

采用微生物覆铜板浸出液中铁离子制备 Fe_2O_3 /石墨烯纳米复合材料的研究

张迎春, 汪明珠, 于 伟

(上海第二工业大学 环境与材料工程学院, 上海 201209)

摘 要: 针对微生物法覆铜板浸出液中的金属铁离子进行资源化处理, 提高覆铜板浸出液的附加值。以水热法处理得到的铁离子溶液为原料, 制备八面体和球形的 Fe_2O_3 /石墨烯复合材料, 并将其作为锂离子电池负极材料, 组装成扣式电池。结果显示: 八面体形貌的 Fe_2O_3 /石墨烯复合材料的比容量高于球形的, 其在 100 mA/g 电流下循环, 首次放电和充电比容量分别高达 1 343 和 970 mAh/g, 在 47 次循环后, 其放电及充电比容量分别为 769 和 740 mAh/g。

关键词: 电子废弃物; 覆铜板; Fe_2O_3 /石墨烯复合材料

中图分类号: O646

文献标志码: A

Research on Preparing Fe_2O_3 /Graphene Composites by Iron Ions in the Leaching Solution of Copper Clad by Microbial Technology

ZHANG Yingchun, WANG Mingzhu, YU Wei

(School of Environmental and Materials Engineering, Shanghai Polytechnic University, Shanghai 201209, China)

Abstract: The metal iron ions in the leaching solution of copper clad by microbiological method were recovered and the added value of the leaching solution of copper clad was improved. The octahedral and spherical Fe_2O_3 /graphene composites were prepared by using the iron ions obtained by hydrothermal method and assembled as a negative electrode for lithium ion battery. The results show that the specific volumes of Fe_2O_3 /graphene composites with octahedral morphology are higher than that of spherical, and the octahedral Fe_2O_3 /graphene composites are circulated at 100 mA/g, and the first discharge and charge specific volumes are as high as 1 343 and 970 mAh/g, after 47 cycles, the discharge and charge specific volumes are 769 and 740 mAh/g, respectively.

Keywords: electronic waste; copper clad; Fe_2O_3 /graphene composites

0 引言

废覆铜板是加工印刷线路板过程中的废弃物, 近年我国覆铜板产量稳居世界第一。国内外在废覆铜板资源化方面开展了大量研究, 但至今尚无成熟的处理工艺^[1]。废覆铜板中铁的回收工艺主要有机械物理法、焚烧法、化学法及生物法^[2]。机械物理

法只能回收大部分金属铜; 焚烧法无法实现非金属组分的回收价值; 化学法会造成二次污染; 生物法工艺简单且无二次污染。生物法是通过微生物将废覆铜板渣中的金属以离子形态溶出, 形成微生物覆铜板浸出液。为了满足电子行业 (特别是便携式电子设备) 和未来电动汽车行业对高能量电池的需求, 亟需研发比容量高、循环寿命长、倍率性能优和环保

收稿日期: 2017-02-02

通信作者: 于 伟 (1979-), 男, 山东莱芜人, 教授, 博士, 主要研究方向为热界面材料、纳米流体、热功能材料等。

E-mail: yuwei@sspu.edu.cn

基金项目: 上海第二工业大学研究生项目基金 (EGD17YJ0010) 资助

的电极材料^[3-5]。而覆铜板浸出液中含有丰富的金属资源,可以从中提取金属离子,作为原料制备复合电极,实现覆铜板浸出液的资源化处理和电极材料的进一步探索发展。

石墨烯具有优异的物理化学性质,可以运用在能量储存器件方面。由于范德华力作用,石墨烯单片在电池充放电过程中并不稳定,极易发生团聚、重新堆叠,形成层状石墨,从而造成比表面积和本征物理-化学性能衰减^[6-8]。研究发现将金属氧化物纳米颗粒与石墨烯复合,纳米粒子包覆在石墨烯表面作为隔离物,可以有效地抑制石墨烯单片的层叠。同时,纳米粒子与石墨烯之间还表现出一定的协同作用^[9-10],可以显著提高复合负极的倍率性能^[11]。此外,石墨烯的前驱体氧化石墨烯,其表面具有大量的含氧官能团,可以有效结合其他离子或官能团,促使化合物在石墨烯表面生长^[12-16]。 Fe_2O_3 被认为是锂离子电池中具有潜在应用前景的负极材料之一。付长璟等^[17]采用温和氧化和水热法一步完成了 Fe_2O_3 /石墨烯复合材料的制备,表征分析发现石墨烯和 Fe_2O_3 之间存在协同作用,表现出优异的循环稳定性、电化学储锂性能和大电流放电性能。周冠蔚^[18]通过微波辅助水热法制备了 Fe_2O_3 为颗粒状和米状的 Fe_2O_3 /石墨烯复合材料,结果发现米状的 Fe_2O_3 /石墨烯复合材料的电性能更优,说明 Fe_2O_3 的形貌对 Fe_2O_3 /石墨烯复合材料的电性能有一定的影响。

本文通过分离浸出液中的金属离子,充分利用其中的铁元素,采用水热法制备 Fe_2O_3 /石墨烯复合材料。通过控制反应前驱体,制备了两种不同形貌的 Fe_2O_3 /石墨烯复合材料,组装电池,并研究其电化学性能。

1 实验部分

1.1 氧化石墨烯的制备

采用改进的 Hummer 法制备氧化石墨烯,具体步骤如下:首先在机械搅拌下,控制反应温度不超过 $5\text{ }^\circ\text{C}$,在圆底烧瓶中依次缓慢加入 150 mL 浓硫酸、 5 g 鳞片石墨、 5 g 硝酸钠和 6 g 高锰酸钾;然后在冰浴条件下搅拌 5 h 后取出,室温下反应 7 d ;用去离子水稀释后搅拌均匀,缓慢加入 6 mL 双氧水,继续搅拌 2 h 后产生的溶液以 $5\text{ }000\text{ r/min}$ 离心 8 min ,

得到氧化石墨烯产物;最后通过超声将氧化石墨烯分散在水中,得到浓度约为 2.5 mg/mL 的氧化石墨烯溶液。

1.2 铁离子的提取

将覆铜板的微生物浸出液^[19]置于水热反应釜中, $180\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 8 h ,抽滤除去杂质后加入适量双氧水和可溶性的碳酸盐水溶液,搅拌下加热至 $60\text{ }^\circ\text{C}$,调节溶液 pH 至 $5.5\sim 6.0$,静置,过滤得到含铁的沉淀。将所得的含铁的沉淀溶于 1 mol/L 的硫酸溶液中,加入过量铁粉还原溶液中的 Fe^{3+} ,搅拌 10 h ,离心后分离沉淀得到溶液。

1.3 球形及八面体 Fe_2O_3 /石墨烯复合材料的制备

取 100 mL 2.5 mg/mL 的分散液,加入 100 g 无水乙醇,超声分散 30 min ;另取 20 g 冰,加入离心分离沉淀得到的 1 mL 溶液中,快速加至超声后的氧化石墨烯分散液中,超声分散 30 min ;边滴加过氧化氢边搅拌,超声分散 30 min ;然后置于聚四氟乙烯水热反应釜中, $180\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 12 h ,反应结束后冷却至室温;将所得的沉淀透析、冷冻干燥,得到球形 Fe_2O_3 /石墨烯复合材料。

八面体 Fe_2O_3 /石墨烯复合材料的制备步骤同理,只需将铁离子提取过程中的硫酸溶液改为盐酸。

1.4 扣式电池的组装

Fe_2O_3 /石墨烯复合材料的电化学性能通过组装扣式电池进行测试。其制备分为 4 个步骤:首先将电极材料(Fe_2O_3 /石墨烯复合材料)、导电添加剂(乙炔黑)、粘合剂(聚偏氟乙烯)按照 $8:1:1$ 的质量比进行配制,在玛瑙研钵中混合干磨 20 min ,再加入适量 N-甲基吡咯烷酮 ,湿磨调成均匀的浆料;然后制作涂布和极片。取一块铜箔,用冲头切成直径为 14 mm 的铜箔片,将制备好的浆料均匀涂布在铜箔上,涂布好的极片放在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 的烘箱中烘干;得到的电极片进行压片,压力为 1 MPa 。将压片好的电极片称量标记,减去空白极片的质量,取其平均值得到电极片上活性物质的质量;最后将称量和标记好的电极片放入充满氩气的手套箱中,组装电池。以金属锂片为电池的正极,以电极片上的 Fe_2O_3 /石墨烯复合材料作负极,使用电解液、隔膜、泡沫镍片组装成扣式电池,为防止扣式电池内部接触不良,在负极端加入发泡镍片做填充物。

1.5 表征

分离后的铁离子浓度采用电感耦合等离子体光谱仪 (ICP, Perkin-Elmer Optima 5300) 进行溶液中铁元素浓度的测定。采用扫描电子显微镜 (SEM, Hitachi S4800) 测试 Fe_2O_3 /石墨烯的复合材料的形貌。采用 X 射线衍射仪 (XRD, D8-Advance, Germany) 测试 Fe_2O_3 /石墨烯复合材料相组成和结晶度, 并表征其结构。采用武汉蓝博蓝电测试系统测试扣式电池的充放电电容。

2 结果与讨论

经过高温高压、过滤和分离, 铁元素的浓度采用 ICP 测定, 约为 560.9 mg/L 。图 1(a) 为 Fe_2O_3 和 Fe_2O_3 /石墨烯复合材料的热重分析图。可以看出, 在 $200\sim 300^\circ\text{C}$ 时, Fe_2O_3 和 Fe_2O_3 /石墨烯复合

材料都发生了小幅度的曲线下降, 这是因为分子间水分的流失导致物质的质量下降; $300\sim 400^\circ\text{C}$ 时, Fe_2O_3 /石墨烯曲线发生了大幅度下降, 这是因为在此期间石墨烯燃烧导致质量减少; 最后曲线趋于平稳, 即为剩余 Fe_2O_3 的质量。图 2 所示为 Fe_2O_3 和 Fe_2O_3 /石墨烯的 XRD 图。 Fe_2O_3 衍射峰的位置与标准 PDF 卡片 (JCPDS33-0664) 的 (012)、(104)、(110)、(113)、(024)、(116)、(214) 和 (300) 晶面对应。而 Fe_2O_3 /石墨烯的衍射峰位置与 Fe_2O_3 几乎完全吻合, 表明 Fe_2O_3 /石墨烯中含有 Fe_2O_3 。

图 3 所示为水热反应后得到的 Fe_2O_3 /石墨烯复合材料的 SEM 图。由图可见, Fe_2O_3 颗粒被包覆, 石墨烯纳米薄片阻止了 Fe_2O_3 颗粒的团聚, Fe_2O_3 颗粒大小也得到控制。从图 3(b) 可以看出, 颗粒为球形结构, 直径约为 300 nm ; 从图 3(d) 可以看出,

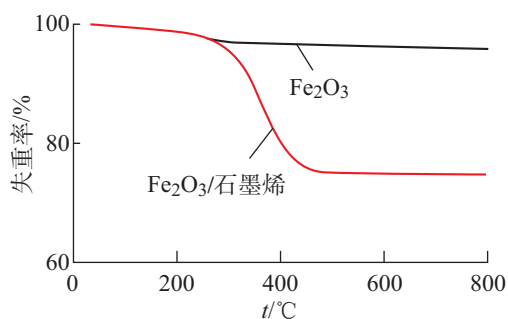


图1 产物的 TG 图

Fig. 1 The typical TG images of the product

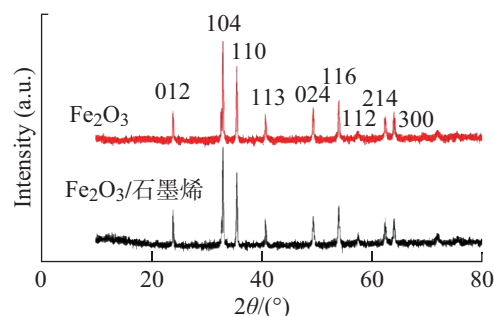


图2 产物的 XRD 图

Fig. 2 The XRD images of the product

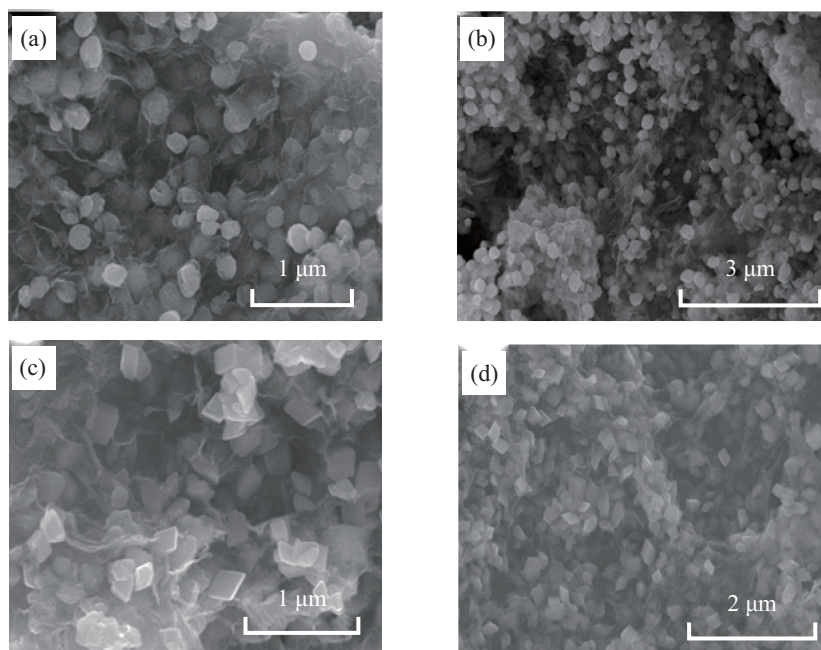


图3 硫酸亚铁 (a)、(b), 氯化亚铁 (c)、(d) 作为反应物制备的 Fe_2O_3 /石墨烯的复合材料的 SEM 图

Fig. 3 The typical SEM images of Fe_2O_3 /graphene composites prepared by FeSO_4 (a), (b) and FeCl_2 (c), (d)

Fe_2O_3 颗粒为八面体形状, 直径为 200~300 nm。 Fe_2O_3 颗粒分散在石墨烯薄片的表面。图中透明薄薄的一层就是单层石墨烯, Fe_2O_3 颗粒包覆在石墨烯表面。

根据文献 [20], Fe_2O_3 /石墨烯复合材料形成的原理如下: 因为氧化石墨烯中 C-O、C-OH、-COOH 等官能团的存在, 氧化石墨烯薄片的表面呈负电荷, 可吸附正电荷的离子, 如 Fe^{2+} 。在氧化剂的作用下, 吸附在氧化石墨烯表面的 Fe^{2+} 被氧化为 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}(\text{OH})_3$, 最终在高温高压的水热条件下, 氧化石墨烯失去官能团形成石墨烯, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}(\text{OH})_3$ 水解形成 Fe_2O_3 , 以原位聚合的方式形成聚合物包覆在石墨烯表面, 形成 Fe_2O_3 /石墨烯纳米复合材料。

将组装好的扣式电池通过武汉蓝电电池测试系统以 1 C 充放电倍率进行电化学性能测试, 充放电范围为 0.01 ~ 3.0 V。将电池正极朝上负极朝下夹在电池夹上, 与电池性能测试仪相连, 测试其电性能。

图 4(a) 为两种形貌 Fe_2O_3 /石墨烯复合材料的首次充放电曲线图。从图中可以看出, 两种形貌的 Fe_2O_3 /石墨烯复合材料的充电曲线约在 1.7 V,

升高幅度变缓, 是因为 Li 与 Fe_2O_3 反应生成 Li_2O ; 两种形貌的 Fe_2O_3 /石墨烯复合材料的放电曲线在 0.80 V 处均有一明显的平台, 是因为 Fe^{2+} 转化为 Fe。 $(\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{Li}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 3\text{Li}_2\text{O} + 2\text{Fe})^{[21]}$; 在 0.5 V 以下, 复合材料的电压缓慢下降, 是因为 Li 粒子嵌入石墨烯片层^[22]。此外, 当包覆在石墨烯上的 Fe_2O_3 为八面体形貌时, 首次放电的比容量达到了 1.343 Ah/g, 高于球形的 Fe_2O_3 /石墨烯复合材料。

图 4(b) 比较了两种形貌复合材料的循环性能。从图中可见, 随着充放电循环次数的增加, Fe_2O_3 /石墨烯复合材料的充放电容量逐渐降低, 30 次循环后, 比容量降低幅度逐渐减小, 并趋于稳定, 说明 Fe_2O_3 /石墨烯复合材料结构稳定。在 47 次充放电循环后, 八面体放电和充电比容量分别为 769、740 mAh/g, 球形为 649 和 552 mAh/g。虽然两种形貌的复合材料的比容量不是很高, 但充放电过程相对稳定, 没有出现急速减弱, 保证了电池的使用寿命, 从而更好地改善材料的循环性能。此外, 八面体形貌的 Fe_2O_3 /石墨烯复合材料的比容量高于球形材料, 这表明八面体形貌的 Fe_2O_3 与石墨烯有着更好的协同效应。

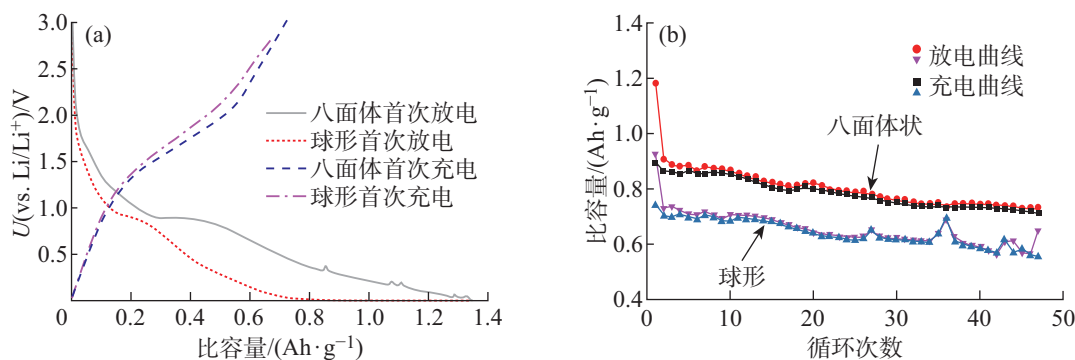


图 4 两种形貌的复合材料的首次充放电曲线图 (a) 和循环性能图 (b)

Fig. 4 The first charge and discharge curves (a) and cyclic properties curves (b) of the two composites

3 结 语

本文充分利用覆铜板微生物浸出液中的铁元素, 先通过水热反应、氧化一系列反应得到含铁的沉淀, 然后通过酸解 (硫酸、盐酸)、还原、水热法制备不同形貌的 Fe_2O_3 /石墨烯复合材料, 并对其进行表征, 将其作为锂离子电池负极材料组装成扣式电池, 并测试其电性能。结果表明, 八面体形貌的复合材料中 Fe_2O_3 与石墨烯有更好的协同效应。八面体 Fe_2O_3 /石墨烯复合材料在 100 mA/g 电流下循环, 首

次放电和充电比容量分别高达 1 343 和 970 mAh/g, 在 47 次循环后, 其放电及充电比容量分别为 769 和 740 mAh/g。

参考文献:

- [1] HADI P, XU M, LIN C S K, et al. Waste printed circuit board recycling techniques and product utilization [J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 283: 234-243.
- [2] XIANG Y, WU P X, ZHU N W, et al. Bioleaching of copper from waste printed circuit boards by bacterial consor-

- tium enriched from acid mine drainage [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 184(1/2/3): 812-818.
- [3] GOODENOUGH J B, KIM Y. Challenges for rechargeable Li batteries [J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(3): 587-603.
- [4] BRUCE P G, SCROSATI B, TARASCON J M. Nanomaterials for rechargeable lithium batteries [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47(16): 2930-2946.
- [5] HANNAN M A, HUSSAIN A, HOQUE M.M, et al. State-of-the-art and energy management system of lithium-ion batteries in electric vehicle applications: Issues and recommendations [J]. *IEEE Access*, 2018, 6(1): 19362-19378.
- [6] DING C Y, ZHOU W W, WANG B, et al. A general strategy toward graphitized carbon coating on iron oxides as advanced anodes for lithium-ion batteries [J] *Nanotechnology*, 2017, 28(34): 345404.
- [7] WU H B, CHEN J S, HNG H H, et al. Nanostructured metal oxide-based materials as advanced anodes for lithium-ion batteries [J]. *Nanoscale*, 2012, 4(8): 2526-2542.
- [8] LI D, MÜLLER M B, SCOTT G, et al. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets [J]. *Nature Nanotechnology*, 2008, 3(2): 101-105.
- [9] POIZOT P, LARUELLE S, GRUGEON S, et al. Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries [J]. *Nature*, 2000, 407(6803): 496-499.
- [10] KIM H, SEO D H, KIM S W, et al. Highly reversible Co_3O_4 /graphene hybrid anode for lithium rechargeable batteries [J]. *Carbon*, 2011, 49(1): 326-332.
- [11] CHEN S Q, WANG Y. Microwave-assisted synthesis of a Co_3O_4 -graphene sheet-on-sheet nanocomposite as a superior anode material for Li-ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(43): 9735-9739.
- [12] WU Z S, ZHOU G M, YIN L C, et al. Graphene/metal oxide composite electrode materials for energy storage [J]. *Nano Energy*, 2012, 1(1): 107-131.
- [13] LI F, JIANG J Z, WANG X J, et al. Assembly of TiO_2 /graphene with macroporous 3D network framework as advanced anode material for Li-ion batteries [J]. *RSC Advances*, 2015, 6(4): 3335-3340.
- [14] WANG G, LIU T, LUO Y J, et al. Preparation of Fe_2O_3 /graphene composite and its electrochemical performance as an anode material for lithium ion batteries [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509(24): 216-220.
- [15] SU J, CAO M H, REN L, et al. Fe_3O_4 -graphene nanocomposites with improved lithium storage and magnetism properties [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(30): 14469-14477.
- [16] ZHAO K N, LIU F N, NIU C J, et al. Graphene oxide wrapped amorphous copper vanadium oxide with enhanced capacitive behavior for high-rate and long-life lithium-ion battery anodes [J]. *Advanced Science*, 2015, 2(12): 1500154.
- [17] 付长璟, 赵伟玲, 张海礁, 等. 石墨烯/ Fe_2O_3 纳米复合材料的制备及其储锂性能研究 [J]. *人工晶体学报*, 2014, 43(5): 1217-1222.
- [18] 周冠蔚. Fe_2O_3 /石墨烯复合材料的制备及其在锂离子电池中的应用 [D]. 上海: 上海交通大学, 2013.
- [19] 张承龙, 王景伟, 白建峰, 等. 废印刷线路板微生物浸出液中铜的选择性萃取 [J]. *金属矿山*, 2009(10): 158-160.
- [20] CHEN Y W, WANG J Z, JIANG J Z, et al. Self-assembled graphene-constructed hollow Fe_2O_3 spheres with controllable size for high lithium storage [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(28): 21740-21744.
- [21] CHEN J, XU L, LI W, et al. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, nanotubes in gas sensor and lithium-ion battery applications [J]. *Advanced Materials*, 2005, 17(5): 582-586.
- [22] 邹琼, 宰建陶, 刘萍, 等. 中空 Fe_2O_3 /GNS 纳米复合材料的制备和储锂性能 [J]. *高等学校化学学报*, 2011, 32(3): 630-634.