doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2022.05.012

# 铬掺杂黄钾铁矾微球的制备及 OER 性能研究

陈俊雪<sup>1,2</sup>,瞿子正<sup>1,2</sup>,李中林<sup>1,2</sup>,陆羽龙<sup>1,2</sup>,王丁<sup>1,2</sup>, 吴成志<sup>1,2</sup>,李玉平<sup>1,2</sup>,何贵香<sup>3</sup>,李义兵<sup>1,2</sup>

(1. 桂林理工大学 材料科学与工程学院,广西 桂林 541004;
2. 桂林理工大学 有色金属与材料加工新技术教育部重点实验室,广西 桂林 541004;
3. 桂林理工大学(南宁分校)冶金与资源工程系,南宁 530000)

**摘要:**采用水热合成法制备出不同微观形貌的铬掺杂黄钾铁矾纳米球(KFe<sub>3-x</sub>Cr<sub>x</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>)。利用 XRD、SEM、FTIR 和 Raman 对催化剂的微观结构及物理化学性质进行了表征,使用电化学工作站对样品进行电催化析氧性能(OER)测试。结果表明,Cr<sup>3+</sup>取代部分 Fe<sup>3+</sup>的位置,随着摩尔比  $n(Fe^{3+}/Cr^{3+})$ 的提高,黄钾铁钒由不规则的纳米颗粒转变成尺寸均一的纳米球。当 $n(Fe^{3+}/Cr^{3+})=2$ 时,合成的KFe<sub>2</sub>Cr<sub>1</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>表面光滑、直径约为 450~550 nm。当电流密度为 10 mA/cm<sup>2</sup>时,过电位为 362 mV,塔菲尔斜率为 73 mV・dec<sup>-1</sup>;恒电位测试 20 h后电压无明显变化,基本趋于稳定。说明KFe<sub>2</sub>Cr<sub>1</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>微球表现出良好的 OER 催化活性和稳定性,为黄钾铁矾的应用提供了新的方向。

## Research on Preparation and OER Properties of Chromium-doped Jarosite Microspheres

CHEN Jun-xue<sup>1,2</sup>, QU Zi-zheng<sup>1,2</sup>, LI Zhong-lin<sup>1,2</sup>, LU Yu-long<sup>1,2</sup>, WANG Ding<sup>1,2</sup>,

WU Cheng-zhi<sup>1,2</sup>, LI Yu-ping<sup>1,2</sup>, HE Gui-xiang<sup>3</sup>, LI Yi-bing<sup>1,2</sup>

(1. Department of Materials Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, Guangxi, China;

2. Key Laboratory of New Processing Technology for Nonferrous Metals and Materials,

Ministry of Education, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China;

3. Department of Metallurgical and Resources Engineering, Guilin University of

Technology (Nanning Campus), Nanning 530000, China)

Abstract: A series of chromium-doped jarosite nanospheres  $KFe_{3-x}Cr_x(SO_4)_2(OH)_6$ ) with diverse microstructures were prepared by hydrothermal synthesis method. Microstructure and physicochemical properties of catalyst were investigated with the aid of XRD, SEM, FT-IR and Raman, and electrocatalytic oxygen evolution performance (OER) of samples were measured through electrochemical workstation. The results show that  $Cr^{3+}$  replaces part of  $Fe^{3+}$ , and with the increase of the molar ratio of  $n (Fe^{3+}/Cr^{3+})$ , morphology of jarosite transforms from irregular nanoparticles to uniformly sized nanospheres. When

收稿日期:2021-12-28

基金项目:广西科技重大专项(桂科 AA18242007);广西创新驱动发展专项资金资助项目(桂科 AA17204084);有色金属及材料加工新技术教育部重点实验室开放基金项目(19KF-6)

作者简介:陈俊雪(1997-),女,硕士研究生;通信作者:李义兵(1973-),男,博士,教授级高级工程师

 $n (Fe^{3+}/Cr^{3+})=2$ , the synthesized KFe<sub>2</sub>Cr<sub>1</sub> (SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (OH)<sub>6</sub> is a nano-microsphere with smooth surface and diameter is about 450~550 nm. When the current density is 10 mA/cm<sup>2</sup>, the over potential is 362 mV and the Tafel slope is 73 mV • dec<sup>-1</sup>, meanwhile, the voltage does not change significantly after 20 h of constant potential test and basically stabilized, which indicates that KFe<sub>2</sub>Cr<sub>1</sub> (SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (OH)<sub>6</sub> microsphere exhibits excellent OER catalytic performance and stability, and providing a new direction for application of jarosite.

Key words: jarosite; Cr<sup>3+</sup> doping; nano-microsphere; oxygen evolution reaction

氢能作为一种可再生能源,其热值高(142 MJ/kg), 燃烧产物无污染,是未来最能替代传统化石能源的 理想能源之一<sup>[1]</sup>。水裂解制氢是公认的未来清洁制 氢的一种有效途径,然而,无论是电催化或光催化水 裂解反应,析氧反应(OER)是关键的半反应<sup>[2-4]</sup>。 长久以来,人们都是使用贵金属 Ir 和 Ru 基材料作 为析氧反应的催化剂,而贵金属的高成本和低储量 极大地限制了它们的大规模应用<sup>[5]</sup>。因此,开发低 廉易得、高活性和稳定的非贵金属催化剂极为重要。 目前过渡金属丰富的储量、无毒无污染和较高的理 论特性,用于制备 OER 催化剂材料已受到广泛的 关注<sup>[6]</sup>。但仍存在电荷传输速率慢、动力学过程迟 缓、驱动反应过电势高等问题<sup>[7-8]</sup>,为解决上述问题, 研究者提出了很多改进策略来优化非贵金属材料的 电解水性能。

通过纳米化和元素掺杂可调控微观结构、提高 催化材料电化学性能[9-10]。纳米化是使催化材料的 尺寸更加细小均匀、比表面积增大,从而有效缩短离 子的扩散距离,增大电极与电解液的接触面积,获得 更多的电化学反应活性位[11-12]。元素掺杂则是修 饰催化剂表面电子结构、调控形貌、提高催化剂的电 导率、调节 HER 和 OER 中间体的能量,并开发额 外的活性位点<sup>[13-14]</sup>。如,WU等<sup>[15]</sup>通过掺杂金属 Cr,并将活性纳米颗粒封装在氮掺杂碳纳米管基质 中来提高 FeNi-P 的催化性能, Cr 掺杂的 FeNi-P 具 有丰富的 HER、OER 催化活性位点,在电流密度为 10 mA/cm<sup>2</sup> 时过电位分别为 240 mV 和 190 mV。 李明霞等[16] 通过铁掺杂入 NiMoO4 纳米管,得到 Ni<sub>0.75</sub>Fe<sub>0.25</sub>MoO<sub>4</sub>纳米管,用于电催化时,表现出比纯 NiMoO4纳米管优异的活性,可将过电位和塔菲尔斜 率分别降为 253 mV 和 41 mV · dec<sup>-1</sup>,而且其具有 良好的时间电流稳定性。因此,开发结合这两种 OER 策略的新型催化剂具有重要意义。

对于过渡金属(即 Fe、Co、Ni 等)-基磷酸物、氧 化物、氧水合物、钙钛矿、氮化物和硫化物。这些材 料作为 OER 催化剂都有广泛的研究<sup>[12,17-18]</sup>。但未

见相关文献报道黄钾铁钒类矿物质作为 OER 催化 剂的研究。黄铁矾属于一种天然矿物质,其公式为  $AB_3(SO_4)_2(OH)_6$ ,其中A代表单价不同的阳离 子,例如  $K^+$ 、 $Na^+$ 、 $NH_4^+$  和 $H_3O^+$ 等, B 位置可以是 Al<sup>3+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Cr<sup>3+</sup>、V<sup>3+</sup>、Ga<sup>3+</sup>等<sup>[19-20]</sup>。当 A 位置为 K<sup>+</sup>,B位置为 Fe<sup>3+</sup>形成了具有代表结构的黄钾铁 矾(KFe<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>),它是一种典型的铁基硫酸 盐,能强烈吸附溶液中某些共存离子,从而起到去除 废水中某些杂质或富集某些有价金属的作用,使其 在环境科学领域具有重要的应用前景[21-22]。但在 其他方面的应用较少,因为黄钾铁矾形貌呈菱面体 状,存在颗粒团聚严重、大小不一等问题,严重阻碍 了其用途[23-24]。本文采用液相法制备形貌可控的 Cr<sup>3+</sup>掺杂黄钾铁矾,系统考察了 Fe<sup>3+</sup>/Cr<sup>3+</sup> 对黄钾 铁钒形貌的影响,探索其作为 OER 催化剂的应用 前景。

## 1 试验

## 1.1 样品制备

在合成 KFe<sub>3-x</sub>Cr<sub>x</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>(x=1)之前, 对 Fe 与 Cr 的反应物比进行精心的优化,五水硫酸 铁(AR)与六水硫酸铬(AR)的优化摩尔比值分别为 1:0、4:1、2:1和1:1。KFe<sub>3-x</sub>Cr<sub>x</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub> (x=1)的合成是将 24 mmol 五水硫酸铁加入到 100 mL 去离子水中并置于 95 ℃的油浴锅中,再加 入 3.7 g 氢氧化钾和 12 mmol 六水硫酸铬,反应 4 h,形成的沉淀经离心、过滤、洗涤至中性,然后置于 鼓风干燥箱里 80 ℃烘干。KFe<sub>3-x</sub>Cr<sub>x</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub> (x=0、0.6、1.5)的合成方案同上。

#### 1.2 材料表征

通过 X 射线粉末衍射仪(XRD, X'Pert PRO) 分析样品的物相结构。采用场发射扫描电子显微镜 (SEM, S-4800)观察样品表面形貌与微观结构。使 用激光拉曼共聚焦显微镜拉曼光谱仪(Raman, Thermo Fisher Scientific DXR)和傅里叶变换红外 光谱(FTIR, IRTracer-100)检测矿物表面官能团特征。

#### • 79 •

## 1.3 电化学性能测试

工作电极的制备:将 8 mg 催化材料和 2 mg 导 电碳黑加入装有 20  $\mu$ L 5% nafion、500  $\mu$ L 无水乙 醇和 500  $\mu$ L 高纯水的玻璃瓶中,超声,使其处于均 匀分散的状态。将 6  $\mu$ L 催化剂浆料滴在已经打磨 处理 好 的 玻 碳 电 极 上,自 然 晾 干 (负 载 量 为 0.67 mg/cm<sup>2</sup>)。称取 4 mg 催化材料和 1 mg 导电 碳黑,加入装有 50  $\mu$ L 5% nafion、450  $\mu$ L 无水乙醇 玻璃瓶中超声,然后将其滴在 0.5×0.5 的碳纸上, 正反两面多次滴加,干燥处理,用于测试电化学稳 定性。

性能测试:采用三电极体系进行电化学性能测 试,使用玻碳电极(直径 3 mm)作为工作电极,Hg/HgO 为参比电极,碳棒作为对电极。在 N<sub>2</sub>饱和的 1 mol/L KOH 溶液中进行,所测得的结果均使用能斯特公 式  $E_{RHE} = E_{Hg/HgO} + 0.059 \times 14 + 0.098$ 转换为可逆 氢电极(1 mol/L KOH 溶液 pH 为 14)。本文采用 的电化学测试方法包括线性扫描伏安法(LSV)、交 流阻抗法(EIS)和计时电位法。其中 LSV 的测试电 位范围为 0~0.9 V,扫描速度为 5 mV/s。塔收集在 0.612 V(vs. Hg/HgO)下的电化学阻抗图谱(EIS)。 菲尔斜率(Tafel slope) b 可由  $E = b \log J$  方程得 到,其中 J 为测试的电流密度。最后电化学稳定性 采用恒电流测试,以此评价电极材料的稳定性。

## 2 结果讨论与分析

## 2.1 XRD 分析

水热法合成的黄钾铁矾 XRD 分析结果如图 1 所示。从图 1 可以看出,相应的强峰对应的 14 个明 显的衍射峰,依次出现在 20 为 14.9°、15.6°、17.2°、 24.1°、28.2°、28.7°、31.1°、35.3°、39.3°、45.8°、 49.8°、60.2°、61.5°和 70.3°,与标准卡片(JCPDS 22-0827)及文献报道结果相同<sup>[20]</sup>。样品的衍射峰 均与黄钾铁矾物相的特征相对应,无其他杂质峰,表 明样品为黄钾铁矾结构,在可检测的水平上无其他 化合物生成。XRD 衍射峰较强,可见合成的黄钾铁 矾结晶性较好。铬掺杂的黄钾铁钒和不掺杂的黄钾 铁矾相比,XRD 图谱中没有增加新的衍射峰,且三 种不同铬含量掺杂的黄钾铁矾均呈现出黄钾铁矾的 特征衍射峰,说明 Cr 的负载没有明显改变黄钾铁矾 的晶型结构。由图 1 的插图可知,黄钾铁钒的主峰 (113)位置发生约 0.074°~0.088°的偏移,(021)晶 面峰值约偏移了 0.91°~0.104°,表明铬成功掺杂入 黄钾铁矾晶格中。使用 Scherrer 公式计算出 KFe<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>、KFe<sub>4</sub> Cr<sub>1</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>、 KFe<sub>2</sub>Cr<sub>1</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>、KFe<sub>1</sub>Cr<sub>1</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>的 平均粒径分别为 59.674 66、57.969 67、55.973 90、 54.111 18 nm,说明铬掺杂使得黄钾铁矾的粒径减 小,抑制了黄钾铁钒的生长。



图 1 KFe<sub>3-x</sub>Cr<sub>x</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub> (x=0、0.6、1、1.5)的 XRD 谱 Fig. 1 XRD patterns of KFe<sub>3-x</sub>Cr<sub>x</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub> (x=0,0.6,1,1.5)

## 2.2 SEM 分析

为进一步了解合成的黄钾铁矾和铬掺杂的黄钾 铁矾微观下的粒径大小和形貌特征,对其进行 SEM 表征,结果如图 2 所示。从图 2 可以清晰地看到,合 成的四种黄钾铁矾晶体尺寸比较均匀、分散性好、均 呈现类球形,这与天然形成的黄钾铁矾形貌不同。 从图 2a 可以看出,KFe<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>为椭球状,粒 径约为 600~700 nm;KFe<sub>4</sub>Cr<sub>1</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>的形 状接近球形,粒径大约为 500~600 nm(图 2b);其 中 KFe<sub>2</sub>Cr<sub>1</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>展现出均匀的球状形貌且 表面光滑,球体直径约为 450~550 nm(图 2c)。虽 然 KFe<sub>1</sub>Cr<sub>1</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>的尺寸为 350~450 nm, 小于其他 3 种,但是表面粗糙(图 2d)。





从图 3 可清楚地观察到 KFe<sub>2</sub>Cr<sub>1</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub> 的元素组成和分布,样品由 Fe、Cr、K、O 和 S 元素 组成,所有元素在所选区域分布均匀。表明所制备 的 KFe<sub>2</sub>Cr<sub>1</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>的均匀性,元素 Cr 掺杂在 KFe<sub>2</sub>Cr<sub>1</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>粒子中。黄钾铁矾中 K、Fe、 S、O 的理论百分含量分别为 7.88%、33.94%、 13.47%、47.16%。从 EDS 能谱图(见图 4)可以看 出,样品中也有 Cr 元素的存在,Fe、Cr、K、S、O 元素 的质量分数分别为 28.50%、3.33%、7.21%、 11.82%、49.14%,几乎与理论值相同。铬含量约为 3.33%,这为 Cr 成功掺杂提供了证据,且这五种元 素在纳米球中高度均匀分布。

#### 2.3 Raman 和 FT-IR 分析

有研究表明<sup>[25]</sup>,在黄钾铁矾群中,303、356 cm<sup>-1</sup> 附近拉曼峰归属 Fe—O 伸缩振动模,在430 cm<sup>-1</sup>的 拉曼峰归属于 Fe—OH 伸缩振动模,而其他峰的归 属振动模主要与 S、O 有关,应将其归属于 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 基

相关的结构弯曲振动模;位于 1 005 cm<sup>-1</sup> 的峰为 O-H 官能团变形伸缩振动产生,位于1 634~ 1 641 cm<sup>-1</sup>的峰是水分子变形而产生的 HOH 变形 伸缩振动特征峰,位于 575、513 和 477 cm<sup>-1</sup>的峰为 FeO<sub>6</sub>八面体结构,而其他波数的峰是 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>分子的 伸缩振动特征峰。由上述分析可知,本文合成的黄 钾铁矾的特征峰和已有的研究报道一致[25-27]。由 图 5 可知,四种催化材料的 Raman 和 FTIR 光谱的 吸收峰出现的位置大致保持一致。掺 Cr<sup>3+</sup>的黄钾 铁矾都没有明显铬的特征峰出现。可能是 Cr<sup>3+</sup> 含 量较少的缘故。即便如此,图 5a 掺杂与不掺 Cr<sup>3+</sup> 的黄钾铁矾拉曼光谱峰的强度不相同,掺 Cr<sup>3+</sup>的黄 钾铁矾峰的强度要比不掺 Cr<sup>3+</sup>的弱。图 5b 中不掺  $Cr^{3+}$ 的黄钾铁矾在 520~580 cm<sup>-1</sup> 有较弱的峰,随 着 Cr<sup>3+</sup>的掺入,此处的峰逐渐消失。造成此种现象 的原因可能是 Cr<sup>3+</sup> 替换了部分 Fe<sup>3+</sup> 作用,从而削弱 了这些峰的强度。



图 3 KFe<sub>2</sub>Cr<sub>1</sub> (SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (OH)<sub>6</sub>的 SEM 形貌(a)及 Fe<sub>5</sub>Cr<sub>5</sub>K<sub>5</sub>O 和 S 元素 mapping 图(b-g) Fig. 3 SEM mophologies of KFe<sub>2</sub>Cr<sub>1</sub> (SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (OH)<sub>6</sub> (a) and element mapping images of Fe<sub>5</sub>Cr<sub>5</sub>K<sub>5</sub>O<sub>5</sub> and S (b-g)





#### 2.4 电化学性能测试

为了分析四种催化材料的 OER 催化性能,在 1 mol/L KOH 电解液中进行了 LSV 测试。结果如 图 6a 所示。KFe<sub>2</sub>Cr<sub>1</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>表现出最好的 OER 催化性能,在电流密度为 10 mA/cm<sup>2</sup>时对应的 过电位为 362 mV,分别优于 x=0(405 mV),x=0.6(383 mV)和 x=1.5(385 mV)的催化剂。对 四种催化剂的 Tafel 斜率进行分析,由图 6b 可知, KFe<sub>2</sub>Cr<sub>1</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>的塔菲尔斜率为 73 mV · dec<sup>-1</sup>, 比  $x=0(122 \text{ mV · dec}^{-1})$ 、 $x=0.6(121 \text{ mV · dec}^{-1})$ 、  $x=1.5(108 \text{ mV · dec}^{-1})$ 的塔菲尔斜率都小。由此 说明,KFe<sub>2</sub>Cr<sub>1</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>表现出更快的动力学反 应速率。值得注意的是,从 KFe<sub>2</sub>Cr<sub>1</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub> 中获得的性能与一些铁基材料的 OER 催化剂 相当<sup>[28-29]</sup>。

在1 mol/L KOH 电解液中进行的电化学阻抗 测试结果见图 6c。可见,KFe<sub>2</sub>Cr<sub>1</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>有 最小的曲率半径,即其电荷转移电阻最低,在 OER 反应过程中电荷转移速率更快,因此 OER 催化性 能表现优异。表明 Cr<sup>3+</sup>掺杂可以有效降低实际施 加电压,更好地克服析氧动力学障碍,使反应更容易 发生。

在1 mol/L KOH 中,采用计时电位法评估 KFe<sub>2</sub>Cr<sub>1</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>催化剂的稳定性,为避免测 试过程中玻碳电极材料上产生的气泡对电极产生影 响以及电极材料的脱落,测试稳定性时,将催化剂负 载在碳纸上测试,结果见图 6d。从图 6d 可知,在 10 mA/cm<sup>2</sup>电流密度下连续测量 20 h 后,电压值没 有明显的变化,说明 KFe<sub>2</sub>Cr<sub>1</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>在 OER 催化性能上具有出色的稳定性。











除此之外,电化学活性表面积(ECSA)是材料 催化性能的重要指标,用双层电容(Cdl)估算。为了 确定 Cdl,测试了双电层电容间隔内不同扫描速度 下的 CV 曲线,结果如图 7a~7d 所示。在 1.124~ 1.224 V(vs. RHE)的电位范围内,在20~100 mV/s 的扫描速率条件下绘制催化剂的 CV 曲线,并根据 扫描速率绘制对应于 1.174 V(vs. RHE)电位的电流 密度差,计算斜率以获得 Cdl 值,结果如图 7e 所示。 在相同的测量条件下,KFe<sub>2</sub>Cr<sub>1</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>的Cdl 值为13.35 mF/cm<sup>2</sup>,大于 $x=0.6(10.18 \text{ mF/cm}^2)$ 、 $x=1.5(9.82 \text{ mF/cm}^2)$ 和 $x=0(5.26 \text{ mF/cm}^2)$ 。证 实了适度的铬掺杂可以提高电化学活性面积。电化 学面积大有利于更多的活性位点暴露出来,促进 OER的催化过程。



不同扫速下电势 1.174 V 对应的电流密度差值线性回归曲线(e)

Fig. 7 CV curves of  $KFe_{3-x}Cr_x(SO_4)_2(OH)_6(x=0,0.6,1,1.5)$  (a-d) and linear regression curve of corresponding current density difference at potential of 1.174 V under different scanning speed (e)

## 3 结论

1)采用水热合成法可制备出具有不同微观形貌结构的铬掺杂黄钾铁矾纳米球 KFe<sub>3-x</sub>Cr<sub>x</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>。随着  $n(Fe^{3+}/Cr^{3+})$ 摩尔比的提高,黄钾铁钒由不规则的纳米颗粒转变成尺寸均一的纳米球。当 $n(Fe^{3+}/Cr^{3+})=2$ 时,合成的 KFe<sub>2</sub>Cr<sub>1</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub> 表面光滑、直径约为 450~550 nm。

2) KFe<sub>2</sub>Cr<sub>1</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>在1 mol/L KOH 电解 液中的电化学性能优于其他 3 种(x=0、0.6、1.5),且 10 mA/cm<sup>2</sup>电流密度下的过电位为 362 mV,20 h 的 恒电位测试中电压也没有明显变化。说明黄钾铁矾 类矿物质可作为 OER 催化剂使用,为黄钾铁矾提 供了新的方向。

#### 参考文献

- [1] 仲蕾.铁掺杂过渡金属碲化物催化剂氧析出性能的研究[D]. 江苏扬州:扬州大学,2020.
   ZHONG L. Iron doped transition metal telluride catalysts for oxygen generation from water splitting[J]. Yangzhou:
   Yangzhou University,2020.
- [2] SONG S Z, ZHOU J, SUN J, et al. Understanding the origin of high oxygen evolution reaction activity in the high Sr-doped perovskite[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2020,41(4):592-600.
- [3] 孙薇,杜磊,杜春雨,等.水热法制备 FeNi<sub>x</sub>-LDH 催化 剂及 OER 性能[J].电池,2019,49(5):373-377.
  SUN W, DU L, DU C Y, et al. Preparation of FeNi<sub>x</sub>-LDH catalyst by hydrothermal method and its OER performance[J]. Battery Bimonthly, 2019, 49 (5): 373-377.
- [4] DONG B.XIE J Y.TONG Z, et al. Synergistic effect of metallic nickel and cobalt oxides with nitrogen-doped carbon nanospheres for highly efficient oxygen evolution[J]. Chinese Journal of Catalysis,2020,41(11):1782-1789.
- [5] XU Y,LI R K,XU R. In situ formation of amorphous Fe-based bimetallic hydroxides from metal-organic frameworks as efficient oxygen evolution catalysts[J]. Chinese Journal of Catalysis,2021,42(8):1370-1378.
- [6] 乔清山,张晟,周晓亚,等.泡沫镍负载 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> 纳米线网状结构电极的制备及其电催化析氧性能[J]. 无机化学学报,2021,37(8):1421-1429.

QIAO Q S, ZHANG S, ZHOU X Y, et al. Preparation of nickel foam supported  $Fe_2O_3 @Ni_3S_2$  nanowires network electrode and electrocatalytic oxygen evolution performance[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2021,37(8):1421-1429. [7] 李春,田朋,庞洪昌,等. 钨掺杂的铁镍基层状氢氧化物 用于电催化析氧和析氢反应[J]. 无机化学学报,2020, 36(8):1492-1498.

LI C, TIAN P, PANG H C, et al. Tungsten doped ironnickel layered hydroxide for oxygen evolution and hydrogen evolution reaction [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2020, 36(8):1492-1498.

[8] 彭学刚,李晓东,崔丽萍,等. 高效析氧反应催化剂 Fe-MIL-101的制备及性能研究[J]. 燃料化学学报, 2021,49(9):1354-1361.
PENG X G, LI X D, CUI L P, et al. Preparation and investigation of Fe-MIL-101 as efficient catalysts for oxygen evolution reaction[J]. Journal of Fuel Chemistry

and Technology,2021,49(9):1354-1361.
[9] 田忠良,郭春,赵泽军,等. Bi 含量对锌负极 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> @ ZnO 材料结构与电化学性能的影响[J].中国有色金属 学报:1-11[2021-12-20]. https://kns. cnki. net/kcms/detail/43.1238. TG. 20211020.1816.001. html.
TIAN Z L, GUO C, ZHAO Z J, et al. Effects of bismuthcontent on the structure and electrochemical performance of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> @ZnO composite for zinc anode[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals:1-11[2021-12-20]. https://kns. cnki. net/kcms/detail/43.1238. TG. 20211020.1816.001. html.

- [10] 袁承宗. 过渡金属基析氧反应催化剂的设计、合成及其结构与性能研究[D]. 合肥:中国科学技术大学,2019.
  YUAN C Z. Design, synthesis of transition metal based OER catalysts and related study of their structure, performance [D]. Hefei: University of Science and Technology of China,2019.
- [11] FANG G Z, ZHOU J, LIANG C W, et al. General synthesis of three-dimensional alkali metal vanadate aerogels with superior lithium storage properties [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4 (37): 14408-14415.
- [12] 刘璐,伍含月,李静,等.铁镍合金催化剂的结构调控及 对电化学析氧反应的催化性能[J].高等学校化学学 报,2020,41(5):1083-1090.
  LIU L,WU H Y,LI J, et al. Tuning microstructures of iron-nickel alloy catalysts for efficient oxygen evolution reaction[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2020,41(5):1083-1090.
- [13] 高志清.铁基纳米磷化物可控合成、结构调控及其电催 化产氢性能的研究[D].呼和浩特:内蒙古大学,2017.
   GAO Z Q. Study on controllable synthesis, structure regulation and electrocatalytic hydrogen production of Fe-based nanophosphate[D]. Huhhot: Inner Mongolia University,2017.

- [14] HUANG H W, YU C, YANG J, et al. Ultrasmall diiron phosphide nanodots anchored on graphene sheets with enhanced electrocatalytic activity for hydrogen production via high-efficiency water splitting [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4 (41): 16028-16035.
- [15] WU Y Q, XU T, YAN Q, et al. Cr-doped FeNi-P nanoparticles encapsulated into N-doped carbon nanotube as a robust bifunctional catalyst for efficient overall water splitting[J]. Advanced Materials, 2019, 31(15):1900178. DOI:10.1002/adma.201900178.
- [16] 李明霞,熊倪,周欣,等. 硫化铁纳米晶的可控制备及其 电催化析氢特性[J]. 黑龙江大学工程学报,2020,11(1): 41-47.

LI M X, XIONG N, ZHOU X, et al. Controllable fabrication of  $Fe_3S_4$  nanocrystals and electrocatalytic hydrogen evolution properties[J]. Journal of Engineering of Heilongjiang University, 2020, 11(1):41-47.

- [17] WANG R, HUANG X, WEI Z D. Recent developments in the use of single-atom catalysts for water splitting[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2021, 42(8):1269-1286.
- [18] FANG G Z, ZHOU J, LIANG C W, et al. General synthesis of three-dimensional alkali metal vanadate aerogels with superior lithium storage properties[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4 (37): 14408-14415.
- [19] 王长秋,马生凤,鲁安怀.黄钾铁矾类矿物沉淀去除 Cr(Ⅵ)的初步研究[J].矿物岩石地球化学通报,2006, 25(4):335-338.
  WANG C Q, MA S F, LU A H. A preliminary study on the Cr(Ⅵ) removing from wastewater by precipitation of jarosite group minerals[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistey, 2006, 25(4): 335-338.
- [20] 马生凤,王长秋,鲁安怀,等. 黄钾铁矾类矿物形成过程 预处理高浓度含硫废水[J]. 岩石与矿物学杂志,2005, 24(6):547-550.
  MA S F,WANG C Q,LU A H,et al. The treatment of high-concentrated sulfur wastewater by the process of jarosites deposition [J]. Bulletin of Mineralogy,

Petrology and Geochemistey, 2005, 24(6): 547-550.

[21] 张妹,张禹,郑文清,等.铁掺杂钼酸镍纳米管的电催化 析氧性能研究[J]. 化工新型材料,2021,49(4): 152-155,160.

ZHANG S,ZHANG Y,ZHENG W Q, et al. Study on Fe-doped Ni $MoO_4$  nanotube for oxygen evolution

reaction[J]. New Chemical Materials, 2021, 49(4): 152-155,160.

[22] 曹丽娜,陈炳辉,苟习颖,等.不同条件下形成的黄钾铁 砚微形貌对比研究[J]. 高校地质学报,2019,25(3): 333-340.

CAO L N, CHEN B H, GOU X Y, et al. A comparative study on microtopography of Jarosite formed in different conditions [J]. Geological Journal of China Universities, 2019, 25(3):333-340.

- [23] 张云霞,王蒙,郭兆清,等. 黄钾铁矾固溶物的制备及拉 曼光谱分析[J]. 光散射学报,2016,28(4):317-323.
  ZHANG Y X, WANG M, GUO Z Q, et al. Synthesis and Raman spectral analysis of solid-solution series of jarosite group [J]. The Journal of Light Scattering, 2016,28(4):317-323.
- [24]魏红福,董发勤,刘明学,等.黄钾铁矾的制备及其对U(\[])的吸附[J].核化学与放射化学,2021,43(4): 362-372.
  WEI H F,DONG F Q,LIU M X,et al. Preparation of jarosite and its adsorption characteristics for U(\[])[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2021,43(4): 362-372.
- [25] XU W W,XIE Z Q,CUI X D, et al. Direct growth of an economic green energy storage material: A monocrystalline jarosite-KFe<sub>3</sub> (SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (OH)<sub>6</sub>-nanoplates@ rGO hybrid as a superior lithium-ion battery cathode[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4 (10): 3735-3742.
- [26] GAO K, JIANG M G, GUO C L, et al. Reductive dissolution of jarosite by a sulfate reducing bacterial community: Secondary mineralization and microflora development[J]. Science of the Total Environment, 2019,690:1100-1109.
- [27] LIU C Q, LING Z C, ZHANG J, et al. Laboratory Raman and VNIR spectroscopic studies of jarosite and other secondary mineral mixtures relevant to Mars[J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2020, 51:1575-1588.
- [28] HONG W,KITTA M,XU Q. Bimetallic MOF-derived FeCo-P/C nanocomposites as efficient catalysts for oxygen evolution reaction[J]. Small Methods 2018,2, 1800214. DOI:10.1002/smtd. 201800214.
- [29] WANG H F, TANG C, WANG B, et al. Bifunctional transition metal hydroxysulfides: Room-temperature sulfurization and their applications in Zn-air batteries[J]. Advanced Materials, 2017, 29:1702327. DOI: 10. 1002/ adma. 201702327.