

电吸附电极材料的研究进展

董旭明¹, 张胜寒^{1,2}, 狄杰¹, 王智麟¹, 祁伟健¹

(1. 华北电力大学环境科学与工程系, 河北保定 071003;

2. 河北省燃煤电站烟气多污染物协同控制重点实验室, 河北保定 071003)

[摘要] 电吸附除盐技术是一种正在发展的新型的除盐技术, 其中电极材料是制约电吸附性能的关键, 也是电吸附技术研究的热点。介绍了电吸附技术原理和 4 类碳基电极材料的研究进展, 对比分析了 4 类电极材料的优缺点, 指出单一电极材料的吸附容量小, 不能满足其工业要求, 在低成本条件下对电极材料进行改性处理是今后电吸附电极材料的主要研究方向。

[关键词] 电吸附; 电容去离子; 电极材料

[中图分类号] O646.5; O647.3 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)01-0048-08

Research progress of electro-adsorption electrode materials

DONG Xuming¹, ZHANG Shenghan^{1,2}, DI Jie¹, WANG Zhilin¹, QI Weijian¹

(1. Department of Environment Science and Engineering, North China Electric Power University,

Baoding 071003, China; 2. Hebei Province Key Laboratory of Multi-pollutant

Coordinated Control of Flue Gas in Coal-Fired Power Plants, Baoding 071003, China)

Abstract: Electro-adsorption is a kind of new and developing desalination technology. The electrode is the key factor which restricts electro-adsorption capacity and the hotspot of electro-adsorption research. The principle of electro-adsorption technology and the research progress of four kinds of electrode materials based on carbon were introduced, and the advantages and disadvantages of which were contrasted and analyzes. The adsorption capacity of a single electrode material was small and could not meet the industrial requirements. Therefore, how to modify electrode materials under low cost was the main research direction of electro-adsorption electrode materials in the future.

Key words: electro-adsorption; capacitive deionization; electrode materials

水资源紧缺是我国发展中遇到的严重问题, 而伴随着经济的发展, 水环境的污染进一步加剧了水资源供需矛盾。为解决这些问题, 研究人员相继开发出多种水处理技术。例如离子交换法、多效蒸发、电渗析、反渗透等技术。但这些技术都或多或少地存在一些问题, 如成本高、能耗大、结垢、二次污染等。因此, 当前亟需寻找一种新型的水处理技术来替代传统水处理工艺。

电吸附技术 (EST), 又称电容去离子技术 (CDI), 是一种新型的水处理技术, 其具有操作灵活、成本低、无二次污染、吸附量大以及自动化程度高等优点, 可用于分离水中无机及有机分子, 吸附剂再生和分离浓缩生物分子等^[1], 在废水处理和水质

源净化方面, 有着良好的应用效果^[2-3]。笔者介绍了电吸附技术原理及活性炭基电极、石墨烯基电极、碳气凝胶基电极、碳纳米材料电极等碳基电极材料的研究情况, 对比分析了 4 种电极材料的优缺点, 并展望了电吸附电极材料未来的发展趋势。

1 EST 原理

EST 是利用带电电极表面的带电特性吸附水中与带电电极表面电荷符号相反的阴阳离子, 使水中盐类分解并在带电电极表面上富集进而达到净化水质目的的新型水处理技术^[4]。其工作原理见图 1, 在正负吸附电极两端施加外加电压, 电极之间形成静电场, 当原水通过电吸附电极时, 水中的带电粒子

(阴阳离子、胶体等)在静电场中受到静电力而被迫向带相反电荷的电极板移动,在电极板表面形成双电层,带电粒子吸附并暂时储存在双电层中。随着带电粒子在电极表面的富集,原水的离子、胶体颗粒大大降低,从而实现了水的净化[图 1(a)]。当电极两端双电层达到饱和时,进行解吸过程,将直流电源去掉,并将正负极短接,此时,储存在双电层中的离子又重新回到通道中,随水流排出,电极也由此得到再生[图 1(b)]。

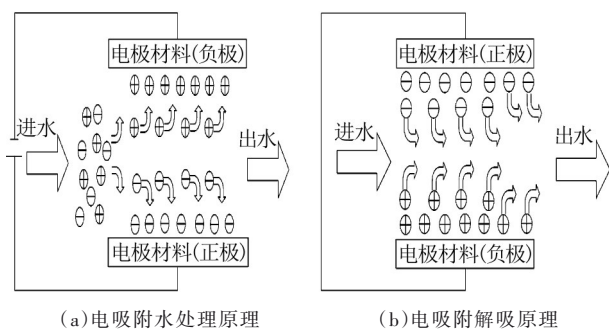


图 1 EST 原理示意

Fig. 1 Schematic diagram of the EST principle

2 电极材料

自电吸附技术被提出以来,电极材料作为电吸附技术的关键一直都是研究的热点和重点。电极材料性能的好坏在很大程度上影响了其吸附量的大小、吸附速率的快慢以及吸附的选择性。性能优异的电极材料应该具有导电性好、稳定性高、比表面积大、孔容适宜、吸附量大、选择性高等特点^[5]。因此,碳基材料常被用于制备电吸附电极。近年来,随着多孔碳、碳纳米材料的出现,电极的制备及研究逐渐地活跃起来,电吸附技术也进入了发展的黄金时期。

2.1 活性炭基电极

活性炭具有大的比表面积、多孔结构、吸附性强、化学性质稳定以及可再生等特点,因此常被选用为基底制作电极材料^[6]。单独的活性炭作为电极材料的吸附性能不是很高,常常通过碳化增加活性炭的比表面积、开孔率,或者通过模板法、表面负载法等在活性炭表面负载其他材料以提高吸附的效果。郭亚萍等^[7]用烘箱干燥的方法制备了微孔比表面积达 1 000~1 500 m²/g 的活性炭电极用于处理水中氯仿,当电压为 0.5 V 时,电吸附容量可达 160 μg/g,吸附过程符合一级动力学方程。C. C. HUANG 等^[8]通

过模板法合成了中孔碳作为电极,用来吸附含有螯合剂的水溶液中的铜离子,试验结果表明当施加电压为 0.8 V 时,中孔碳电极对 Cu²⁺ 的电吸附容量可达 70.18 mg/g。

一些由废弃物生产的活性炭也可以用于电吸附材料。Cuijie FENG 等^[9]通过热解碳化木质纤维素海绵(LS)来制备多孔活性炭电极,这种电极具有分层多孔结构,在通道壁上有许多中孔及微孔,将其用于电吸附 10 mmol/L 的 NaCl 溶液,电吸附容量可达 22.5 mg/g。L. G. CHONG 等^[10]利用富含碳的棕榈壳废物制备活性炭,通过将该活性炭分散到石墨烯层中,使得分散在石墨烯层中的多孔活性炭颗粒可以形成新的孔系统,制备出了石墨烯-活性炭(GAC)电极,该电极具有高表面积、高电容和低电阻的优点,将其用于电吸附反渗透(RO)处理后的微咸废水,结果表明,在 1.2 V—0 V—1.2 V 的电吸附循环试验中,当活性炭电极效率从 2.7% 下降到 1.6% 时,GAC 电极的电吸附效率却从 1.6% 增加到 3.0%,说明了 GAC 电极有良好的再生性能。J. ELISADIKI 等^[11]将农业废弃的菠萝蜜果皮进行碳化,并在不同温度下用 KOH 活化 1 h,制成了高表面积多孔碳电极,将其用于电吸附 30~500 mg/L 的 NaCl 溶液,当施加电压为 2.0 V 时,700 °C 下制得的 ACJF-700 电极吸附容量为 5.74 mg/g,比电容最高达 307 F/g,可用于超级电容器的能量储存。Z. MOUNIR 等^[12]利用海枣石制备了活性炭电极,用于电吸附水溶液中的 Pb²⁺,当电压为 -0.13 V 时,吸附容量为 17.71 mg/g,当电压为 0.13 V 时,电吸附容量为 17.02 mg/g,显示了吸附的可逆性。Tie GAO 等^[13]在 1 000 °C、H₂ 体积分数为 4% 的 Ar+H₂ 混合气体氛中,直接碳化 ZIF-8 制备了中孔碳电极,其比表面积高达 723.41 m²/g,在 1 mol/L 的 NaCl 溶液中最大电吸附容量为 17 mg/g,5 个循环后中孔碳电极电吸附效率没有发生衰减,具有良好的再生性。

此外,还可以通过负载及浸渍等方法对电极进行改性,提高其电吸附性能。H. K. KYUNG 等^[14]通过氟化的方法将 C—F 键引入到活性炭上,使得活性炭表面上被氟化的炭比例高达 19.5%,得到一种新的电极 FAC,由于 C—F 键形成的负表面电荷的多重效应,降低了离子的排出效应,其比电容比原始活性炭电极高出 30% 左右,电吸附容量为 16.5 mg/g,比活

性炭电极增加了59%。Yingzhen LI等^[15]将 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 吸附剂分布在多孔活性炭上得到了一种Ti-AC电极,将其用于吸附水溶液中的氟离子,当施加1.2 V电压时,电吸附容量可达115.2 mg/g,且再生性能良好。Yang LI等^[16]通过碳化聚多巴胺/纳米ZnO复合材料制备了具有分级空心纳米结构的N键负载的簇状多孔碳(NCPC)电极,其具有空腔、高比表面积、大孔体积和良好的湿润性,电吸附试验表明,在1.2 V电压下,100 mg/L的NaCl溶液中,900 °C下碳化所得电极NCPC-900的吸附容量最高为11.98 mg/g,且具有良好的可再生性。Lu ZHANG等^[17]通过简单的碳化和 CO_2 活化从天然的蚕丝茧中制备了富氮的活性炭纤维(AN-CF)电极,其比电容为236.03 F/g,电吸附实验表明,在1 000 mg/L的NaCl溶液中其最大电吸附容量为16.56 mg/g,具有优异的电化学性能。Haiou SONG等^[18]通过高温搅拌-真空过滤干燥的方法制备了不同质量比的活性炭/石墨烯电极,官能团化的石墨烯能够充当有效的导电桥,减少活性炭颗粒的聚集,从而改善了复合电极的电子传递;将其用于NaCl溶液的电吸附试验,当活性炭与石墨烯质量比为5:95时,其复合电极电吸附容量最大,达12.58 mg/g,在100次再生试验中,未观察到复合电极的吸附容量有明显衰减的现象。Y. H. LIU等^[19]通过阳极电沉积技术制备了 MnO_2/AC 复合电极, MnO_2 的负载显著改善了活性炭电极的比电容,使复合电极具有优异的电吸附能力,在0.01 mol/L NaCl溶液中,其吸附容量达9.3 mg/g,比纯活性炭电极高出1.6倍。

2.2 石墨烯基电极

石墨烯是一种由碳原子以 sp^2 杂化轨道组成的六角型呈蜂巢晶格的二维碳纳米材料,具有高比表面积、大孔隙率、低密度、非凡的导电性等特点。它在光学、力学、材料学等领域表现出许多优异的性能,是目前电极材料研究热点之一。

Liang CHANG等^[20]采用表面微孔的石墨烯做电极,电极比表面积达1 025.8 m^2/g ,在295 mg/L NaCl溶液中,最大电吸附容量为9.70 mg/g,大于普通活性炭的3.45 mg/g。此外,他们还通过液体钾和一氧化碳之间的放热反应合成了一种三维通道结构石墨烯(CSG),CSG具有大的比表面积(711.9 m^2/g)、独特的孔道结构和氧官能团的协同作用,在低盐浓度下具有良好的电吸附性能^[21]。Haibo LI等^[22]以胍为还

原剂,采用改进的Hummers法制备了石墨烯纳米薄片,其比表面积高达222.01 m^2/g ,将其用作电容去离子电极,通过Langmuir等温线拟合数据,在2.0 V下,对 Na^+ 平衡电吸附容量为73.47 $\mu\text{mol}/\text{g}$ 。

通常,单独的石墨烯做电吸附电极材料不能满足其性能要求,可采用以下途径提高其电吸附性能。

(1) 石墨烯与纳米材料复合。

A. G. EL-DEEN等^[23]利用微波辐射法合成了不同比例的石墨烯/二氧化锡纳米粒子复合物。 SnO_2 纳米粒子的加入增加了电极的表面积,也避免了石墨烯片的聚集,当 SnO_2 质量分数为15%时,电吸附效果最好,除盐效率为83%,电吸附容量达1.49 mg/g。

Y. WIMALASIRI等^[24]将单壁碳纳米管和氧化石墨烯纳米片用化学还原的方法结合在一起,制备了碳纳米管/石墨烯复合物。单壁碳纳米管夹在石墨烯之间增加了石墨烯间的距离,从而产生了高度多孔的结构,增加了中孔的比例,大大提高了石墨烯作为电极的电吸附效果,在电压为2 V条件下,对1 mol/L NaCl溶液的电吸附容量为26.42 mg/g。

M. R. VENGATESAN等^[25]将Ag和海泡石插入到石墨烯层中制备了一种杂化电极,海泡石可以充当电子的受体和供体,向Ag接受或提供电子增加复合电极的赝电容行为,从而导致对 Cl^- 的快速吸附,在1.2 V电位下,具有20.7 mg/g的盐吸附容量和87.1%的充电效率。杂化材料中的纳米黏土有固有的亲水性,使得电极有着良好的循环稳定性。

A. G. EL-DEEN等^[26]通过超声处理-真空干燥的方法制备了不对称功能化的超高比表面积纳米多孔石墨烯基电极。通过单通模式试验,对所制备的电极在不同电位下的脱盐性能进行了评价。在1.4 V电位下,在300 mg/L的NaCl浓液中,其电吸附容量达18.43 mg/g,在100个连续的吸附/解吸过程中表现出了极佳的可再生性,脱盐保留效率高达99.56%。

(2) 石墨烯与多孔材料复合。

Mengjuan MI等^[27]利用水热合成法制备了N掺杂的中空介孔碳球和多孔石墨烯水凝胶的分级多孔复合物,其比表面积为337.7 m^2/g ,具有高导电性、高亲水性。在对2 500 mg/L的NaCl溶液的电吸附试验中,最大电吸附容量为32 mg/g,且有优异的循环稳

定性。

(3) 石墨烯海绵。

Xingtao XU等^[28]采用冷冻干燥的工艺制备出了具有高比表面积和多孔结构的新型氮掺杂的石墨烯海绵,在对500 mg/L的NaCl溶液的电吸附试验中,最大电吸附容量为21.0 mg/g;通过对电极的表征发现复合电极的结构由波纹状和滚动的石墨烯纳米片组成,而这些卷曲和皱纹可有效防止石墨烯彼此重叠。G. BHARATH等^[29]通过水热法合成了一种磁铁矿/多孔纳米石墨烯海绵,复合材料有着高电导率和高比表面积;对染料废水中的重金属离子进行电吸附试验,发现其对 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 有着超高的去除率;得益于材料的多孔性和超顺磁性,可以方便地通过外部磁场从废水中分离染料。

综上所述,石墨烯在CDI应用中显示出巨大的潜力。但由于石墨烯平面之间的强 $\pi-\pi$ 相互作用和范德华力,石墨烯极易团聚,石墨烯纳米片的盐吸附能力仍远未达到预期。因此如何防止石墨烯片的团聚以增加其有效的比表面积是今后研究的重点。

2.3 碳气凝胶基电极

碳气凝胶(carbon aerogel)是一种轻质、多孔、非晶态、块体纳米碳材料,连续的三维网络结构可在纳米尺度控制和剪裁。其孔隙率高达80%~98%,典型的孔隙尺寸小于50 nm,网络胶体颗粒直径3~20 nm,比表面积高达600~1 100 m^2/g 。由于其独特的纳米网络结构,气凝胶还具有最低的热导率、高比表面积和可控的孔径分布,在电极材料方面有很大的前景。

Xueping QUAN等^[30]以间苯二酚-甲醛有机气凝胶为原料,采用常压干燥法制备了碳气凝胶(CA)微球。微球平均孔径为3.38 nm,比表面积为910 m^2/g ,中孔率为44%,在对NaCl溶液的电吸附试验中,最高吸附容量为5.62 mg/g,且具有良好的稳定性。Chen ZHANG等^[31]通过干燥的方法制备了不同微结构的碳气凝胶,用于NaCl溶液的CDI,试验结果表明,苯二酚和催化剂的物质的量比为200时所制备的碳气凝胶电极电吸附效果最好,在1.5 V的电压下,电吸附容量为25.45 mg/g。Pei XU等^[32]采用碳气凝胶电极研究了CDI技术处理微咸水和从水中回收碘化物的可行性,发现碳气凝胶对离子的吸附程度取决于进水的离子浓度,其选择性为 $I>Br>Ca>碱度>Mg>Na>Cl$;碘的优先吸附证明了碳气凝胶电极

可以有效地从微咸水中回收碘化物。

在以碳气凝胶作为电极材料的研究中,往往通过掺杂的方法对碳气凝胶进行改性,来改善其比表面积和孔隙率,进而增强其电吸附性能。Chunmo YANG等^[33]制备了一种多孔碳气凝胶-硅胶的复合材料,在对1 000 mg/L NaCl溶液的电吸附试验中,表现出了良好的湿润性和耐久性,这归因于硅胶的添加增强了复合电极的库仑力,进而提高了电吸附效果。Yong LIU等^[34]将石墨烯和碳气凝胶结合在一起,研究了不同比例的石墨烯-碳气凝胶电极的电吸附性能,当石墨烯的质量分数为15%时,复合电极的电吸附效果最好,脱盐效率达到了98%;在再生性能试验中,脱盐效率也无明显下降。Xiaojun LIU等^[35]通过冷冻干燥工艺制备了含氮的多级分孔的碳气凝胶,氮的掺杂大大地提高了碳材料的导电性和表面湿润性;在500 mg/L的NaCl溶液中,电吸附容量最大为17.9 mg/g,并且该电极循环使用5次后,吸附性能没有明显的衰减。R. KUMAR等^[36]通过溶胶-凝胶工艺利用有机物(间二苯酚、甲醛和原硅酸四乙酯)和二氧化硅前体制备了具有超高比表面积的含硅的碳气凝胶材料,由于二氧化硅前体会导致材料孔隙率增加,从而使CDI性能提高80%;在电压为1.2 V,1 mol/L的NaCl溶液中,碳气凝胶电极的吸附容量可达10.54 mg/g;在再生试验中,经过10个吸附/解吸循环,电极表面没有发生氧化,具有良好的再生性。Yihan LIU等^[37]利用皮革废料作为原材料使用热解工艺制备了N、O和S掺杂的碳气凝胶电极,在电压为1.2 V,500 mg/L的NaCl溶液中的电吸附容量可达20.92 mg/g;材料中的变形碳纳米微晶及其自身的异质掺杂可以提供不均匀的表面电荷分布,从而提高电极的电子和离子电导率以及水的可湿性,同时其结构和掺杂缺陷也可以作为活性位点,提供了其超高的比表面积(2 523 m^2/g),从而提高了电吸附容量。Ziling CAO等^[38]利用溶胶-凝胶法制备了不同苯二酚与催化剂物质的量比的碳气凝胶电极,通过电吸附试验发现,苯二酚与催化剂物质的量比为1 000的碳气凝胶电极在电压为1.2 V,100 mg/L的 $CuSO_4$ 溶液中吸附效果最佳,吸附容量达29.70 mg/g,在重金属吸附领域有着巨大的发展潜力。

由上可知,碳气凝胶是一种理想的电极材料,将其他材料负载在碳气凝胶上,进行改性可提高电吸

附效果。不过以上研究仅仅停留在实验室内,并未实行工业化。其原因主要是原材料昂贵、制备工艺复杂、生产周期长、规模化生产难度大,导致碳气凝胶产品产量低、成本高,市场难以接受,产业化困难。因此如何降低成本,简化制造工艺,提高生产效率是今后研究的重点。

2.4 碳纳米材料电极

碳纳米材料是指分散相尺度至少有一维小于100 nm的碳材料,主要包括碳纳米管、碳纳米纤维和纳米碳球三种类型。他们具有高电导率、高稳定性、高比表面积、低密度等特性,是电极材料的热点之一,在材料学、光学、力学方面有着很好的前景。

Gang WANG等^[39]采用聚丙烯腈为原料通过空气氧化稳定,并在750~900℃下用CO₂活化制备了活性碳纤维网;以活性碳纤维网为电极研究其电吸附性能,发现900℃下制备的碳纤维电极的吸附效果最好,在电压为1.6 V,电导率为195 μS/cm的NaCl溶液中电吸附容量为4.64 mg/g,可用于海水淡化。

为充分发挥碳纳米材料的性能,一般采用活化预处理、掺杂改性及负载过渡族金属氧化物等方法对碳纳米材料进行改性。Yu BAI等^[40]以聚丙烯腈和氧化石墨烯为原料,通过碳化、蒸汽活化的方法制备出一种氧化石墨烯-多孔碳纳米纤维的新型电极;研究发现,氧化石墨烯的添加改善了纳米纤维网的中孔率和导电性,这有利于CDI过程中的离子传输;在电压为1.2 V,450 mg/L的NaCl溶液中,电极电吸附容量为13.2 mg/g。Yanjiang LI等^[41]将细菌纤维素经冷冻干燥和热处理制备了P掺杂的碳纳米纤维气溶胶,其具有多孔、互连、组织良好的三维网状结构,P的掺杂增大了比表面积,促进了电荷转移,提高了复合电极的比电容和电吸附能力;在电压为1.2 V,1 000 mg/L的NaCl溶液中,电吸附容量为16.20 mg/g,远高于未掺杂P的碳纳米纤维电极(电吸附容量12.81 mg/g),是理想的电极材料。C. Y. MA等^[42]利用多壁碳纳米管和HNO₃在高温下合成了多壁碳纳米-聚糖复合电极,具有高中孔率、良好的湿润性和电容性能,在电压为1.2 V条件下,对苯胺的电吸附容量可达26.4 mg/g。Wenbo SHI等^[43]采用原子层沉积技术制备了垂直排列的碳纳米管,并将MnO₂薄膜涂覆到碳纳米管上作为CDI电极,在1.2 V电压下,对1 mol/L NaCl溶液的电吸附容量为

(490±30) μmol/g,是原始碳纳米管电极电吸附容量的2倍。Dengsong ZHANG等^[44]将石墨烯与碳纳米管结合起来制成复合电极,长而曲折的碳纳米管作为电介质不仅可使相邻的石墨烯互连以增加垂直方向的导电性,还可以抑制石墨烯的聚集,同时插层的碳纳米管能够有效地去除四氟乙烯,提高电导率,进而提高电吸附性能。Yue WANG等^[45]通过化学氧化法制备了掺杂了十二烷基苯磺酸钠的聚吡咯/碳纳米管复合材料,碳纳米管被聚吡咯均匀包裹,比电容达106 F/g,在对1 mol/L NaCl溶液的电吸附试验中,饱和电吸附容量为43.99 mg/g。

碳纳米材料一直是电吸附材料关注的热点,从纳米碳材料的结构、表面修饰、界面效应及分散性能等方面入手,通过对纳米碳材料预处理可以设计并得到综合性能优异、高性价比的聚合物复合材料,未来在超级电容器电极材料中有着巨大的前景。

3 CDI电极材料性能比较

根据4类电极材料的特性得出,同一种电极材料采用不同的改性方法(如掺杂不同的物质),所得到的复合电极材料的电吸附容量是不同的,这取决于掺杂的方法是否合适,掺杂后复合电极材料的比表面积、比电容是否较之前有所增加。此外,还与材料的孔隙率等性质有关。

本综述中选取的4类CDI电极材料的比表面积、比电容随其文献发表年份的变化见图2。

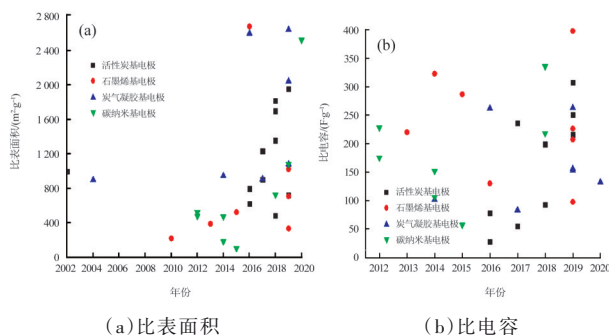


图2 研究变化趋势

Fig. 2 Study the trend of change

由图2(a)可知,CDI电极材料的比表面积具有越来越大的趋势,其中活性炭基电极和炭气凝胶电极材料的比表面积较高且逐年增加趋势显著,最大比表面积已高达2 644 m²/g;石墨烯电极材料的比表

面积增长相对缓慢,可能是由于石墨烯的聚集作用较难克服,影响了比表面积的增加;碳纳米电极近年来发展迅速,其中纳米多孔石墨烯电极的比表面积高达2 680 m²/g。

由图2(b)可知,CDI电极材料的比电容近年来增长速度相对缓慢,其中活性炭基电极和碳气凝胶基电极的比电容有相对明显的增长趋势;石墨烯基电极和碳纳米基电极的比电容增长上下浮动大,可能与电极表面上的官能团、比表面积等有关,例如N元素的掺杂的活性位点可以提供额外的赝电容从而导致复合电极的电容增加明显,微孔结构可以增加电极的比表面积,增强电解质的渗透性能,并加速离子的转移。

理论上说,电极材料的比表面积越大,比电容越大,但从图2的数据中显示的结果并不是如此。这是因为影响电极材料的比电容的因素不止比表面积,电极材料的制作方法、电极表面上掺杂的物质种类等都会影响其比电容的大小。

各类CDI电极材料的性能对比见表1。

由表1可知,碳气凝胶基电极和碳纳米电极虽

然电吸附效果不错,但是由于其制作工艺复杂,制备成本高,未能实现工业化。活性炭基电极已经有了一定的工业应用,石墨烯电极目前处于中试阶段,正逐渐向工业化发展。

活性炭基电极相比其他3类电极发展得较早,比表面积大、孔隙发达是它的优点,但其导电性较差,因此往往通过掺杂、表面负载、活化等方法对其进行改性,以此来提高电极的电化学性能。

石墨烯电极具有孔隙率高、比表面积高、导电性非凡的特点,因此常把石墨烯与活性炭结合在一起进行改性处理,可以弥补活性炭作为电极导电性较低的缺点。石墨烯的不足之处在于石墨烯的聚集性会导致电极材料的孔隙率下降,比表面积减少,因此常常通过负载法将金属、金属氧化物、导电聚合物等物质插层到石墨烯层中,来减少石墨烯的聚集,进而提高电化学性能。例如Hualan WANG等^[46]采用原位聚合的方法制备了聚苯胺/石墨烯复合材料,并把这种复合材料应用于超级电容器中,得到了比电容为531 F/g的超级电容器。

碳气凝胶基电极再生性能好,有强耐腐蚀性、高比表面积的特点。由于原材料昂贵,制作工艺复杂,制作成本高,因此对于碳气凝胶基电极的研究一直停留在实验室阶段,未能实现工业化。

碳纳米材料有独特的孔隙结构、高比表面积、良好的导电性,是当前的研究热点。其制作方法有电弧放电法、激光蒸发法和化学气相沉积法等,方法虽多,但是制得的碳纳米材料中所含杂质多,产率低,同时制作成本高,工艺复杂,这都导致了碳纳米材料难以规模化生产。

总之,上述4类CDI电极材料虽均具有广阔的应用前景,但是也都需要通过活化、碳化、表面负载等方法进行改性处理,才能满足工业需求,这大大地增加了制作成本。因此如何选择合适的方法对电极材料进行改性,如何选择合适掺杂物,如何能降低制作成本是今后研究的重点和难点。

4 结语

综合对比活性炭基电极、石墨烯基电极、碳气凝胶基电极、碳纳米基电极这4类碳基电极材料可以看出,单一的电极材料的吸附效率不高,通常需要通过高温、干燥、超声等方法对电极材料进行改性处理

表1 各类CDI电极材料的性能对比				
Table 1 Performance comparison of various types of CDI electrode materials				
	活性炭基 电极	石墨烯基 电极	碳气凝胶 基电极	碳纳米基 电极
优点	比表面积大	√	√	
	孔隙率高	√	√	
	比电容高	√		√
	孔径可控		√	
	导电性好		√	√
	导热性好		√	√
	密度低		√	√
	化学稳定好		√	√
	再生性好	√	√	
	技术成熟度	技术较成熟,有一定工业应用	正逐渐走向工业化	处于研究阶段
缺点	应用前景广泛	√	√	√
	导电性差	√		
	易团聚		√	
	工艺复杂	√	√	√
	成本高		√	√
	规模化生产难度大		√	√
	有环境污染风险		√	√

来提高电极材料的比表面积和电化学性能。目前,以活性炭为主要原料的电极材料由于发展较早,其工业应用相对广泛,对于其他3类电极,仍有一些问题需要解决和探索,比如石墨烯的聚集性,碳气凝胶的制作成本高,碳纳米材料的产率低、杂质多等问题尚需要进一步研究。随着纳米材料的发展,碳基材料与纳米材料的结合也是一个新的研究方向,相信未来各类电吸附技术一定能够逐步向工业化发展。

参考文献

- [1] CHEN Rong, HU Xien. Applications and research progress of electrosorption[J]. Progress in Chemistry, 2006, 18(1): 80-86.
- [2] HUANG Yongqiang, ZHU Yan, SHI Kai, et al. Treatment of tap water with membrane capacitive deionization composite electrode[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015, 9(2): 807-811.
- [3] LEE J B, PARK K K, EUM H M, et al. Desalination of a thermal power plant wastewater by membrane capacitive deionization[J]. Desalination, 2006, 196(1/2/3): 125-134.
- [4] 孙晓慰, 朱国富. 电吸附水处理技术(EST)的原理及构成[J]. 工业用水与废水, 2002(4): 18-20.
SUN Xiaowei, ZHU Guofu. Principle and composition of electroadsorption water treatment technology (EST)[J]. Industrial water and wastewater, 2002(4): 18-20.
- [5] PORADA S, ZHAO R, et al. Review on the science and technology of water desalination by apacitive deionization[J]. Progress in Materials Science, 2013, 58(8): 1388-1442.
- [6] LI Wencui, LU Anhui, GUO Shucai. Preparation, properties and application of carbon aerogel[J]. Carbon Techniques, 2001(2): 17-20.
- [7] 郭亚萍. 活性炭电吸附处理水中氯仿的研究[D]. 长春: 东北师范大学, 2002.
GUO Yaping. Study on chloroform in activated carbon[D]. Changchun: Northeast Normal University, 2002.
- [8] HUANG C C, SIAO S F. Removal of copper ions from an aqueous solution containing a chelating agent by electrosorption on mesoporous carbon electrodes[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2018, 85: 29-39.
- [9] FENG Cuijie, CHEN Yian, YU Changping. Highly porous activated carbon with multi-channeled structure derived from loofa sponge as a capacitive electrode material for deionization of brackish water[J]. Chemosphere, 2018, 208: 285-293.
- [10] CHONG L G, CHEN P A, HUANG J Y, et al. Capacitive deionization of a RO brackish water by AC/graphene composite electrodes[J]. Chemosphere, 2018, 191: 296-301.
- [11] ELISADIKI J, JANDE Y A C, MACHUNDA R L, et al. Porous carbon derived from *Artocarpus heterophyllus* peels for capacitive deionization electrodes[J]. Carbon, 2019, 147: 582-593.
- [12] MOUNIR Z, SABIR H. Experimental investigation of activated carbon prepared from date stones adsorbent electrode for electrosorption of lead from aqueous solution[J]. Microchemical Journal, 2019, 146: 164-169.
- [13] GAO Tie, LI Haibo, FENG Zhou, et al. Mesoporous carbon derived from ZIF-8 for high efficient electrosorption[J]. Desalination, 2019, 452: 133-138.
- [14] KYUNG H K, DA H K, MIN J K, et al. Effect of C-F bonds introduced by fluorination on the desalination properties of activated carbon as the cathode for capacitive deionization[J]. Desalination, 2019, 457: 1-7.
- [15] LI Yingzhen, ZHANG Chang, JIANG Yanping, et al. Electrically enhanced adsorption and green regeneration for fluoride removal using $\text{Ti}(\text{OH})_4$ -loaded activated carbon electrodes[J]. Chemosphere, 2018, 200: 554-560.
- [16] LI Yang, LIU Yuxin, SHEN Jiaming, et al. Design of nitrogen-doped cluster-like porous carbons with hierarchical hollow nanoarchitecture and their enhanced performance in capacitive deionization[J]. Desalination, 2018, 430: 45-55.
- [17] ZHANG Lu, LIU Yong, LU Ting, et al. Cocoon derived nitrogen enriched activated carbon fiber networks for capacitive deionization[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2017, 804: 179-184.
- [18] SONG Haiou, WU Yifan, ZHANG Shupeng, et al. Mesoporous generation-inspired ultrahigh capacitive deionization performance by sono-assembled activated carbon/inter-connected graphene network architecture[J]. Electrochimica Acta, 2016, 205: 161-169.
- [19] LIU Y X, HIS H C, LI K C, et al. Electrodeposited manganese dioxide/activated carbon composite as a high-performance electrode material for capacitive deionization[J]. ACS Sustainable Chemistry and Engineering, 2016, 4(9): 4762-4770.
- [20] CHANG Liang, HU Yunhang. Surface-microporous graphene for high-performance capacitive deionization under ultralow saline concentration[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2019, 125: 135-140.
- [21] CHANG Liang, HU Yunhang. 3D channel-structured graphene as efficient electrodes for capacitive deionization[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 538: 420-425.
- [22] LI Haibo, ZOU Linda, PAN Likun, et al. Novel graphene-like electrodes for capacitive deionization[J]. Environmental Science and Technology, 2010, 44(22): 8692-8697.
- [23] EL-DEEN A G, BARAKAT N A M, KHALIL K A, et al. Graphene/ SnO_2 nanocomposite as an effective electrode material for saline Graphene/ SnO_2 nanocomposite as an effective electrode material for saline water desalination using capacitive deionization[J]. Ceramics International, 2014, 40(9): 14627-14634.
- [24] WIMALASIRI Y, ZOU L D. Carbon nanotube/graphene composite for enhanced capacitive deionization performance[J]. Carbon, 2013, 59: 464-471.

- [25] VENGATESAN M R, ALHSEINAT E, ARANGADI F A, et al. Ag-doped sepiolite intercalated graphene nanostructure for hybrid capacitive deionization system[J]. Separation and Purification Technology, 2019, 229: 115799.
- [26] EL-DEEN A G, BOOM R M, KIM H Y, et al. Flexible 3D nanoporous graphene for desalination and bio-decontamination of brackish water via asymmetric capacitive deionization[J]. ACS Applied materials & Interfaces, 2016, 8(38): 25313–25325.
- [27] MI Mengjuan, LIU Xiaojun, KONG Weiqing, et al. Hierarchical composite of N-doped carbon sphere and holey grapheme hydrogel for high-performance capacitive deionization[J]. Desalination, 2019, 464: 18–24.
- [28] XU Xingtao, SUN Zhuo, DANIEL H C, et al. Novel nitrogen doped grapheme sponge with ultrahigh capacitive deionization performance[J]. Scientific Reports, 2015, 5: 11225.
- [29] BHARATH G, ALHSEINAT L E, PONPANDIAN N, et al. Development of adsorption and electrosorption techniques for removal of organic and inorganic pollutants from wastewater using novel magnetite/porous graphene-based nanocomposites[J]. Separation and Purification Technology, 2017, 188: 206–218.
- [30] QUAN Xueping, FU Zhibing, YUAN Lei, et al. Capacitive deionization of NaCl solutions with ambient pressure dried carbon aerogel microsphere electrodes[J]. RSC Advances, 2017, 7(57): 35875–35882.
- [31] ZHANG Chen, WANG Xiaodong, WANG Hongqiang, et al. A positive-negative alternate adsorption effect for capacitive deionization in nano-porous carbon aerogel electrodes to enhance desalination capacity[J]. Desalination, 2019, 458: 45–53.
- [32] XU Pei, DREWES J E, HEIL D, et al. Treatment of brackish produced water using carbon aerogel-based capacitive deionization technology[J]. Water Research, 2008, 42(10/11): 2605–2617.
- [33] YANG Chunmo, CHOI W H, NA B K, et al. Capacitive deionization of NaCl solution with carbon aerogel-silica gel composite electrodes[J]. Desalination, 2005, 174(2): 125–133.
- [34] LIU Yong, NIE Chunyang, PAN Likun, et al. Carbon aerogels electrode with reduced graphene oxide additive for capacitive deionization with enhanced performance[J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2014, 1(3): 249–255.
- [35] LIU Xiaojun, LIU Hui, MI Mengjuan, et al. Nitrogen-doped hierarchical porous carbon aerogel for high-performance capacitive deionization[J]. Separation and Purification Technology, 2019, 224: 44–50.
- [36] KUMAR R, GUPTA S S, KATIYAR S, et al. Carbon aerogels through organo-inorganic co-assembly and their application in water desalination by capacitive deionization[J]. Carbon, 2016, 99: 375–383.
- [37] LIU Yihan, ZHANG Xiongfei, GU Xiao, et al. One-step turning leather wastes into heteroatom doped carbon aerogel for performance enhanced capacitive deionization[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2020, 303: 110303.
- [38] CAO Ziling, ZHANG Chen, YANG Zhuoxin, et al. Preparation of carbon aerogel electrode for electrosorption of copper ions in aqueous solution[J]. Materials (Basel, Switzerland), 2019, 12(11): 1864.
- [39] WANG Gang, PAN Chao, WANG Liuping, et al. Activated carbon nanofiber webs made by electrospinning for capacitive deionization[J]. Electrochimica Acta, 2012, 69: 65–70.
- [40] BAI Yu, HUANG Zhenghong, YU Xiaoliang, et al. Graphene oxide-embedded porous carbon nanofiber webs by electrospinning for capacitive deionization[J]. Physicochemical and Engineering Aspects, 2014, 444: 153–158.
- [41] LI Yanjiang, LIU Yong, WANG Miao, et al. Phosphorus-doped 3D carbon nanofiber aerogels derived from bacterial-cellulose for highly-efficient capacitive deionization[J]. Carbon, 2018, 130: 377–383.
- [42] MA C Y, HUANG S C, CHOU P H, et al. Application of a multi-walled carbon nanotube-chitosan composite as an electrode in the electrosorption process for water purification[J]. Chemosphere, 2016, 146: 113–120.
- [43] SHI Wenbo, ZHOU Xuechen, LI Jinyang, et al. High performance capacitive deionization via manganese oxide-coated, vertically aligned carbon nanotubes[J]. Environmental Science and Technology Letters, 2018, 5(11): 692–700.
- [44] ZHANG Dengsong, YAN Tingting, SHI Liyi, et al. Enhanced capacitive deionization performance of graphene/carbon nanotube composite[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(29): 14696–14704.
- [45] WANG Yue, ZHANG Liwen, WU Yafei, et al. Polypyrrole/carbon nanotube composites as cathode material for performance enhancing of capacitive deionization technology[J]. Desalination, 2014, 354: 62–67.
- [46] WANG Hualan, HAO Qingli, YANG Xujie, et al. Graphene oxide doped polyaniline for supercapacitors[J]. Electrochemistry Communications, 2009, 11(6): 1158–1161.
-
- [作者简介] 董旭明(1995—), 硕士。E-mail: 962540029@qq.com。
通讯联系人: 张胜寒, 教授, 博士生导师。E-mail: zhangshenghan@163.com。
- [收稿日期] 2021-11-02(修改稿)