

任艳娜,聂路洁,王磊,等.电容去离子技术及其在重金属分离回收中的应用[J].中国环境科学,2023,43(11):6051-6062.

Ren Y N, Nie L J, Wang L, et al. Capacitive deionization technology and its application in heavy metal separation and recovery [J]. China Environmental Science, 2023,43(11):6051-6062.

电容去离子技术及其在重金属分离回收中的应用

任艳娜,聂路洁,王磊*,王旭东 (西安建筑科技大学环境与市政工程学院,陕西省膜分离技术研究院,陕西省膜分离重点实验室,陕西省环境工程重点实验室,陕西 西安 710055)

摘要: 电容去离子(CDI)作为一种很有前途的水处理技术,对重金属废水资源化回收具有重要意义.本文阐述了传统电容去离子(CDI)、膜电容去离子(MCDI)、过流式电容去离子(FT-CDI)、倒置电容去离子(I-CDI)、流动电极电容去离子(FCDI)及杂化电容去离子(HCDI)系统的特性,分析了影响重金属离子去除性能的因素.结果表明,重金属离子的去除性能与装置构型、电极材料、溶液性质及操作条件等密切相关.最后,结合近年来 CDI 技术在重金属离子分离中的应用成果,对其未来的发展方向进行了展望,以期 CDI 技术在重金属废水处理领域的研究和应用提供参考.

关键词: 电容去离子; CDI; 吸附; 重金属; 电极材料; 脱盐

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2023)11-6051-12

Capacitive deionization technology and its application in heavy metal separation and recovery. REN Yan-na, NIE Lu-jie, WANG Lei*, WANG Xu-dong (Shaanxi Key Laboratory of Environmental Engineering, Key Laboratory of Membrane Separation of Shaanxi Province, Research Institute of Membrane Separation Technology of Shaanxi Province, School of Environmental & Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China). *China Environmental Science*, 2023,43(11): 6051~6062

Abstract: Capacitive deionization (CDI), as a promising water treatment technology, is of great significance for the resource recovery of heavy metal wastewater. This paper describes the characteristics of conventional capacitive deionization (CDI), membrane capacitive deionization (MCDI), flow-through capacitive deionization (FT-CDI), inverted capacitive deionization (I-CDI), flow-electrode capacitive deionization (FCDI), and hybrid capacitive deionization (HCDI) systems, and analyzes the factors affecting the performance of heavy metal ion removal. The conclusions indicate that the removal performance of heavy metal ions is closely related to the equipment configurations, electrode materials, solution properties and operating conditions. Finally, combined with the recent application achievements of CDI technology in the separation of heavy metal ions, the future development direction of CDI technology was prospected, in order to provide reference for the research and application of CDI technology in the field of heavy metal wastewater treatment.

Key words: capacitive deionization; CDI; adsorption; heavy metal; electrode material; desalination

当今社会,工业快速发展、人口增长、农业活动蓬勃,水资源短缺和污染问题日益紧迫,针对特定废水开发高效节能的处理技术势在必行^[1-2].重金属废水作为一类典型的工业废水,主要来自冶炼、采矿、农药、电解、颜料、烟草以及医药等行业,其来源广、水量大、且重金属含量高,具有较高的回收价值^[3-4].由于重金属及其化合物不可生物降解,会在水生生物体内以及植物组织内累积富集,通过饮水和食物链的生物积累、生物浓缩、生物放大等作用,最终对人体健康和生态环境造成严重危害^[5-7].因此,合理有效地处理重金属废水对生态环境和社会发展至关重要.

沉淀法、吸附法、膜分离法和离子交换法等传统技术,虽然能实现对废水中重金属离子的分离和回收,但受到运行成本、处理效率、操作复杂性、应用范围的限制,其工业大规模应用效果并不理想,新型重金属废水处理技术仍需不断尝试和探索^[8-9].近年来,电容去离子技术(CDI)作为一种新型的水处理技术,成为了离子分离领域的研究热点之一^[10].

电容去离子技术也称为电吸附,由 Blair 等^[11]在

收稿日期: 2023-03-15

基金项目: 陕西省科学技术厅项目(2019JM-596);陕西省科技计划成果推广项目(2018SJRG-X-02);科技创新计划-科技创新平台建设工程(Z20190487)

* 责任作者, 教授, wl0178@126.com

20 世纪 60 年代提出,当时被称为“电化学脱盐”或“电吸附脱盐”.随后的 40 年里发展缓慢,直到近 20 年 CDI 作为一种离子分离和富集技术引起了许多研究者的关注.CDI 是通过静电或电化学相互作用从水溶液中分离离子^[12],它具有能耗低(可在常温、低压、低电压下去除离子,并且还有能量回收的可能性)、环境影响低(不添加任何的化学品且不产生有害物质)、设备结构简单、操作方便等优点^[13-14].传统 CDI 包括集流器,隔膜以及电极三部分,集流器可以促进电子转移,常采用钛片、泡沫镍等材料;多孔电极以平行方式放置用于离子吸附,中间放置隔板以防止短路,并允许溶液流动^[15].

目前,主流的 CDI 系统构型主要有膜电容去离子(MCDI)、过流式电容去离子(FT-CDI)、倒置电容去离子(I-CDI)、流动电极电容去离子(FCDI)、杂化电容去离子(HCDI)等,体系的不断更新和扩大拓宽了 CDI 的适用范围,使其在重金属离子分离领域有较好的应用潜力.在 CDI 系统中,重金属离子从目标溶液中分离出来并富集,形成了重金属产物,这不仅缓解了水污染问题,还有望实现金属资源的效益最

大化^[16].当前已有大量研究表明,CDI 技术在重金属资源化方面的应用是可行的^[17].

本文简述了 CDI 系统的原理,分析讨论了几种典型 CDI 系统的特点和当前进展.另外,还对影响重金属离子分离性能的因素、CDI 技术在重金属离子分离回收中的应用进行了总结,并对未来该技术在科学研究和实际应用方面进行了展望,以期 CDI 技术在重金属废水处理领域的研究和应用提供参考.

1 典型的电容去离子系统

1.1 传统电容去离子

传统电容去离子(CDI)的结构装置与电容器类似,其原理主要基于双电层吸附理论,包括离子吸附和电极脱附再生 2 个过程^[15],如图 1 所示.吸附过程中,在电极上施加一定的电压或电流,溶液中的离子在电场力的作用下向电荷相反的电极移动,并被吸附在双电层(EDLs)中.当吸附达到饱和状态时,通过施加反向电压或外部电源短路使电极再生,由此可实现净化水流和浓缩水流的间歇产生^[18].

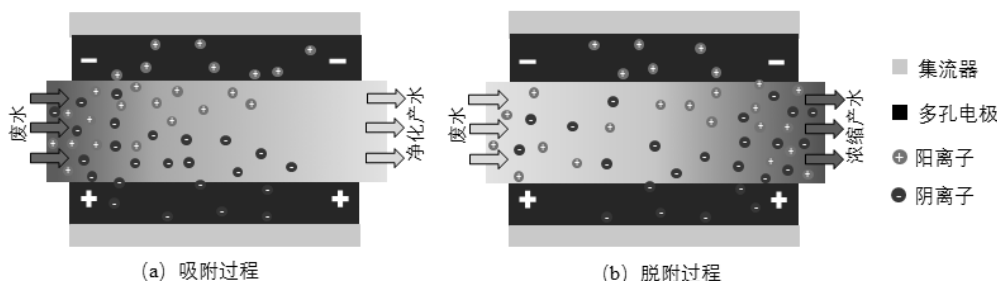


图 1 CDI(a)吸附和(b)解吸过程示意

Fig.1 Schematic diagram of CDI system (a) adsorption and (b) desorption process

双电层(EDLs)的形成是离子被固定和选择性分离的重要步骤.当带电电极放入溶液中时,溶液中的反离子(与电极电荷相反的离子)由于库仑力作用被吸引到电极表面,形成 EDLs; EDLs 整体呈电中性,当电极电荷减少时,反离子将被释放回溶液中^[19],这与 CDI 系统的吸附和解吸步骤相对应.双电层理论模型最早是由 Helmholtz^[20]提出,随后研究者在其基础上进一步完善,逐步形成了 Gouy-Chapman 模型、Stern 模型和 Grahame 模型等^[21].双电层理论模型目前仍被普遍应用于研究 CDI 过程和解释相关实验结果,但该理论未考虑法拉第反应(即发生在电极表

面和内部的氧化还原反应).法拉第反应对 CDI 系统性能有显著的影响,例如:阳极碳氧化会导致电极孔隙结构损伤和质量损失,进而使 CDI 性能恶化;阴极氧还原产生的副产物 H_2O_2 能促进有机污染物的降解,同时对去除沉积的重金属有积极作用^[22].因此探明 CDI 系统运行中的电化学反应过程,对优化 CDI 的性能十分必要.

到目前为止,以碳基材料为代表的传统 CDI 系统的研究较为成熟,但由于碳基材料对带电粒子的无差别吸附,使其在功能化 CDI 体系中仍需进一步发展与提高.

1.2 过流式电容去离子

过流式电容去离子(FT-CDI)也称“流过电极式”电容去离子,最早由 Johnson 等^[23]提出.FT-CDI 进水与电场方向平行,垂直通过电极孔道(图 2),促进了孔道内的湍流,迫使离子与电极接触,提高了吸附动力学效率,缩短了离子去除时间,提高了离子去除效率^[24].分离室也不再是流体流动的主要通道,所以极板间距可以减至最小(允许范围内),使系统结构更紧凑、系统阻力更小^[25].

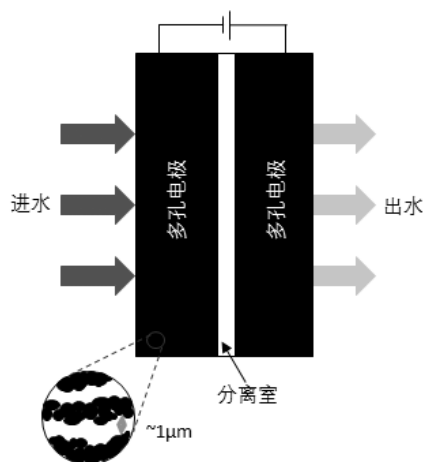


图2 FT-CDI系统结构示意图

Fig.2 Schematic diagram of FT-CDI system

但是,在相同的生产能力下,FT-CDI 若要获得理想的性能,则需要承受比传统 CDI 更大的进水压力^[26].在电极再生阶段,因为吸附过程(共离子的再吸附)和解吸过程同时发生,所以不能采用施加反向电压的方式实现电极再生,只能通过短路方式解吸,但这种再生方法会随着时间的推移影响电极材料的稳定性,导致电极容量降低^[27].

FT-CDI 因其特殊的结构,通常需要具有较大孔隙的特殊电极材料,同时该材料还应具有微孔来实现高的离子吸附量^[28].然而,由于 FT-CDI 系统对电极材料的高要求,限制了可供选择的电极材料范围,阻碍了 FT-CDI 进一步发展和应用,也使系统成本有所增加.

1.3 膜电容去离子

膜电容去离子(MCDI)是以传统 CDI 结构为基础,在电极和间隔通道之间引入了离子交换膜(IEMs)^[29-30].具体来说,阳离子交换膜(CEM)被置于阴极附近,阴离子交换膜(AEM)被置于阳极附近,结

构示意如图 3 所示.

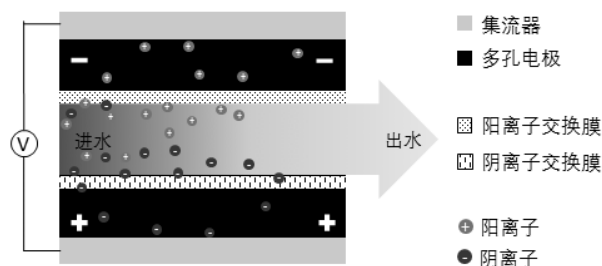


图3 MCDI结构示意图

Fig.3 Schematic diagram of MCDI

吸附阶段,IEMs 选择性协助反离子电荷传输,抑制共离子进入待处理体系,提高了电荷利用率和离子吸附容量^[31];再生阶段,IEMs 阻隔了解吸离子的再次吸附,提升了电极再生效率^[32]. IEMs 还为电极提供了一定的物理保护,使其免受待处理液直接冲刷,减少了不必要的法拉第反应,延长了电极寿命^[22].但是离子交换容量高且品质稳定的 IEMs 市场价格较高,若要长期稳定地使用还需采取必要的防污措施,增加了 MCDI 的设备成本和运行成本^[33].

随着 MCDI 研究的不断深入,研究人员发现 IEMs 本身具有一定厚度和内阻,且与电极间存在较大的接触电阻.离子交换涂层的提出,能在一定程度上缓解 MCDI 系统阻力大的问题,提高了离子吸附效率,同时还可以实现离子的定向吸附^[34]. Haq 等^[35]将氨基、磺酸基枝接到活性炭电极上,组装了 AC-CDI 系统,氨基和磺酸基的引入增强了电极亲水性,且系统电阻并没有大幅增加,AC-CDI 系统的吸附能力和充电效率比传统 CDI 系统高出两倍以上.

MCDI 本质上仍是间歇式的静态吸附,吸附容量有限,难以满足高浓度废水的处理需求.尽管 MCDI 目前已经具备工业规模,但它在处理废水时的稳定性和效益性还有待证实.

1.4 倒置电容去离子

用多孔碳电极组装的传统 CDI 系统在吸附/解吸过程中,其稳定性和效率会随着循环次数的增加而显著降低,这是吸附过程中阳极碳氧化所导致的^[36].在 CDI 过程中,即使运行电压低于水的理论分解电压,阳极碳氧化也会在碳电极上形成氧化物,引起电极电荷状态改变,进而导致电极材料损伤,降低

电极电荷效率^[37].Gao 等^[38]在 2015 年提出了一种能有效避免阳极碳氧化的 CDI 构型,称为倒置电容去离子(I-CDI).I-CDI 的运行过程与传统 CDI 相反(图 4),吸附过程中无需外加电压,而电极的脱附再生过程中需要外加电压.

Gao 等^[38]以表面带净正电荷的碳干凝胶作为阴极,以表面带净负电荷的改性碳干凝胶作为阳极,验

证了 I-CDI 运行的优越性.I-CDI 系统在与传统 CDI 类似的条件下运行,循环稳定性显著提高,使用寿命增加了 530%.Che 等^[39]以硝酸处理后的活性炭(N-AC)为阳极,以离子液体(1-氨基丙基-3 甲基咪唑溴化铵)改性并接枝咪唑基团的活性炭(P-AC)为阴极,证明了 I-CDI 系统比传统 CDI 有更好的循环稳定性,并且充电效率高,能量消耗少.

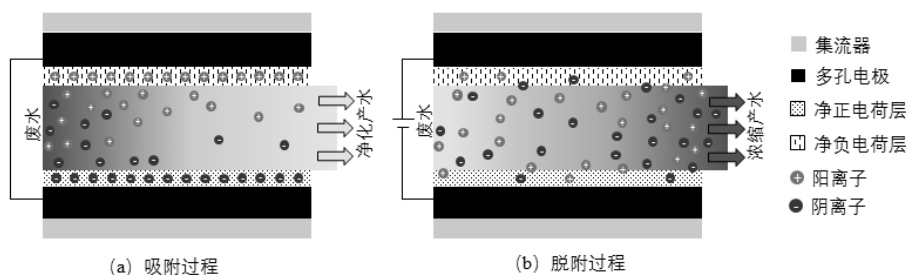


图 4 I-CDI (a)吸附和(b)解吸过程

Fig.4 Schematic representation of I-CDI during (a) adsorption and (b) desorption process

I-CDI 循环使用寿命良好,但其脱盐能力受到较低工作电压(E_{pzc})的限制, E_{pzc} 是由阳极工作电压 E_{pzc+} 和阴极工作电压 E_{pzc-} 的差值来调节^[31].通常情况下,引入带负电荷或带正电荷的官能团易使 E_{pzc} 移位,从而导致 I-CDI 工作电压范围的扩展^[40].在 I-CDI 系统中,阳极碳氧化形成的含氧官能团会增加阳极表面净负电荷,使 E_{pzc+} 向更正的方向移动,有利于 I-CDI 系统运行.然而,氧化物层的持续形成却会增加阳极电阻,导致离子存储容量下降^[41].

1.5 流动电极电容去离子

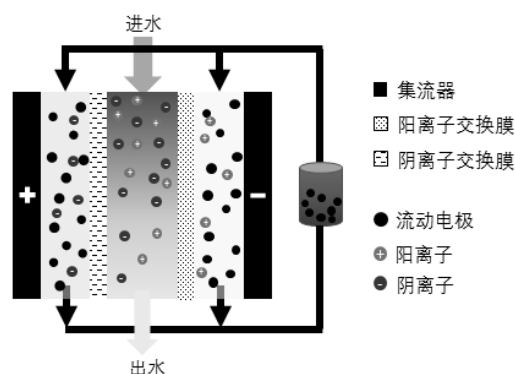


图 5 典型的 FCDI 装置示意

Fig.5 Schematic diagram of a typical CDI device

静态电极 CDI 的应用通常局限于处理低浓度废水,因为较高浓度的进水会使电极快速饱和,从而

导致充放电周期缩短,系统的效率偏低^[42].此外,静态电极中的导电剂和聚合物黏结剂几乎没有吸附能力,只会增加电极质量,并且黏结剂还可能会堵塞电极孔隙,影响离子正常的吸附和解吸^[14].Jeon 等^[43]以可流动碳悬浮液作为电极,设计了流动电极电容去离子系统(FCDI),该系统能实现离子的连续去除,弥补了传统(M)CDI 系统的不足.

典型的 FCDI 有三个由 IEMs 隔开的腔室(图 5),包括两个充满流动电极的电极室和一个盐水淡化室^[42].在 FCDI 系统施加电压时,离子被动迁移并最终吸附在流动电极上,或溶解在流动电极的水相中,阳离子和阴离子分别集中在阴极室和阳极室中,从而达到离子分离的目的.流动电极通过混合沉降在 FCDI 系统的下游完成电极再生,即可实现连续的电吸附过程^[44].

FCDI 的相关研究至今仅有十年时间,大部分已有报道在处理规模、连续运行等方面存在一定的局限性.FCDI 系统理论上是获得最佳脱盐性能的一种方式,即拥有无限的离子吸附能力,但在实际运行中,要考虑材料损耗和成本等因素^[15].另外,在长期运行过程中,富集于流动电极的高浓度离子将在膜-液界面形成较大浓度梯度,抑制离子的正向迁移过程,使得系统运行变得困难^[45-46].因此,发展大规模、连续、稳定的 FCDI 系统仍然面临着巨大的挑战.

1.6 杂化电容去离子

(M)CDI 系统的离子去除率有限,在实际应用时会受到许多限制.为了克服(M)CDI 这一缺点,另外受储能离子电池的启发,开发出了杂化电容去离子(HCDI),由用于阳离子脱/嵌的电池电极、用于阴离子吸附/解吸的电容电极和 AEM 组成^[47],如图 6 所示.

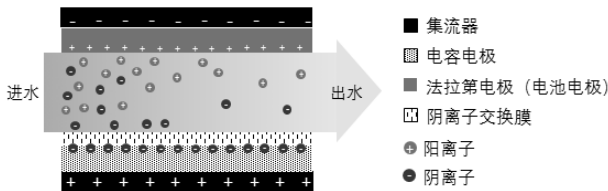


图 6 HCDI 结构示意图^[48]
Fig.6 Schematic diagram of HCDI^[48]

HCDI 的概念在 2014 年首次由 Lee 等^[48]提出,在该系统中,基于 Na⁺插层的法拉第电极材料钠锰氧化物(Na₄Mn₉O₁₈)取代了传统的阴极材料,多孔活性炭电极作为阳极,AEM 放置在碳电极附近.施加电压时,钠离子被捕获到 Na₄Mn₉O₁₈ 电极中,氯离子被吸附到活性炭电极中,系统的离子去除率(31.2mg/g)是传统 CDI(13.5mg/g)的两倍以上,因为离子不仅可以吸附到法拉第电极表面,还能通过化学键嵌入到电

极材料结构中.

目前,法拉第电极材料因其优异的吸附性而备受关注,HCDI 体系的性能也随电极材料的创新而不断提升.例如,Zhu 等^[49]通过裂解二维 Cu 基金属-有机骨架,形成 Cu/Cu₂O 纳米球复合多孔碳纳米片的杂化结构,并将其作为 HCDI 的阴极,在 500mg/L NaCl 溶液中,该系统具有 16.4mg/g 的高脱盐能力.但是由于电极材料的多样性,导致了 HCDI 系统成本较高,难以推广应用.

1.7 小结

电容去离子技术在持续发展过程中,产生了多种具有不同特性的 CDI 构型,综合以上分析,各类 CDI 构型的优缺点总结见表 1.

随着各类 CDI 构型不断地发展和完善,其运行中的缺陷正在逐步被克服.目前,传统 CDI 和 MCDI 在理论研究和运行应用等方面的研究相对比较全面,为重金属离子的选择性分离奠定了基础^[50-51].法拉第电极材料的出现,促进了 HCDI 系统的迅速发展,为其在重金属的分离回收中提供了更多的可能性.FT-CDI、I-CDI、FCDI 系统结构新颖,但相关的研究还不够完善,尤其在重金属离子分离方面有待进一步深化加强.结合各 CDI 构型的特点,选择合适的构型,充分发挥其优势,从而达到分离重金属离子的最佳效果.

表 1 不同构型 CDI 系统的优缺点总结
Table 1 Summary of advantages and disadvantages of different configurations of CDI systems

CDI 系统	优点	缺点
传统电容去离子(CDI)	结构简单,操作简便; 运行成本低,能源可回收利用; 绿色环保,无二次污染	电荷效率低,处理时间长; 选择性分离效果差; 存在同离子效应
过流式电容去离子 (FT-CDI)	吸附过程加快,吸附动力学效率提高; 极板间距缩小,系统电阻降低	进水压力高; 对电极材料孔结构要求严格,系统成本升高; 电极腐蚀速度加快; 存在同离子效应问题
膜电容去离子(MCDI)	有效抑制同离子效应,系统吸附性能提高; 可反向电压下进行电极再生; 膜的可调性能实现离子的选择性分离; 电极寿命延长	离子交换膜费用高昂,系统成本提升; 离子交换膜易污染,需定期维护; 系统阻力较高
倒置电容去离子(I-CDI)	避免了阳极碳氧化,系统的循环稳定性增强	受较低工作电压的限制,脱盐能力不佳
流动电极电容去离子 (FCDI)	能快速简单地实现电极再生; 电极吸附容量增加; 能实现离子的连续去除	长期运行过程中,难以维持稳定的性能; 电荷转移效率低; 系统能耗较高
杂化电容去离子(HCDI)	副反应减少,电荷效率提高; 通过可逆的氧化还原反应或离子嵌入脱出实现离子分离,电极材料利用率提高	受法拉第电极材料自身性能影响较大,电极成本较高

2 影响 CDI 系统中重金属离子分离的因素

自 1997 年 Farmer 等^[52]首次将电容去离子概念引入到重金属去除领域以来,相继研发出了多种新型电极材料,极大地提高了 CDI 技术分离回收废水

中重金属离子的能力.由于不同废水中离子种类和浓度的差异,高效、选择性分离回收目标离子是 CDI 技术发展的重要方向^[53].除了对装置构型的设计及创新之外,通过对电极材料、待处理溶液的性质、运行参数等因素进行优化,也会大幅提升 CDI 系统的

离子去除性能。

2.1 电极材料

电极材料是影响系统性能的决定性因素之一,是重金属离子分离的主要场所。理想的电极材料应具备的条件有:高比表面积、高孔隙率、高电容、良好的导电性、优异的电化学稳定性、良好的润湿性、与集流器之间的接触电阻小、理想的生物惰性、并且必须在成本、再循环能力和生物降解能力方面有一定的可用性等^[54]。性能优良的电极材料是决定重金属离子选择性分离效果的关键。此外,电极材料的制备过程要求简单、高效、绿色环保,以充分配套 CDI 系统开展规模应用^[55]。

2.1.1 碳基电极材料 碳基材料是在去除重金属离子方面研究最多、应用最广的一类材料。活性炭作为最早使用的电极材料,其原料来源丰富,自然界中的植物躯干、果皮等均是制备活性炭的天然原料,具有一定的工业化应用前景,符合物尽其用、变废为宝的绿色发展理念^[56]。此外,碳气凝胶、碳纳米管(CNTs)、石墨烯等材料具有丰富的孔隙结构、高导电性和良好的吸附性能,也为理想的 CDI 电极材料提供了更多选择^[57-58]。但是碳基材料普遍存在存储容量有限,吸附产物混杂的弊端,难以满足实用化需求。针对碳材料的不足,可以通过改性手段对其性能进行优化。例如,元素掺杂能够改变碳材料的内在电子特性和表面化学特性^[59-60];化学物质处理可为碳材料表面引入或增加官能团^[61];金属化合物与碳材料复合可有效调节材料表面电子分布,改善电化学性能,从而增强或调节电吸附行为^[62-63]。

无论是单一形式的碳材料还是改性后的碳材料,作为 CDI 系统的电极都存在一定弊端。在多次电吸附循环后,碳基材料会发生阳极氧化、共离子排出等不可避免的副反应,损伤电极。同时由于碳材料无法对带电离子产生特异性束缚,难以实现选择性分离,限制了其在重金属离子资源化方面的应用^[64]。

2.1.2 法拉第电极材料 法拉第电极材料又称赝电容电极材料,根据存储离子的机理,可将其分为插层材料和转换材料。插层材料是通过氧化还原反应将离子存储在晶体或原子平面之间,而转换材料中不存在空位,离子吸附通常伴随着物质的转化^[65]。在 CDI 体系中引入法拉第材料,既能增加重金属离子的吸附容量,又能利用法拉第材料对重金属离子特

殊的亲合力,实现重金属离子的选择性去除^[66]。

在法拉第电极材料中,插层材料占主导地位。过渡金属氧化物(TMOs)是典型的插层材料,因其导电性好、可逆性强、物化性质丰富、制造成本低廉等优点,已成为 HCDI 系统中研究最广泛的电极材料之一^[67]。例如, MnO_2 中的 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 极易相互转化,能在酸性和中性介质中实现对重金属离子的高效选择性分离^[68]; TiO_2 中丰富的 OH 能显著提高电极的亲水性,将其与 $\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{O}_z$ 复合,可实现离子的快速、高效传输^[69]。可见,价态转换活跃的过渡金属氧化物材料在 CDI 系统中展现出了优异的性能。

过渡金属硫化物(TMSs)具有良好的导电性、较高的理论比容量、独特的晶体结构和高氧化还原活性等特点,在电极材料中被深入研究^[70]。Wu 等^[71]制备的空心碗状碳/硫化钼复合材料(HBC-MoS₂),比表面积大、导电性好,还能协同 EDLs 和 MoS₂ 的赝电容特性,实现低浓度 Cu^{2+} 离子的高效去除; Gao 等^[72]以三聚氰胺泡沫为骨架,制备了氮掺杂碳纳米管封装的 Fe_7S_8 纳米颗粒, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 氧化还原对和独特的框架结构赋予了复合材料优异的除铅性能。过渡金属硫化物对重金属离子的特殊亲合力,使其在重金属离子回收领域前途可观。

导电聚合物(CPs)是一类既具有高分子特性,又具有半导体或导体属性的物质,典型的导电聚合物有聚吡咯(PPy)、聚苯胺(PANI)和聚噻吩(PTh)等^[73]。Du 等^[74]制备的聚苯胺/聚苯乙烯和质子化纳米球(HZSM-5@PANI/PSS)复合材料,其吸附量在 5 个循环后仍保持在 97.1%; Zhou 等^[75]以碳防护口罩为基材,结合聚多巴胺和聚吡咯制备出机械性能和亲水性优异的复合材料,该材料通过 PPy^0 与 PPy^+ 之间的灵活转化将 Cr(VI)还原为 Cr(III)并整合在材料上,实现 Cr(VI)的高效去除。

除此以外,聚合磷酸盐、MXene($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$)和普鲁士蓝类似物(PBAs)等新型电极材料在 CDI 中也具有重要的应用价值。目前,这一系列材料多被用于脱盐研究中,对重金属离子的选择性分离有待进一步研究^[76]。聚合磷酸盐材料具有较高的电荷存储容量和较好的结构稳定性,是最早用于 HCDI 的电极材料之一^[77]。MXene($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$)是二维层状过渡金属碳化物、碳氮化物和氮化物的统称,导电性好、电荷容量高、亲水性好,但制备成本高,且制备过程常采用

HF 酸蚀刻,会对环境产生负面影响^[78].普鲁士蓝类似物(PBAs),也被称为亚铁氰化物,由于其具有独特的开放框架结构、高度可逆的氧化还原反应和较高的电化学稳定性,使其成为金属离子嵌脱的优良材料^[79].此外,PBAs 无毒、廉价、环保的特性使其在 CDI 电极材料领域具有一定竞争力.

法拉第电极材料在重金属离子分离方面有着广阔的应用前景.但是,由于法拉第电极材料受到系统设计、原料成本、目标选择性等因素的制约,发展空间较大.因此未来的研究重点应集中在开发更高效的法拉第电极材料,提高其效率和选择性能的同时降低成本,促进其实际应用.

2.2 待处理溶液的性质

待处理溶液的初始浓度、pH 值以及组成成分等都会对电吸附的性能产生重要影响^[80].已有文献报道,溶液浓度的增加会增大扩散层的容量,使 CDI 系统获得更好的电吸附能力^[81].Huang 等^[82]在氮磷双掺杂分级多孔生物炭(STC)分离 Cu^{2+} 的研究中也证明了这一点.然而,Liu 等^[83]发现,当溶液浓度过高时,电极的吸附能力降低,电吸附的优势并不能充分体现.另外,如果溶液中的离子含量超出了电吸附装置的处理负荷,则需要扩展电吸附面积或串联多级电吸附单元,才能满足出水水质要求.

溶液的 pH 能控制电极材料表面的化学性质和重金属离子的存在形态,从而影响重金属离子的去除效率.Qiao 等^[84]研究发现,铁-锰复合材料在低 pH 值条件下易溶解,不利于重金属离子的去除,随着 pH 值的增加,铁-锰复合材料对重金属离子的吸附量有所提升.Gong 等^[85]通过 FCDI 系统,研究了不同 pH 值对 Cd^{2+} 去除过程的影响.当 $\text{pH}=1$ 时, H^+ 的浓度和活性较高,会与 Cd^{2+} 竞争电极表面的吸附位点,导致 Cd^{2+} 的吸附效率偏低;当 pH 从 1 增加到 3 时, H^+ 浓度降低,竞争性吸附减弱, Cd^{2+} 在电极上的吸附作用增强;当 pH 进一步增大时, H^+ 浓度降低的同时 OH^- 浓度增加,形成的 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 水解配合物会堵塞 FCDI 系统的流动通道,导致 Cd^{2+} 的去除效果不佳.

CDI 技术在混合离子体系中的选择性机制尚未被完全阐明.现有研究表明,同一 CDI 系统中,水合半径较小、价态较高的阳离子更容易去除^[86].Gao 等^[87]用电吸附试验考证了这一结论,在混合溶液中,多价阳离子比单价阳离子更容易吸附到电极表面,对于

相同电荷量的阳离子,水合半径越小越容易通过孔隙被吸附.

此外,溶液中的阴离子也会对重金属离子的分离和去除产生一定影响,但目前对此方面的研究相对欠缺,尚需进一步探究.根据电荷守恒理论,电吸附过程中溶液始终保持中性状态.在阴离子被吸附的同时,阳离子也被吸附到电极材料上,不同的阴离子在 CDI 体系中的分离顺序和吸附容量存在差异,从而导致阳离子的吸附效果有所不同.Chen 等^[88]研究发现阴离子的电吸附容量与离子电荷和水合半径密切相关,归一化等效吸附容量(化合价 $\times$ 实际吸附容量)的顺序为:三价阴离子 $>$ 二价阴离子 $>$ 单价阴离子.因此,重金属阳离子的吸附容量与研究过程选用的金属盐种类有密切联系.同时,溶液中的重金属离子可能会以含氧酸根的形态存在(如 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$),与阴离子之间存在竞争性吸附,影响重金属分离效果.

2.3 运行参数

外接电压和流动速度是影响电吸附行为的重要运行参数.其中,外接电压是电吸附过程的驱动力,直接影响离子的去除效果.理论上,施加电压越高,电场力作用越强,双电层的厚度增加,离子的吸附能力随之提升^[89].Zhuang 等^[90]探究了纯相 CuS 材料在不同工作电压下对 Cu^{2+} 去除效果.当施加电压从 0 增加到 1.4V 时, Cu^{2+} 的吸附容量显著增大,在 1.4V 时达到 455.64mg/g,但是出现了明显的铜沉积现象,这表明铜离子被分离后进一步被还原为铜单质,会遮蔽电极的有效活性位点,导致吸附性能逐渐下降.因此,在 CDI 运行过程中,电压一般会控制在水的电解电势(1.23V)范围内^[91].过高的电压会引起水的电解、电极的氧化分解等问题,导致 CDI 系统电流效率降低、能耗增加、稳定性减弱,严重影响了其对目标离子的分离效果.

流速的大小与溶液在 CDI 装置中的停留时间有关,也会影响离子在电极材料上的吸附效果.溶液流速越大,溶液在装置中的停留时间就会越短,电极与离子的接触越不充分,不利于离子的吸附;但当流速过低时,允许离子吸附的时间变长,但是通过电极表面的离子数量并不多,离子吸附效率低,时间和能量消耗较大.Agartan 等^[92]在 MCDI 系统中研究的离子吸附量与吸附速率随流速的变化趋势与上述规律相符合.因此,通过调控系统进液速度在一定程

度上可以改善离子的去除效果,但应考虑离子吸附效率和能耗之间的平衡.通常情况下,溶液流速对离子选择性分离的影响相对较小.

3 CDI 技术在重金属分离回收中的应用与展望

重金属去除是水处理领域一个长期且重要的任务,应用电容去离子技术解决重金属污染问题已得到广泛的研究.当前,电吸附研究正朝着定向回收废水中特定重金属离子的方向发展^[93].若 CDI 能够实现对重金属离子的高效、选择性分离,必将产生巨大的经济和环境效益^[53].

具有天然结构的生物质活性碳在离子分离方面展现出特殊的潜力.Cao 等^[94]利用 KOH、ZnCl₂ 和 K₂C₂O₄ 分别活化的核桃壳衍生碳材料,对不同的金属离子开展吸附试验.由 KOH 和 ZnCl₂ 活化后的碳材料都呈现出多孔结构,而 K₂C₂O₄ 的活化效果较弱.三种改性碳材料对 Mg²⁺、Ca²⁺、Pb²⁺、Cd²⁺、Na⁺ 离子均有较好的吸附性能,且 KOH 和 ZnCl₂ 活化后碳材料的吸附容量高于 K₂C₂O₄ 活化后碳材料.可见,电极材料的比表面积与吸附容量具有明显的相关性.此外,所有改性碳材料对二价离子的吸附容量和速率均高于单价钠离子,这为二价金属离子分离回收提供了一定的经验和启发.

Xu 等^[95]以蚕茧为原料,制备了具有高比表面积、丰富微介孔和氮掺杂、高结构缺陷度的多孔碳(NPC)材料.针对 Zn²⁺离子的分离,NPC 电极材料表现出优异的稳定性.在含有 Zn²⁺、Mg²⁺、Ca²⁺和 Na⁺离子的混合溶液中,NPC 仍然对 Zn²⁺离子保持较高的电吸附容量.丰富的氮掺杂有效地改善了 Zn²⁺离子与碳材料之间的相互作用,并且吡咯氮和吡啶氮也在选择性吸附 Zn²⁺离子方面表现出优越性.

Huang 等^[82]采用微波热解与 KOH 活化相结合的方法,制备出氮/磷双掺杂分级多孔生物炭(STC).微波加热有助于在碳材料中形成分级的多孔结构,为电荷积累和离子扩散提供丰富的活性位点;掺杂的氮/磷元素不仅可以增加材料表面极性官能团的数量,提高材料的亲水性,还可以通过引入表面缺陷,形成电子密度差,提高材料的导电性和化学稳定性.电吸附实验结果表明,STC 对 Cu²⁺电吸附以化学吸附为主,表面吸附为辅,多孔结构和元素掺杂所形成的结构缺陷使 Cu²⁺更容易与电极活性位点结合,进

一步提高了 Cu²⁺的吸附容量.

搭建三维导电网络骨架是实现重金属分离的重要手段.Xu 等^[96]采用静电纺丝法制备出三维网状结构的 rGO/NCDs 电极材料,该网状结构的形成有利于电子转移,并为溶液中砷离子的进入提供了丰富的通道.另外,砷离子还能与含氮、含氧官能团中的空轨道形成络合物,实现砷离子的高效分离.

Chen 等^[80]利用 B₂H₆ 和 PCl₃ 在室温下的直接反应,合成了具有折叠结构、比表面积大、比容量高的磷化硼纳米片,并通过 CDI 竞争吸附实验,研究了其对 U(VI)离子的选择性吸附性能.在干扰离子浓度为 U(VI)浓度 100 倍的情况下,磷化硼纳米片对 U(VI)离子仍有优异的选择性,这是因为该材料中的 P 能与 U(VI)之间产生强的配位作用,有效减弱了其它阳离子的干扰.

Liu 等^[97]发现在高温碳化后的 ZIF-67 中引入吡咯氮,能显著提高材料的亲水性、电子转移效率以及缺陷程度,将其与导电性好和比容量高的 VS₂ 材料进行复合,制备出了花瓣状 ZAC@VS₂ 复合材料.在三元共混体系(Fe³⁺/Pb²⁺/Na⁺)中,具有弱酸性质的 Pb²⁺可以与材料中丰富的 S 活性位点络合,且络合力远强于物理吸附,故 ZAC@VS₂ 复合材料对 Pb²⁺表现出优异的选择性.由此可鉴,静电引力辅助官能团和金属离子之间的化学结合可显著的强化 CDI 系统的选择性吸附性能.

针对电化学吸附分离重金属离子的大量研究表明,CDI 技术在重金属离子捕获中有很好的应用前景,但从“前景技术”到“实用技术”仍然是一项具有挑战的课题.

理论上,CDI 技术应用于重金属离子的资源化处理具有显著的优势,但至今仍未实现规模化的工业应用.首先,成本较高是目前 CDI 技术无法实现产业化应用的主要原因之一.尽管 CDI 技术具有较高的去除效率和良好的产水水质,但是电容去离子设备的制造成本高,尤其是当前使用较为广泛的 MCDI 系统,其中的离子交换膜成本较高;且在大规模应用中的关注点大多在吸附环节,几乎不考虑解吸时能源回收再利用环节,长期运行能耗较高.其次,CDI 技术主要适用于低浓度污水处理且处理量较小,在量大且浓度高的污水中的应用还需进一步研究开发.最后,CDI 技术目前并没有形成一个相对

完整的、独立的、成熟的产业链,并且国内关于 CDI 技术的研究还处在蓬勃发展阶段,专业的研究人员和研发机构相对较少。此外,反渗透、离子交换等其他水处理技术,在水处理领域中发展较为成熟,对 CDI 技术具有不可避免的竞争作用。

虽然目前 CDI 技术面临些许困难,但随着国家对环境保护力度的加大和环保政策的颁布实施,以及科研工作者的不断努力,终将会实现大规模产业化应用。未来 CDI 技术在重金属资源化领域的发展应从以下几个方面展开:

(1)重金属离子的去除不仅要考虑 CDI 系统中的电荷传输及离子存储过程,还应考虑重金属离子与特殊基团或化学键的亲合力,以及还原-沉积作用等。所以,对于 CDI 内部完整的反应及过程,还需进一步深入研究,不断完善现有的理论体系和模型结构;

(2)目前针对 CDI 体系的研究大多局限于实验室模拟,研究成果不具有代表性与普遍性,难以适用于复杂多变的实际水环境。因此,必须开展全面的研究,并将先进的表征手段及理论分析方法与实际应用相结合,深入探索 CDI 体系在实际水环境中分离重金属离子时所存在的问题,为这一领域的发展提供更可靠的依据;

(3)电极材料仍是影响 CDI 技术发展的一个重要因素,未来还要继续挖掘探索新型电极材料,优化其对重金属离子的选择性,进一步提高电极吸附容量的同时降低制备成本;

(4)传统衡量 CDI 系统中离子吸附性能、吸附效率及吸附速率的指标高度依赖于实验变量(溶液体积、电极质量等),亟需将重金属离子“选择性”分离的指标标准化,建立统一的选择性分离机制,从而促进类似研究之间的横向比较,加速 CDI 技术的发展和应用。

4 结语

电容去离子技术(CDI)具有环保、节能、经济高效、无二次污染等特点,是一项极具优势的水处理技术。近年来,CDI 系统已经衍生出 FT-CDI、MCDI、I-CDI、FCDI 和 HCDI 等多种构型,实现了大量的创新,对分离水中重金属离子具有极大的发展潜力和广泛的应用前景。大量研究表明,CDI 对水中重金属离子有良好的去除效果,针对不同种类的重金

属离子,选择性去除是 CDI 技术在金属资源化回收中最重要的功能之一。选择适宜的装置构型、优化电极材料特性、明晰目标溶液性质以及调控运行参数等措施,有助于提升 CDI 技术的去除效率和选择性,促使其早日突破应用瓶颈,实现废水中重金属离子的高效、定向分离。

参考文献:

- [1] Ihsanullah I, Atieh M A, Sajid M, et al. Desalination and environment: A critical analysis of impacts, mitigation strategies, and greener desalination technologies [J]. *Science of the Total Environment*, 2021,780:146585-146603.
- [2] Zhou Y, Tang Y, Liao C, et al. Recent advances toward structural incorporation for stabilizing heavy metal contaminants: A critical review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023,448:130977-130977.
- [3] 姜枫,冯显露,王鹏飞,等.碳基吸附剂吸附湖泊沉积物中重金属离子的研究进展 [J]. *中国环境科学*, 2022,42(10):4790-4797.
Jiang F, Feng X L, Wang P F, et al. Research progress on adsorption of heavy metal ions in lake sediments by carbon-based adsorbents [J]. *China Environmental Science*, 2022,42(10):4790-4797.
- [4] Nakhjiri A T, Sanaeepur H, Amooghin A E, et al. Recovery of precious metals from industrial wastewater towards resource recovery and environmental sustainability: A critical review [J]. *Desalination*, 2022,527:115510-115548.
- [5] Bai Z, Wu F, He Y, et al. Pollution and risk assessment of heavy metals in Zuoxiguo antimony mining area, southwest China [J]. *Environmental Pollutants and Bioavailability*, 2023,35(1):1-11.
- [6] 宫傲,刘洋,赵玉博,等.电容去离子材料改性及装置改良研究进展 [J]. *工业水处理*, 2021,41(4):14-19.
Gong A, Liu Y, Zhao Y B, et al. Research progress on material modification and device improvement of capacitive deionization [J]. *Industrial Water Treatment*, 2021,41(4):14-19.
- [7] 刘连华,张晴雯,王依滴,等.流域重金属迁移模型研究进展 [J]. *中国环境科学*, 2023,43(8):4229-4238.
Liu L H, Zhang Q W, Wang Y D, et al. Research progress on heavy metal migration model at watershed scale [J]. *China Environmental Science*, 2023,43(8):4229-4238.
- [8] Bao S, Xin C, Zhang Y, et al. Application of capacitive deionization in water treatment and energy recovery: A review [J]. *Energies*, 2023, 16(3):1136-1160.
- [9] 施周,靳兆祺,邓林,等.CNT/PANI 电极吸附去除水中 Cu^{2+} 的研究 [J]. *中国环境科学*, 2016,36(12):3650-3656.
Shi Z, Jin Z Q, Deng L, et al. Electrosorption of Cu^{2+} in aqueous solution using CNT/PANI electrodes. [J]. *China Environmental Science*, 2016,36(12):3650-3656.
- [10] Liu M, He M, Han J, et al. Recent advances in capacitive deionization: Research progress and application prospects [J]. *Sustainability*, 2022,14(21):14429-14470.
- [11] Blair J W, Murphy G W. Electrochemical demineralization of water with porous electrodes of large surface area [M]. *Saline Water Conversion*, 1960:206-223.

- [12] Zhang X, Zuo K, Zhang X, et al. Selective ion separation by capacitive deionization (CDI) based technologies: a state-of-the-art review [J]. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2020,6(2): 243–257.
- [13] Gupta S S, Islam M R, Pradeep T. Capacitive deionization (CDI): An alternative cost-efficient desalination technique [J]. *Advances in Water Purification Techniques*, 2019:165–202.
- [14] Xing W, Liang J, Tang W, et al. Versatile applications of capacitive deionization (CDI)-based technologies [J]. *Desalination*, 2020,482: 114390–114401.
- [15] Suss M E, Porada S, Sun X, et al. Water desalination via capacitive deionization: what is it and what can we expect from it? [J]. *Energy & Environmental Science*, 2015,8(8):2296–2319.
- [16] Yang L, Hu W, Chang Z, et al. Electrochemical recovery and high value-added reutilization of heavy metal ions from wastewater: Recent advances and future trends [J]. *Environment International*, 2021,152:106512–106527.
- [17] Wu T, Liu C, Kong B, et al. Amidoxime-functionalized macroporous carbon self-refreshed electrode materials for rapid and high-capacity removal of heavy metal from water [J]. *ACS Cent Sci*, 2019,5(4):719–726.
- [18] Folaranmi G, Bechelany M, Sistat P, et al. Towards electrochemical water desalination techniques: A review on capacitive deionization, membrane capacitive deionization and flow capacitive deionization [J]. *Membranes*, 2020,10(5):96–128.
- [19] Yoon H, Lee J, Kim S, et al. Review of concepts and applications of electrochemical ion separation (EIONS) process [J]. *Separation and Purification Technology*, 2019,215:190–207.
- [20] Helmholtz's theory of double electric layers [J]. *Journal of the Franklin Institute*, 1883,115(4):310.
- [21] Datar S D, Mane R, Jha N. Recent progress in materials and architectures for capacitive deionization: A comprehensive review [J]. *Water Environ Res*, 2022,94(3):10696–10729.
- [22] Zhang C, He D, Ma J, et al. Faradaic reactions in capacitive deionization (CDI) – problems and possibilities: A review [J]. *Water Research*, 2018,128:314–330.
- [23] Johnson A M, Venolia A W, Wilbourne R G, et al. Enhanced desalination efficiency in modified membrane capacitive deionization by introducing ion-exchange polymers in carbon nanotubes electrodes [J]. *Electrochimica Acta*, 1970,130:619–624.
- [24] Son M, Pothanamkandathil V, Yang W, et al. Improving the thermodynamic energy efficiency of battery electrode deionization using flow-through electrodes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020,54(6):3628–3635.
- [25] Guo L, Ding M, Yan D, et al. High speed capacitive deionization system with flow-through electrodes [J]. *Desalination*, 2020,496: 114750–114759.
- [26] Shi M, Qiang H, Chen C, et al. Construction and evaluation of a novel three-electrode capacitive deionization system with high desalination performance [J]. *Separation and Purification Technology*, 2021,273: 118976–118986.
- [27] Algurainy Y, Call D F. Asymmetrical removal of sodium and chloride in flow-through capacitive deionization [J]. *Water Research*, 2020,183: 116044–116087.
- [28] Roshan B, Rasoulzadeh H, Massoudinejad M, et al. Enhanced desalination efficiency of flow-through capacitive deionization cell by mesh electrode with granular aerogel carbon in the removal of ions from synthetic and real samples [J]. *Journal of Water Reuse and Desalination*, 2022,12(1):33–51.
- [29] 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(1–3):125–134.
- [30] Biesheuvel P M, Van Der Wal A. Membrane capacitive deionization [J]. *Journal of Membrane Science*, 2010,346(2):256–262.
- [31] Tang W, Liang J, He D, et al. Various cell architectures of capacitive deionization: Recent advances and future trends [J]. *Water Research*, 2019,150:225–251.
- [32] Yoon H, Min T, Lee G, et al. Development of capacitive deionization with calcium alginate based cation exchange membrane for hardness control [J]. *Journal of the Korean Society of Industry Convergence*, 2021,24(5):563–571.
- [33] Swackaert B, Geltmeyer J, Rabaey K, et al. A review on ion-exchange nanofiber membranes: properties, structure and application in electrochemical (waste)water treatment [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022,287:120529–120555.
- [34] Zhang X, Reible D. Exploring the function of ion-exchange membrane in membrane capacitive deionization via a fully coupled two-dimensional process model [J]. *Processes*, 2020,8(10):1312–1330.
- [35] Haq O U, Choi D S, Choi J H, et al. Carbon electrodes with ionic functional groups for enhanced capacitive deionization performance [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2020,83:136–144.
- [36] Bouhadana Y, Avraham E, Noked M, et al. Capacitive deionization of NaCl solutions at non-steady-state conditions: inversion functionality of the carbon electrodes [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011,115(33):16567–16573.
- [37] Yoon D J, Choi J H. A new standard metric describing the adsorption capacity of carbon electrode used in membrane capacitive deionization [J]. *Water Research*, 2019,148:126–132.
- [38] Gao X, Omosebi A, Landon J, et al. Surface charge enhanced carbon electrodes for stable and efficient capacitive deionization using inverted adsorption-desorption behavior [J]. *Energy & Environmental Science*, 2015,8(3):897–909.
- [39] Che X, Wang S, Li C, et al. Inverted capacitive deionization with highly enhanced stability performance utilizing ionic liquid-functionalized carbon electrodes [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019,7(18):15715–15722.
- [40] Zhang L, Huang G, Yin D, et al. Chemical modification of carbon particles to enhance the electrosorption of capacitive deionization process [J]. *Journal of Water Reuse and Desalination*, 2020,10(1):57–69.
- [41] Gao X, Omosebi A, Landon J, et al. Voltage-based stabilization of microporous carbon electrodes for inverted capacitive deionization [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018,122(2):1158–1168.
- [42] Rommerskirchen A, Linnartz C J, Egidi F, et al. Flow-electrode

- capacitive deionization enables continuous and energy-efficient brine concentration [J]. *Desalination*, 2020,490:114453–114467.
- [43] Jeon S T, Park H R, Yeo J G, et al. Desalination via a new membrane capacitive deionization process utilizing flow-electrodes [J]. *Energy & Environmental Science*, 2013,6(5):1471–1475.
- [44] Dehghan K, Mirbagheri S A, Alam M. A brief review on operation of flow-electrode capacitive deionization cells for water desalination [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2021,223:34–53.
- [45] Shi C, Wang H, Li A, et al. Process model for flow-electrode capacitive deionization for energy consumption estimation and system optimization [J]. *Water Research*, 2023,230:119517–119528.
- [46] 王 祺,房 阔,贺聪慧,等.流动电极电容去离子技术综述:研究进展与未来挑战 [J]. *化工学报*, 2022,73(3):975–989.
- Wang Q, Fang K, He C H, et al. Recent development and future challenges of flow-electrode capacitive deionization [J]. *CIESC Journal*, 2022,73(3):975–989.
- [47] Liu Y, Wang K, Xu X, et al. Recent advances in faradic electrochemical deionization: System architectures versus electrode materials [J]. *ACS Nano*, 2021,15(9):13924–13942.
- [48] Lee J, Kim S, Kim C, et al. Hybrid capacitive deionization to enhance the desalination performance of capacitive techniques [J]. *Energy Environ Sci*, 2014,7(11):3683–3689.
- [49] Zhu G, Chen L, Lu T, et al. Cu-based MOF-derived architecture with Cu/Cu₂O nanospheres anchored on porous carbon nanosheets for efficient capacitive deionization [J]. *Environmental Research*, 2022, 210:112909–112919.
- [50] Rath B S, Kumar P S, Parthiban R. A review on recent advances in electrodeionization for various environmental applications [J]. *Chemosphere*, 2022,289:133223–133240.
- [51] Chen R, Sheehan T, Ng J L, et al. Capacitive deionization and electrosorption for heavy metal removal [J]. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2020,6(2):258–282.
- [52] Farmer J C, Bahowick S M, Harrar J E, et al. Electrosorption of chromium ions on carbon aerogel electrodes as a means of remediating ground water [J]. *Energy & Fuels*, 1997,11:337–347.
- [53] Chai S, Xi J, Chen L, et al. Selective ion removal by capacitive deionization (CDI)-based technologies [J]. *Processes*, 2022,10(6): 1075–1089.
- [54] Weng J-Z, Wang S-Y, Zhang P-X, et al. A review of metal-organic framework-derived carbon electrode materials for capacitive deionization [J]. *New Carbon Materials*, 2021,36(1):117–132.
- [55] 吴阳春,应迪文,王亚林,等.电容脱盐技术及其在废水处理中的应用 [J]. *水处理技术*, 2019,45:7–14.
- Wu Y C, Ying D W, Wang Y L, et al. Capacitive desalination technology and its application in wastewater treatment [J]. *Technology of Water Treatment*, 2019,45:7–14.
- [56] Liu X, Shanbhag S, Natesakhawat S, et al. Performance loss of activated carbon electrodes in capacitive deionization: Mechanisms and material property predictors [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020,54(23):15516–15526.
- [57] Zhao X, Wei H, Zhao H, et al. Electrode materials for capacitive deionization: A review [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2020,873:114416–114486.
- [58] Li Y, Chen N, Li Z, et al. Frontiers of carbon materials as capacitive deionization electrodes [J]. *Dalton Trans*, 2020,49(16):5006–5014.
- [59] Jin W, Hu M. Cobalt oxide, sulfide and phosphide-decorated carbon felt for the capacitive deionization of lead ions [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020,237:116343–116385.
- [60] Chaleawlerl-Umporn S, Phiromrak S, Pimpha N. Sustainable N-doped lignin-derived porous carbon showing ion selectivity in capacitive deionization applications [J]. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2021,7(10):1828–1839.
- [61] 梁宏旭,赵新坤,宋 彬,等.改性活性炭毡电吸附污水中的 Zn²⁺ [J]. *中国环境科学*, 2018,38(4):1336–1345.
- Liang H X, Zhao X K, Song B, et al. Electrochemical adsorption of Zn²⁺ in wastewater by modified activated carbon felt [J]. *China Environmental Science*, 2018,38(4):1336–1345.
- [62] Martinez J, Colan M, Castillon R, et al. Fabrication of activated carbon decorated with ZnO nanorod-based electrodes for desalination of brackish water using capacitive deionization technology [J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2023,24(2):1409–1423.
- [63] 魏 永,李贤建,罗政博,等.氧化铝改性活性炭纤维电吸附除氟效能及机理分析 [J]. *中国环境科学*, 2022,43(8):3974–3982.
- Wei Y, Li X J, Luo Z B, et al. Efficiency and mechanism analysis of fluoride removal by electroadsorption of alumina modified activated carbon fiber [J]. *China Environmental Science*, 2022,43(8):3974–3982.
- [64] Srimuk P, Su X, Yoon J, et al. Charge-transfer materials for electrochemical water desalination, ion separation and the recovery of elements [J]. *Nature Reviews Materials*, 2020,5(7):517–538.
- [65] Yu F, Wang L, Wang Y, et al. Faradaic reactions in capacitive deionization for desalination and ion separation [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019,7(27):15999–16027.
- [66] 叶静宏,吴庆川,宗志强,等.电化学方法去除重金属的研究进展 [J]. *分析化学*, 2022,6:830–838.
- Ye J H, Wu Q C, Zong Z Q, et al. Progress in removal of heavy metal ions by electrochemical method [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2022,6:830–838.
- [67] Hu X, Min X, Li X, et al. Co-Co₃O₄ encapsulated in nitrogen-doped carbon nanotubes for capacitive desalination: Effects of nano-confinement and cobalt speciation [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022,616:389–400.
- [68] Wang X, Zhang H, Zhai Q, et al. The electrochemical adsorption of Cs⁺ ion on the protonated Ni-doped MnO₂ nanorods [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021,855:157500–157507.
- [69] Huang J, Zhang Y, Cheng K, et al. Preparation of stacked Co₃Ni₂O₇/TiO₂ thin film structure on carbon cloth for flow-through capacitive deionization device [J]. *Journal of Materials Research*, 2022,37(23): 4222–4231.
- [70] Theerthagiri J, Senthil R A, Nithyadharseni P, et al. Recent progress and emerging challenges of transition metal sulfides based composite electrodes for electrochemical supercapacitive energy storage [J]. *Ceramics International*, 2020,46(10):14317–14345.
- [71] Wu T, Chen X, Zhang H, et al. MoS₂-encapsulated nitrogen-doped carbon bowls for highly efficient and selective removal of copper ions from wastewater [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023,

- 304:122284–122293.
- [72] Gao Y, Xu Y, Xiang S, et al. Nitrogen-doped carbon nanotube encapsulated Fe₇S₈ nanoparticles for the high-efficiency and selective removal of Pb²⁺ by pseudocapacitive coupling [J]. *Environmental Science: Nano*, 2022,9(6):2051–2060.
- [73] Hao L, Yu D. Progress of conductive polypyrrole nanocomposites [J]. *Synthetic Metals*, 2022,290:117138–117160.
- [74] Du X, Zhang D, Ma X, et al. Electrochemical redox induced rapid uptake/release of Pb(II) ions with high selectivity using a novel porous electroactive HZSM-5@PANI/PSS composite film [J]. *Electrochimica Acta*, 2018,282:384–394.
- [75] Zhou F, Li Y, Wang S, et al. Turning waste into valuables: In situ deposition of polypyrrole on the obsolete mask for Cr(VI) removal and desalination [J]. *Sep Purif Technol*, 2023,306:122643–122653.
- [76] Elisadiki J, King'ondeu C K. Performance of ion intercalation materials in capacitive deionization/electrochemical deionization: A review [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2020,878:114588–114604.
- [77] Gao F, Chen D, Yang H Y, et al. Sandwich structure endows Na₃V₂(PO₄)₃ cathodes with superb sodium storage [J]. *Applied Physics Letters*, 2022,121(11):113901–113908.
- [78] Tan Z, Wang W, Zhu M, et al. Ti₃C₂T_x MXene@carbon dots hybrid microflowers as a binder-free electrode material toward high capacity capacitive deionization [J]. *Desalination*, 2023,548:116267–116277.
- [79] Zhang W, Wei X, Zhang X, et al. Well-dispersed Prussian blue analogues connected with carbon nanotubes for efficient capacitive deionization process [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022,287:120483–120493.
- [80] Chen L, Tong D G. Amorphous boron phosphide nanosheets: A highly efficient capacitive deionization electrode for uranium separation from seawater with superior selectivity [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020,250(1):117175–117185.
- [81] Oren Y. Capacitive deionization (CDI) for desalination and water treatment — past, present and future (a review) [J]. *Desalination*, 2008,228(1–3):10–29.
- [82] Huang H, Chen Y, Ma R, et al. Preparation of high performance porous carbon by microwave synergistic nitrogen/phosphorus doping for efficient removal of Cu²⁺ via capacitive deionization [J]. *Environ Res*, 2023,222:115342–115355.
- [83] Liu X, Wang J. Electro-adsorption characteristics and mechanism of Sr²⁺ ions by capacitive deionization and CFD analysis study [J]. *Progress in Nuclear Energy*, 2021,133:103628–103640.
- [84] Qiao Q, Yang X, Liu L, et al. Electrochemical adsorption of cadmium and arsenic by natural Fe–Mn nodules [J]. *J. Hazard Mater.*, 2020,390:122165–122176.
- [85] Gong W, Yang Y, Chang H, et al. Evaluating the performance of flow-electrode capacitive deionization for cadmium removal from aqueous solution [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2022,46:102595–102604.
- [86] Shocron A N, Roth R S, Guyes E N, et al. Comparison of ion selectivity in electrodialysis and capacitive deionization [J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2022,9(11):889–899.
- [87] Gao Y, Pan L, Li H, et al. Electrosorption behavior of cations with carbon nanotubes and carbon nanofibres composite film electrodes [J]. *Thin Solid Films*, 2009,517(5):1616–1619.
- [88] Chen Z, Zhang H, Wu C, et al. A study of electrosorption selectivity of anions by activated carbon electrodes in capacitive deionization [J]. *Desalination*, 2015,369:46–50.
- [89] Nikfar M, Kim D K, Choo K Y, et al. New insight into the performance analysis of flow-electrode capacitive deionization by varying the operation voltage [J]. *Scientia Iranica*, 2021,28(3):1421–1427.
- [90] Zhuang H, Wang S, Zhao L, et al. Selective capture of Cu²⁺ using a redox-active CuS cathode material in hybrid capacitive deionization [J]. *ACS ES&T Engineering*, 2022,2(9):1722–1731.
- [91] Liu F, Jiang S, You S, et al. Recent advances in electrochemical decontamination of perfluorinated compounds from water: A review [J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2022,17(2):18–38.
- [92] Agartan L, Hantanasirisakul K, Buczek S, et al. Influence of operating conditions on the desalination performance of a symmetric pre-conditioned Ti₃C₂T_x-MXene membrane capacitive deionization system [J]. *Desalination*, 2020,477:114267–114277.
- [93] Costa J G D R D, Costa J M, Almeida Neto A F D. Recent advances and future applications in electro-adsorption technology: An updated review [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021,9(6):106355–106366.
- [94] Cao Z, Hu S, Yu J, et al. Enhanced capacitive deionization of toxic metal ions using nanoporous walnut shell-derived carbon [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022,10(5):108245–108252.
- [95] Xu Y, Gao Y, Xiang S, et al. Selective pseudocapacitive separation of zinc ions via silk cocoon derived N-doped porous carbon [J]. *Desalination*, 2023,546:116220–116230.
- [96] Xu B, Wang R, Fan Y, et al. Flexible self-supporting electrode for high removal performance of arsenic by capacitive deionization [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022,299:121732–121743.
- [97] Liu D, Xu S, Cai Y, et al. A coupling technology of capacitive deionization and carbon-supported petal-like VS₂ composite for effective and selective adsorption of lead (II) ions [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2022,910:116152–116166.

作者简介: 任艳娜(1999–),女,陕西商洛人,西安建筑科技大学硕士研究生,主要从事电容去离子技术及电极材料的研究.15191897220@163.com.