



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115092994 A

(43) 申请公布日 2022.09.23

(21) 申请号 202210838325.1

(22) 申请日 2022.07.18

(71) 申请人 济南大学

地址 250022 山东省济南市市中区南辛庄
西路336号

(72) 发明人 国伟林 耿秀森 蒯江姗 王荣耀
曲程杰 李新宇

(74) 专利代理机构 济南誉丰专利代理事务所
(普通合伙企业) 37240

专利代理师 尚久恒

(51) Int. Cl.

C02F 1/469 (2006.01)

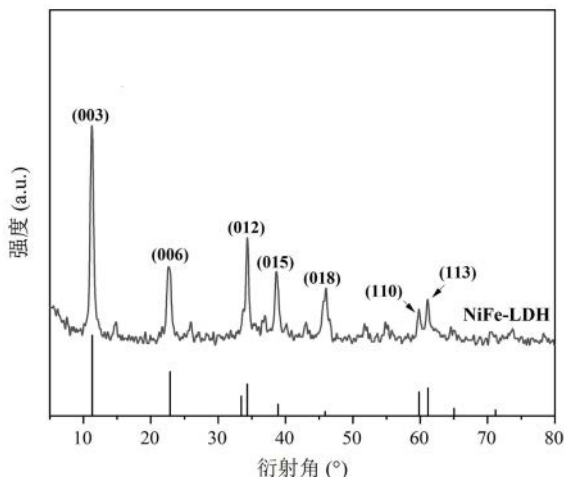
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种含有电子穿梭体的电容去离子复合电极制备方法

(57) 摘要

本发明属于废水处理技术领域,公开了一种含有电子穿梭体的电容去离子复合电极制备方法,并将其应用于电吸附水中磷酸根离子。通过水热法制备水滑石/活性炭纤维复合电极,并在其中负载二茂铁及其衍生物。该方法制备的复合电极中水滑石垂直生长于碳纤维表面,为水中磷酸根离子的扩散提供便捷通道,且具有较高比表面积,其中的二茂铁及其衍生物可有效加速电极/电解质界面发生的可逆氧化还原反应,提高电子转移速率和离子迁移率,进而提高磷酸根的去除效率。该方法制备的复合电极吸附容量大、电流效率高、稳定性良好,并且工艺简单、成本低廉、环境友好、易于大规模生产,能高效去除水中磷酸根离子,具有良好的应用前景。



1. 一种含有电子穿梭体的电容去离子复合电极制备方法,其特征在于:按以下步骤进行,

将可溶二价金属盐、可溶三价金属盐、沉淀剂、氟化铵和聚乙烯吡咯烷酮溶于100mL水中,其中氟化铵的摩尔浓度为0.03 mol/L,聚乙烯吡咯烷酮的质量百分比浓度为0.1%,将所配混合液转移至高压反应釜中,加入0.2 g活性炭纤维,在100~180℃下水热反应8~24h,自然冷却后,洗涤并烘干,得到水滑石/活性炭纤维复合电极;

所述可溶二价金属离子为 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 或 Fe^{2+} 中任意一种或二种,可溶三价金属离子为 Fe^{3+} 、 Mn^{3+} 或 Co^{3+} 中任意一种或二种,其中二价金属离子摩尔浓度为0.075mol/L,三价金属离子和二价金属离子的摩尔比为1:3;

所述沉淀剂为尿素、氨水、三乙醇胺或六亚甲基胺中的一种,沉淀剂与二价金属离子的摩尔比为1.0~2.0;

在100℃下,配制含有聚乙烯醇和乙炔黑的均匀导电浆料,其中聚乙烯醇和乙炔黑的质量百分比浓度均为1.0%,将0.5mL导电浆料涂覆到集流体钛板上,以便将水滑石/活性炭纤维复合电极粘结于钛板上,并在60℃下烘干;

配制电子穿梭体二茂铁、二茂铁甲酸、乙基二茂铁、辛基二茂铁或二茂铁乙腈中任意一种的乙醇溶液,其质量百分比浓度为2.5%,将其滴加到水滑石/活性炭纤维复合电极上,在20℃下使乙醇挥发,其中电子穿梭体与水滑石/活性炭纤维的质量比为0.1~0.8,得到含有电子穿梭体的电容去离子复合电极。

一种含有电子穿梭体的电容去离子复合电极制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于废水处理技术领域,特别涉及一种含有电子穿梭体的电容去离子复合电极制备方法。

背景技术

[0002] 目前,水环境中的磷污染已经严重的危害到生态系统的正常循环和人类生产生活的可持续发展。常用的除磷技术包括物理法、化学法和生物法等,普遍不同程度的存在去除率低、处理费用高和易产生二次污染等缺点。

[0003] 近年来,电容去离子作为一种用于离子吸附的新兴技术引起了越来越多的关注。电容去离子技术在环境治理领域以及其他应用领域具有广阔应用前景,如脱盐和去除氮、氟化物和磷酸盐等。与其它除磷技术相比,电容去离子技术更加环保,其在操作过程中不会产生有毒有害的副产物和二次污染,且无需使用昂贵的设备和材料,操作方便。

[0004] 电容去离子技术处理含磷废水多采用碳基材料作为电极,因其具有较大的比表面积、良好的电导率和低成本的优势,主要包含活性炭、碳气凝胶、碳纳米管、石墨烯和碳纳米纤维等。此外,法拉第电极材料,包括过渡金属氧化物、氧化还原活性有机材料和氧化还原活性复合材料等,往往不局限于表面的双电层电容,还可以利用电极材料的氧化还原活性,达到远高于传统碳材料的电化学比容量。所以,将法拉第电极材料引入电化学脱盐领域,不仅可以大幅度提高脱盐率,还可对某些离子进行选择性的吸附。

[0005] 含有过渡金属的水滑石层状材料,具有较高的比表面积、电化学活性、层间结构和组成可调控和层间阴离子可交换等优异特性,且对环境友好,合成方便,是一类很有发展前途的电极材料。

[0006] 天然有机质、多金属氧酸盐、活性炭和醌类物质等氧化还原介质,作为电子穿梭体,可通过其氧化态与还原态的循环转换,加速电子由初级电子供体到最终电子受体的传递,从而使反应速率提高一个到几个数量级,并且自身结构不发生变化。由于二茂铁及其衍生物具有独特的电化学可逆性、高氧化还原性等特性,以及对环境友好、无生物毒性等特点,广泛应用于电化学领域,可作为电子穿梭体应用于电化学检测、生物催化和电合成等方面。

[0007] 本发明将性能优良的电子穿梭体二茂铁及其衍生物应用于电容去离子系统,通过制备水滑石/活性炭纤维复合电极,高效电吸附水中磷酸根离子。通过在电极材料中加入二茂铁及其衍生物,加速电极/电解质界面发生的可逆氧化还原反应,提高电子转移速率和离子迁移率,进而提高磷酸根的去除率和电流效率。所以,本发明为电吸附去除废水中离子提供广阔的应用前景。

发明内容

[0008] 本发明的目的在于克服现有技术的不足,提供一种含有电子穿梭体的电容去离子复合电极制备方法。制备含有二茂铁及其衍生物的水滑石/活性炭纤维复合电极,并将其应

用于电吸附去除水中磷酸根离子。该方法制备的复合电极吸附容量大、电流效率高、稳定性良好,并且工艺简单、成本低廉、环境友好、易于大规模生产。

[0009] 本发明的技术方案是:通过水热法制备水滑石/活性炭纤维复合电极,并加入电子穿梭体二茂铁及其衍生物,组装电容去离子装置,在施加一定电压下,吸附去除水中磷酸根离子。

[0010] 本发明涉及一种含有电子穿梭体的电容去离子复合电极制备方法,包括以下步骤:

(1)将可溶二价金属盐、可溶三价金属盐、沉淀剂、氟化铵和聚乙烯吡咯烷酮溶于100mL水中,其中氟化铵的摩尔浓度为0.03 mol/L,聚乙烯吡咯烷酮的质量百分比浓度为0.1%,将所配混合液转移至高压反应釜中,加入0.2 g活性炭纤维,在100~180℃下水热反应8~24h,自然冷却后,洗涤并烘干,得到水滑石/活性炭纤维复合电极;

所述可溶二价金属离子为 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、或 Fe^{2+} 中任意一种或二种,可溶三价金属离子为 Fe^{3+} 、 Mn^{3+} 或 Co^{3+} 中任意一种或二种,其中二价金属离子摩尔浓度为0.075mol/L,三价金属离子和二价金属离子的摩尔比为1:3;

所述沉淀剂为尿素、氨水、三乙醇胺或六亚甲基胺中的一种,沉淀剂与二价金属离子的摩尔比为1.0~2.0;

(2)在100℃下,配制含有聚乙烯醇和乙炔黑的均匀导电浆料,其中聚乙烯醇和乙炔黑的质量百分比浓度均为1.0%,将0.5mL导电浆料涂覆到集流体钛板上,以便将水滑石/活性炭纤维复合电极粘结于钛板上,并在60℃下烘干;

(3)配制电子穿梭体二茂铁、二茂铁甲酸、乙基二茂铁、辛基二茂铁或二茂铁乙腈中任意一种的乙醇溶液,其质量百分比浓度为2.5%,将其滴加到水滑石/活性炭纤维复合电极上,在20℃下使乙醇挥发,其中电子穿梭体与水滑石/活性炭纤维的质量比为0.1~0.8,得到含有电子穿梭体的电容去离子复合电极。

[0011] 所述一种含有电子穿梭体的电容去离子复合电极,电吸附去除水中磷酸根离子的过程具体为:在室温下,含有电子穿梭体的电容去离子复合电极作为正极,活性炭纤维作为负极,施加一定的电压,处理含有磷酸根离子的废水,间隔一定时间取样分析磷酸根离子的浓度,计算复合电极吸附容量。

[0012] 本发明相对于现有技术的优势主要体现在:

(1)本发明采用水热法将含有过渡金属的水滑石负载到活性炭纤维上,制备复合电极,所制备的水滑石垂直生长于碳纤维表面,为水中磷酸根离子的扩散提供了便捷通道,又具有较高比表面积,并且组成和结构可调控,具有较高的磷酸根离子吸附容量。

[0013] (2)在水滑石/活性炭纤维复合电极中,由于水滑石中含有氧化还原活性的过渡金属,致使该复合电极不仅具有表面的双电层电容,还具有法拉第电容,所以,该复合电极具有较高的脱盐容量和较快的脱盐速率。

[0014] (3)本发明制备的复合电极中含有电子穿梭体二茂铁及其衍生物,可有效加速电极/电解质界面发生的可逆氧化还原反应,提高电子转移速率和离子迁移率,进而提高磷酸根的去除效率和去除速率。

[0015] (4)本发明所制备复合电极具有成本低、循环稳定性良好、脱盐容量大和脱盐速率快等优点;提出的利用电容去离子技术处理含磷废水的方法,无需使用昂贵的设备,操作方

便。

附图说明

[0016] 图1为实施例1中制备的复合电极的X射线衍射图。

[0017] 图2为实施例1中制备的复合电极的扫描电镜图。

具体实施方式

[0018] 下面对本发明的具体实施方式作进一步的解释说明,但是本发明要求保护的范围并不仅限于此。

[0019] 实施例1

(1) 电容去离子复合电极的制备

将0.0075mol硝酸镍、0.0025mol硝酸铁、0.012mol尿素、0.003mol氟化铵和0.1 g聚乙烯吡咯烷酮溶于100mL水中,将所配混合液转移至高压反应釜中,加入0.2 g活性炭纤维,在160 °C下水热反应12h,自然冷却后,洗涤并烘干,得到水滑石/活性炭纤维复合电极。

[0020] 在100°C下,配制含有聚乙烯醇和乙炔黑的均匀导电浆料,其中聚乙烯醇和乙炔黑的质量百分比浓度均为1.0%,将0.5mL导电浆料涂覆到集流体钛板上,以便将水滑石/活性炭纤维复合电极粘结于钛板上,并在60 °C下烘干。

[0021] 配制质量百分比浓度为2.5%的二茂铁乙醇溶液,将3mL慢慢滴加到水滑石/活性炭纤维复合电极上,在20°C下使乙醇挥发,得到含有电子穿梭体的电容去离子复合电极。

[0022] (2) 复合电极电容去离子性能评价

以电容去离子复合电极作为正极,活性碳纤维作为负极,组装电容去离子装置,在室温下处理100 mL磷酸根摩尔浓度为0.003 mol/L的废水,其中电极间距为1.0 mm,施加1.8 V直流电压,蠕动泵流速为15 mL/min,间隔15 min取样分析磷酸根离子的浓度,计算复合电极吸附容量。

[0023] 所制备的含有电子穿梭体的电容去离子复合电极和水滑石/活性炭纤维复合电极的吸附容量分别为23.62和19.80 mg/g。

[0024] 实施例2

(1) 电容去离子复合电极的制备

将0.0075mol硝酸钴、0.0025mol硝酸铁、0.0075 mol氨水、0.003mol氟化铵和0.1 g聚乙烯吡咯烷酮溶于100mL水中,将所配混合液转移至高压反应釜中,加入0.2 g活性炭纤维,在160 °C下水热反应8 h,自然冷却后,洗涤并烘干,得到水滑石/活性炭纤维复合电极。

[0025] 在100°C下,配制含有聚乙烯醇和乙炔黑的均匀导电浆料,其中聚乙烯醇和乙炔黑的质量百分比浓度均为1.0%,将0.5mL导电浆料涂覆到集流体钛板上,以便将水滑石/活性炭纤维复合电极粘结于钛板上,并在60 °C下烘干。

[0026] 配制质量百分比浓度为2.5%的二茂铁甲酸乙醇溶液,将1 mL慢慢滴加到水滑石/活性炭纤维复合电极上,在20°C下使乙醇挥发,得到含有电子穿梭体的电容去离子复合电极。

[0027] (2) 复合电极电容去离子性能评价

同实施例1。

[0028] 所制备的含有电子穿梭体的电容去离子复合电极和水滑石/活性炭纤维复合电极的吸附容量分别为20.06和16.72mg/g。

[0029] 实施例3

(1) 电容去离子复合电极的制备

将0.005mol硝酸亚铁、0.0025mol硝酸镍、0.0025mol硝酸锰、0.015 mol三乙醇胺、0.003mol氟化铵和0.1 g聚乙烯吡咯烷酮溶于100mL水中,将所配混合液转移至高压反应釜中,加入0.2 g活性炭纤维,在180 °C下水热反应16 h,自然冷却后,洗涤并烘干,得到水滑石/活性炭纤维复合电极。

[0030] 在100°C下,配制含有聚乙烯醇和乙炔黑的均匀导电浆料,其中聚乙烯醇和乙炔黑的质量百分比浓度均为1.0%,将0.5mL导电浆料涂覆到集流体钛板上,以便将水滑石/活性炭纤维复合电极粘结于钛板上,并在60 °C下烘干。

[0031] 配制质量百分比浓度为2.5%的乙基二茂铁乙醇溶液,将5 mL慢慢滴加到水滑石/活性炭纤维复合电极上,在20°C下使乙醇挥发,得到含有电子穿梭体的电容去离子复合电极。

[0032] (2) 复合电极电容去离子性能评价

同实施例1。

[0033] 所制备的含有电子穿梭体的电容去离子复合电极和水滑石/活性炭纤维复合电极的吸附容量分别为27.37和21.03mg/g。

[0034] 实施例4

(1) 电容去离子复合电极的制备

将0.0075mol硝酸镍、0.0015mol硝酸铁、0.001 mol硝酸锰、0.015 mol六亚甲基胺、0.003mol氟化铵和0.1 g聚乙烯吡咯烷酮溶于100mL水中,将所配混合液转移至高压反应釜中,加入0.2 g活性炭纤维,在100 °C下水热反应24 h,自然冷却后,洗涤并烘干,得到水滑石/活性炭纤维复合电极。

[0035] 在100°C下,配制含有聚乙烯醇和乙炔黑的均匀导电浆料,其中聚乙烯醇和乙炔黑的质量百分比浓度均为1.0%,将0.5mL导电浆料涂覆到集流体钛板上,以便将水滑石/活性炭纤维复合电极粘结于钛板上,并在60 °C下烘干。

[0036] 配制质量百分比浓度为2.5%的辛基二茂铁乙醇溶液,将4 mL慢慢滴加到水滑石/活性炭纤维复合电极上,在20°C下使乙醇挥发,得到含有电子穿梭体的电容去离子复合电极。

[0037] (2) 复合电极电容去离子性能评价

同实施例1。

[0038] 所制备的含有电子穿梭体的电容去离子复合电极和水滑石/活性炭纤维复合电极的吸附容量分别为24.13和18.71mg/g。

[0039] 实施例5

(1) 电容去离子复合电极的制备

将0.0075mol硝酸镍、0.0025mol硝酸铁、0.015mol尿素、0.003mol氟化铵和0.1 g聚乙烯吡咯烷酮溶于100mL水中,将所配混合液转移至高压反应釜中,加入0.2 g活性炭纤维,在160 °C下水热反应12h,自然冷却后,洗涤并烘干,得到水滑石/活性炭纤维复合电极。

[0040] 在100℃下,配制含有聚乙烯醇和乙炔黑的均匀导电浆料,其中聚乙烯醇和乙炔黑的质量百分比浓度均为1.0%,将0.5mL导电浆料涂覆到集流体钛板上,以便将水滑石/活性炭纤维复合电极粘结于钛板上,并在60℃下烘干。

[0041] 配制质量百分比浓度为2.5%的二茂铁乙醇溶液,将2 mL慢慢滴加到水滑石/活性炭纤维复合电极上,在20℃下使乙醇挥发,得到含有电子穿梭体的电容去离子复合电极。

[0042] (2)复合电极电容去离子性能评价

同实施例1。

[0043] 所制备的含有电子穿梭体的电容去离子复合电极和水滑石/活性炭纤维复合电极的吸附容量分别为23.08和19.92mg/g。

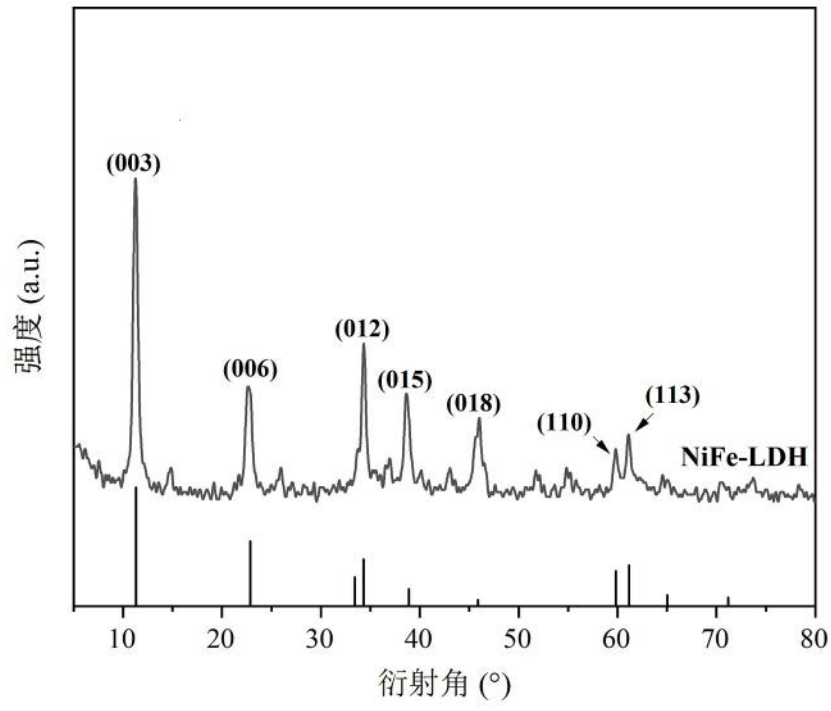


图1

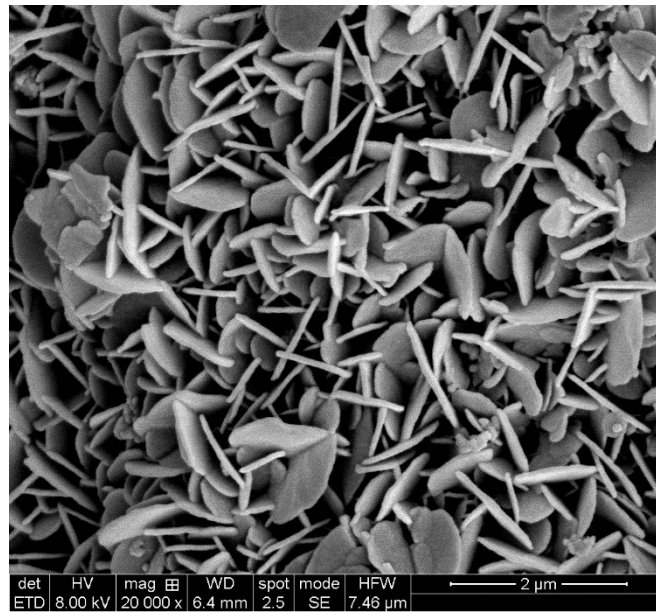


图2