

文章编号: 0253-9993(2011)01-0135-05

氯化咪唑铁基离子液体的物化性能及脱硫机理

姚润生^{1,2,3} 李沛沛² 孙磊磊² 何 义² 陈灵波² 于 洋² 木 仁² 余 江²

(1. 太原理工大学 化工学院, 山西 太原 030024; 2. 北京化工大学 化工学院 环境催化与分离过程研究组, 北京 100029; 3. 山西同世达煤化工集团有限公司, 山西 临汾 041000)

摘 要: 采用变温拉曼光谱、红外光谱探针及 XRD 等现代分析技术研究疏水性氯化咪唑铁基离子液体的酸性特征及循环热稳定性。结果表明, 氯化咪唑铁基离子液体可以在不超过 240 °C 的条件下循环使用; 具有 Bronsted 酸和 Lewis 酸的共同特点; Fe^{3+}/Fe^{2+} 离子对具有很好的氧化还原可逆性, 可以在酸性条件下直接氧化硫化氢脱硫, 所得硫磺产物属于单斜晶系; 升高温度可以显著提高其硫容和脱硫效率。由此, 以氯化咪唑铁基离子液体为酸性脱硫液的非水相湿法氧化脱硫机理是活性成分 Fe^{3+} 氧化硫化氢生成单质硫磺并转化成还原态 Fe^{2+} , 经氧气氧化再生后 Fe^{2+} 回到氧化态 Fe^{3+} 。上述脱硫过程不需添加辅助试剂和调控 pH。

关键词: 氯化咪唑铁离子液体; 硫化氢; 中高温脱硫; 湿法氧化

中图分类号: X701.3 **文献标志码:** A

Physicochemical properties of iron-based chloride imidazole ionic liquid and wet desulfurization mechanism of hydrogen sulfide

YAO Run-sheng^{1,2,3}, LI Pei-pe², SUN Lei-lei², HE Yi², CHEN Ling-bo², YU Yang², MU Ren², YU Jiang²

(1. College of Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2. Research Group of Environmental Catalysis and Separation Process, College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 3. Tongshida Coal Chemical Engineering Co., Ltd., Linfen 041000, China)

Abstract: The hydrophobic iron-based chloride imidazole ionic liquid (ICIL) was reported to be used as desulfurizing agent. In order to explore the relationship between its structure and the desulfurization performance of hydrogen sulfide, variable temperature FT-Raman spectroscopy, FT-IR probe and XRD were used to investigate its acidity, recycle thermostability and desulfurization mechanism. The results indicate that ICIL's recycle operation temperature is less than 240 °C; moreover, ICIL is not only Bronsted acid and also Lewis acid with high redox reversibility of Fe^{3+}/Fe^{2+} ionic pairs, which can oxidize hydrogen sulfide to sulfur directly and produce monoclinic sulfur; the sulfur capacity and desulfurization performance of ICIL can be improved significantly with increasing reaction temperature. The FT-IR spectroscopic probe with pyridine explores that the non-aqueous wet oxidation desulfurization process by ICIL is carried out by two steps: firstly, Fe^{3+} in ICIL oxidizes hydrogen sulfide to sulfur and is transferred to Fe^{2+} , and then Fe^{2+} is oxidized by oxygen and backed to Fe^{3+} . Importantly, the above desulfurization process is performed without any addition of chemical additives and pH adjustment.

Key words: iron-based chloride ionic liquid; hydrogen sulfide; desulfurization of hot gas; wet oxidation

湿法脱硫是由碱性吸收液吸收硫化氢, 在催化剂作用下将硫化氢氧化成硫磺, 催化剂在空气或氧气中再生后继续使用^[1-3]。当前湿法脱硫已经得到广泛应用, 如 PDS、Lo-Cat 以及 ADA 法等, 在煤气及煤气

化脱硫方面的应用, 此方法具有高吸收和脱硫剂可循环使用等突出优点^[4-6]。但在湿法脱硫中, 脱硫反应在碱性水溶液中进行, 需要不断地添加脱硫液活性成分和调控脱硫液 pH 以补偿反应产物水的稀释作用

收稿日期: 2010-06-09 责任编辑: 许书阁

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(90610007); 国家高技术研究发展计划(863)资助项目(2007AA06Z115)

作者简介: 姚润生(1965—), 男, 山西临汾人, 博士研究生。Tel: 0357-3058532, E-mail: sxjyrs@sina.com。联系人: 余江, 男, 安徽青阳人, 教授, 博士生导师。Tel: 010-64438933, E-mail: yujiang@mail.buct.edu.cn

及促进脱硫液活性成分的催化作用,由此产生严重废水、硫堵和盐堵等问题^[7-9]。不仅如此,湿法脱硫的脱硫液为水溶液体系,不能满足如煤气化过程中高温脱硫的需要,必须降温至 50~60℃才能实施脱硫反应,如此损失了大量的显热。

针对上述问题,何义等^[10]报道了采用铁基离子液体为脱硫剂构建非水相湿法氧化硫化氢脱硫的设想,指出铁基离子液体集氧化性、疏水性及热稳定性于一体的特点,具有酸性条件下脱硫、脱硫液无流失、能适应较高温度脱硫及不产生副盐的突出优点。但是,有关铁基离子液体作为脱硫液的特性尚需进一步研究:①铁基离子液体的酸性特征;②尽管铁基离子液体的热分解温度可达 300℃,其循环操作热稳定性如何?③90℃以上的温度条件下脱硫规律如何?④文章仅推测了可能的脱硫机理,没有实验验证。本文采用变温拉曼光谱、红外光谱探针及 XRD 等现代分析技术研究氯化咪唑铁基离子液体的酸性特征及循环热稳定,考察其结构特点与脱硫性能之间的关系,并对其脱硫机理进行了实验验证。

1 实验材料和方法

1.1 材 料

甲基咪唑,上海三微实业有限公司提供,纯度≥99%。氯丁烷,北京益利精细化学品有限公司提供,分析纯。乙酸乙酯,由北京北化精细化学品有限责任公司提供,分析纯。氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),天津市福晨化学试剂厂提供,分析纯。氮气,纯度≥99.5%。氧气,纯度≥99.5%。1%硫化氢标准气,北京中科慧杰分析科技有限公司提供。氯化咪唑铁基离子液体由氯化咪唑与六水合氯化铁按一定比例混合搅拌后分离得上层油相产品^[10]。

1.2 分析测试仪器

傅里叶红外光谱仪(FTIR),NIXUS-470型,美国 Thermo Nicolet 公司,分辨率为 4 cm^{-1} ,中红外扫描区间为 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$,扫描次数为 16 次。拉曼光谱,RFS100 傅里叶拉曼光谱仪,波数范围为 $50\sim 3\,500\text{ cm}^{-1}$,分辨率为 2 cm^{-1} ,扫描次数为 150 次,激光功率为 300 mW。多功能硫分析仪,WDL-94 微机型,西南化工研究设计院,分析范围为 $0.02\sim 5\text{ mg/m}^3$ 。X-射线衍射仪,Rigaku D/Max 2500VB2+/PC 型多功能粉末多晶射线衍射仪,CuK α 靶,电压为 40 kV,电流为 200 mA,在 2θ 范围内,从 10° 到 70° 扫描速率为 $4(^\circ)/\text{min}$,步宽为 0.05° 。

1.3 循环热稳性分析

马弗炉试验:取少许样品于坩锅中放于马弗炉

中,在一定温度下处理一段时间之后待样品降至室温后测定拉曼光谱;变温拉曼光谱:将 0.5 mL 样品置于 $\phi 5$ 的核磁共振管中,放置在变温装置中,控制升温速度为 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,达到设定温度平衡 5 min 后测样。

1.4 氯化咪唑离子液体酸性表征

将吡啶以 1:5 的体积比与离子液体充分混匀,使用 KBr 或 CaF_2 窗片,液膜法测定红外吸收谱,测试温度为 20℃。

1.5 硫化氢反应装置与脱硫实验

硫化氢脱硫反应装置参考文献[10],由硫化氢储气罐、气体流量计、法兰、玻璃砂芯漏斗、反应器、尾气吸收瓶和脱硫液组成,其中反应器由 $\phi 40\text{G3}$ 玻璃砂漏斗和带有水浴壁的玻璃管组成。

取氯化咪唑铁基离子液体 200 mL 倒入自制的硫化氢脱硫反应器,用油浴循环槽调节反应温度,用质子流量计设定 1% H_2S 标准气流量,待气流稳定后导入脱硫反应器中,计时开始。反应过程中,定期采集脱硫反应器末端的尾气并通过多功能硫分析仪测定其中硫化氢的浓度。经过一定的反应时间,尾气中硫化氢浓度为 c_1 ,其硫容和脱硫率为

$$S = \frac{32.06PQ_{\text{H}_2\text{S}}t}{RTV} \times 10^{-8} \quad \eta = \frac{c - c_1}{c} \times 100$$

式中 S 为铁基离子液体硫容, g/L ; P 为硫化氢气体压力, $405\sim 300\text{ Pa}$; $Q_{\text{H}_2\text{S}}$ 为硫化氢流量, mL/min ; t 为反应时间, min ; R 为气体状态常数, $8.314\text{ Pa}\cdot\text{m}^3/(\text{mol}\cdot\text{K})$; T 为反应温度, K ; V 为离子液体体积, L ; η 为脱硫率, %; c, c_1 分别为入口处硫化氢浓度、反应一段时间后尾气中硫化氢浓度, mg/L 。

1.6 脱硫产物硫磺的分析

将脱硫得到的硫磺用去离子水清洗,然后置于真空干燥箱中室温干燥后测样。

1.7 离子液体中 Fe^{2+} 浓度的测定

按体积比为 1.5:1.5:7 配制浓硫酸、浓磷酸与去离子水混酸溶剂和一定浓度的重铬酸钾标准溶液,以 2% 的二乙酸苯磺酸钠作为指示剂,取 30 mL 混酸溶剂倒入锥形瓶中,滴入样品 0.3 mL、指示剂 5 滴摇匀,开始滴定,记录数据。

2 实验结果及分析

2.1 铁基离子液体的循环热稳定性

何义等^[10]指出氯化咪唑铁基离子液体的热分解温度可达 300℃以上,说明其热稳定性高,但此时发生固化现象,因而氯化咪唑铁基离子液体并不能在超过 300℃下稳定使用。图 1 为氯化咪唑铁基离子液体分别经马弗炉处理及变温拉曼光谱处理的光谱。

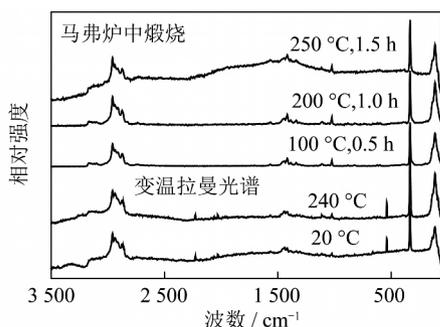


图 1 离子液体随温度变化的拉曼光谱

Fig. 1 FT-Raman spectra of ICIL at different temperature

由图 1 可知,经马弗炉在 200 °C 处理 1.0 h 后,氯化咪唑铁基离子液体与 100 °C 时的样品之间没有区别,而在 250 °C 处理 1.5 h 后,尽管样品谱峰与 240 °C 的变温拉曼光谱一样,但其基线发生飘移,样品的流动性变差,说明此时氯化咪唑铁基离子液体的物理特性发生了变化,其使用温度应在 240 °C 以下。尽管距离理想的 350 °C IGCC(整体煤气化联合循环)高温脱硫有一定的差距^[11],但无需降低气源温度到水相湿法脱硫的 50 ~ 60 °C,可避免浪费显热。

2.2 铁基离子液体的酸性表征

水相湿法氧化一般在弱碱条件下反应,其中原因之一是碱性有利于硫化氢气体的吸收,促进氧化脱硫反应的进行。但碱性条件下容易生成如 $S_2O_3^{2-}$ 、 SO_3^{2-} 及 SO_4^{2-} 等大量副盐,导致严重的二次污染。吴芹等^[12]报道可用吡啶作为探针分析氯化咪唑铁基离子液体的酸碱特性,当吡啶与质子 Bronsted 酸作用后,在 1540 cm^{-1} 附近和 1635 cm^{-1} 出现新的振动峰,与 Lewis 酸离子液体作用后会在 1450 cm^{-1} 附近和 $1602\sim 1632\text{ cm}^{-1}$ 出现新的吸收峰。图 2 为吡啶与离子液体相互作用前后的红外光谱对比。

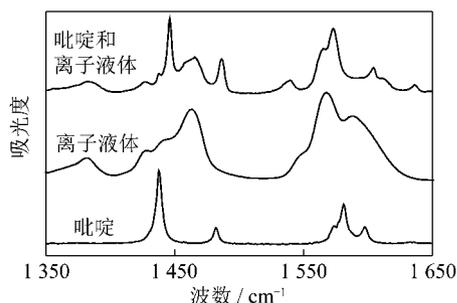


图 2 吡啶与离子液体红外光谱

Fig. 2 FT-IR spectra of pyridine and ICIL

由图 2 可知,氯化咪唑铁基离子液体与吡啶作用后,在 1450 cm^{-1} 处出现了新峰,同时 1437 cm^{-1} 处吡啶的峰也没有消失,因此氯化咪唑铁基离子液体具有较弱的 Lewis 酸性。同时,氯化咪唑铁基离子液体在 1540 cm^{-1} 处和 1637 cm^{-1} 处也出现了新的振动

峰,这是 Bronsted 酸性的特征,因此氯化咪唑铁基离子液体具有 Bronsted 酸性和 Lewis 酸性的共同特征。但是,氯化咪唑铁基离子液体具有很强的疏水性,不含有水分^[10],其 Bronsted 酸性与咪唑环上的 2-H 容易脱离密切相关^[13]。

2.3 铁基离子液体中 Fe^{3+}/Fe^{2+} 离子对的氧化还原可逆性

以 Fe^{3+} 为活性成分的水相湿法氧化脱硫过程中, Fe^{3+} 氧化硫化氢是一个快速反应,而氧气氧化 Fe^{2+} 再生 Fe^{3+} 的反应却是一个慢速反应,是整个脱硫反应的决速步骤。在水溶液中 Fe^{3+}/Fe^{2+} 是可逆性很强的电子对,但不同介质中 Fe^{3+}/Fe^{2+} 可逆性是不同的。Hussey 等^[14]指出在中性或碱性的离子液体中,其 Fe^{3+} 的还原过程是可逆的,但在酸性溶液中其还原过程是不可逆的。氯化咪唑铁基离子液体具有 Bronsted 酸性和 Lewis 酸性的特性,其作为脱硫剂的可能性取决于其组分中 Fe^{3+}/Fe^{2+} 的氧化还原可逆性。

图 3 为不同扫描速度下氯化咪唑铁基离子液体循环伏安曲线。当扫描速度由 20 mV/s 增大到 100 mV/s 时,还原峰电位由 -134.7 mV 减少到 -346.7 mV,峰电流随之逐渐增大,说明 Fe^{3+} 在氯化咪唑铁基离子液体中的可逆性并不理想,这可能是氯化咪唑离子液体的黏度相比水和有机溶剂要大的缘故。

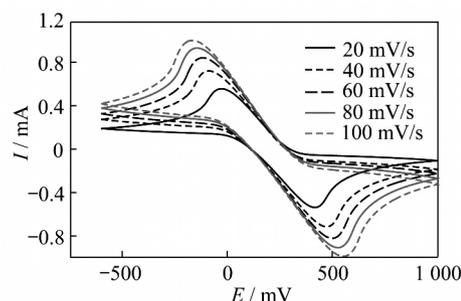


图 3 不同扫描速率下离子液体的循环伏安曲线

Fig. 3 Cyclic voltammetry curves of ICIL with different scan rate

图 3 中循环伏安曲线具有很好的对称性,氧化电流与还原电流的比值近似等于 1,还原峰电流强度与扫描速率的平方根具有很好的线性关系(图 4 中实线),因此, Fe^{3+} 在咪唑类离子液体中的还原反应仍然是一个较高可逆性的控制扩散过程。同样,将测量的阴极峰电流 I_p 与 E 对应的瞬时电流 I 按 $\ln [(I_p - I)/I]$ 对电势 E 作图得一条直线(图 4 中虚线),说明这个峰所对应的氧化或还原过程具有很高的可逆性^[15]。因此,氯化咪唑铁基离子液体中 Fe^{3+}/Fe^{2+} 离子对具有较高的氧化还原可逆性。

2.4 铁基离子液体的脱硫性能

何义等^[10]以氯化咪唑铁基离子液体为脱硫剂,

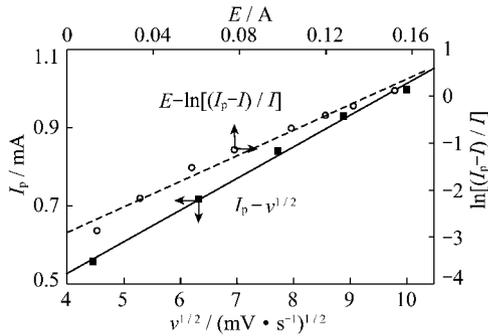


图4 离子液体峰电流、电压及扫描速率关系

Fig. 4 The relationship among I_p , V and scan rate of ICIL

以氧化脱硫反应与空气氧化再生的双反应过程,考察了以硫化氢浓度和流量、反应温度、氧气流量为参数的脱硫效率。结果表明,在90℃以下均能取得很好的脱硫效率。根据氯化咪唑离子液体的高热稳定特点,在高温条件下直接湿法氧化脱硫具有重要的理论和实际意义。图5为50℃和105℃下氯化咪唑铁基离子液体氧化脱硫性能比较,并且随脱硫温度的升高,105℃时的硫容达到0.87 g/L,相比50℃的硫容0.32 g/L,脱硫能力提高近3倍。实验发现,继续升高温度,脱硫效率随之提高,可以长时间达到几乎100%的脱硫效率,说明温度的升高使反应速率增大,气体在离子液体中的传质更好。

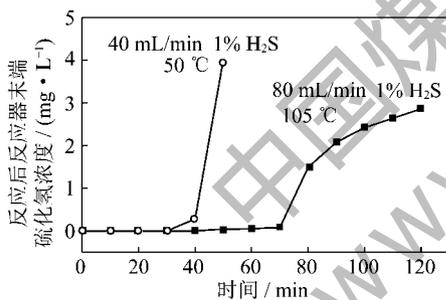


图5 不同反应温度下离子液体的脱硫穿透曲线

Fig. 5 The desulfurization breakthrough curves of ICIL with different temperature

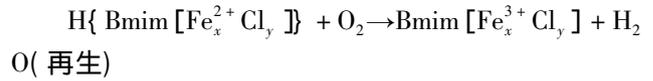
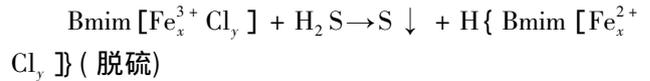
2.5 产物硫磺的XRD分析

由上述可知,氯化咪唑铁剂离子液体不仅具有酸性介质的特征,而且表现出良好的氧化还原可逆性,能在较高温度范围内高效地氧化硫化氢达到脱硫的目的。脱硫产物硫磺的XRD结果表明,产物呈现高度结晶化,与硫磺的衍射峰标准谱图比较,其峰位置和强度均与单斜相硫磺的衍射峰标准谱图相符合,呈现单斜相硫磺微粒的特征,说明氯化咪唑铁基离子液体氧化硫化氢得到的产物硫磺为单斜相硫磺,这与传统水相湿法氧化法脱硫得到斜方晶硫磺产物不同。

2.6 脱硫机理的初步研究

何义等^[10]认为,氯化咪唑铁基离子液体氧化硫

化氢脱硫过程包含下列脱硫与再生两个阶段:



在脱硫反应阶段,随硫化氢氧化脱硫反应的进行,氯化咪唑铁基离子液体的酸性应该逐渐增强,但均不能直接采用红外光谱或是拉曼光谱有效表征上述反应过程。采用吡啶探针红外光谱分析,图6为不同反应时间铁基离子液体与吡啶混合物的红外光谱图。显然,反应30 min和50 min后的铁基离子液体中1540 cm^{-1} 和1637 cm^{-1} 处的峰强度高于未反应的铁基离子液体,说明由于上述脱硫反应的发生,反应后在氯化咪唑铁基离子液体中产生了更多氢离子。

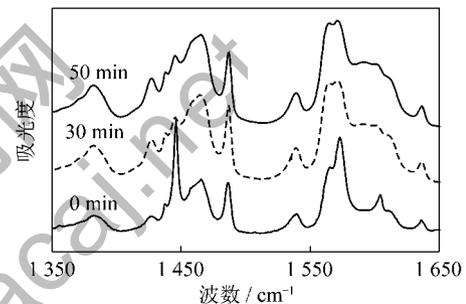


图6 反应前后氯化咪唑铁基离子液体与吡啶混合物的红外光谱

Fig. 6 FT-IR spectra of mixture of pyridine and ICIL before or after desulfurization reaction

循环伏安法研究表明,再生阶段还原态氯化咪唑铁基离子液体中 Fe^{2+} 能够被氧化回到氧化态 Fe^{3+} 。通过测量氧化还原电位可知,再生过程中活性组分 Fe^{2+} 向 Fe^{3+} 转化的浓度变化,判断再生过程的进度。

图7为空气氧化氯化咪唑 Fe^{2+} 基离子液体氧化电位随时间的变化关系。随氯化咪唑 Fe^{2+} 基离子液体与空气中氧气反应的进行,氧化电位迅速升高,氯化咪唑铁基离子液体的氧化能力得到再生。氯化咪唑铁基离子液体的氧化能力与 Fe^{3+} 浓度密切相关。随空气氧化反应的进行,氯化咪唑铁基离子液体的氧化电位随之增加,说明 Fe^{2+} 浓度降低, Fe^{3+} 浓度上升。

图8为置于锥形瓶中20 mL氯化咪唑铁 Fe^{2+} 基离子液体被氧气氧化的反应时间与 Fe^{2+} 浓度的变化关系。依据再生反应方程式,由图8可知, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 离子对的转化与反应温度及氧气浓度密切相关。当再生反应在室温和空气氧化条件下,需超过80 h才能实现基本再生,在纯氧条件下,只需7 h左右即可实现基本再生;升高温度到50℃,空气氧化需约20 h实现基本再生,纯氧条件下再生时间约3 h。

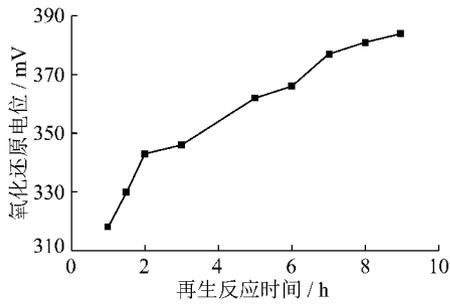
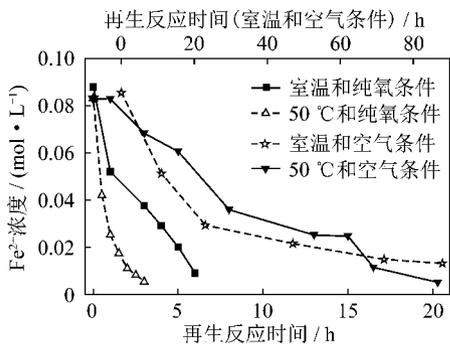


图 7 再生反应时间与氧化电位关系

Fig. 7 The relationship of regeneration time and oxidation potential

图 8 再生反应时间与 Fe^{2+} 浓度的变化关系Fig. 8 The relationship of regeneration time and concentration of Fe^{2+}

3 结 论

(1) 氯化咪唑铁基离子液体具有良好的热稳定性,能在 240 °C 以下保持其物化特性而循环使用。

(2) 氯化咪唑铁基离子液体具有 Bronsted 酸和 Lewis 酸的共性,实现酸性条件下的脱硫。

(3) 升高温度能显著提高氯化咪唑铁基离子液体的脱硫能力,105 °C 条件下的硫容达到 0.87 g/L, 约是 50 °C 下其硫容(0.31 g/L)的 3 倍。脱硫产物硫磺为单斜相硫磺单质。

(4) 氯化咪唑铁基离子液体中 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 离子对具有很好的氧化还原可逆性,脱硫过程中 Fe^{3+} 氧化硫化氢转化为硫磺和 Fe^{2+} , Fe^{2+} 可以经氧气氧化再生回到 Fe^{3+} 状态而循环使用。

(5) 以氯化咪唑铁基离子液体为脱硫液构建酸性介质中的中高温湿法硫化氢脱硫工艺,避免浪费显热,不产生副盐,工艺流程简单且不产生废水。

参考文献:

[1] David Deberry. Chemical evolution of liquid redox processes[J]. Environmental Progress, 1997, 16(3): 193-199.
 [2] Dennis A Dalrymple, Timothy W Trofe, James M Evans. Liquid redox sulfur recovery options, costs and environmental considerations[J].

Environmental Progress, 1989, 8(4): 217-222.
 [3] Demmink J F, Beenackers A A C M. Absorption of hydrogen sulfide into aqueous solutions of ferric nitrilotriacetic acid: local auto-catalytic effects [J]. Chemical Engineering Science, 2002, 57(10): 1723-1734.
 [4] Simon Piché, Nicolas Ribeiro, Abdelaziz Bacaoui, et al. Assessment of a redox alkaline/iron-chelate absorption process for the removal of dilute hydrogen sulfide in air emissions [J]. Chemical Engineering Science, 2005, 60(22): 6452-6461.
 [5] Thomas N Mashapa, Johann D Rademan, Matthys J Janse van Vuuren. Catalytic performance and deactivation of precipitated iron catalyst for selective oxidation of hydrogen sulfide to elemental sulfur in the waste gas streams from coal gasification [J]. Industrial & Engineering Chemical Research, 2007, 46(19): 6338-6344.
 [6] Jung K D, Joo O S, Cho S H, Han S H. Catalytic wet oxidation of H_2S to sulfur on Fe/MgO catalyst [J]. Applied Catalysis A: General, 2003, 240: 235-241.
 [7] Eow J S. Recovery of sulphur from sour acid gas: a review of the technology [J]. Environmental Progress, 2002, 21: 143-162.
 [8] Iliuta I, Larachi F. Concept of bifunctional redox iron-chelate process for H_2S removal in pulp and paper atmospheric emissions [J]. Chemical Engineering Science, 2003, 58: 5305-5314.
 [9] Forsat K H, Mohamadbeigy K H, Dehghani A. Studying on effective parameters on gas adsorption in chelated iron solution [J]. Petroleum & Coal, 2009, 51(4): 225-228.
 [10] 何义, 余江, 陈灵波. 铁基离子液体湿法氧化硫化氢的反应性能研究 [J]. 化工学报, 2010, 61(4): 960-968.
 He Yi, Yu Jiang, Chen Lingbo. Wet oxidation desulfurization of hydrogen sulfide with application of Fe-based ionic liquid [J]. CIESC Journal, 2010, 61(4): 960-968.
 [11] 杨直, 李春虎. 整体煤气化联合循环 (IGCC) 中高温煤气脱硫技术进展 [J]. 山西化工, 2001, 21(2): 15-17.
 Yang Zhi, Li Chunhu. Desulfurization development of hot gas for the integrated gasification combined cycle (IGCC) [J]. Shanxi Chemical Industry, 2001, 21(2): 15-17.
 [12] 吴芹, 董斌琦, 韩明汉, 等. 氯铝酸盐离子液体酸性的吡啶探针红外光谱研究 [J]. 分析化学, 2006, 34(9): 1323-1326.
 Wu Qin, Dong Binqi, Han Minghan, et al. Studies on acidity of chloroaluminate ionic liquids using pyridine as infrared spectroscopic probe [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2006, 34(9): 1323-1326.
 [13] Brian Gorodetsky, Taramate Ramnial, Neil R Branda, et al. Electrochemical reduction of an imidazolium cation: a convenient preparation of imidazol-2-ylidenes and their observation in an ionic liquid [J]. Chemical Communication, 2004: 1972-1973.
 [14] Hussey C L, King L A, Wilkes J S. An electrochemical study of the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ electrode reaction in the aluminum chloride-pyridinium chloride molten salt system [J]. J. Electroanal Chemistry, 1979, 102: 321-332.
 [15] Nicholson R S. Theory and application of cyclic voltammetry for measurement of electrode reaction kinetics [J]. Analytical Chemistry, 1965, 37: 1351-1355.