

# 铁尾矿多孔基板的制备及其在 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 纳米线合成中的应用

黄丹丹, 严倩倩, 薛旭阳, 任钰, 沈岩柏

东北大学 资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819

中图分类号: TD926.4<sup>+</sup>.2 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2020)03-0064-05

DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2020.03.010

**摘要** 以齐大山磁选的铁尾矿为原料,通过添加造孔剂采用模压—烧结法制备得到铁尾矿多孔基板,并探讨所获基板在  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米材料合成中的应用。在对铁尾矿的粒度及成分分析的基础上,考察了造孔剂聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)微球的添加量对铁尾矿多孔基板的体积密度和显气孔率的影响规律。通过扫描电镜观察可知,铁尾矿中添加10%的PMMA微球时,所获多孔基板的孔隙结构最优。以  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  为钴源,尿素为碱源,蔗糖为模板剂,采用水热法在铁尾矿多孔基板表面制备得到  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米线,并探究水热时间对  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米线形貌的影响规律。分析结果表明,在水热温度160℃反应6h时所获的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米线具有长径比高、形貌均一的特点,适用于作为纳米传感器的潜在原材料。

**关键词** 铁尾矿;PMMA微球;多孔基板; $\text{Co}_3\text{O}_4$ 纳米线;水热法

## 引言

铁矿资源是我国重要的金属矿产资源之一,其探明储量居世界前列。我国铁矿资源的特点是富矿少、贫矿多。铁矿石一般难于直接用于钢铁生产,必须预先进行选矿处理,而在选矿过程中往往会产生大量的尾矿,其占比可达到原矿产量的60%以上<sup>[1]</sup>。铁尾矿的矿物组成成分和性质也由于铁矿石的产地及选矿工艺的不同而存在较大的差异,加上技术水平和生产成本等原因,也使得尾矿的产生量较大<sup>[2]</sup>。根据中国自然资源经济研究院编制的《全国矿产资源节约与综合利用报告(2019)》,截至2018年年底,我国尾矿累积堆存量约为207亿t,其中2018年我国尾矿总产生量约为12.11亿t。在各类尾矿中,铁尾矿的产生量最大,约为4.76亿t,约占尾矿总产生量的39.31%。目前,我国综合利用尾矿资源的方式亟待拓展,大量尾矿堆存在尾矿坝内,会造成一系列问题,如尾矿的堆积占用大量的土地、尾矿坝的建设及维护消耗大量资金、尾矿中的有害物质发生转移、对周围环境产生污染和破坏等<sup>[3]</sup>。

目前,围绕尾矿资源的开发再利用产生多个研究

方向,主要包括从尾矿中回收金属和非金属矿物,将尾矿用作为矿井的填充材料,尾矿用作替代建筑原料及用于改良土壤等<sup>[4-5]</sup>。然而,尾矿资源的高效处理和应用范围还有待进一步拓宽。在纳米材料的制备和应用领域中,为了提高纳米材料的结构性能,所用基板对其形貌和尺寸的调控至关重要,并为纳米材料的生长提供有效界面和附着位点<sup>[6]</sup>。同时,不同种类的基板会对纳米材料的成核位点<sup>[7]</sup>、晶体生长<sup>[8]</sup>以及形貌控制<sup>[9]</sup>产生较大影响。目前,常用的基板主要有硅片<sup>[10-11]</sup>、石英片<sup>[12-13]</sup>、玻璃片<sup>[14-15]</sup>及AAO模板<sup>[16-17]</sup>,这些基板虽然在使用上有效可靠,但具有表面光滑或价格昂贵等局限性。本研究利用废弃的铁尾矿制备得到多孔基板,并将其作为衬底用于合成纳米材料,不仅解决了现有基板材质相对单一和价格昂贵等问题,同时也为拓宽金属尾矿资源的再利用提供了新思路。

## 1 试验材料与方法

### 1.1 试验材料

以齐大山磁选的铁尾矿为原料,直径为50 μm的

收稿日期:2019-12-20

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51674067);中央高校基本科研业务费资助项目(N182410001, N180102032);辽宁省“兴辽英才计划”项目资助(XLYC1807160);东北大学大学生创新训练计划自筹项目(191073);矿物加工科学与技术国家重点实验室开放基金资助(BGRIMM-KJSKL-2019-12)

作者简介:黄丹丹(2000-),女,安徽六安人,本科生,主要从事矿物材料及其应用研究。

通信作者:沈岩柏(1978-),男,黑龙江密山人,教授,主要从事无机非金属材料及其在传感器中的应用、矿物材料、资源微生物技术。

聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 微球为造孔剂,钾长石为烧结助剂,通过模压—烧结法制备铁尾矿多孔基板。以  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  钴源,尿素为碱源,蔗糖充当模板剂,采用水热法在多孔基板表面制备  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米线。

### 1.2 试验方法

铁尾矿多孔基板制备及水热反应流程图如图 1 所示。将铁尾矿、钾长石和去离子水按 9 : 1 : 50 的质量比进行混合,即称取 18 g 铁尾矿和 2 g 钾长石进行混合,并加入 100 mL 去离子水于玛瑙球磨罐中,设置球磨机的转速为 350 r/min,将球磨 8 h 后得到的混合料浆烘干后得到铁尾矿粉末。向获得的铁尾矿粉末中加入一定量的 PMMA 微球进行液相混合后烘干。称取 1 g 混合粉样用手动压片机在 10 MPa 条件下初压成型并保压 60 s,随后将初步成型的基板经真空密封后,置于冷等静压机磨具中在 155 MPa 下进行保压处理,以保证基板在各个方向上受力均匀,保压时间为 60 s。将压制成型的基板放入高温箱式炉中在 1 400 °C 条件下进行烧结,并保温 4 h,最后将烧结产物进行打磨、清洗,即可得到铁尾矿多孔基板。

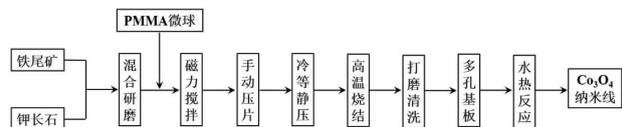


图 1 铁尾矿多孔基板制备及水热反应流程

Fig. 1 Flow chart of the preparation of porous substrate and hydrothermal reaction

将多孔基板通过基座垂直置于水热反应釜底部,然后向烧杯中加入 1 mmol 的  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和 30 mL 去离子水,磁力搅拌 10 min 后再依次加入 2 mmol 蔗糖及 4 mmol 尿素,继续搅拌 20 min 得到反应前驱液;将前驱液倒入预先放有基板的 100 mL 聚四氟乙烯内衬的反应釜中,并在 160 °C 温度下进行水热反应,设置不同的反应时间,待反应釜冷却至室温后取出基板,用去离子水冲洗后烘干,置于管式炉中进行热处理,设置热处理温度为 400 °C,热处理时间为 2 h,即可得到  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米线。图 2 所示为水热反应过程的示意图。

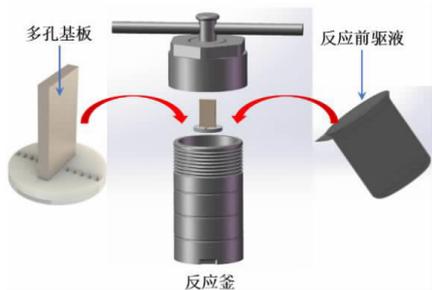


图 2 水热反应示意图

Fig. 2 Schematic diagram of hydrothermal reaction

### 1.3 表征方法

采用 X 射线荧光光谱 (XRF) 以及粒度分析仪对铁尾矿的化学成分和粒度组成进行分析;采用傅里叶红外光谱 (FT-IR) 分析铁尾矿样品中的官能团;采用阿基米德排水法测定多孔基板的显气孔率和体积密度;利用扫描电子显微镜 (SEM) 对多孔基板和所获  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米线的结构和形貌进行观察。

## 2 结果与讨论

### 2.1 原料性能表征

#### 2.1.1 铁尾矿

本试验所用铁尾矿取自齐大山磁选尾矿,化学组成分析结果如表 1 所示。从表中可以看出,该铁尾矿中的  $\text{SiO}_2$  含量非常高,约为 91.55%,同时还含有少量的其他杂质,包括  $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$  及  $\text{K}_2\text{O}$  等,但这些杂质含量均相对较低。其中铁化学物种主要为磁铁矿、赤(褐)铁矿、菱铁矿、硫化铁和硅酸盐<sup>[18-19]</sup>,表明该铁尾矿具有明显的可烧结性,适合于后续通过烧结工艺来制备多孔基板。

表 1 铁尾矿化学组成分析结果

Table 1 The chemical composition of iron tailings

Composition	$\text{SiO}_2$	$\text{MgO}$	$\text{CaO}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{K}_2\text{O}$	Others
Content/%	91.55	3.18	2.61	1.93	0.39	0.29	0.04	0.01

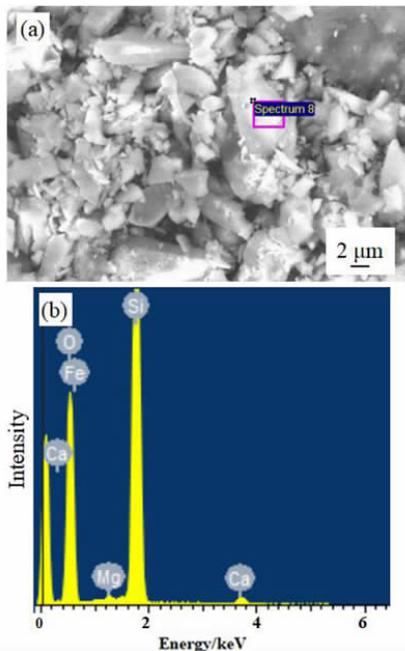


图 3 铁尾矿粉末的 SEM 照片及 EDS 能谱图

Fig. 3 SEM image and EDS pattern of iron tailings

图 3 为本试验所用铁尾矿粉末的 SEM 照片和

EDS 能谱图。从 SEM 照片中可以看出,所用铁尾矿粉末为块状颗粒,尺寸大小不等。对 EDS 能谱图分析表明,该铁尾矿颗粒主要由 Si、Fe、Ca、Mg 等元素组成,所得结果与表 1 中化学组成分析的结果相吻合。其中, Si 的存在形式为  $\text{SiO}_2$ , Mg 的存在形式为  $\text{MgO}$ , Ca 的存在形式为硅灰石<sup>[18]</sup>。

图 4 为试验所用铁尾矿经立式行星磨 (PBM-2L) 湿磨后得到的物料粒度特性曲线。可以看出,经磨矿后的铁尾矿块状颗粒的粒径主要分布在  $3 \sim 6 \mu\text{m}$  之间,适合用于多孔基板的制备。

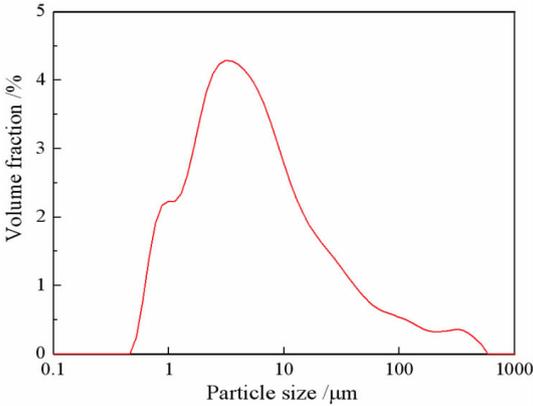


图 4 铁尾矿粉末的粒度特性曲线  
Fig. 4 Particle size characteristic curve of iron tailings

图 5 为本试验所用的铁尾矿粉末红外光谱图。由分析可知,  $3443 \text{ cm}^{-1}$  和  $1615 \text{ cm}^{-1}$  处的特征峰是 O-H 伸缩振动和弯曲振动的特征谱带,这可能是  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$  中羟基和铁尾矿颗粒表面吸附的水分子所致;波数为  $1425 \text{ cm}^{-1}$  的特征峰为  $\text{CO}_3^{2-}$  的特征谱带,这可能是由于 CaO 或 MgO 与吸附水分子反应生成  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  或  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  在空气中发生碳化而出现的  $\text{CO}_3^{2-}$  所致;波数在  $900 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$  的特征峰属于 Si-O 键的伸缩振动,该区域也是石英吸收谱带的最强吸收区,因此吸收谱带较为宽泛;波数为  $798 \text{ cm}^{-1}$  和  $695$

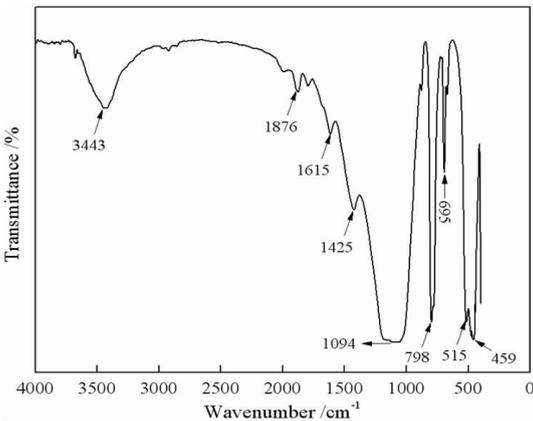


图 5 铁尾矿粉末的傅里叶红外光谱图  
Fig. 5 FTIR spectrum of iron tailings

$\text{cm}^{-1}$  的谱带也属于 Si-O 的对称伸缩振动峰;在波数为  $515 \text{ cm}^{-1}$  和  $459 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰是由铁尾矿中的 Fe-O 键的振动所致。

### 2.1.2 PMMA 微球

图 6 所示为试验中使用的造孔剂 PMMA 微球的 SEM 照片。如图所示,PMMA 微球形貌均匀一致,球形度高,粒径约为  $50 \mu\text{m}$ 。由于试验中采用研磨混料的方法会破坏 PMMA 微球的形貌和大小,并严重影响其造孔效果,所以选择在经过磨矿之后的物料中添加 PMMA 微球进行混料。

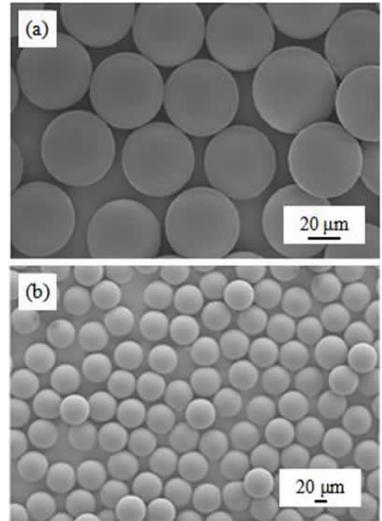


图 6 PMMA 微球的 SEM 照片  
Fig. 6 SEM images of PMMA microspheres

## 2.2 造孔剂添加量对铁尾矿多孔基板结构特性的影响

改变混合原料中造孔剂 PMMA 微球的添加量,在成型压力  $155 \text{ MPa}$ 、烧结温度  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ 、保温  $4 \text{ h}$  时进行铁尾矿多孔基板的制备。图 7 所示为不同 PMMA 微球添加量条件下所获铁尾矿多孔基板的 SEM 照片。从图中可以看出,在未添加 PMMA 微球时(图 7a),基板表面相对光滑且致密度高,仅有少量由烧结过程所产生的微孔存在。当 PMMA 微球的添加量(质量分数,下同)为 5% 时(图 7b),基板表面出现少量由于 PMMA 微球烧结挥发而产生的孔洞,其尺寸大小较为均一;但由于 PMMA 微球的添加量较少,孔洞分布较为不均匀。当 PMMA 微球的添加量为 10% 时(图 7c),所获铁尾矿基板表面的孔径大小均一,孔洞分散性良好。随着 PMMA 微球添加量的继续增加,所产生的孔洞数量也随之增加,当 PMMA 微球的添加量为 15% 时(图 7d),基板表面因孔洞分布密集而造成孔与孔之间的相互连通,从而产生更大的孔洞甚至裂缝,这将直接影响所获基板的机械强度。相较而言,在 PMMA 微球添加

量为10%时,所获铁尾矿多孔基板的表面形貌较好,表面及内部含有大量尺寸均一的孔洞,且分布相对均匀有序,孔径尺寸约在 $50\ \mu\text{m}$ 左右,适合用于后续纳米材料的制备。

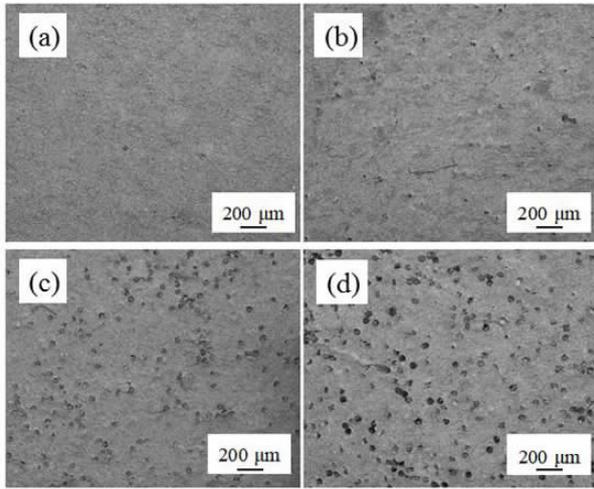


图7 不同PMMA微球添加量条件下所获多孔基板的SEM照片

Fig. 7 SEM images of the porous substrates prepared at different dosages of PMMA microspheres

图8所示为铁尾矿多孔基板的显气孔率和体积密度随PMMA微球添加量变化的曲线图。对图8分析可知,随着PMMA微球添加量的增加,多孔基板的显气孔率随之增加,而体积密度则不断下降。在PMMA微球的添加量为0~10%范围内,铁尾矿多孔基板的显气孔率和体积密度变化幅度相对较小;而在PMMA微球的添加量为10%以上时,基板的显气孔率显著上升,而体积密度则大幅下降。这是因为PMMA微球经过烧挥发后,在基板的表面和内部形成孔道,因此显气孔率随着PMMA微球添加量的增加而增加。与此同时,孔洞数量的增加同样会使基板的质量下降,在尺寸大小维持不变的情况下,其体积密度必然下降。由

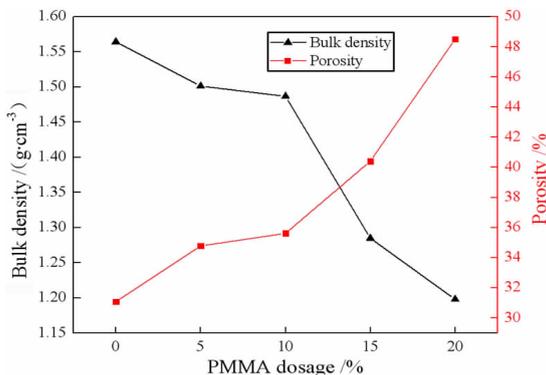


图8 不同PMMA微球添加量条件下所获多孔基板的结构特性

Fig. 8 Structural characteristic curves of the porous substrates prepared at different dosages of PMMA microspheres

分析可知,当PMMA微球的添加量过大时,所获基板内部的孔洞之间相互连通而导致其机械强度减弱,不适宜在实际应用中进行使用。因此,在制备过程中选择PMMA微球添加量为10%的铁尾矿多孔基板作为后续纳米材料制备所用。

### 2.3 水热时间对多孔基板上制备 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 纳米材料结构特性的影响

在水热反应 $160\ ^\circ\text{C}$ 时,通过观察不同水热时间条件下制备得到的 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 纳米材料形貌可知(图9),在水热时间为4h时,合成出的纳米材料呈楔状,其均匀分布在基板表面,长度在 $3\sim 5\ \mu\text{m}$ 之间(图9a,9b)。在水热时间为6h时,合成出的纳米材料呈现出较为完整的线状结构,其长度约为 $5\ \mu\text{m}$ ,直径约为 $100\ \text{nm}$ ;由低倍率SEM照片可以看出, $\text{Co}_3\text{O}_4$ 纳米线产量相较于水热反应4h时有所增加,整体呈现花簇状,且长径比高(图9c,9d)。在水热时间为8h时,合成出的纳米材料形貌为棱锥状,产物的直径明显变大,且在棱锥表面开始出现孔洞,这可能是由于水热反应时间过长,纳米材料晶相发生转变且表面产生蚀相所造成的(图9e,9f)。继续延长水热时间至10h,可以明显看到合成出的纳米材料已不再具备线状特征,而是呈现碎裂的花瓣状(图9g,9h)。随着水热时间延长至12h,基板表面所获的 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 纳米材料产量有所下降,形貌表现为卷曲的薄片结构(图9i,9j)。

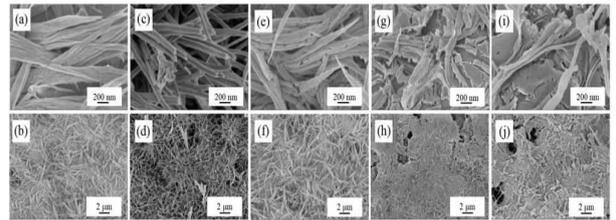


图9 不同水热时间条件下所获 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 纳米材料的SEM照片

Fig. 9 SEM images of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanomaterials prepared at different hydrothermal times

根据观察结果分析,水热时间对控制 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 纳米线的形貌有至关重要的作用,只有在适宜的水热反应时间条件下,才能获得形貌均一、长径比高的 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 纳米线。因此,本研究中确定最佳水热时间为6h。

## 3 结论

(1)利用磁选的铁尾矿为原料,通过模压—烧结法优化制备得到用于制备纳米材料的新型多孔基板,有效地降低了生产成本,并拓展了铁尾矿回收再利用的方式,有望替代价格高昂的传统基板。

(2)通过对多孔基板表面结构和形貌的分析,确定PMMA微球的最佳添加量为10%,此时多孔基板的

显气孔率为 40.2%, 体积密度为  $1.48 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

(3) 水热试验结果表明, 在  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  时水热反应 6 h, 可以在多孔基板表面获得形貌均一、长径比高的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米线, 其长度约为  $5 \text{ } \mu\text{m}$ , 直径约为  $100 \text{ nm}$ 。

#### 参考文献:

- [1] 张杰西, 赵斌, 房彬. 我国铁尾矿排放现状及综合利用研究[J]. 再生资源与循环经济, 2015, 8(9): 29-32, 44.
- [2] 张以河, 胡攀, 张娜, 陈飞旭, 王新珂, 周继超. 铁矿废石及尾矿资源综合利用与绿色矿山建设[J]. 资源与产业, 2019, 21(3): 1-13.
- [3] 曹惠昌, 郑竞, 高淑玲. 我国铁尾矿综合利用研究进展[J]. 现代矿业, 2011(510): 68-71.
- [4] 沈岩柏, 李婷婷, 张威, 等. 基于黄铁矿合成  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米颗粒及其对  $\text{NO}_2$  的气敏特性[J]. 贵州大学学报(自然科学版), 2019, 36(2): 1-6.
- [5] 王之宇, 郭家林, 李春. 铁尾矿基玻璃透水砖的制备及性能研究[J]. 矿产保护与利用, 2019, 39(4): 66-70.
- [6] 卢瑞, 朱丽佳, 郇瀚森, 沈岩柏. 硅藻土多孔基板的制备与优化[J]. 矿产保护与利用, 2018(4): 97-102.
- [7] CHEN Z, PAN D, LI Z. Recent advances in tin dioxide materials: some developments in thin films, nanowires and nanorods [J]. Chemical Reviews, 2014, 114(15): 7442-7486.
- [8] CAO X, LAN X, ZHAO C. General wet route for the growth of regular anisotropic nanostructures on silicon substrate [J]. Journal of Crystal Growth, 2007, 306(1): 225-232.
- [9] TOMOAKI TERASAKO, YUKI KAWASAKI, MASAKAZU YAGI. Growth and morphology control of  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  nanostructures by atmospheric-pressure CVD [J]. Thin Solid Films, 2016, 620: 23-29.
- [10] KOROTCENKOV G, CHO. B K. Engineering approaches for the improvement of conductometric gas sensor parameters; Part 1. Improve-

- ment of sensor sensitivity and selectivity [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2013, 188(1): 709-728.
- [11] KOROTCENKOV G, CHO. B K. The role of grain size on the thermal instability of nanostructured metal oxides used in gas sensor applications and approaches for grain-size stabilization [J]. Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, 2012, 58(4): 167-208.
  - [12] 卢革宇, 全宝富, 张彤. 气体传感器的最新进展[J]. 仪表技术与传感器, 2009, 10(S1): 134-136.
  - [13] DU Y, WANG W N, LI X W, et al. Preparation of NiO nanoparticles in microemulsion and its gas sensing performance [J]. Materials Letters, 2012, 68(1): 168-170.
  - [14] FU X Q, LIU J Y, HAN T L, et al. A three-dimensional hierarchical CdO nanostructure: Preparation and its improved gas-diffusing performance in gas sensor [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2013, 184(1): 260-267.
  - [15] GU C P, XU X J, HUANG J R, et al. Porous flower-like  $\text{In}_2\text{O}_3$  nanostructures as sensitive gas sensors for volatile organic compounds detection [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2012, 174(1): 31-38.
  - [16] BAI Z K, XIE C S, HU M L, et al. Formaldehyde sensor based on Ni-doped tetrapod-shaped ZnO nanopowder induced by external magnetic field [J]. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 2008, 41(2): 235-239.
  - [17] SHEN Y B, YAMAZAKI T, LIU Z F, et al. Influence of effective surface area on gas sensing properties of  $\text{WO}_3$  sputtered thin films [J]. Thin Solid Films, 2009, 517(6): 2069-2072.
  - [18] 李丽匣, 朱玉兰, 袁致涛, 等. 鞍山式赤铁矿石反浮选尾矿铁品位偏高机制[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2013, 34(11): 1647-1650.
  - [19] 崔宝玉, 侯端旭, 刘文刚. 齐大山反浮选尾矿理化性质及再选工艺研究[J]. 中国矿业, 2018, 27(10): 137-142.

## Preparation of Iron Tailings - Based Porous Substrate and Its Application in Synthesis of $\text{Co}_3\text{O}_4$ Nanowires

HUANG Dandan, YAN Qianqian, XUE Xuyang, REN Yu, SHEN Yanbai

School of Resources and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China

**Abstract:** The iron tailings of magnetic separation in Qidashan mineral processing plant were used as raw materials to prepare the iron tailings-based porous substrate using a mold pressing and sintering method by adding pore-making agent, and then the application of the obtained substrate in the synthesis of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanomaterials was discussed. Based on the analysis results of the particle size and composition of iron tailings, the effect of the dosage of polymethyl methacrylate (PMMA) microspheres on the bulk density and porosity of iron tailings-based porous substrate was investigated. By scanning electron microscopy (SEM) observation, the pore structure of the porous substrate was optimal when PMMA microspheres of 10% were added into iron tailings.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanowires were prepared on the porous substrate by a hydrothermal method using  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  as cobalt source, urea as alkali source and sucrose as template agent. The influence of hydrothermal time on the morphology of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanowires was also investigated. The results illustrated that  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanowires obtained at  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  for 6 h showed high length-to-diameter ratio and uniform morphology, which were suitable for acting as the potential raw materials of nanosensors.

**Key words:** iron tailings; PMMA microsphere; porous substrate;  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanowires; hydrothermal method

**引用格式:** 黄丹丹, 严倩倩, 薛旭阳, 任钰, 沈岩柏. 铁尾矿多孔基板的制备及其在  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米线合成中的应用[J]. 矿产保护与利用, 2020, 40(3): 64-68.

Huang DD, Yan QQ, Xue XY, Ren Y and Shen YB. Preparation of iron tailings-based porous substrate and its application in synthesis of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanowires[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2020, 40(3): 64-68.