

电容去离子用碳基电极材料性能提升策略

李 云¹, 孙 婧¹, 李洪祥¹, 张树鹏², 李启蒙¹, 史宸菲¹,
何 欢¹, 杨绍贵¹, 李时银¹, 张显球¹, 宋海欧¹

(1.南京师范大学环境学院,江苏 南京 210023)

(2.南京理工大学化学与化工学院,江苏 南京 210094)

[摘要] 电容去离子(CDI)技术是一种新型环境友好的盐水淡化技术,其中电极材料是提升 CDI 性能的核心。碳材料源于低成本、耐腐蚀等优势,使其在电吸附应用中一直占有重要研究地位,但是,碳材料的脱盐能力并不理想,需要从多个维度进行修饰改性。本文综述了孔隙结构、比表面积、导电性、亲水性对碳材料性能的影响。同时,总结了制备方法、材料复合、杂原子掺杂、表面官能化等改性方法。碳材料的有效改性、碳源选择及抗污染性均是未来的主要研究方向。

[关键词] 电容去离子,碳材料改性,性能提升

[中图分类号] X703 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1001-4616(2022)04-0128-06

Strategies to Enhance Performance of Carbon-Based Electrode Material for Capacitive Deionization

Li Yun¹, Sun Jing¹, Li Hongxiang¹, Zhang Shupeng², Li Qimeng¹, Shi Chenfei¹,
He Huan¹, Yang Shaogui¹, Li Shiyin¹, Zhang Xianqiu¹, Song Haiou¹

(1.School of Environment, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China)

(2.School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: Capacitive deionization(CDI) technology is a new environmentally friendly salt water desalination technology, in which electrode materials are the core to enhance the performance of CDI. It is due to the advantages of low cost, corrosion resistance, etc. that carbon materials have always occupied an important research position in electrosorption applications. However, the desalination ability of carbon materials is not ideal and needs to be enhanced from multiple dimensions. This paper reviews the effects of pore structure, specific surface area, conductivity, and hydrophilicity on the properties of carbon materials. At the same time, it summarizes modification methods such as preparation methods, material recombination, heteroatom doping, and surface functionalization. Effective modification of carbon materials, carbon source selection and pollution resistance are the main research directions in the future.

Key words: capacitive deionization, modification of carbon material, performance enhancement

当前全世界约有 4 亿人生活用水极度短缺,工业化进程加快、人口激增及全球变暖等问题促使水资源的供应变得更为严峻^[1]。电容去离子(capacitive deionization, CDI)又称电吸附,是一种成本低、能源效率高且环境友好的电化水处理技术,为水污染和淡水短缺问题提供了一个良好的解决方案^[2]。CDI 技术最初用于海水或苦咸水的脱盐,随着材料及装置的不断改进,其在含有重金属、抗生素、染料的废水处理及水体消毒等领域也取得较大进展^[3]。电吸附技术^[4]基于双电层原理,溶液中的一对带电电极通过静电作用促使离子聚集并吸附在电极材料的表面或孔隙中。当短接或去除电压时,被吸附的离子重新释放到溶液中,

收稿日期:2021-11-02.

基金项目:国家自然科学基金项目(51778281、52270072)、江苏省重点研发计划社会发展面上项目(BE2021720)、江苏省环保集团科技项目计划(JSEP-TZ-2021-1001-RE)。

通讯作者:宋海欧,博士,教授,研究方向:光电化学方法对毒害污染物的去除与资源化。E-mail: songhaiou2011@126.com; 张显球,博士,副教授,研究方向:膜法水处理技术、污水生态处理。E-mail: zhangxianqiu@njnu.edu.cn

实现电极再生,其原理如图 1 所示:

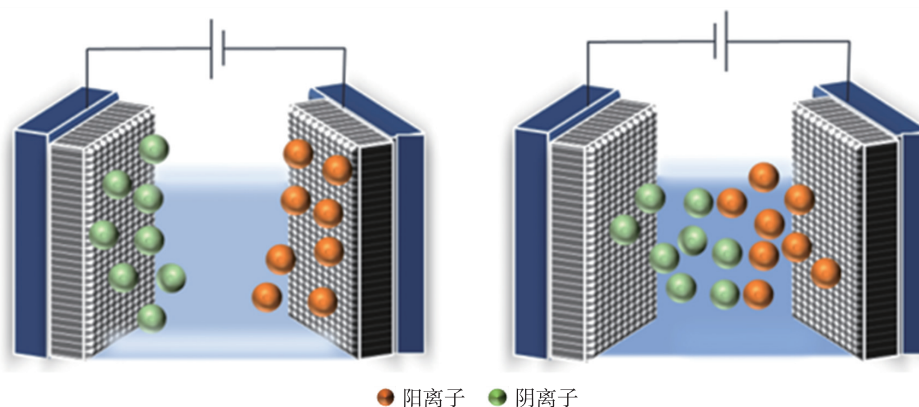


图 1 电吸附原理示意图

Fig. 1 Schematic diagram of capacitive deionization

电极材料是 CDI 技术的核心^[5]. 碳材料具有比表面积大、化学稳定性好等特点,被广泛用于电吸附电极材料,常用的碳材料包括活性炭^[6]、碳纳米管^[7]、石墨烯^[8]等. 一般碳材料的盐吸附量均在 0.1~10 mg/g 范围内,远低于理论吸附容量^[9],因此,合理设计结构、成分和形貌优化的碳材料对进一步提高电吸附性能至关重要. 本文总结了影响碳材料性能的各种因素及相应的改性手段,希望碳材料在构建高效电容去离子器件中发挥重要作用.

1 孔隙结构

碳材料孔隙丰富,但是多为微孔. 在电吸附过程中,大量的离子进入微孔,由于扩散路径受限,吸附的离子聚集导致孔隙堵塞,进而形成双电层重叠,使得微孔无法进一步被利用^[10]. 分级多孔碳(hierarchical porous carbon, HPC)有利于获得较大的吸附容量,其结合了大量的微孔(≤ 2 nm)和一定的介孔(2~50 nm)、大孔(> 50 nm),可以形成高效的电子/离子传输通道^[11]. 电极材料孔隙的构建方法主要有活化法和模板法.

在活化法中,孔隙结构的调控需要一些试剂如 KOH、ZnCl₂、H₃PO₄ 等,通过高温煅烧发生刻蚀、水解、脱水或氧化作用,进而在碳材料中产生孔隙^[12]. Elisadiki 等^[13]以 KOH 作为活化剂、菠萝蜜皮作为碳源,制备出平均孔径为 3.05 nm 的介孔碳,在 1 mol/L NaCl 溶液中比电容为 307 F/g. 为了避免碱性试剂的大量使用,Zhang 等^[14]通过碳酸氢钾活化纤维素制备了分级多孔碳,在 800 °C 时制备的分级多孔碳孔隙分布呈微孔、介孔和大孔 3 种层次结构,具有快速的离子扩散能力. 在 1 000 mg/L 的 NaCl 溶液中,盐吸附能力达到 83 mg/g. 活化法制备过程受到温度和活化剂用量的影响. 温度一般控制在 700~900 °C 之间,以碱性金属氧化物 NaOH 为例,过高的温度会导致碱性金属碳酸盐(Na₂CO₃)溶出,堵塞孔隙. 过高的活化剂用量会导致孔隙结构的坍塌,减小材料的比表面积,因此在制备时需要优化制备条件.

模板法是制备具有明确孔隙结构和孔径分布碳材料的最成熟的方法之一. 其中,硬模板法是利用沸石、SiO₂、ZnO、MgO 等模板剂浸入碳前驱体中,经过热解、刻蚀形成多孔碳;软模板剂大多是有机分子或超分子,模板剂通过氢键、亲和/疏水相互作用或静电相互作用,与碳前体自组装形成聚合结构^[15]. Zhang 等^[16]以沸石咪唑酯金属有机骨架的典型代表 ZIF-8 作为碳源,设计了一种杂原子(N、P)掺杂的分级多孔碳(NP-EHPC),NP-EHPC 十二面体表面分布着大小不一的孔隙,边缘屋檐状形貌有利于活性位点的暴露. NP-EHPC 具有丰富的微孔,为离子吸附提供活性位点,便于双电层存储. 通过氮气吸附-脱附实验发现,NP-EHPC 符合 IV 型等温线,表明存在介孔结构. 介孔可以作为离子快速扩散途径,最大限度地缩短离子在孔内的扩散距离. 而大孔可以作为离子快速吸附的缓冲储层. NP-EHPC 在 500 mg/L NaCl 溶液中表现出 24.14 mg/g 的高盐吸附容量和良好的循环稳定性.

虽然通过上述制备方法可以调控材料的孔隙,但是目前仍存在问题. 在活化法中,活化剂可以在一定程度上重建或改善其层次性孔隙网络,但是形成的多为微孔,很难控制其在特定孔径范围内的分布. 而模板法虽然呈现出更好的孔隙控制,但是涉及氢氟酸等高腐蚀性化学品. 值得注意的是,稻壳中的

SiO_2 和牡蛎壳中的 CaCO_3 等^[17] 可以作为自模板在活化过程中衍生成具有均匀孔径分布的材料,这就避免了模板法繁琐的后处理过程。

2 比表面积

用于电吸附的电极材料应具有较大的比表面积,从而为离子的电吸附提供更多的空间^[18-19]。在众多碳材料中,石墨烯是一种典型的层状二维纳米材料,具有较高的比表面积(理论值 $2\,630\text{ m}^2/\text{g}$),导电性能好,形态可控,具有快速的载流子迁移率及较好的化学稳定性,这些特性使其成为电吸附合适的电极材料^[20]。但是石墨烯薄片之间强烈的 $\pi-\pi$ 相互作用使石墨烯薄片之间容易堆叠,这导致其表面积显著减少。目前通过三维结构石墨烯、官能团修饰或者将一些其他材料作为石墨烯的间隔层可以减少石墨烯之间的堆叠。

Dianbudiyanto 等^[21] 利用微波和过氧化氢水热处理相结合的方式合成了分层多孔三维结构石墨烯(GO-Mw-Hyd),微波处理可以增加氧化石墨烯(graphene oxide, GO)的电导率,后续的过氧化氢水热处理进一步形成三维层次性多孔石墨烯薄片。GO-Mw-Hyd 材料的比表面积显著增加,为 $287.45\text{ m}^2/\text{g}$ 。而未经处理的氧化石墨烯的比表面积仅为 $0.03\text{ m}^2/\text{g}$ 。在 500 mg/L 的 NaCl 溶液中,GO-Mw-Hyd 的电吸附容量为 21.58 mg/g 。

Zhang 等^[22] 利用联苯胺功能化 GO,通过简单的一锅法在 GO 表面引入氨基。氨基的加入抑制了石墨烯的聚集,使得氧化石墨烯的比表面积从 $21.9\text{ m}^2/\text{g}$ 增加到 $731.4\text{ m}^2/\text{g}$ 。 NH_2 与 H_2O 之间的氢键作用,提高了材料的亲水性,同时 NH_2 上的孤对电子使得盐离子更容易吸附在 CDI 电极上。在 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 不同溶液中电吸附容量分别为 7.88 、 8.02 、 13.55 mg/g ,说明 GO 的简单有机功能化是提高 CDI 性能的有效途径。

碳材料、金属化合物、聚合物等与石墨烯相结合形成的复合材料可以有效解决石墨烯存在的团聚问题^[23]。Mohanapriya 等^[24] 通过简单的火焰处理合成了碳纳米粒修饰的石墨烯薄片(CN-GS)。GS 沉积在石墨烯表面形成间隔,有助于减少石墨烯薄片的堆积,并将复合材料的比表面积增加到 $435\text{ m}^2/\text{g}$,在 500 mg/L NaCl 溶液中电极的盐吸附容量高达 30.7 mg/g 。Wen 等^[25] 在石墨纸上原位生长 SnS_2 制备了 $\text{SnS}_2@\text{GP}$ 电极, SnS_2 在石墨纸上形成相互连接垂直排列的片状结构,构建了大量的孔隙。 $\text{SnS}_2@\text{GP}$ 的比表面积是 SnS_2 的 2.4 倍,为离子吸附提供大量的空间,比电容为 327.66 F/g 。 $\text{SnS}_2@\text{GP}$ 良好的导电性和亲水性使其脱盐量达到 30.32 mg/g 。Xie 等^[26] 设计了一种由 SnO_2 和胺化聚苯乙烯共功能化的 GO 纳米复合材料($\text{SnO}_2/\text{PPAS-rGO}$)。聚苯乙烯与 GO 结合后可以抑制电极与电解质之间的反应,从而保证结构的稳定性。SEM 表征发现,添加 SnO_2 纳米颗粒的聚苯乙烯链有效拉伸了氧化石墨烯相邻层间距离,通过防止氧化石墨烯片的聚集来保持活性位点的暴露, $\text{SnO}_2/\text{PPAS-rGO}$ 在低浓度 NaCl 溶液(30.5 mg/L)中的吸附量达到 8.07 mg/g 。

需要注意的是,间隔物在一定程度上减轻了石墨烯的团聚和重新堆积,又可作为离子吸附的额外活性位点,所得复合材料在有效表面积、电导率、机械强度、化学稳定性等方面均有提高^[27],但是该方法有时难以保证作为间隔层的材料在石墨烯之间均匀分布,石墨烯薄片之间仍会部分堆叠。

3 导电性

众所周知,在众多碳材料中石墨烯和碳纳米管的导电性能较好,但并不是所有的碳材料都具有这样优异的性能。较好的导电性可以提高电流效率,减小电荷传质阻力。杂原子掺杂是碳材料改性的一种常见方法,通过杂原子来取代原来材料中的一些碳原子,碳原子周围的电荷密度会增加,产生的缺陷及增加的活性位点可以提高材料的导电性。此外,杂原子通过提高碳的电导率、化学稳定性和供电子性能,改变了碳的晶体结构和电子结构,从而进一步提高材料性能^[28]。

氮元素与碳元素具有相近的离子半径,对材料的晶体结构不会有太大影响,因此氮掺杂是目前合成杂原子掺杂碳材料最广泛的修饰方法之一^[29]。氮掺杂碳的制备方法主要包括对富氮前驱体热解和化学掺杂氮 2 种方式。生物质由于其自身携带杂原子,因此具有天然的杂原子掺杂特性。Zhang 等^[30] 以搅拌形成的蛋清泡沫为前驱体,经过炭化协同 KOH 活化制备了氮掺杂多孔碳。蛋白中含有丰富的氨基酸可以作为 N 源,XPS

分析表明,氮掺杂含量为 1.43%,N 1s 谱图中的峰分别对应吡啶型氮、吡咯型氮、石墨型氮和氮氧化合物。研究表明:石墨型氮可以降低材料的电子转移电阻并提高导电性;吡啶型氮和吡咯型氮具有孤对电子,可以通过法拉第反应增加电荷的存储。氮掺杂多孔碳在 500 mg/L NaCl 溶液中具有 26.67 mg/g 的优异吸附容量。另外,壳聚糖^[31]、凤眼莲^[32]、动物骨骼^[33]等都被作为原料制备成氮掺杂多孔碳。除了自身含氮的生物质外,也可以将尿素、三聚氰胺、硝酸及氨等材料和碳进行煅烧形成氮掺杂的碳材料。Hsu 等^[34]将三聚氰胺与表面富氧的活性炭混合热解得到氮掺杂活性炭(NACs),硝酸预处理有利于氮原子更好地进入碳的骨架中,季铵盐和吡啶-N-氧化物的形成有利于提高电子导电性,最大可逆盐吸附量达到 24.7 mg/g。同时 NACs 具有较好的抗氧化能力,经过 100 次循环吸脱附测试,其最大可逆盐吸附量保持在最初的 40%左右,说明材料具有良好的循环稳定性。

尽管氮掺杂为提高材料的导电性提供了一个良好的方案,但是非天然富氮杂原子的前驱体制备繁琐,生物质中的杂原子数量和分布难以控制。而对于后处理,可以成功掺入的杂原子量较低,稳定性较差,因此实现杂原子掺杂碳材料的可控合成仍然是一个挑战。

4 亲水性

材料的亲水性直接影响溶液中离子与材料的表面接触,通过引入一些表面亲水基团可以有效增强碳的亲水性^[35]。Kong 等^[36]采用 O₂ 等离子体刻蚀工艺处理煅烧后的碳纤维纸,XPS 分析表明,O 元素的含量从 0.45%增加到 1.93%,说明在刻蚀过程中产生大量的高活性氧自由基,同时在碳纤维中植入丰富的氧官能团,使得碳纤维纸具有高度的粗糙性和极强的亲水性。

多巴胺在溶液中自聚合可以在材料表面形成多巴胺膜,通过控制聚合时间和多巴胺的浓度可以有效控制多巴胺膜厚度,进而影响材料的亲水性。由于其强大的表面附着力,多巴胺可以很好地附着在几乎任何有机和无机材料上。多巴胺层上存在大量的羟基,可以提高材料的亲水性^[37]。

过渡金属氧化物表面具有大量丰富的含氧官能团,有利于增加材料的亲水性。Yasin 等^[38]研究表明,高亲水性是 ZnO 提高材料性能的关键。将 ZnO 纳米粒子与石墨烯水凝胶(GH)掺杂到活性炭表面,形成复合材料 AGHZ。亲水性测试表明,AGHZ 的水接触角为 22.4°,远小于 GH(88.2°)和 AC(86.8°),表明复合材料高度亲水。在 1 mol/L NaCl 溶液中,AGHZ 比电容为 746.5 F/g,远高于 GH(102.7 F/g)和 AC(207.4 F/g),脱盐量为 9.95 mg/g。碳纳米管固有的强疏水性极大地阻碍了其在电吸附领域的应用。Feng 等^[39]采用原子层沉积法将 TiO₂ 涂在独立的碳纳米管膜上,制备了无粘结剂的 CNT-TiO₂ 复合电极。水接触角测试表明,CNT-TiO₂ 的亲水性与 CNT 相比显著提高,主要是由于 TiO₂ 表面携带大量亲水性羟基。经过 4 次吸附-解吸,复合电极的脱盐量保持在 94%左右,表明其具有良好的稳定性。

金属氧化物在酸碱溶液中易溶解,并且会发生体积膨胀的现象,如何保证金属氧化物在材料中的稳定性至关重要。Liu 等^[40]以氨基化的 Ti 基 MOF 作为内核模板,经过热解后内核可以转化为 TiO₂ 颗粒包覆的碳材料,并在其表面生长 COF 纤维,制备了核壳结构的 TiO₂@COF 杂化材料。在 200 mg/L 的 NaCl 溶液中,在电极两端施加 1.6 V 的电压,TiO₂@COF 的脱盐量达到 33.66 mg/g,循环后电极的 SEM 测试表明,电极结构没有发生较大的变化,说明核壳结构可以有效抑制内部活性金属的溶解。

5 结论与展望

电吸附技术作为一种极具发展前景的水处理技术,具有环境友好、效益高、能耗低等优点。碳基材料作为一种应用较为广泛的电吸附电极材料,仍需重视以下问题:①碳材料的性能受到很多因素的制约,经过改性的碳材料电吸附脱盐容量得到提升,但仍然存在石墨烯间隔物分布不均匀、金属离子溢出、富氮前驱体制备繁琐等问题,因此迫切需要寻找新的制备方法简单、合成可控、具有经济效益的绿色环保的改性方法;②碳材料对高浓度盐水的处理仍然不理想,而且绝大多数的实验都是基于实验室配置的单组分溶液,应更多从地表水、地下水等实际水体出发进行探索;③大多数碳材料的前驱体都是由化石衍生物制备而成,制备复杂,成本高,不利于资源的可持续利用,因此需要将目光转向一些环境友好的前驱体如生物质材料;④目前对水体中的一些有机污染物或离子在电极表面的结垢行为探究较为薄弱,因此需要深入挖掘水体中各种污染物对电极材料性能的影响,了解各物质之间的相互作用机理,为设计出具有抗污染物性能的电极材料提供理论基础。

[参考文献]

- [1] KATTEL G R. State of future water regimes in the world's river basins: balancing the water between society and nature[J]. Critical reviews in environmental science and technology, 2019, 49(12): 1107–1133.
- [2] PORADA S, ZHAO R, VAN DER WAL A, et al. Review on the science and technology of water desalination by capacitive deionization[J]. Progress in materials science, 2013, 58(8): 1388–1442.
- [3] XING W L, LIANG J, TANG W W, et al. Versatile applications of capacitive deionization (CDI)-based technologies[J]. Desalination, 2020, 482: 114390.
- [4] BELAUSTEGUI Y, PANTO F, URBINA L, et al. Bacterial-cellulose-derived carbonaceous electrode materials for water desalination via capacitive method: the crucial role of defect sites[J]. Desalination, 2020, 492: 114596.
- [5] BAROUD T N, GIANNELIS E P. High salt capacity and high removal rate capacitive deionization enabled by hierarchical porous carbons[J]. Carbon, 2018, 139: 614–625.
- [6] SILVA A P, ARGONDISO A, JUCHEN P T, et al. Ultrafast capacitive deionization using rice husk activated carbon electrodes[J]. Separation and purification technology, 2021, 271: 118872.
- [7] TRUNZER T, FRAGA-GARCIA P, APOLLINAIRE TSCHUSCHNER M P, et al. The electrosorptive response of a carbon nanotube flow-through electrode in aqueous systems[J]. Chemical engineering journal, 2022, 428: 131009.
- [8] HAN D C, ZHANG C M, GUAN J, et al. High-performance capacitive deionization using nitrogen and phosphorus-doped three-dimensional graphene with tunable pore size[J]. Electrochimica acta, 2020, 336: 135639.
- [9] YIN H J, ZHAO S L, WAN J W, et al. Three-dimensional graphene/metal oxide nanoparticle hybrids for high-performance capacitive deionization of saline water[J]. Advanced materials, 2013, 25(43): 6270–6276.
- [10] SEVILLA M, MOKAYA R. Energy storage applications of activated carbons: supercapacitors and hydrogen storage[J]. Energy & environmental science, 2014, 7(4): 1250–1280.
- [11] LI C P, WU Y Q, ZHANG F Y, et al. Capacitive deionization of NaCl solution with hierarchical porous carbon materials derived from Mg-MOFs[J]. Separation and purification technology, 2021, 277: 119618.
- [12] YIN J, ZHANG W, ALHEBSHI N A, et al. Synthesis strategies of porous carbon for supercapacitor applications[J]. Small methods, 2020, 4(3): 1900853.
- [13] 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.
- [14] ZHANG P H, LI J H, CHAN-PARK M B. Hierarchical porous carbon for high-performance capacitive desalination of brackish water[J]. ACS sustainable chemistry & engineering, 2020, 8(25): 9291–9300.
- [15] SZCZESNIAK B, PHURIRAGPITIKHON J, CHOMA J, et al. Recent advances in the development and applications of biomass-derived carbons with uniform porosity[J]. Journal of materials chemistry A, 2020, 8(36): 18464–18491.
- [16] ZHANG H, WANG C, ZHANG W, et al. Nitrogen, phosphorus co-doped eave-like hierarchical porous carbon for efficient capacitive deionization[J]. Journal of materials chemistry A, 2021, 9(21): 12807–12817.
- [17] CUONG D V, MATSAGER B M, LEE M, et al. A critical review on biochar-based engineered hierarchical porous carbon for capacitive charge storage[J]. Renewable and sustainable energy reviews, 2021, 145: 111029.
- [18] OLADUNNI J, ZAIN J H, HAI A, et al. A comprehensive review on recently developed carbon based nanocomposites for capacitive deionization: from theory to practice[J]. Separation and purification technology, 2018, 207: 291–320.
- [19] TIAN W J, ZHANG H Y, DUAN X G, et al. Porous carbons: structure-oriented design and versatile applications[J]. Advanced functional materials, 2020, 30(17): 1909265.
- [20] LIU P Y, YAN T T, SHI L Y, et al. Graphene-based materials for capacitive deionization[J]. Journal of materials chemistry A, 2017, 5(27): 13907–13943.
- [21] DIANBUDIYANTO W, LIU S H. Outstanding performance of capacitive deionization by a hierarchically porous 3D architectural graphene[J]. Desalination, 2019, 468: 114069.
- [22] ZHANG X M, XIE K J, GAO J J, et al. Highly pore-expanded benzidine-functionalized graphene framework for enhanced capacitive deionization[J]. Desalination, 2018, 445: 149–158.
- [23] WANG Z P, LI Y P, LIU J, et al. Facile synthesis of graphene sheets intercalated by carbon spheres for high-performance supercapacitor electrodes[J]. Carbon, 2020, 167: 11–18.
- [24] MOHANAPRIYA K, JHA N. Hierarchically hybrid nanostructure of carbon nanoparticles decorated graphene sheets as an

- efficient electrode material for supercapacitors, aqueous Al-ion battery and capacitive deionization[J]. *Electrochimica acta*, 2019, 324:134870.
- [25] WEN X R, ZHAO M Q, ZHANG M, et al. Efficient capacitive deionization of saline water by an integrated tin disulfide nanosheet@ graphite paper electrode via an in situ growth strategy[J]. *ACS sustainable chemistry & engineering*, 2020, 8(2): 1268–1275.
- [26] XIE K J, YU J, ZHANG X M, et al. Capacitive desalination of a low concentration aqueous sodium chloride solution based on a SnO_2 and polystyrene co-functionalized graphene oxide electrodes[J]. *Chemical engineering journal*, 2021, 414:128747.
- [27] CHANG L, FEI Y H, HU Y H. Structurally and chemically engineered graphene for capacitive deionization[J]. *Journal of materials chemistry A*, 2021, 9(3):1429–1455.
- [28] MATSAGAR B M, YANG R X, DUTTA S, et al. Recent progress in the development of biomass-derived nitrogen-doped porous carbon[J]. *Journal of materials chemistry A*, 2021, 9(7):3703–3728.
- [29] HUO S, NI W, SONG X, et al. Insight from the synergistic effect of dopant and defect interplay in carbons for high-performance capacitive deionization[J]. *Separation and purification technology*, 2022, 281:119807.
- [30] ZHANG R A, GU X, LIU Y H, et al. Hydrophilic nano-porous carbon derived from egg whites for highly efficient capacitive deionization[J]. *Applied surface science*, 2020, 512:145740.
- [31] CEN B Q, YANG R, LI K X, et al. Large capacity and rapid rate of ion removal from synthetic municipal wastewater via CDI using chitosan-based nitrogen-doped porous carbon electrode[J]. *Process safety and environmental protection*, 2021, 147: 857–865.
- [32] CHEN X L, LI F, SU S B, et al. Efficient honeycomb-shaped biochar anodes for lithium-ion batteries from *Eichhornia crassipes* biomass[J]. *Environmental chemistry letters*, 2021, 19(4):3505–3510.
- [33] DENG L F, ZHANG Y Y, WANG Y Z, et al. In situ N-, P- and Ca-codoped biochar derived from animal bones to boost the electrocatalytic hydrogen evolution reaction[J]. *Resources, conservation and recycling*, 2021, 170:105568.
- [34] HSU C C, TU Y H, YANG Y H, et al. Improved performance and long-term stability of activated carbon doped with nitrogen for capacitive deionization[J]. *Desalination*, 2020, 481:114362.
- [35] WANG H Y, YUAN T, HUANG L, et al. Enhanced chloride removal of phosphorus doping in carbon material for capacitive deionization: experimental measurement and theoretical calculation[J]. *Science of the total environment*, 2020, 720:137637.
- [36] KONG W Q, WANG G, ZHANG M, et al. Villiform carbon fiber paper as current collector for capacitive deionization devices with high areal electrosorption capacity[J]. *Desalination*, 2019, 459:1–9.
- [37] WANG Q M, JIA F F, SONG S X, et al. Hydrophilic MoS_2 /polydopamine(PDA) nanocomposites as the electrode for enhanced capacitive deionization[J]. *Separation and purification technology*, 2020, 236:116298.
- [38] YASIN A S, YOUSEF MOHAMED A, KIM D H, et al. Design of zinc oxide nanoparticles and graphene hydrogel co-incorporated activated carbon for efficient capacitive deionization[J]. *Separation and purification technology*, 2021, 277:119428.
- [39] FENG J H, XIONG S, WANG Y. Atomic layer deposition of TiO_2 on carbon-nanotube membranes for enhanced capacitive deionization[J]. *Separation and purification technology*, 2019, 213:70–77.
- [40] LIU X H, ZHANG S H, FENG G L, et al. Core-shell MOF@ COF motif hybridization: selectively functionalized precursors for titanium dioxide nanoparticle-embedded nitrogen-rich carbon architectures with superior capacitive deionization performance[J]. *Chemistry of materials*, 2021, 33(5):1657–1666.

[责任编辑: 丁 蓉]