

碳载水滑石复合电极材料的制备及其性能的研究

毛海州*

(合肥工业大学化学与化工学院,安徽合肥230009)

摘要:利用水热法制备碳载水滑石(NiFe-LDH/石墨毡)复合电极材料,联合空气阴极燃料电池催化络合铁的氧化。与普通石墨毡相比,水滑石电极具有氧化速率快,电池中 Fe^{2+} 浓度转化速率加快了44.4%。采用扫描电子显微镜(SEM)、X-射线衍射仪(XRD)、X-射线光电子能谱仪(XPS)、扫描电化学显微镜(SECM)、循环伏安(CV)以及计时电势法对NiFe-LDH/石墨毡复合电极进行表征。结果表明,NiFe-LDH/石墨毡复合电极均匀负载在碳纤维上,颗粒均匀,晶型结构为片状,同时在催化 Fe^{2+} 浓度转化率方面具有更好效果,因此,NiFe-LDH/石墨毡复合电极广泛应用于燃料电池中。

关键词:NiFe-LDH/石墨毡;空气阴极燃料电池; Fe^{2+} 浓度转化率;催化性能

中图分类号:0646

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)11-0141-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.11.032

Preparation and property of carbon-supported hydrotalcites composite electrode materials

MAO Hai-zhou*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: The carbon-supported hydrotalcites (NiFe-LDH/graphite felt) composite electrode materials are prepared via hydrothermal method, and then combined with air cathode fuel cell to catalyze the oxidation of complex iron. Compared with the conventional graphite felt, the hydrotalcite electrode supplies faster oxidation speed and accelerates the concentration conversion rate of Fe^{2+} in the battery by 44.4%. The NiFe-LDH/graphite felt composite electrodes are characterized by scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning electrochemical microscopy (SECM), cyclic voltammetry (CV) and chronopotentiometry. The results show that the NiFe-LDH/graphite felt composite electrodes are evenly loaded on the carbon fiber, the particles are homogeneous and the crystal structure is lamellar. The electrodes have better effect on the concentration conversion rate of Fe^{2+} . Therefore, NiFe-LDH/graphite felt composite electrodes are widely applied in fuel cell.

Key words: NiFe-LDH/graphite felt; air cathode fuel cell; concentration conversion of Fe^{2+} ; catalytic performance

铁基空气阴极燃料电池中,阳极作为催化剂的载体以及溶液与导线间电子传递的中间枢纽,对加快电子传递速率、提高电池反应速率至关重要。目前普遍使用的阳极材料是碳材料,主要有石墨毡、碳纳米管^[1]、碳纸等。虽然碳材料具有较好的导电性,有利于电子的传递,但由于碳元素表面能态较高,使其易于失去电子,表现出还原性,溶液中的电子若要跃迁到碳电极上,则需要较高的外加能量,造成较大的阳极活化过电势。大量的研究证明,通过对碳材料表面进行预处理、修饰或选择适当的阳极材料,可以有效地降低电极表面的能态,加快电子转移,减少电池中阳极反应的活化过电势,降低阳极电极电位的损失,从而提高电池反应速率^[2],因此,对阳极材料的修饰是提高电池反应速率和产电量的关键。

水滑石是一种层状双金属氢氧化物,其结构通式为 $[\text{M}_{x-1}^{2+}\text{M}_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}[\text{A}_{x/n}^{n-}\cdot y\text{H}_2\text{O}]^{x-}$,其中 M^{2+} 表示正二价金属离子, M^{3+} 表示正三价金属离子, A^{n-} 为化合价为 $n-$ 的阴离子, x 为水滑石中三价金属与

总金属的摩尔比^[3]。同时类水滑石也属于类阴离子黏土矿物,并且这些类水滑石比较容易制备,同时广泛地用作吸附剂、离子交换剂^[4-6]、催化剂^[7]和催化剂载体^[8-9]等。此外,水滑石在医用^[10]、环保^[11]、制药^[12]与化妆品^[13]等领域都有广泛地应用,并且含有过渡金属阳离子的水滑石也常用作催化剂^[14]。

笔者采用水热法制备了NiFe-LDH/石墨毡复合电极,该电极加快了电池中 Fe^{2+} 的氧化。同时,NiFe-LDH/石墨毡复合电极具有很好的电化学活性。

1 实验部分

1.1 主要实验试剂

氯化钠(NaCl)、乙二胺四乙酸二钠(EDTA)、碳酸氢钠(NaHCO_3)、七水合硫酸亚铁($\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、氯化铁(FeCl_3)、氯化镍($\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、尿素 $[(\text{NH}_2)_2\text{CO}]$ 、邻菲罗啉、醋酸(CH_3COOH),均为分析纯(AR),国药试剂有限公司生产;实验室用水为去离子水。

收稿日期:2017-03-20

作者简介:毛海州(1991-),男,硕士研究生,研究方向为铁基空气阴极燃料电池阳极材料的制备与性能研究,通讯联系人,1105984799@qq.com。

1.2 碳载水滑石复合电极的合成

石墨毡的活化:使用前先将切割好的固定大小(4 cm×2.5 cm)的石墨毡用去离子水浸泡清洗,然后在 70℃ 条件下干燥,并对碳毡进行活化。具体活化方法为:将裁剪好的碳毡于 350℃ 的马弗炉中放置 2 h,得到活化的碳毡,随后将石墨毡取出备用。

水热合成法制备电极材料:配制镍、铁摩尔比为 1:2、1:1、2:1、3:1 的 NiCl₂·6H₂O、FeCl₃,用 20 mL 去离子水溶解,称取一定量尿素放入 15 mL 水中溶解, n(尿素):n(M²⁺) = 3.3。待溶解完全,放入活化的石墨毡,超声 0.5 h 后,将溶液连同石墨毡转移到反应釜中。在 140℃ 下水热反应 12 h 后取出石墨毡,用去离子水中浸泡洗涤,然后于 60℃ 下干燥 8 h。即可得到实验所需的 NiFe-LDH/石墨毡复合电极材料。

1.3 碳载水滑石复合电极的表征

利用高分辨场发射扫描电子显微镜(SEM, SU8020 型,日本日立生产)对 Fe₃O₄/石墨毡的形貌进行观察。利用 X 射线衍射仪(XRD, D/max-rB, 日本理学生产)对 Fe₃O₄ 晶型进行分析。利用 X 射线光电子能谱仪(XPS, ESCALAB250Xi, 美国生产)对水滑石复合电极中的元素组分进行分析。利用电化学工作站(CHI660D, 上海辰华生产)对材料的电化学性能(循环伏安、计时电势、电压电流密度曲线)进行测试。利用化学扫描电子显微镜(SECM, PGSTAT100N 型,瑞士万通生产)对电极材料的表面电化学活性进行分析。

1.4 碳载水滑石复合电极的催化性能

通过水滑石电极在空气阴极燃料电池中对络合铁溶液的催化再生速率来评价其催化性能。反应在预先组装好的空气阴极燃料电池中进行,水滑石复合电极作为阳极,玻碳(Pt/C)作为阴极催化剂,且催化剂与电池反应液中间用质子交换膜隔开,阴极与阳极连接 1 000 Ω 的电阻。反应液为 NaCl (0.2 mmol/L)、EDTA (7.5 mmol/L)、NaHCO₃ (50 mmol/L)溶液,通氮气 20 min,除去溶液中的溶解氧,加入 5 mmol/L FeSO₄·7H₂O,继续通氮气 10 min 至 FeSO₄·7H₂O 完全溶解,连通电池,电池反应过程中,每隔一定时间测电池中的 Fe²⁺ 浓度。利用电池采集的数据计算库伦效率。

2 结果与讨论

2.1 碳载水滑石复合电极的晶体结构(XRD)和形貌(SEM)表征

不同镍铁摩尔比和不同金属离子浓度的水滑石电极的 XRD 图如图 1 所示,SEM 图如图 2 所示。由

图 1 可以看出,在 2θ 为 11.59、23.14、34.95、39.40、46.89、60.85° 和 62.44° 处的衍射峰分别对应水滑石的(003)、(006)、(012)、(015)、(018)、(110)和(113)晶面的特征衍射峰^[15-16],与标准卡片 JCPDS-40-0216 的衍射峰的出峰位置基本一致,同属六方晶系层状结构^[17-18]。由图 1(a)可以看出,随着 Ni/Fe 摩尔比从 0.5 到 2.0,水滑石复合电极的峰强度增加且更尖锐,当 Ni/Fe 摩尔比增加到 3.0 时,XRD 谱图在衍射角为 15° 时出现 1 个新的衍射峰,与标准卡片(JCPDS 15-0782)比较,结果为 Ni(HCO₃)₂ 峰。因此,当水滑石中镍铁摩尔比为 2.0 时,水滑石有更高的纯度和结晶度,此时水滑石电极具有更高的电导率。由图 2(a)可以看出,负载后的水滑石均匀地分布在碳纤维上。由图 2(b)可以看出,水滑石呈片状结构,这与 XRD 谱图相对应。

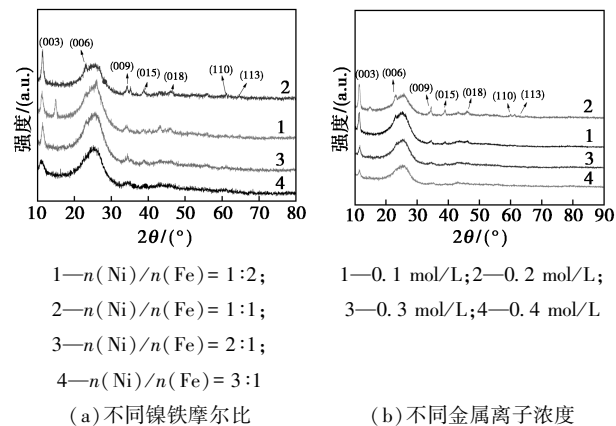


图 1 不同镍铁摩尔比和不同金属离子浓度水滑石复合电极的 XRD 图

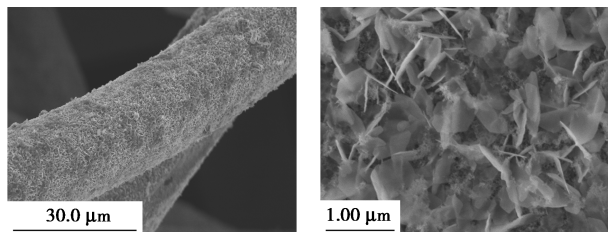


图 2 碳载水滑石复合电极的 SEM 图

2.2 水滑石电极材料的 XPS 表征

水热法制备的水滑石电极的光电子能谱如图 3 所示。由谱图中镍铁对应的峰面积可计算得水滑石复合电极中 Ni/Fe 摩尔比为 2.1,与图 3(b)中 EDS 相对应,因此,该电极组成可表达成 Ni_{0.68}Fe_{0.32}(OH)₂(CO₃)_{0.16}·yH₂O 的形式^[19]。图 3(c)中,在 710.8 eV 的 2p_{3/2} 峰和 723.5 eV 的 2p_{1/2} 峰表明铁以

Fe^{3+} 形式存在。图3(d)中,在856 eV的 $2p_{3/2}$ 峰和873.5 eV的 $2p_{1/2}$ 峰表明镍以 Ni^{2+} 形式存在^[20]。符合水滑石的层状双金属氢氧化物的结构。

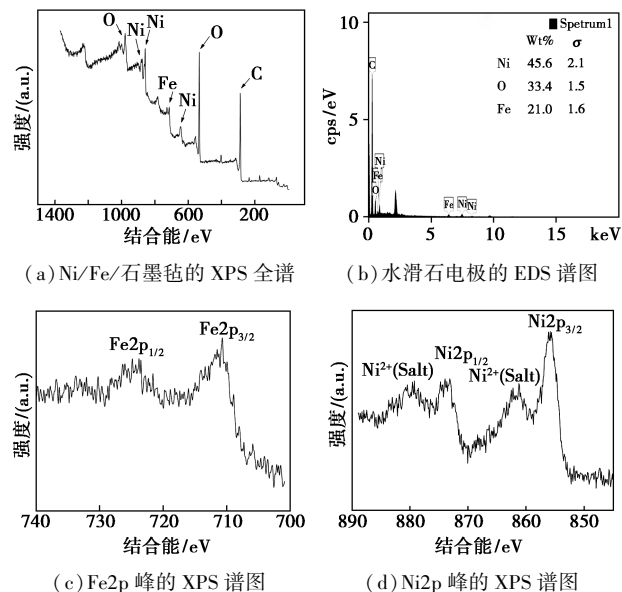
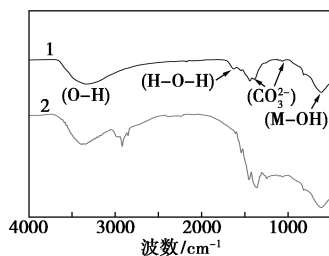


图3 碳载镍铁水滑石复合电极的XPS图

2.3 水滑石电极材料的FT-IR表征

为了考察镍铁水滑石/石墨毡复合电极的化学结构,对Ni/Fe摩尔比为2.0的水滑石复合电极进行了红外测试,结果如图4所示。由图4可以看出,位于 3360 cm^{-1} 附近的谱带归属于羟基的伸缩振动峰,位于 1632 cm^{-1} 属于水滑石半层结构中水分子的 $\nu(\text{HOH})$ 弯曲振动^[21-22]。在 1447 cm^{-1} 和 1370 cm^{-1} 的分裂带为 CO_3^{2-} 的反对称伸缩振动。低频区(低于 1000 cm^{-1})的谱带与水滑石板层中的金属-氧和金属-氧-金属振动有关^[23]。与水滑石的IR谱图相似,在 2850 cm^{-1} 处属于C—C骨架的伸缩振动峰,与之相对应的是石墨毡碳纤维基体的特征峰,这与XRD图和SEM图相对应。



1—Ni-Fe LDH; 2—Ni-Fe LDH/GF

图4 水滑石与水滑石复合电极的FT-IR谱图

2.4 碳载水滑石复合电极的电化学性能

循环伏安(CV)图可以用来评估电极材料的催化活性,碳载镍铁水滑石的电化学性能如图5所示。

由图5(a)可以看出,空白石墨毡电极在Fe-EDTA络合溶液中的CV图中, $\text{Fe}(\text{II})$ 被氧化为 $\text{Fe}(\text{III})$ 的氧化峰电位为0.63 V,而水滑石复合电极的氧化电位为0.14 V,表明水滑石加快了 $\text{Fe}(\text{II})$ 的氧化,在Fe-EDTA络合溶液中的催化活性较高。由图5(b)可以看出,随着扫速的增加,氧化峰的电位有一定的增加,氧化峰强度也有所增加,说明电极材料的可逆性较好。

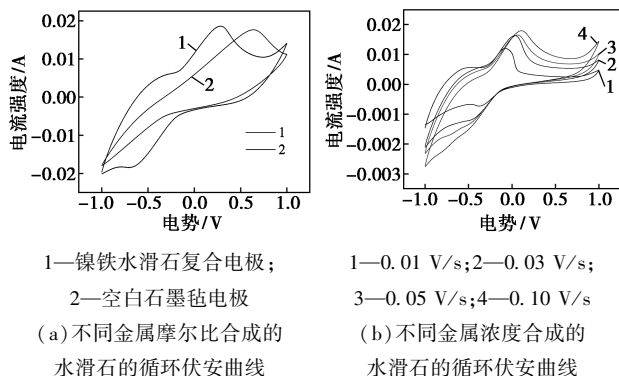


图5 碳载镍铁水滑石的电化学性能图

2.5 碳载水滑石复合电极的阻抗测试

NiFe-LDH/石墨毡电极和空白石墨毡的阻抗图如图6所示。在高频区,圆弧在实轴的截距为欧姆电阻 R_s ,主要是电解质溶液中离子扩散阻力、活性材料电阻^[24]。此项研究中, R_s 可用来判断碳纸电极的导电性。 R_{ct} 为圆弧半圆直径,通常代表电极表面和电解质溶液的界面传递电阻,即电化学反应电阻。由图6中可以看出,碳载水滑石电极的 R_s 为 $5.615\ \Omega$,空白石墨毡的 R_s 为 $6.129\ \Omega$ 。碳载水滑石电极的 R_{ct} 为 $5.395\ \Omega$,空白石墨毡的 R_{ct} 为 $17.82\ \Omega$ 。因此,碳载水滑石复合电极相较于空白石墨毡电极有更好的电化学活性,更容易传递电子,加快电池的反应速率。

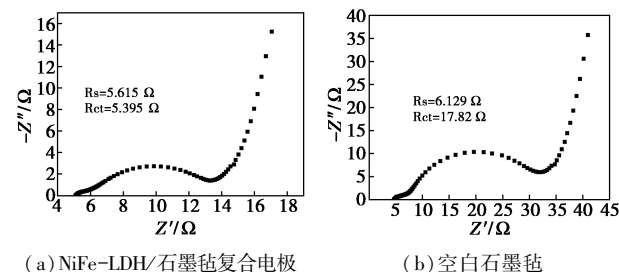


图6 NiFe-LDH/石墨毡复合电极和空白石墨毡的阻抗图

2.6 碳载水滑石复合电极在络合铁中的催化性能

碳载镍铁水滑石在络合铁中的催化性能分别如图7和表1、表2所示。由图7可以看出, NiFe-

LDH/石墨毡电极作阳极比空白石墨毡作阳极时, Fe^{2+} 浓度下降从 90 h 加快到 50 h 左右, 电池的反应时间加快了 44.4%。由图 7(a) 可以看出, 当镍铁摩尔比为 2:1 时, Fe^{2+} 的转化率较快。由图 7(b) 可以看出, 总金属离子浓度为 0.2 mol/L 时, 燃料电池中 Fe^{2+} 的转化率较快。由表 1 可以看出, 水滑石复合电极的库伦效率为 52%, 而空白石墨毡的库伦效率为 34%, 表明 NiFe-LDH/石墨毡电极对燃料电池中 Fe^{2+} 浓度的氧化具有很好的催化性能。

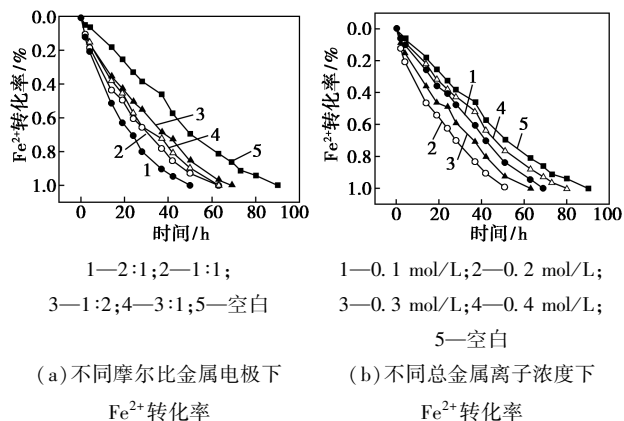


图 7 碳载镍铁水滑石在络合铁中的催化性能图

表 1 不同摩尔比金属电极下电极的库伦效率

金属离子摩尔比	1:2	1:1	2:1	3:1	空白
CE/%	0.4	0.45	0.52	0.42	0.34

表 2 不同金属总浓度下电极的库伦效率

金属离子浓度/(mol·L ⁻¹)	0.1	0.2	0.3	0.4	空白
CE/%	0.44	0.55	0.39	0.4	0.34

2.7 水滑石复合电极的表面电化学测试表征

不同电极材料的表面电化学活性谱图如图 8 所示。扫描面积为 500 μm × 500 μm, 探针电位为 0.5 V vs. Ag/AgCl, 探针与基体距离约 5 μm。由图 8 可以看出, 水滑石复合电极比空白石墨毡具有更高的极限电流。不同电极材料的扫描电化学显微镜的优势电流如表 3 所示。由表 3 可以看出, 水滑石复合电极的极限电流为 0.098~0.229 nA, 而空白石墨毡的极限电流为 0.006~0.007 6 nA。因此, 与空白石墨毡相比, 负载了水滑石的石墨毡表面电荷转移和电子传递有一定的增加, 这是因为不同的 Fe(II) 物种加快了电极材料表面的电子转移^[25], 而在 EDTA 络合体系中, 由于水滑石的存在, Fe(II) 物种以 Fe(EDTA)²⁻ 和 Fe(OH)(EDTA)³⁻ 2 种形式存在, 这 2 种物质使得电极材料表面电子转移加

快^[26]。由图 8(a) 可以看出, 循环前碳载水滑石电极的中间部分活性较高, 这是因为部分水滑石负载不均匀导致, 负载较多部分先与探针发生感应电流, 显示较大的优势电流。结果表明, NiFe-LDH/石墨毡电极具有很好的电化学活性。

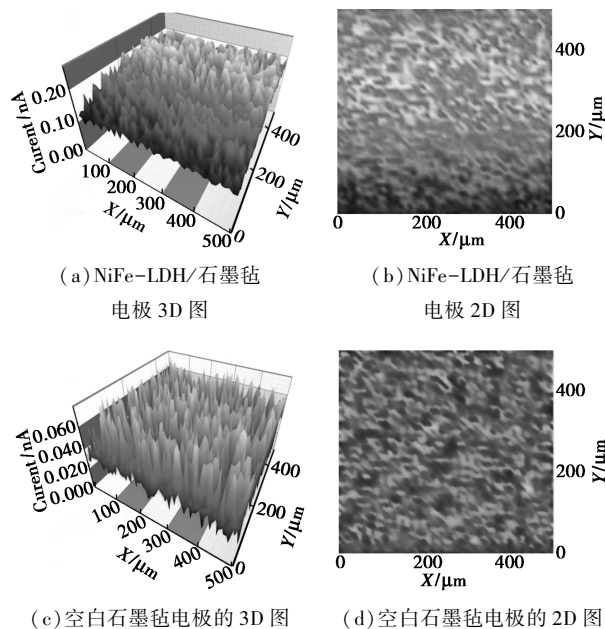


图 8 碳载镍铁水滑石的表面电化学活性图

表 3 不同电极材料的扫描电化学显微镜的优势电流

电极	优势电流/nA
NiFe-LDH/石墨毡电极	$9.8 \times 10^{-2} \sim 2.29 \times 10^{-1}$
空白石墨毡电极	$6.0 \times 10^{-3} \sim 7.6 \times 10^{-2}$

2.8 水滑石复合电极的电极稳定性测试

$n(\text{Ni})/n(\text{Fe}) = 2:1$, 金属离子浓度为 0.2 mol/L 的水滑石电极 10 h 的计时电势曲线如图 9 所示。该测试施加的电流大小为 0.001 A/cm²。由图 9 可以看出, 长时间运行后碳载水滑石的电压值比空白石墨毡低 0.05~0.1 V, 随着测试时间的延长, 碳载水滑石电极的电势逐渐下降, 曲线趋于稳定, 而空白石墨毡电极上升 0.05 V 左右, 表明碳载水滑石电极

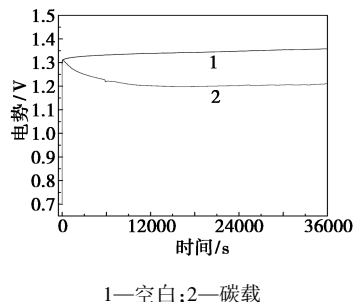


图 9 碳载镍铁水滑石复合电极的计时电势曲线

有很好的稳定性。

3 结论

(1) 当水滑石中镍铁摩尔比为 2:1 时,水滑石的晶型结晶度高,板层排列较规整。扫描电子显微镜显示,水滑石呈片状的结构。

(2) 根据 XPS 谱图镍与铁的峰面积计算得出水滑石中 Ni/Fe 摩尔比约为 2.1,这与 EDS 谱图相对应,并且铁与镍的存在形式为 Fe^{3+} 和 Ni^{2+} 。

(3) 通过水热合成法成功地制备了 NiFe-LDH/石墨毡电极,循环伏安表明,水滑石电极中镍铁摩尔比为 2:1,总金属离子浓度在 0.2 mol/L 时,电化学性能较好,计时电势曲线表明,电极经过长时间运行后有很好的稳定性。

(4) 与普通石墨毡相比,水滑石电极具有较快的氧化速率,电池中 Fe^{2+} 浓度转化速率加快了 44.4%。

(5) 扫描电化学显微镜显示, NiFe-LDH/石墨毡电极具有很好的电化学活性。计时电势曲线显示该电极也具有很好的稳定性。

参考文献

- [1] Liu Y, Liang P, Zhang H Y, *et al.* Cation-controlled aqueous dispersions of alginate-acid-wrapped multi-walled carbon nanotubes [J]. *Small*, 2006, 2(7): 874-878.
- [2] Niessen J, Schroder U, Rosenbaum M, *et al.* Fluorinated polyanilines as superior materials for electrocatalytic anodes in bacterial fuel cells [J]. *Electrochemistry Communications*, 2004, 6(6): 571-575.
- [3] Gong M, Li Y, Wang H, *et al.* An advanced Ni-Fe layered double hydroxide electrocatalyst for water oxidation [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(23): 8452-8455.
- [4] Vaccari, De Roy A, Forano C, *et al.* Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays [J]. *Catalysis Today*, 1998, 41(1): 53-71.
- [5] Yun, Song K, Pinnavaia, *et al.* Water content and particle texture of synthetic hydrotalcite-like layered double hydroxides [J]. *Chemistry of Materials*, 1995, 7(2): 348-354.
- [6] Moneyron J E, De Roy A, Forano C, *et al.* Realization of humidity sensors based on a screen-printed anionic clay [J]. *Applied Clay Science*, 1995, 10(1): 163-175.
- [7] Auer S M, Wandeler Roland, Gobel U, *et al.* Heterogeneous coupling of phenylethyne over Cu-Mg-Al mixed oxides [J]. *Journal of Catalysis*, 1997, 169(1): 1-12.
- [8] Basile F, Basini L, Amord L D, *et al.* Ni/Mg/Al anionic clay derived catalysts for the catalytic partial oxidation of methane [J]. *Journal of Catalysis*, 1998, 173(2): 247-256.
- [9] Krussink E C, Van Reijen, Louis L, *et al.* Coprecipitated nickel-alumina catalysts for methanation at high temperature. Part 1.—Chemical composition and structure of the precipitates [J]. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1981, 77(3): 649-663.

- [10] Jaemin O H, Park Man, Kim S, *et al.* Efficient delivery of anticancer drug MTX through MTX-LDH nanohybrid system [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2006, 67(5): 1024-1027.
- [11] Hussein M Z B, Zainal Z, Yahaya Asmah H J, *et al.* Controlled release of a plant growth regulator, α -naphthaleneacetate from the lamella of Zn-Al-layered double hydroxide nanocomposite [J]. *Journal of Controlled Release*, 2002, 82(2-3): 417-427.
- [12] Desigaux L, Belkacem M B, Richard P, *et al.* Self-assembly and characterization of layered double hydroxide/DNA hybrids [J]. *Nano Letters*, 2006, 6(2): 199-204.
- [13] Perioli L, Ambrogio V, Bertini B, *et al.* Anionic clays for sunscreen agent safe use: Photoprotection, photostability and prevention of their skin penetration [J]. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 2006, 62(2): 185-193.
- [14] Saiah F B D, Su B L, Bettahar N, *et al.* Nickel-iron layered double hydroxide (LDH): Textural properties upon hydrothermal treatments and application on dye sorption [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 165(1): 206-217.
- [15] Carvalho D C, Ferreira N A, Filho J M, *et al.* Ni-Fe and Co-Fe binary oxides derived from layered double hydroxides and their catalytic evaluation for hydrogen production [J]. *Catalysis Today*, 2015, 250: 155-165.
- [16] Bolshak E, Abello S, Montane D, *et al.* Ethanol steam reforming over Ni-Fe-based hydrotalcites; Effect of iron content and reaction temperature [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(14): 5594-5604.
- [17] Taibi M, Ammar S, Schoenstein F, *et al.* Powder and film of nickel and iron-layered double hydroxide: Elaboration in polyol medium and characterization [J]. *Journal of Physics & Chemistry of Solids*, 2008, 69(5): 1052-1055.
- [18] Abelló S, Bolshak E, Montane D, *et al.* Ni-Fe catalysts derived from hydrotalcite-like precursors for hydrogen production by ethanol steam reforming [J]. *Applied Catalysis A General*, 2013, 450(2): 261-274.
- [19] Abellán G, Coronado E, Martí-Gastaldo C, *et al.* Interplay between chemical composition and cation ordering in the magnetism of Ni/Fe layered double hydroxides [J]. *Inorganic Chemistry*, 2013, 52(17): 10147-10157.
- [20] Olivertolentino M A, Vazquezsamperio J, Manzorobledo Arturo, *et al.* An approach to understanding the electrocatalytic activity enhancement by superexchange interaction toward OER in alkaline media of Ni-Fe LDH [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(39): 22432.
- [21] Ruano-Casero R J, Perez-Bernal M E, Prof V R, *et al.* Preparation and properties of nickel and iron oxides obtained by calcination of layered double hydroxides [J]. *Zeitschrift Für Anorganische Chemie*, 2005, 631(11): 2142-2150.
- [22] Hickey L, Klopogge J T, Frost R L, *et al.* The effects of various hydrothermal treatments on magnesium-aluminum hydrotalcites [J]. *Journal of Materials Science*, 2000, 35(17): 4347-4355.

约为40%。蒸馏茂名页岩油并进行柴油馏分,其结果如表1所示。由表1可以看出,茂名页岩油柴油馏分中含有较多的碱性氮化物,因此,对其进行碱性氮化物去除的预处理十分有必要,因为这一步操作不仅能够降低操作成本,而且对于后续的加氢操作条件起到了缓和作用^[4-5]。

表1 茂名页岩油柴油馏分基本性质

项目	密度/ (g·mL ⁻¹)	w(碱性氮)/ (μg·g ⁻¹)	u ₂₀ / (mm ² ·s ⁻¹)	凝固点/ ℃
材料	0.8686	5308	4.51	3

试剂:N-甲基咪唑,广州速力化工科技有限公司生产,使用前纯化;烯丙基氯,分析纯,武汉市江润精细化工有限责任公司生产;氯化锌,分析纯,四川康庄生物化工有限责任公司生产;吡啶,分析纯,北京化工厂生产;高氯酸-冰醋酸,分析纯,天津同鑫化工生产。

1.2 仪器

DF-101S 集热式恒温磁力搅拌器,上海坦泽仪器设备有限公司生产;电子天平,精度0.0001g,南京肯凡电子科技有限公司生产;自动电位滴定仪ZD-2(A),上海大普仪器有限公司生产;真空干燥箱,ZDF-15,上海海向仪器设备厂生产;傅里叶红外光谱仪,Cary 600 Series,天津瑞岸科技有限公司生产;热重-差热分析仪,Q600,北京北光宏远仪器有限公司生产;核磁共振波谱仪,Bruker-500, Bruker公司生产;vario Macro CNS 元素分析仪,上海冉超光电科技有限公司生产。

1.3 离子液体[Amim]Cl/ZnCl₂的制备

将氯代1-烯丙基-3-甲基-咪唑与氯化锌按照1:1的物质的量比进行称量,将其放入烧瓶中加热溶解,100℃下放入集热式恒温磁力搅拌器进行反应,反应时间为5h,最终得到淡黄色离子液体^[6]。

1.4 实验方法

因需要考虑沉降时间、剂油质量比、反应温度、

离子液体类型等因素对脱氮效果的影响,因此将采用控制变量法。

1.4.1 碱性氮含量的测定

在锥形瓶中放入适量离子液体,将其与页岩油柴油按照一定剂油质量比进行混合,置于集热式恒温磁力搅拌器中,在一定温度下,根据所需反应时间对其进行搅拌。在漏斗中倒入反应已经结束的试样,反应后静置,离子液体与页岩油柴油分层,将上层油层清液取出并对其氮含量进行测定。按照SH/T 0162—92标准对碱性氮含量进行测定,使用的试剂为高氯酸-冰醋酸,采用的方法为滴定法。离子液体对氮的脱除效率 η 为^[7]:

$$\eta = [(C_i - C_f) / C_i] \times 100\%$$

式中: C_i 为页岩油柴油在脱氮前的碱氮含量, C_f 为脱氮后氮含量。

1.4.2 离子液体酸性的测定

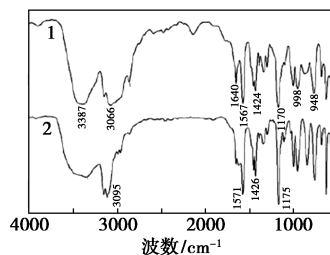
通常用红外光谱法对溶液的酸性进行检测。笔者利用吡啶探针法对[Amim]Cl/ZnCl₂的酸性进行测定,将吡啶与离子液体按照1:3的体积比进行混合,在20℃测试温度下,采用液膜法对其红外吸收光谱进行测定。

2 结果与分析

2.1 低黏度离子液体结构表征及性能测试

2.1.1 离子液体的红外表征

离子液体[Amim]Cl和[Amim]Cl/ZnCl₂的FT-IR谱图如图1所示。



1—[Amim]Cl;2—[Amim]Cl/ZnCl₂

图1 离子液体的FT-IR谱图

(上接第145页)

[23] Saiah F B D, Su B L, Bettahar N, et al. Nickel-iron layered double hydroxide (LDH): Textural properties upon hydrothermal treatments and application on dye sorption[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 165(1-3): 206-217.

[24] Sun M, Zhang F, Tong Z H, et al. A gold-sputtered carbon paper as an anode for improved electricity generation from a microbial fuel cell inoculated with Shewanella oneidensis MR-1[J]. Biosensors & Bioelectronics, 2010, 26(2): 338-343.

[25] Sumboja A, Tefashe U M, Wittstock G, et al. Monitoring electroactive ions at manganese dioxide pseudocapacitive electrodes with scanning electrochemical microscope for supercapacitor electrodes[J]. Journal of Power Sources, 2012, 207(207): 205-211.

[26] Zhai L F, Hu L L, Min S, et al. Understanding the catalyst regeneration kinetics in chelated iron dehydrosulfurization process: A model in terms of Fe(II) speciation[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 54(25): 6430-6437. ■