

引文格式:蒋庆来,杨娟,唐晶晶.氟化铁正极材料的恒电位电解合成与电化学性能研究[J].中国有色冶金,2025,54(3):123-129.
JIANG Qinglai, YANG Juan, TANG Jingjing. The electrolytic synthesis and electrochemical properties of iron fluoride cathode materials[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2025, 54(3):123-129.

氟化铁正极材料的恒电位电解合成与电化学性能研究

蒋庆来¹, 杨娟², 唐晶晶²

(1.长沙职业技术学院,湖南长沙 410217; 2.中南大学冶金与环境工程学院,湖南长沙 410083)

[摘要] 氟化铁(FeF_3)材料因高电压、高容量和低成本等特点成为锂离子电池正极材料的研究热点,但其高绝缘特性严重制约了储锂性能的有效发挥,而纳米结构化可缩短锂离子扩散路径,有效提升铁基氟化物的电化学活性,但目前合成法技术依赖于复杂液相反应与高温处理,难以产业化生产。本研究采用恒电位电解在氟化氢铵(NH_4HF_2)溶液中直接合成纳米氟化铁正极材料,并通过极化曲线与循环伏安技术解析金属铁在氟化氢铵溶液中的电化学氧化路径,得到以下主要结论。极化曲线与循环伏安测试结果表明, $-0.58\text{ V}(\text{Fe}-2\text{e}^-\rightarrow\text{Fe}^{2+})$ 与 $0.01\text{ V}(\text{Fe}^{2+}-\text{e}^-\rightarrow\text{Fe}^{3+})$ 为特征氧化电位峰值;在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 下,控制阳极电位于 0.01 V 恒电位电解 1 h 合成氟化铁材料,该材料一次颗粒呈粒状和针状,粒径小于 100 nm ;该合成材料在 $2\sim 4.5\text{ V}$ 电压范围内, 0.1 C 下首次放电比容量为 220.2 mAh/g ,循环 100 次的容量保持率为 91.5% ,达到碳包覆材料的同等水平。

[关键词] 锂离子电池;正极材料;氟化铁;纳米结构化;恒电位电解合成;电化学性能

[中图分类号] TF125; TM912 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2025)03-0123-07

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/TF.2025.03.013

0 引言

太阳能、风能、潮汐能等新能源具有间歇性、地域依赖性、输出波动性及分散性等固有特性,亟需锂、钠离子电池等高效储能系统,以实现能量的时空转移与稳定输出^[1]。锂离子电池作为当前主流储能载体,其性能瓶颈主要取决于正极材料体系。在充放电过程中,正极材料既要持续提供可逆脱嵌的锂源,以补偿负极 SEI 膜形成造成的锂损耗,又因其在电池体系中质量占比约为负极的 $3\sim 4$ 倍,在实质上主导着电池整体的能量密度与循环寿命^[2]。正极材料的结构特性决定了其电化学性能,及对储能系统效能的决定性作用。

近年来,氟化铁凭借其高放电平台、高理论容量

和原料成本优势,成为下一代锂离子电池正极材料的研究热点。目前已知的结晶态铁基氟化物有 $\text{FeF}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeF}_3\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeF}_3\cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 、 FeF_3 和 FeF_2 等体系,其中 $\text{FeF}_3\cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 和 FeF_3 因具备可逆锂离子存储能力而被广泛研究,而 $\text{FeF}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 通常作为前驱体用于制备前两者。然而,铁基氟化物受限于氟离子强电负性引发的宽禁带特性,在锂化过程中存在显著动力学障碍,即转换反应阶段产生严重的电压滞后效应,且导电性差、极化严重、导致能量转换效率低及倍率性能衰减迅速^[3-4];更严峻的是,转化产物氟化锂高度绝缘,进一步加剧了电极钝化问题。因此,研究者普遍采用碳基导电网络构建策略,通过石墨烯、碳纳米管或炭黑复合提升其电子传导性^[5-8]。但此类方法需要经历材料合成与球磨改性两阶段工艺,存在流程冗长,能耗高及生产成本攀升等产业化瓶颈。

理论研究表明,通过纳米结构化缩短锂离子扩散路径可有效提升铁基氟化物的电化学活性。例如,Zhou 等^[9]采用乙醇溶剂热法将微米级 $\text{FeF}_3\cdot$

[收稿日期] 2024-10-16

[第一作者] 蒋庆来(1983—),女,湖南岳阳人,博士,教授,主要从事锂离子电池正极材料研究。

[基金项目] 湖南省科技厅自然科学基金(“锂离子电池多层级复合氟化铁正极材料的可控合成与储锂性能研究”,2023JJ60268)。

3H₂O 颗粒转化为纳米级 FeF₃·0.33H₂O, 实现 50 次循环后, 仍能保持 190 mAh/g 的容量。Zhao 等^[10]以正丙醇为介质制备的纳米 FeF₃·0.33H₂O 展现出 160 次循环后容量保持 200 mAh/g 的稳定性。Chu 等^[11]通过溶析结晶与热脱水联用技术制备 FeF₃ 纳米球, 首次放电比容量达 222 mAh/g。值得注意的是, 上述方法仍依赖复杂液相反应与高温处理。相较之下, 恒电位电解法作为一种绿色电化学合成技术, 凭借工艺简捷、能耗低及产物纯度高优势, 已在电容器电极和电催化材料制备中被成功应用^[12-14]。基于此, 本研究创新性地采用恒电位电解法直接合成纳米氟化铁正极材料, 并通过极化曲线与循环伏安技术解析金属铁在氟化氢铵溶液中的电化学氧化路径, 进而系统考察其物化特性与储锂性能的内在关联。

1 试验介绍

1.1 仪器与试剂

1) 试剂。试验用到的试剂有氟化氢铵(分析纯)、乙炔黑、聚偏二氟乙烯、N-甲基吡咯烷酮、锂片、隔膜、LiPF₆ 电解液, 均为电池级。

2) 仪器。试验用到的仪器包括 DH7000 型电化学工作站、76-1 型恒温水浴槽、PS-1 型恒电位/恒电流仪、管式炉、循环净化手套箱和电池测试系统。

1.2 极化曲线、循环伏安曲线测试

采用电化学工作站对铁电极在氟化氢铵溶液中的电化学行为进行测试分析, 得到铁电极的极化曲线和循环伏安曲线。测试体系采用 H 型电解槽, 以直径 1 cm、长度 10 cm 的铁棒(纯度 99.99%, 非工作面用环氧树脂封闭)为工作电极, 长 3 cm、宽 4 cm 的不锈钢片作为辅助电极和参比电极。

1.3 恒电位电解合成氟化铁

采用 500 mL 烧杯构建电解体系, 以饱和氟化氢铵溶液为电解液。工作电极直径 1 cm、长度 10 cm 的圆柱形铁棒, 辅助电极为同轴套的不锈钢管(内径 2 cm、厚度 1 mm、长度 10 cm)。通过恒电位/恒电流仪控制电解电位进行电位沉积, 梯度设置持续电解时间, 电解产物经去离子水过滤洗涤三次后, 转移至管式炉在氮气气氛保护下进行热处理(500 °C/2 h), 最终产物经研磨过 200 目(74 μm)筛获得氟化铁粉末材料。

1.4 样品表征及电化学性能测试

利用扫描电子显微镜(SEM, JSM-6360LV 型)及其能谱仪(EDS)分析材料形貌与元素组成; 通过 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku D/max, CuKα 辐射, 10 °/min 扫描)表征材料结构。

按 70:20:10 质量比将氟化铁、乙炔黑和聚偏二氟乙烯在 N-甲基吡咯烷酮溶剂中混合制备电极浆料, 涂覆铝箔后经 120 °C 真空干燥 12 h 得到正极片。然后在氩气手套箱中组装 CR2032 扣式电池: 负极为金属锂片; 电解液溶质为 LiPF₆, 溶剂为碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲乙酯(EMC)(质量比 1:1:1)的混合液, 浓度为 1 mol/L; 隔膜为聚丙烯微孔膜(Celgard2300)。

采用武汉蓝电 CT2001A 型电池测试系统在 2 ~ 4.5 V 电压范围内进行电化学评估, 执行 0.1 C(100 次循环)、1 C(200 次循环)的循环稳定性测试及 0.1 ~ 5 C 梯度倍率性能测试, 全程采用恒电流充放电模式并优先执行放电程序。

2 结果与讨论

2.1 极化曲线分析

通过极化曲线分析铁电极在氟化氢铵饱和溶液中的电化学行为(图 1), 其反应过程可分为三个阶段。-0.96 ~ -0.88 V 阴极极化区间, 电极表面析出气泡, 对应着溶液中氢离子的还原反应, 即 $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$; -0.88 ~ -0.19 V 阳极极化区间对应铁电极的氧化溶解反应, 即 $Fe - 2e \rightarrow Fe^{2+}$, 其中 -0.88 ~ -0.58 V 区间内电流密度随电位正移持续增大, 并于 -0.58 V 处达到峰值, 在 -0.58 ~ -0.19 V 区间形成电流平台, 电极表面达到溶解-钝化动态平衡; 电位继续正移至 -0.19 ~ 0.02 V 时, 电流密度攀升至 0.02 V 峰值, 对应 Fe²⁺ 的深度氧化成, 即 $Fe^{2+} - e \rightarrow Fe^{3+}$ 。基于此, 选择 -0.19 ~ 0.02 V 作为恒电位电解区间, 促使生成的 Fe³⁺ 与溶液中的 F⁻ 结合形成 FeF₃ 材料。

2.2 循环伏安曲线分析

通过循环伏安曲线解析铁电极在氟化氢铵饱和溶液中的氧化还原机制(图 2), 其电化学响应特征如下: 正向扫描时, 在 -0.85 V 处产生氧化电流, 至 -0.58 V 时, 出现首个氧化电流峰, 对应 $Fe - 2e \rightarrow Fe^{2+}$, 随后氧化电流衰减; 继续扫描至 -0.18 V 时氧化电流复增, 0.01 V 处出现第二个氧化电流峰,

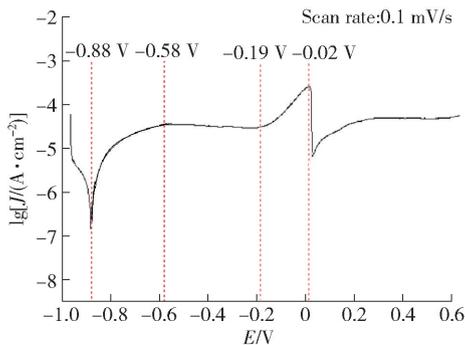


图1 铁电极在氟化氢铵饱和溶液中的极化曲线

Fig. 1 Polarization curve of the iron electrode in NH_4HF_2 saturated solution

对应 $\text{Fe}^{2+} - e \rightarrow \text{Fe}^{3+}$, 该峰电流密度较第一氧化峰增强约10倍, 证实 Fe^{2+} 的高效氧化特性; 扫描电位过0.05 V后氧化电流归零。逆向扫描时, 无还原电流峰产生, 表明氧化的三价铁离子与溶液中的氟离子结合生成的氟化铁沉淀不可逆地脱离了反应体系。循环伏安测试所得氧化电流起始电位(-0.85 V)及特征峰位(-0.58 V/0.01 V)与极化曲线数据高度吻合。因此, 选定0.01 V作为后续恒电位电解的优化参数。

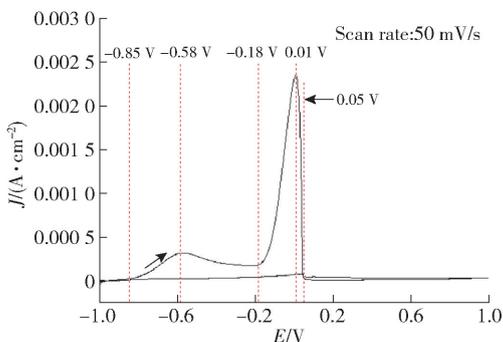


图2 铁电极在氟化氢铵饱和溶液中的循环伏安曲线

Fig. 2 Cyclic voltammetry curve of the iron electrode in NH_4HF_2 saturated solution

2.3 恒电位电解合成氟化铁

基于极化与循环伏安测试结果, 在25℃下实施0.01 V恒电位电解制备氟化铁材料, 试验结果见表1。表1数据表明, 随着电解时间延长, 氟化铁产量呈现递增趋势但增速趋缓, 同时电流效率呈现先升后降的变化规律。原因可能是该电解过程受 Fe^{3+} 扩散控制, 表现为随着电解进行, 阳极界面 Fe^{3+} 浓

度梯度增大, 导致离子迁移速率滞后于电化学反应速率, 造成产物增量递减与电流效率衰减。因此, 综合分析产量、增量速率及电流效率三项指标, 选定1.0 h为最优电解时长, 此时电流效率峰值达到56.73%。

表1 恒电位电解合成氟化铁材料的试验结果

Table 1 Results of constant potential electrolysis synthesis of FeF_3

时间/h	产物/g	产物增量/g	电流效率/%
0.5	0.87	—	51.36
1.0	1.89	1.02	56.73
1.5	2.64	0.75	45.81
2.0	3.12	0.48	33.69

2.4 氟化铁性能分析

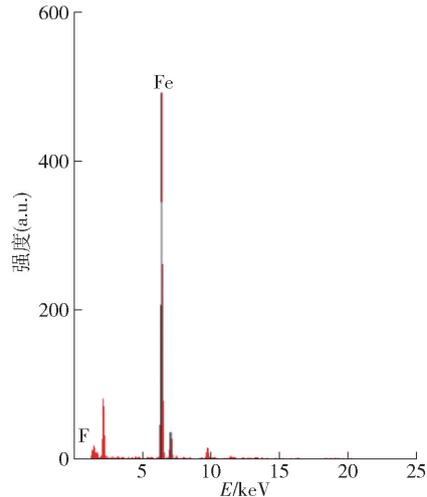
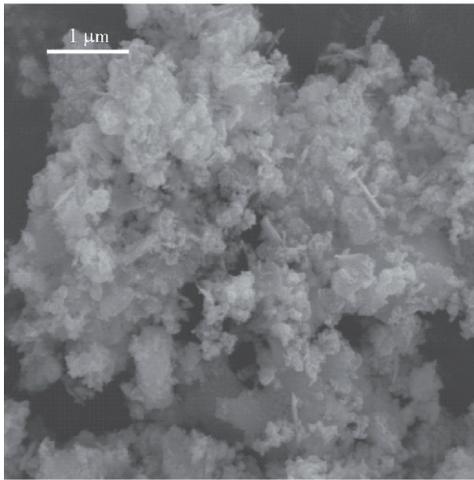
2.4.1 物理性能分析

图3(a)所示为恒电位电解1.0 h所得氟化铁材料的SEM形貌特征。一次颗粒呈粒状或针状结构, 粒径均小于100 nm, 通过表面能驱动团聚形成二次颗粒。在充放电过程中, 这种纳米级的氟化铁颗粒可显著缩短锂离子的扩散路径, 从而提升嵌/脱锂反应动力学, 显著提高氟化铁的电化学性能。图3(b)的EDS分析表明, 材料中铁元素特征峰清晰可见, 而氟元素因轻元素检测限问题未显现信号峰, 且无杂质元素特征峰出现, 证实产物纯度符合电极材料要求。

图4呈现了恒电位电解1.0 h合成的氟化铁材料的XRD谱图特征。所有衍射峰位(包括(110)、(002)、(220)等10个特征峰)均与氟化铁标准图谱(JCPDS#01-076-1262)完全吻合, 且强度相匹配良好, 各峰型尖锐, 表明氟化铁材料的结晶度好。

2.4.2 电化学性能分析

图5系统展示了恒电位电解1.0 h制备氟化铁材料的电化学性能。图5(a)为首次充放电曲线, 显示其充电比容量和放电比容量分别为235.2 mAh/g和220.2 mAh/g, 效率达93.6%。图5(b)为材料的循环性能曲线图, 表明在0.1 C倍率下100次循环后容量保持在201.5 mAh/g(保持率91.5%), 1 C倍率下200次循环后容量维持143.2 mAh/g(保持率84.2%)。图5(c)为倍率性能曲线图, 测试结果显示, 0.1 C、0.2 C、0.5 C、1 C、2 C、5 C梯度放电比容量分别为220.2、205.5、188.8、170.1、141.3和108.3 mAh/g, 恢复至0.1 C时放电比容量仍有219 mAh/g, 展现出优异的倍率耐受性与容量可逆性。



(a) SEM图

(b) EDS图

图3 氟化铁的SEM和EDS图

Fig. 3 SEM and EDS images of FeF₃

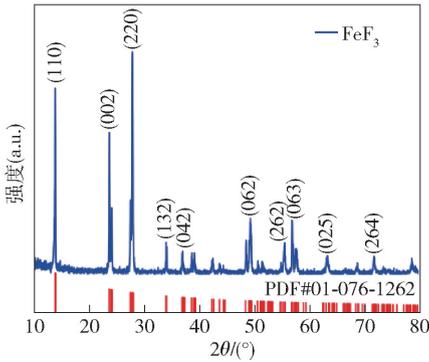
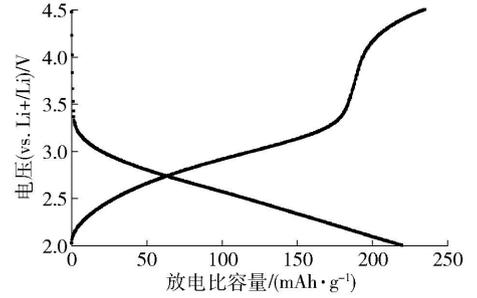


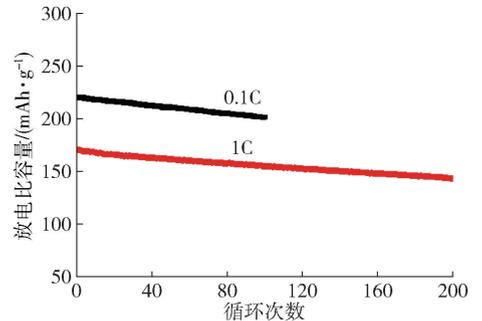
图4 氟化铁的XRD图

Fig. 4 XRD patterns of FeF₃

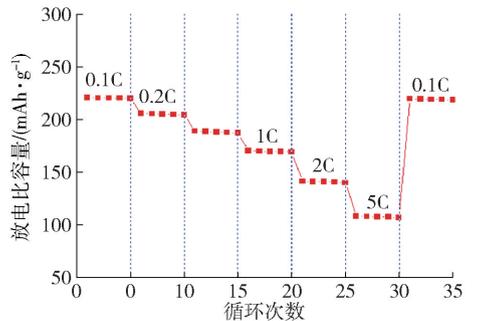
表2数据对比显示,不同结构氟化铁的颗粒粒径及电化学性能存在差异。微米级 FeF₃·0.33H₂O 在0.1 C 倍率下放电比容量仅为 173.5 mAh/g^[8];碳包覆改性样品虽提升至 280 mAh/g,但循环性能与倍率性能明显劣化^[9];采用 N 掺杂碳纳米笼包覆的体系则实现放电比容量与循环性能及倍率性能的同时优化^[10];碳/石墨烯包覆改性的纳米级无水 FeF₃ 材料普遍表现出较高的首次放电比容量、90%左右的容量保持率和较好的倍率性能^[11-13]。本工作采用恒电位电解法制备的纳米级无水 FeF₃ 材料,在未进行任何包覆改性处理条件下,0.1 C 首效达 220.2 mAh/g 且 100 次循环保持率 91.5%,性能指标与多数包覆材料相当。这一现象证实通过合成工艺调控实现材料本征纳米化,可突破传统包覆改性策略的局限,为提升铁基氟化物电化学性能提供新路径。



(a) 首次充放电曲线



(b) 循环性能曲线



(c) 倍率性能曲线

图5 氟化铁的电化学性能测试

Fig. 5 Electrochemical performance test of FeF₃

表2 各类氟化铁材料的性能对比

Table 2 Properties comparison of different FeF₃ materials

材料	粒径/nm	电化学性能 (电压范围 2.0 ~ 4.5 V)			参考文献
		首次放电比容量/ (mAh·g ⁻¹)	循环性能	倍率性能/(mAh·g ⁻¹)	
FeF ₃ ·0.33H ₂ O	~16 μm	173.5 (0.1 C)	96.2% (0.1 C 循环 100 次)	173.5 (0.1 C), 172 (0.2 C), 168 (0.5 C), 160 (1 C)	[8]
FeF ₃ ·0.33H ₂ O/C	50 ~ 400	280 (0.1 C)	67.8% (0.1 C 循环 50 次)	280 (0.1 C), 200 (0.2 C), 170 (0.5 C), 150 (1 C), 100 (5 C)	[9]
FeF ₃ ·0.33H ₂ O@N 掺杂碳纳米笼	250	208 (0.2 C)	85% (0.2 C 循环 50 次)	214 (0.1 C), 208 (0.2 C), 156 (0.5 C), 136 (1 C)	[15]
FeF ₃ /C	~100	188.3 (0.1 C)	88% (0.1 C 循环 50 次)	188.3 (0.1 C), 178.5 (0.25 C), 153.7 (0.5 C), 135.8 (1 C), 115.2 (2 C), 98.4 (5 C)	[16]
FeF ₃ /C	10 ~ 40	200 (0.1 C)	90% (1 C 循环 100 次)	200 (0.1 C), 140 (1 C), 100 (2 C), 80 (4 C), 40 (8 C)	[17]
FeF ₃ /石墨烯	20 ~ 100	210 (0.2 C)	89% (10 C 循环 50 次)	210 (0.2 C), 176 (1 C), 145 (2 C), 113 (5 C), 75 (10 C)	[18]
FeF ₃	30 ~ 100	220.2 (0.1 C)	91.5% (0.1 C 循环 100 次), 84.2% (1 C 循环 200 次)	220.2 (0.1 C), 205.5 (0.2 C), 188.8 (0.5 C), 170.1 (1 C), 141.3 (2 C), 108.3 (5 C)	本文

3 结论

本研究创新性地采用恒电位电解法直接合成纳米氟化铁正极材料,并通过极化曲线与循环伏安技术解析金属铁在氟化氢铵溶液中的电化学氧化路径,并系统考察其物化特性与储锂性能的内在关联。本工作通过电化学机理研究与应用验证相结合实现技术创新,得到以下主要结论。

1) 采用极化曲线与循环伏安技术研究了金属铁电极在氟化氢铵溶液中的电化学行为,明确 -0.58 V (Fe - 2e⁻ → Fe²⁺) 与 0.01 V (Fe²⁺ - e⁻ → Fe³⁺) 为特征氧化电位峰值。

2) 25 °C 下,控制阳极电位于 0.01 V 恒电位电解 1 h 合成了氟化铁材料,其一次颗粒呈粒状和针状,粒径小于 100 nm。

3) 合成的氟化铁材料在 2 ~ 4.5 V 电压范围内,0.1 C 下首次放电比容量为 220.2 mAh/g,循环 100 次的容量保持率为 91.5%。

4) 该电化学合成策略通过精准调控颗粒纳米化,在未引入碳包覆改性的情况下,使电化学性能达到碳包覆材料的同等水平。

[参考文献]

[1] 刘万民,秦牡丹,申斌. 电化学储能材料制备与性能表征实

验教程[M]. 长沙:中南大学出版社,2023.

LIU Wanmin, QIN Mulan, SHEN Bin. Experimental tutorial on the preparation and performance characterization of electrochemical energy storage materials[M]. Changsha: Central South University Press, 2023.

[2] 申永强. 铁基氟化物作为锂/钠离子电池正极材料的制备及其改性研究[D]. 湘潭:湘潭大学,2016.

SHEN Yongqiang. Preparation and modification of iron-based fluoride materials for Li/Na ion battery cathodes [D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2016.

[3] 姜子昂,王宇杰,陈轩锋,等. 铁基氟化物锂电池正极材料研究进展[J]. 稀有金属,2022,46(6):724-735.

JIANG Ziang, WANG Yujie, CHEN Xuanfeng, et al. Research progresses of iron-based fluoride materials for lithium battery cathodes [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2022, 46(6): 724-735.

[4] 赵刘洋. 铁基氟化物的制备及其电化学性能的研究[D]. 徐州:中国矿业大学,2021.

ZHAO Liuyang. Investigation on synthesis and electrochemical properties of iron-based fluorides [D]. Xuzhou: China University of Mining & Technology, 2021.

[5] POHL A, FARAZ M, SCHRODER A, et al. Development of a water based process for stable conversion cathodes on the basis of FeF₃[J]. Journal of Power Sources, 2016, 313: 213-222.

[6] CHU Qingxin, XING Zhicai, REN Xingang, et al. Reduced graphene oxide decorated with FeF₃ nanoparticles Facile synthesis and application as a high capacity cathode material for

- rechargeable lithium batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 111: 80 – 85.
- [7] LI C., MU X., AKEN P. A., A high - capacity cathode for lithium batteries consisting of porous microspheres of highly amorphized iron fluoride densified from its open parent phase [J]. *Advanced Energy Materials*, 2013, 3: 113 – 119.
- [8] CHEN Guanghai, ZHOU Xingzhen, BAI Ying, et al. Enhanced lithium storage capability of $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ single crystal with active insertion site exposed [J]. *Nano Energy*, 2019, 56: 884 – 892.
- [9] ZHOU Haochen, SUN Hongxu, WANG Tao, et al. Low temperature nanotailoring of hydrated compound by alcohols: $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ as an example preparation of nanosized $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ cathode material for Li-ion batteries [J]. *Inorganic Chemistry*, 2019, 58: 6765 – 6771.
- [10] ZHAO Liuyang, XU Huimin, RU Hao, et al. Nanosized $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ as cathode material for highperformance Li-ion batteries [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2021, 168(3): 1 – 10.
- [11] CHU Qingxin, XING Zhicai, TIAN Jingqi, et al. Facile preparation of porous FeF_3 nanospheres as cathode materials for rechargeable lithium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 236: 188 – 191.
- [12] 李会喜. 镍铁基氢氧化物的电化学合成及其析氧电催化行为研究[D]. 武汉: 中国地质大学, 2022.
LI Huixi. Electrochemical synthesis and electrocatalytic behavior of NiFe-based hydroxides for oxygen evolution [D]. Wuhan: China University of Geosciences, 2022.
- [13] 梁晰童, 薛冬峰. 原位电化学合成铁基电极材料及其超级电容器性能[J]. *无机化学学报*, 2020, 36(7): 1393 – 1400.
LIANG Xitong, XUE Dongfeng. In situ electrochemical synthesis of Fe-based electrode for supercapacitors[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2020, 36(7): 1393 – 1400.
- [14] 杨声海, 李为轮, 吴彦增, 等. 异辛酸镍的电化学合成[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2019, 50(7): 1521 – 1526.
YANG Shenghai, LI Weilun, WU Yanzeng, et al. Electrochemical synthesis of nickel isoocanoate [J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2019, 50(7): 1521 – 1526.
- [15] 程节, 周月, 罗薪涛, 等. 蛋黄壳结构 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}@\text{N}$ 掺杂碳纳米笼正极材料的构筑及其电化学性能 [J]. *无机材料学报*, 2024, 39(3): 299 – 305.
CHENG Jie, ZHOU Yue, LUO Xintao, et al. Construction and electrochemical properties of yolk-shell structured $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}@\text{N}$ -doped graphene nanoboxes [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2024, 39(3): 299 – 305.
- [16] KIM T., JAE W. J., KIM H., et al. Cathode material for lithium-ion batteries based on graphitized carbon-wrapped FeF_3 nanoparticles prepared by facile polymerization [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(38): 14857 – 14864.
- [17] LEE Jangwook, KANG Byoungwoo. Novel and scalable solid-state synthesis of a nanocrystalline FeF_3/C composite and its excellent electrochemical performance [J]. *Chemical Communications*, 2016, 52, 9414 – 9417.
- [18] LIU Jun, WAN Yanling, LIU Wei, et al. Mild and cost-effective synthesis of iron fluoride-graphene nanocomposites for high-rate Li-ion battery cathodes [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1: 1969 – 1975.

The electrolytic synthesis and electrochemical properties of iron fluoride cathode materials

JIANG Qinglai¹, YANG Juan², TANG Jingjing²

(1. Changsha Vocational and Technical College, Changsha 410217, China;

2. School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Iron fluoride (FeF_3) has emerged as a promising cathode material for lithium-ion batteries due to its high voltage, high capacity, and low cost. However, its highly insulating nature severely limits the effective utilization of its lithium storage capabilities. Nanostructuring can shorten lithium-ion diffusion pathways and effectively enhance the electrochemical activity of iron-based fluorides. Nevertheless, current synthesis methods rely on complex liquid-phase reactions and high-temperature treatments, making industrial-scale production challenging. This study employed constant potential electrolysis in an ammonium hydrogen fluoride (NH_4HF_2) solution to directly synthesize nanostructured iron fluoride cathode material. The electrochemical oxidation pathway of metallic iron in the NH_4HF_2 solution was elucidated using polarization curves and cyclic voltammetry techniques. The main conclusions are as follows: Polarization curves and cyclic voltammetry tests revealed characteristic oxidation potential peaks at -0.58 V ($\text{Fe} - 2e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$) and 0.01 V ($\text{Fe}^{2+} - e \rightarrow \text{Fe}^{3+}$). Controlling the anode potential at 0.01 V for 1 hour of constant potential electrolysis at $25\text{ }^\circ\text{C}$ successfully synthesized iron fluoride material. The

primary particles of the synthesized material exhibited granular and needle-like morphologies, with particle sizes below 100 nm. This material delivered an initial discharge specific capacity of 220.2 mAh/g at 0.1 C within the voltage range of 2.0 ~ 4.5 V. It demonstrated a capacity retention rate of 91.5% after 100 cycles, reaching a performance level comparable to carbon-coated materials.

Key words: lithium-ion batteries; cathode materials; FeF_3 ; nano-structuring; constant potential electrolytic synthesis; electrochemical properties

紫金矿业拟并购哈萨克斯坦大型在产金矿

6月30日,紫金矿业集团股份有限公司(以下简称“紫金矿业”)发布公告,旗下紫金黄金国际有限公司及其新加坡金哈矿业公司,计划以12亿美元的价格(对价按目标公司于2025年9月30日基准日“无现金、无负债”原则厘定,最终于基准日据实调整),将在产的哈萨克斯坦Raygorodok大型金矿(以下简称“RG金矿”)收入囊中。

这是紫金矿业2025年继完成加纳阿基姆金矿交割后的又一宗黄金资源项目并购,也是2020年以来的第8次重大金矿资源收购,是其纵深推进国际化战略的关键落子。

RG金矿位于哈萨克斯坦北部的阿克莫拉州(Akmola),包括相距2公里的北、南两个露天采坑。该矿保有资源量(金价2000美元/盎司)控制+推断级别矿石量2.41亿吨,金平均品位1.01 g/t,金金属量242.1 t。RG金矿原规划设计露采境界内保有储量(金价1750美元/盎司)矿石量9490万吨,金平均品位1.06 g/t,金金属量100.6 t。

RG金矿以处理氧化矿为主的堆浸系统于2016年投产,炭浆氰化选厂于2022年新建投产,开始处理原生矿石,终端产品为合质金(金锭)。自此,该项目产能和效益显著提升。2022—2024年,矿山分别生产金2 t、5.9 t和6 t。2024年,矿山实现销售收入4.73亿美元、净利润2.02亿美元,项目盈利能力较强,并购当年即可为公司贡献产量和利润。

紫金矿业认为,在目前金价背景下,RG金矿完全可能优化露采境界,进一步提高露采境界内资源利用率,并对矿山规模进行扩建。

紫金矿业过往的并购实践表明,其核心竞争力不仅在于精准的资产选择和出手时机,更在于并购后通过“矿石流五环归一”矿业工程管理模式,快速实现资源价值转化,既大幅提升资源储量规模,又能扩大产能和稳定现金流。

RG金矿预计剩余服务年限16年(2025—2040年),年均产金约5.5 t。根据紫金矿业技术团队初步研究,通过露采境界优化、选矿工艺流程调整等改进措施,项目采选规模有望提高至1000万吨/年,项目产量及经济效益将进一步提高。

从资源战略与产业协同的双重维度来看,此次并购为紫金矿业强化全球资源布局的关键性战略节点。这是紫金矿业今年继加纳阿基姆金矿交割之后,揽入的第二座年均产金超5吨的黄金矿山,有望显著支撑紫金矿业2028年矿产金100~110 t的规划目标。

在纷繁复杂的大变局时代,紫金矿业以战略眼光重构全球资源版图,加大力度布局国内及我国周边国家核心矿产资源,持续强化黄金资产战略性配置。

中亚是“一带一路”建设的关键区域,也是全球重要的资源富集区。RG金矿将与塔吉克斯坦的吉劳塔罗金矿、吉尔吉斯斯坦的左岸金矿,构成紫金矿业“中亚黄金三角”,并与毗邻的新疆生产、勘探和物流等基地产生显著的协同效应。