

所有样品的循环曲线如图 7 所示。为进一步探究 FeOOH 的应用潜力, 我们制备了添加石墨烯的电池作为对比。将性能较优的针状 FeOOH(F-4)与 10% 石墨烯混合, 经溶解并超声处理 2 h 后得到的样品记为 F-4-GO。结果表明, 纯 FeOOH 的容量保持率较低, 这是由于在 Li^+嵌入/脱嵌过程中, FeOOH 的晶格参数变化高达 18%~22%, 导致颗粒粉化, 从而影响电池的循环性能。循环 200 圈后,

针状 FeOOH 的容量保持率为 37%, 而球状 FeOOH 的容量保持率仅为 1%。这可能是由于所制备的球状 FeOOH 颗粒尺寸不均匀, 且在循环过程中容易发生团聚, 导致容量快速衰减。通过石墨烯的复合调控, 所得样品电池(F-4-GO)的循环稳定性显著提升, 200 圈循环后容量保持率达到 72%, 较纯 FeOOH 提升了近 2 倍。这主要归因于石墨烯在 FeOOH 颗粒间构建了导电网络, 同时其柔性特性在一定程度上缓解了 FeOOH 在循环过程中的体积应变, 从而有效提升了电池的循环稳定性。

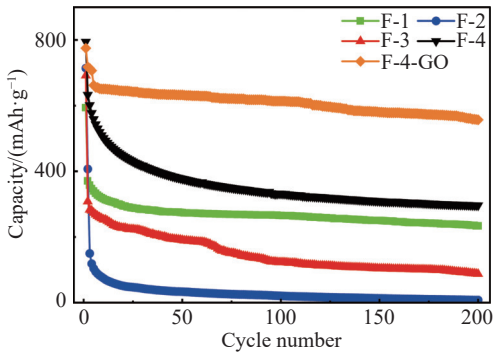


图 7　F-1、F-2、F-3、F-4 及 F-4-GO 样品电池的循环曲线
Fig. 7　Cycle curves of F-1, F-2, F-3, F-4, and F-4-GO batteries

3　结论

本文通过不同铁盐的水热法或沉淀法成功制备了四种结晶性良好且热稳定性相近的 FeOOH 材料。系统的形貌-性能关系研究表明, 针状 FeOOH 表现出最优异的电化学性能: 在 0.5 C 倍率下, 其初始放电比容量高达 794.6 mAh/g; 经过 200 次循环后, 仍保持 296.2 mAh/g 的可逆容量(容量保持率为 37%), 且电极片阻抗仅为 142.2 ohm。通过引入石墨烯进行复合改性后, 材料的电化学性能显著提升, 200 次循环后容量保持率提高至 72%(557.0 mAh/g)。本研究不仅揭示了 FeOOH 形貌对其电化学性能的影响规律, 更重要的是, 通过石墨烯复合策略有效改善了 FeOOH 基电极材料的循环稳定性(如 F-4-GO 样品已展现出 72% 的容量保持率)。这些研究成果为开发高性能 FeOOH 基锂离子电池电极材料提供了重要的实验依据和理论指导, 对推动高能量密度锂离子电池的实际应用具有重要意义。未来工作将聚焦于优化材料组成与电极结构设计, 以进一步提升其综合性能。

参考文献:

[1] 孙万雪, 蔡盛川, 王晓阳. 制度创新驱动: 我国新能源发展的关键路径与策略研究 [J]. 资源信息与工程, 2025, 40(3): 106-108,114.

[2] 唐雁雁. 锂离子电池在电动汽车中的应用现状及发展综述 [J]. 环境技术, 2023, 41(7): 94-100.

[3] XIAO J, SHI F, GLOSSMANN T, et al. From laboratory innovations to materials manufacturing for lithium-based batteries[J]. Nature Energy, 2023, 8(4): 329-339.

[4] 李微, 姜瑞婷, 杨光. 碳基材料锂离子电池的应用研究进展 [J]. 化学与粘合, 2025, 47(2): 215-218.

[5] CHEN Z, LI Y, WANG L, et al. A comprehensive review of various carbonaceous materials for anodes in lithium-ion batteries[J]. Dalton Transactions, 2024, 53(11): 4900-4921.

[6] MUCHUWENI E, MOMBESHORA E T, MUIVA C M, et al. Lithium-ion batteries: recent progress in improving the cycling and rate performances of transition metal oxide anodes by incorporating graphene-based materials[J]. Journal of Energy Storage, 2023, 73: 109013.

[7] PARK M, PARK M. Carbon nanofiber decorated ternary transition metal oxide anodes for fast charging lithium-ion batteries[J]. Energy Technology, 2023, 11(11): 2200293.

[8] MA Q, SHA J, CHEN B, et al. Synergistic optimization of composition–structure–conductive network for high-performance integrated transition metal oxide anodes for lithium-ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2025, 13: 22009-22019.

[9] YU L, WEI C, YAN Q, et al. Controlled synthesis of high-performance β-FeOOH anodes for lithium-ion batteries and their size effects[J]. Nano Energy, 2015, 13: 397-404.

[10] TABUCHI T, KATAYAMA Y, NUKUDA T, et al. Surface reaction of β-FeOOH film negative electrode for lithium-ion cells[J]. Journal of Power Sources, 2009, 191(2): 636-639.

[11] JI K X, XIA S Y, SANG X, et al. Enhanced luminol chemiluminescence with oxidase-like properties of FeOOH nanorods for the sensitive detection of uric acid[J]. Analytical Chemistry, 2023, 95(6): 3267-3273.

[12] WU X C, ZHAO Q S, GUO F, et al. Porous g-C_3N_4 and α-FeOOH bridged by carbon dots as synergetic visible-light-driven photo-Fenton catalysts for contaminated water remediation[J]. Carbon, 2021, 183: 628-640.

[13] YANG X, LIU L, YUAN R, et al. Self-assembly of metal-organic frameworks and graphene oxide as precursors for lithium-ion battery applications[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2016, 18(10): 313.

[14] GHARBI O, TRAN M T T, TRIBOLLET B, et al. Revisiting cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy analysis for capacitance measurements[J].

Electrochimica Acta, 2020, 343: 136109.

[15] BELETSKII E V, KAMENSKII M A, ALEKSEEVA E V, et al. One-step atmospheric plasma-assisted synthesis of FeOOH and FeOOH/graphite high performance anode materials for lithium-ion batteries[J]. Applied Surface Science, 2022, 597: 153698.