

电容去离子技术综述(一):理论基础

黄宽¹ 唐浩^{1,2} 刘丹阳¹ 朱斯宇¹ 任智勇³

(1. 湖南大学 土木工程学院水工程与科学系,长沙 410082; 2. 宾州印第安纳大学 化学系,印第安纳 宾夕法尼亚州 15705;
3. 科罗拉多大学 土木环境与建筑系,博尔德 科罗拉多州 80309)

摘要: 电容去离子(CDI)是最近十余年快速发展起来的一种用于脱盐的新型水处理技术。它通常通过对两张相对放置的多孔电极施加电压,使水中带电粒子在电场的作用下定向移动并被吸附于电极上,从而实现水的净化。该技术的发展不仅包括理论研究 with 因素控制,其在工程上的成功运作也证明了该技术的可行性。本系列文章结合国际上近年来的研究成果对CDI进行了全面的叙述。其中,本文包括双电层理论、发展历史与研究现状、电极成型方式、电极表征的方法以及对未来的展望。

关键词: 电容去离子; 脱盐; 双电层; 电极; 淡水资源

A REVIEW OF CAPACITIVE DEIONIZATION TECHNOLOGY: PART 1. THEORETICAL FOUNDATIONS

Huang Kuan¹ Tang Hao^{1,2} Liu Danyang¹ Zhu Siyu¹ Ren Zhiyong³

(1. Department of Water Engineering and Science, College of Civil Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China;
2. Department of Chemistry, Indiana University of Pennsylvania, Indiana PA 15705, USA;
3. Department of Civil, Environmental, and Architectural Engineering, University of Colorado, Boulder, CO 80309, USA)

Abstract: Capacitive deionization (CDI), as an emerging water treatment technology for desalination, has been rapidly developed over the past decade. With two oppositely posed electrodes and an applied voltage, the charged particles in water move directionally under the electric field and are adsorbed onto the electrodes, resulting in water purification. The development of this technology not only includes theoretical research and investigations on impact factors, but also includes successful operational cases indicating its feasibility in engineering applications. This article series gives a comprehensive review of the CDI technology based on research advances from the international CDI community. Specifically, this article includes the electric double layer theory, development history and research status, electrode fabrication methods, electrode characterization methods, and an outlook on future research and development.

Keywords: capacitive deionization (CDI); desalination; electrical double layer (EDL); electrode; fresh water resources

0 引言

水是万物之源,是人类生存及生产生活最基本的元素之一,大多数人类活动都需要新鲜水^[1]。然而,随着工农业的发展和人口激增,有限的水资源已经越来越无法满足人类的需求。纵使地球上水资源总量约13.86亿km³,人类可利用的淡水资源仅占总水量的0.006%^[2]。有人认为,可持续地提供可利用淡水将成为未来50年全球面临的最严重的十个问题之一^[3]。

水资源短缺是个世界性难题,需要世界各国共同

收稿日期:2015-11-16

努力,加强国际合作与交流,采取有效措施,防止像争夺石油一样争夺水资源而发生战争^[4]。

近几年,一种充满前景的新型脱盐方法引起了国际学者越来越多的关注,即电容去离子(CDI)^[5,6],亦称电容去离子技术(CDT)^[7-8]或电吸附(Electrosorption)^[9-10]或液流式电容法脱盐^[11]。其依靠外加电压及电极强大的吸附能力,对离子实现周期性地吸附与解吸,达到咸水脱盐的目的。与传统脱盐方法(如反渗透(RO)、电渗析(ED)、离子交换(IX)、多级闪蒸(MSF)、多效蒸馏(MED)、蒸汽压缩(MVC)、纳滤(NF)、电去离子(EDI)等)相比,它具有

低压、低能耗、常温、高效率、易再生、易维护、低成本、无二次污染等优点。此外,由于和超级电容器有许多共同点,还具有储能的特点,脱盐过程的能耗可在解吸时部分回收。在能源危机与全球变暖的大环境下,电容去离子技术凭借其最大的优点——低能耗,被认为是最有前景地、高效地为人类提供可利用淡水的方法^[5,12-16]。

1 概述

1.1 脱盐原理

电容去离子单元通常由两块平行放置的电极构成,电极之间持续流过含带电微粒(如离子)的水溶液,当给两电极施加直流电流^[17-19]或直流电压^[20]时,两电极间将产生持续稳定电场,带电微粒将在电场力的作用下朝着电性相反的电极运动,被大量的吸附在电极表面,溶液浓度降低,实现脱盐或净化。吸附饱和后,降低外接电压^[21-23],或断开外接电压^[22,24-26],或将电极短接^[27-29],或短时反接电压^[30-32],双电层变薄或建立相反电性双电层,离子被快速释放,溶液浓度迅速升高,电极实现再生。

1.2 双电层理论

由于电荷分离,任何两种不同物相的物质接触时都会在两相间产生电势差。两相各有过剩的电荷,电量相等,电性相反,相互吸引,便在两相交界处形成了一层很薄的区域,叫双电层(EDL)。关于双电层离子排列分布,曾先后提出过几种模型,包括1879年由Helmholtz提出的吸附层模型或平板电容器模型^[33];1913年由Gouy和Chapman对其进行改进后提出的扩散双电层模型^[34];1924年Stern综合了Helmholtz模型和Gouy-Chapman模型提出第三种模型,即Stern模型^[35];1947年Grahame继续优化上述三种模型后提出了新的双电层模型。Stern和Grahame理论模型普遍被大众接受^[13,36-43]。

双电层的实质就是在电解质溶液和固体电极两相交界面的两边存在的可以吸引大量电解质离子的区域,可以自发形成,也可以在外加电源下得到增强。室温下厚度一般为1~20 nm^[44],当施加电压时,厚度更大。在解吸过程中,外加电压一旦去除,双电层迅速变薄,吸附能力下降,离子被释放回溶液^[40]。同时极板间距将通过影响电势变化快慢来影响双电层厚度,进而影响吸附能力。

1.3 CDI发展历史及研究现状

对于CDI的发展历史,Oren等^[5]和Porada等^[13]

在他们的综述文章中已有非常详细的讲解,本文仅做简单介绍。在20世纪60年代初,Blair等^[45]和Arnold等^[46]就开始对含盐水脱盐展开研究,当时称为电化学除盐(Electrochemical Demineralization of Water)。他们指出,很多诸如石墨及其他形式碳材料表面都存在一些特殊基团,对阳离子有特异性应答,于是此后将主要目光投向了电极材料的制备与改性。这也是CDI的前身。到1966年,Caudle等^[47]用活性炭粉末做成电极,用在流动装置中除盐,并且第一次引入了电容去离子(CDI)这个概念,因此很多人把这作为CDI的正式开端^[5,13]。很快Evans等^[48]展开了电压对CDI影响的研究,后来Murphy等^[49]首次对脱盐过程进行了数学描述,并且将电极用酸进行预处理。此后,Evans等^[50]和Accomazzo等^[51]对电容去离子的理论及过程进行了详细研究。1970年,Johnson等^[52]突破性地将双电层与离子的吸附结合起来,他认为双电层是离子被吸附的主要原因,之后Johnson和Newman^[53]使用多孔电极模型分析了离子吸附的机理。

1997年,Farmer等^[54]第一次研究了电容去离子对重金属(Cr^{6+})的处理,Oda等^[55]用活性炭电极研究了对 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 的去除情况。2006年,Lee等^[56]首次在CDI装置中加入阴离子交换膜和阳离子交换膜得到了膜电容去离子(MCDI)。2010年,Biesheuvel等^[57]对MCDI进行了理论阐述并设计了一个新型模型。2013年Porada等^[58]利用3种碳化物衍生碳电极首次研究了直接预测碳材料电极和CDI装置设计的吸附能力的方法。

此过程中,CDI的发展方向主要为新型电极的制备和改性,其他因素(如电压或电流、溶液浓度、电极间距、离子种类等)对脱盐性能的影响,以及其大型化、规模化和在商业应用方面的发展。

2 电极成型方式

2.1 黏结剂粘结、压制、涂刷

对于颗粒状或粉末状材料,常通过向其加入一定质量比的导电剂和黏结剂,混合均匀后涂刷于导电板上以制成CDI电极。常用的导电剂有炭黑^[58-60]、石墨粉^[61-65]、乙炔黑^[66],常用的黏结剂有聚四氟乙烯PTFE^[61,64-66]、聚偏氟乙烯PVDF^[59,62,67],常用的导电板有钛板^[23,25,68]或钛箔^[62]、镍板^[26,29,69]、石墨片^[24,61,63-66,70]等,导电板既起导电的作用,又起支撑电极的作用。

如 Li 等^[63]以质量比为石墨烯 72%、石墨粉 20%、黏结剂 PTFE 8% 制得石墨烯纳米薄膜并涂敷于石墨片上用于电容去离子,此外他们^[61]也有将碳纳米管或石墨烯与石墨粉、黏结剂 PTFE 按 70%、20%、10% 的比例混合制得电极。而 Hou 等^[67]则采用聚偏氟乙烯 PVDF 作为黏结剂进行类似的电极制作,后来他们^[71]在制备多壁碳纳米管和聚乙烯醇(PVA)的复合电极 MWCNT/PVA 过程中,将聚乙烯醇与多壁碳纳米管按质量比 1:1 混合干燥制得板状电极,聚乙烯醇不仅提高了碳纳米管的亲水性、有效比表面积和中孔比,还起到了黏结剂的作用,电极表现出比单纯加入偏聚氟乙烯 PVDF 的活性炭粉末^[67]更优良的吸附性能。

尽管导电剂和黏结剂的加入可有效地解决部分电极制作问题,但同时存在较多缺陷,如具有较强的疏水性,容易堵塞电极孔隙,而 PTFE 还容易老化且增大电极电阻,增大离子运输与吸附的阻力^[72-73]。

2.2 静电纺丝法

静电纺丝(Electrospinning)技术是一种制取纤维状或丝状材料的特殊工艺,将聚合物溶液或高温熔体在强电场中进行远距离喷射纺丝,通过控制喷嘴口针头形状及电场强度等可制作出带不同参数的纤维。该方法在 CDI 领域已有较广泛的应用,如碳纤维电极或碳纳米纤维电极等,几乎都是采用这种方法制作。该方法可使制得的纤维状材料牢固地缠绕在一起,并作为一整体直接粘贴在导电板上进行实验,而无须加入大量高分子黏结剂和导电剂^[24]。此外,以该方法制得的纤维状材料还具有很好的可修饰性,可以以纤维为骨架,负载其他吸附性能优良的材料制得复合电极^[24, 70]。

2.3 化学气相沉积法

化学气相沉积(Chemical Vapor Deposition, CVD)是一种制备无机材料的新型气相生长方法,将一种或一定比例的多种气体供给基片,利用加热、紫外光以及激光等能源,通过气相作用或化学反应在基片上直接生长形成固态薄膜。其特点在于适用范围广、高效,制得的薄膜厚度、密度、纯度等可控,与基片结合牢固,且可均匀地生长在复杂基片上^[74]。

化学气相沉积技术在 CDI 中也有一定应用,如 Pan 等^[26]和 Gao 等^[29]采用低温低压热化学气相沉积法,将乙炔和氢气分别按每分钟 40 标准毫升和每分钟 200 标准毫升通入分别放有镍导电板和石墨片的

反应室,其中乙炔做碳原料,氢气做载波/稀释气体,在 550 °C 下反应 30 min,直接在镍板和石墨片上制得了碳纳米管-碳纳米纤维(CNT-CNF)复合电极,孔隙主要为 6.8~7.9 nm 的中孔,吸附能力远高于同条件下炭气凝胶。

同静电纺丝一样,该方法也可以有效避免对导电剂和黏结剂的依赖,但因原料必须是气体,而 CDI 中能直接用气体合成的电极材料很少,因而应用并不是特别广泛。

2.4 电泳沉积法

电泳沉积法(Electrophoretic Deposition, EPD)是一种电化学材料制备方法,在稳定的悬浮液中放置一对阴阳电极并施加电场,带电胶体在电场力作用下运动至电极发生电中和并形成不溶解物质而沉淀于电极上。与气相沉积和其他电化学沉积等相比,电泳沉积可以实现准分子水平上材料微观结构的均匀分布,是制备功能薄膜材料的重要手段^[75]。

因此,在制备 CDI 电极中,可直接将导电板置于电极悬浮液使电极沉积生长在导电板上,并且具有沉积速率高、操作简单、电极分布均匀、厚度可控等优点,该方法在超级电容器、透明导电薄膜等领域已有较多使用,但在 CDI 领域用得还很少^[76]。

Nie 等^[76]采用电泳沉积法制得了碳纳米管电极,尽管比表面积很小,但其脱盐效果均优于相同条件下的有序介孔碳、活性炭、碳纳米管-碳纳米纤维电极。这主要归功于电泳沉积法的上述优点,使得碳纳米管摆脱了普遍要与导电剂、黏结剂混合使用的尴尬境地。后 Nie 等^[77]继续用该方法制得了碳纳米管与聚丙烯酸(PAA)的复合电极薄膜,在超过 30 次的吸附解吸循环实验之后,依然保持着非常良好的吸附性能,说明该方法制得的电极具有良好的稳定性与可再生性。

电泳沉积法的引入促进了 CDI 电极制备领域的发展,因为颗粒状电极材料几乎均可采用该方法或类似的电泳沉积方法制备,具有很大潜力,值得人们关注。

3 电极的表征

3.1 电容量及电极吸附能力

测算电极的电容量及吸附能力,最常用的方法是循环伏安法(Cyclic Voltammetry, CV),它是一种常用的电化学研究方法,常用于超级电容器及电容去离子电极的电化学性能研究。

在运用该方法测试 CDI 电极电化学性能过程中,常通过分析循环伏安图的形状来判断电极吸附能力及可逆性。测试装置包括 3 个电极,工作电极(CDI 电极)、计数电极(石墨、铂箔等)和参比电极(饱和甘汞电极、Ag/AgCl 等)^[66,78]。在一定的电势变化范围内,对电极进行扫描,当扫描速率^[63,79]、溶液浓度^[78-79]、电极材料^[78,80]变化时,CV 曲线也将发生相应变化,通过对 CV 曲线形状的分析,可得出不同电极的吸附能力及电容量大小。通常而言,CV 曲线相对于 X 轴越对称,电容吸附过程可逆性及稳定性越强;CV 曲线形状越接近于矩形,离子扩散速率越快,形成的双电层吸附能力越强^[81-82]。

此外,判断电容量也有其他方法,如 Pan 等^[26,29]采用交流阻抗测试(Ac Impedance Spectra)的方法计算了碳纳米管-碳纳米纤维电极在不同溶液中的电容量,结果与实验测出的吸附量保持一致。

3.2 电极微观性貌

在 CDI 电极材料的形貌、组织和结构的研究中,最常用的仪器是扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)和透射电子显微镜(Transmission Electron Microscopy, TEM)。

扫描电子显微镜(SEM)或场发射电子枪扫描电子显微镜(FESEM)简称扫描电镜,是一种主要利用二次电子信号成像来观察样品微观性貌的一种显微镜,放大倍数为 20~20 万倍,分辨率为 5~10 nm。在 CDI 中,SEM 被大量用来对电极材料表面特性、现象、成分等进行观察、分析和测量,是最常用的一种表征工具之一^[83-85]。

透射电子显微镜(TEM)简称透射电镜,也是最常用的一种表征工具之一。放大倍数比 SEM 高很多,从几万倍到几百万倍,分辨率可达到 0.1~0.2 nm。TEM 广泛应用于 CDI 电极材料形状、晶体结构、成分、颗粒状材料生长过程等的观察和分析^[66,84,86]。

3.3 电极比表面积测算

国际上测定比表面积最常采用的方法是 Brunauer-Emmett-Teller(BET)吸附法,而其最常采用的吸附质为氮气,因而此时又称低温氮吸附法。其原理是利用毛细凝聚现象和体积等效代换,即以被测孔中充满的液氮量等效为孔的体积。因为液氮可以很容易地进入和脱离固相材料的孔隙,且低温可避免化学吸附,因此测量得出的比表面积非常接近于真实值。

该方法技术成熟、操作简便,已成为 CDI 电极比

表面积计算的不二选择,绝大多数文章中都用到了该方法^[25,58,72]。

3.4 微孔孔容、微孔比表面积及微孔孔径分布测算

微孔体积及比表面积通常采用 t -plot 法测算^[66,71,87]。 t -plot 法也称 t -曲线法^[88],是以吸附量对吸附膜的统计厚度 t ($=n/nm$)作图,用来检验样品的吸附行为(实验等温线)与标准样品(同类但无孔固体材料)吸附行为(标准等温线)的差异,从而得到样品的孔体积和表面积等信息。如果实验等温线与标准等温线形状相同,即 t -plot 是直线,并通过原点,则样品为无孔或含大孔。当有微孔存在时,吸附先发生在微孔,微孔饱和后,再由表面吸附,因此,吸附层厚度为零时,意味着微孔已经充满,而表面吸附尚未开始,所以这时的吸附量等于微孔的体积。

而微孔孔径分布则可采用 Horvath-Kawazoe(HK)法测算, HK 法是由氮吸附等温线计算微孔有效孔径分布的一种常用方法,既适用于狭缝状微孔又适用于圆柱状微孔,而 CDI 电极如活性炭等孔隙均是狭缝状,因而应用非常广泛^[66]。

3.5 中孔孔容、中孔比表面积及中孔孔径分布测算

中孔孔容、中孔比表面积通常在测算出总孔容、总比表面积及微孔孔容、微孔比表面积之后,相减得到^[73,87]。而对于中孔孔径分布的测算,最常采用的方法是 Barrett-Joyner-Halenda(BJH)法^[89],该方法是基于 Kelvin 毛细管凝聚理论发展起来的并普遍被接受的孔径分布计算模型,但因为该方法有几个适用条件:

- 1) 孔隙是刚性的,不能用于软孔,并具有规则的形状。
- 2) 不存在微孔,且孔径在 4 nm 以下时误差可达 20%(偏小)。
- 3) 孔径分布不连续超出此方法所能测定的最大孔隙,即在最高相对压力处,所有测定的孔隙均已被充满。并且使用该方法时最好采用其中的吸附曲线,因为脱附曲线只适用于 IV 类 H1 迟滞环,否则可能出现假峰,导致严重错误。

尽管很多文章均采用该方法^[66,83,90],但从上述适用条件出发,作者建议尽量避免使用该方法测算 CDI 电极中孔孔径分布,因为常见的电极材料均存在微孔,空隙形状大都不规则。

3.6 电极材料其他方面的表征

除了上述研究之外,还常常研究电极材料的各种

化合物的元素组成和含量、电化学性能、化学状态、分子结构、化学键等方面的信息,常用的方法如 X 射线衍射(X-ray Diffraction, XRD)^[80,86-87,91], X 射线光电子能谱(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)^[87,90], 傅氏转换红外线光谱分析(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)^[28,84], 拉曼光谱(Raman spectra)^[76,83,86]等。

4 CDI 展望

在过去十几年里,电容去离子技术在诸多方面得到了空前发展,包括电极材料的选取与改性、装置结构的优化、系统设置的优化、脱盐参数的控制、外在影响因素的探究、装置大型化规模化发展等,并且世界范围内包括中国、美国、加拿大等已有多家公司将其投入工程应用,表现出良好的水处理效果。作者认为 CDI 必将在不久的将来逐步取代传统脱盐方法,为人类低成本且大量地提供生产生活所需淡水,为解决全球淡水危机做出突破性贡献。

参考文献

- [1] Claudio A T C C, Rm M L. Global warming and water sustainability[J]. E3S Web of Conferences, 2014(2): 2006.
- [2] Gleick H P, Schneider S H. In Encyclopedia of Climate and Weather[J]. Water resources, 1996(2): 817-823.
- [3] Smalley R E. Top ten problems of humanity for next 50 years[J]. Rice University: Energy & Nanotechnology Conference, 2003.
- [4] P S. Tapped out: The coming world crisis in water and what we can do about it[J]. 1998.
- [5] Oren Y. Capacitive deionization (CDI) for desalination and water treatment—past, present and future (a review) [J]. Desalination, 2008 228(1/3): 10-29.
- [6] Farmer J C, Fix D V, Mack G V, et al. Capacitive deionization of NH₄ClO₄ solutions with carbon aerogel electrodes[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1996(26): 1007-1018.
- [7] Welgemoed T J, Schutte C F. Capacitive Deionization Technology™: An alternative desalination solution [J]. Desalination, 2005 183(1/3): 327-340.
- [8] Xu P, 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.
- [9] 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 33(4): 18-20.
- [10] Chen Z, Song C, Sun X, et al. Kinetic and isotherm studies on the electrosorption of NaCl from aqueous solutions by activated carbon electrodes[J]. Desalination, 2011 267(2/3): 239-243.
- [11] Andelman M. Flow through capacitor basics[J]. Separation and Purification Technology, 2011 80(2): 262-269.
- [12] Chen R, Hu X. Applications and research progress of electrosorption[J]. Prog Chem, 2006 18(1): 80-86.
- [13] 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.
- [14] Li H, Pan L, Zhang Y, et al. Kinetics and thermodynamics study for electrosorption of NaCl onto carbon nanotubes and carbon nanofibers electrodes[J]. Chemical Physics Letters, 2010 485(1/3): 161-166.
- [15] Anderson M A, Cudero A L, Palma J. Capacitive deionization as an electrochemical means of saving energy and delivering clean water. Comparison to present desalination practices: Will it compete? [J]. Electrochimica Acta, 2010 55(12): 3845-3856.
- [16] Shannon M A, Bohn P W, Elimelech M, et al. Science and technology for water purification in the coming decades [J]. Nature, 2008 452(7185): 301-310.
- [17] Zhao R, Biesheuvel P M, van der Wal A. Energy consumption and constant current operation in membrane capacitive deionization[J]. Energy & Environmental Science, 2012 5(11): 9520-9527.
- [18] Kang J, Kim T, Jo K, et al. Comparison of salt adsorption capacity and energy consumption between constant current and constant voltage operation in capacitive deionization [J]. Desalination, 2014 352: 52-57.
- [19] Minhas M B, Jande Y A C, Kim W S. Combined reverse osmosis and constant-current operated capacitive deionization system for seawater desalination[J]. Desalination, 2014 344: 299-305.
- [20] Kim T, Dykstra J E, Porada S, et al. Enhanced charge efficiency and reduced energy use in capacitive deionization by increasing the discharge voltage [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2015 446: 317-326.
- [21] Avraham E, Noked M, Bouhadana Y, et al. Limitations of charge efficiency in capacitive deionization [J]. Journal of The Electrochemical Society, 2009 156(10): P157.
- [22] Biesheuvel P M. Thermodynamic cycle analysis for capacitive deionization[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2009, 332(1): 258-264.
- [23] Huang S Y, Fan C S, Hou C H. Electro-enhanced removal of copper ions from aqueous solutions by capacitive deionization [J]. Journal of Hazardous Materials, 2014 278: 8-15.
- [24] Chen Y, Yue M, Huang Z H, et al. Electrospun carbon nanofiber networks from phenolic resin for capacitive deionization [J]. Chemical Engineering Journal, 2014 252: 30-37.
- [25] Tsouris C, Mayes R, Kiggans J, et al. Mesoporous carbon for capacitive deionization of saline water[J]. Environmental Science & Technology, 2011 45(23): 10243-10249.
- [26] Likun Pan XW, Yang Gao, Yanping Zhang, et al. Electrosorption of anions with carbon nanotube and nanofiber composite film electrodes[J]. Desalination, 2009(244): 139-143.
- [27] Li H, Zou L. Ion-exchange membrane capacitive deionization: A new strategy for brackish water desalination [J]. Desalination, 2011 275(1/3): 62-66.

- [28] Yan C, Zou L, Short R. Single-walled carbon nanotubes and polyaniline composites for capacitive deionization [J]. *Desalination*, 2012, 290: 125-129.
- [29] 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.
- [30] Humplik T, Lee J, O'Hern S C, et al. Nanostructured materials for water desalination [J]. *Nanotechnology*, 2011, 22(29).
- [31] Biesheuvel P M, Zhao R, Porada S, et al. Theory of membrane capacitive deionization including the effect of the electrode pore space [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, 360(1): 239-248.
- [32] Zhang Y, Wang Y, Xu S, et al. Polypyrrole nanowire modified graphite (PPy/G) electrode used in capacitive deionization [J]. *Synthetic Metals*, 2010, 160(13/14): 1392-1396.
- [33] Helmholtz, Inst. JF. Helmholtz's theory of double electric layers [J]. *Journal of the Franklin Institute*, 1883, 115(4): 310.
- [34] Delahay P. Double Layer and Electrode Kinetics [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1966(1): 36-42.
- [35] Bockris J O, Reddy A K N, Aldeco M G. *Modern Electrochemistry*, 2000(2).
- [36] Torrie G M, Valleeu J P. Electrical double layers. IV. Limitations of the Gouy-Chapman theory [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1982, 86(16): 3251-3257.
- [37] Greathouse A J, Feller E S. The Modified Gouy-Chapman Theory: Comparisons between Electrical Double Layer Models of Clay Swelling [M]. Washington D C, ETATS-UNIS: American Chemical Society, 1994.
- [38] Rhee I H, Dzombak D A. Surface Complexation/Gouy-Chapman Modeling of Binary and Ternary Cation Exchange [J]. *Langmuir: the ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 1998(14): 935-943.
- [39] Friedmann H, Amiri O, Ait-Mokhtar A, et al. A direct method for determining chloride diffusion coefficient by using migration test [J]. *Cement and Concrete Research*, 2004, 34(11): 1967-1973.
- [40] 陈福明. 一种去除水中离子的新方法—充电富集法初探 [J]. *化工学报*, 1999, 50(1): 114-117.
- [41] Heald C, Smith A C K. *Applied physical chemistry* [J]. 1974(1): 391.
- [42] Nguyen P T, Amiri O. Study of electrical double layer effect on chloride transport in unsaturated concrete [J]. *Construction and Building Materials*, 2014, 50: 492-498.
- [43] Friedmann H. Modélisation multi-espèces de l' électrodiffusion instationnaire des ions chlorures dans les mortiers de ciment—Intégration de la double couche électrique [J]. 2003.
- [44] Gabelich C J, Tran T D, Suffet I H. Electrosorption of Inorganic Salts from Aqueous Solution Using Carbon [J]. *Environ Sci Technol*, 2002(36): 3010-3019.
- [45] J W B, G W M. Electrochemical demineralization of water with porous electrodes of large surface area. Saline water conversion. Saline water conversion [J]. American Chemical Society, 1960: 206-223.
- [46] B B A, G W M. Studies on electrochemistry of carbon and chemically modified carbon surfaces [J]. *J Phys Chem*, 1961(65): 135-138.
- [47] D CD, H TJ, L CJ, et al. Electrochemical Demineralization of Water with Carbon Electrodes [J]. 1966: 205.
- [48] S E, W S H. The mechanism of demineralization at carbon electrodes [J]. *J Electrochem Soc*, 1966(113): 1314-1319.
- [49] G W M, D D C. Mathematical theory of electrochemical demineralization in flowing systems [J]. *Electrochim Acta*, 1967(12): 1655-1664.
- [50] S E, M A A, J E A. Electrochemically controlled ion exchange [J]. *J Electrochem Soc*, 1969(116): 307-309.
- [51] M A A, S E. Electrochemically controlled ion exchange [J]. *J Electrochem Soc*, 1969(116): 309-311.
- [52] A M J, A W V, R G W, et al. The electrosorb process for desalting water [J]. 1970.
- [53] A M J, J N. Desalting by means of porous carbon electrodes [J]. *J Electrochem Soc*, 1971(118): 510-517.
- [54] 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.
- [55] Oda H, Nakagawa Y. Removal of ionic substances from dilute solution using activated carbon electrodes [J]. *Carbon*, 2003(41): 1037-1047.
- [56] 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.
- [57] Biesheuvel P M, van der Wal A. Membrane capacitive deionization [J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, 346(2): 256-262.
- [58] Porada S, Borchardt L, Oschatz M, et al. Direct prediction of the desalination performance of porous carbon electrodes for capacitive deionization [J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(12): 3700.
- [59] Porada S, Weinstein L, Dash R, et al. Water desalination using capacitive deionization with microporous carbon electrodes [J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2012, 4(3): 1194-1199.
- [60] Wang M, Huang Z H, Wang L, et al. Electrospun ultrafine carbon fiber webs for electrochemical capacitive desalination [J]. *New Journal of Chemistry*, 2010, 34(9): 1843-1845.
- [61] Li H, Pan L, Lu T, et al. A comparative study on electrosorptive behavior of carbon nanotubes and graphene for capacitive deionization [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2011, 653(1/2): 40-44.
- [62] Liu P I, Chung L C, Shao H, et al. Microwave-assisted ionothermal synthesis of nanostructured anatase titanium dioxide/activated carbon composite as electrode material for capacitive deionization [J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 96: 173-179.
- [63] Li H, Zou L, Pan L, et al. Using graphene nano-flakes as electrodes to remove ferric ions by capacitive deionization [J].

- Separation and Purification Technology ,2010 ,75(1) :8-14.
- [64] Li H ,Zou L , Pan L , et al. Novel Graphene-Like Electrodes for Capacitive Deionization [J]. Washington DC , ETATS-UNIS: American Chemical Society ,2010:6.
- [65] Yan C , Zou L , Short R. Polyaniline-modified activated carbon electrodes for capacitive deionisation [J]. Desalination ,2014 ,333 (1) : 101-106.
- [66] Peng Z , Zhang D , Yan T , et al. Three-dimensional micro/mesoporous carbon composites with carbon nanotube networks for capacitive deionization [J]. Applied Surface Science ,2013 ,282: 965-973.
- [67] Hou C H , Huang J F , Lin H R , et al. Preparation of activated carbon sheet electrode assisted electrosorption process [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers ,2012 ,43(3) : 473-479.
- [68] Farmer J C , Fix D V , Mack G V , et al. The use of capacitive deionization with carbon aerogel electrodes to remove inorganic contaminants from water [J]. Electric Power Research Institute , 1995: 32.
- [69] Wang X Z , Li M G , Chen Y W , et al. Electrosorption of NaCl Solutions with Carbon Nanotubes and Nanofibers Composite Film Electrodes [J]. Electrochemical and Solid-State Letters ,2006 ,9 (9) : E23.
- [70] Wang G , Pan C , Wang L , et al. Activated carbon nanofiber webs made by electrospinning for capacitive deionization [J]. Electrochimica Acta ,2012 ,69: 65-70.
- [71] Hou C H , Liu N L , Hsu H L , et al. Development of multi-walled carbon nanotube/poly(vinyl alcohol) composite as electrode for capacitive deionization [J]. Separation and Purification Technology ,2014 ,130: 7-14.
- [72] Zou L , Li L , Song H , et al. Using mesoporous carbon electrodes for brackish water desalination [J]. Water Research ,2008 ,42(8/ 9) : 2340-2348.
- [73] Yang J , Zou L. Recycle of calcium waste into mesoporous carbons as sustainable electrode materials for capacitive deionization [J]. Microporous and Mesoporous Materials ,2014 ,183: 91-98.
- [74] 杨西,杨玉华. 化学气相沉积技术的研究与应用进展 [J]. 甘肃水利水电技术 ,2008 ,44(3) : 211-213.
- [75] Cao G. Templated-based growth of nanorod arrays by solution methods [J]. ProcOISPIE ,2004(5593) : 185-199.
- [76] Nie C , Pan L , Li H , et al. Electrophoretic deposition of carbon nanotubes film electrodes for capacitive deionization [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry ,2012 ,666: 85-88.
- [77] Nie C , Pan L , Liu Y , et al. Electrophoretic deposition of carbon nanotubes-polyacrylic acid composite film electrode for capacitive deionization [J]. Electrochimica Acta ,2012 ,66: 106-109.
- [78] Liu Y , Pan L , Chen T , et al. Porous carbon spheres via microwave-assisted synthesis for capacitive deionization [J]. Electrochimica Acta ,2015 ,151: 489-496.
- [79] El-Deen A G , Barakat N A M , Khalil K A , et al. Graphene/SnO₂ nanocomposite as an effective electrode material for saline water desalination using capacitive deionization [J]. Ceramics International , 2014 ,40(9) : 14627-14634.
- [80] El-Deen A G , Barakat N A M , Kim H Y. Graphene wrapped MnO₂-nanostructures as effective and stable electrode materials for capacitive deionization desalination technology [J]. Desalination , 2014 ,344: 289-298.
- [81] Sarangapani S , Tilak B V , Chen C P. Materials for Electrochemical Capacitors: Theoretical and Experimental Constraints [J]. Journal of The Electrochemical Society ,1996 ,143(11) : 3791-3799.
- [82] Sharma R K , Oh H S , Shul Y G , et al. Growth and characterization of carbon-supported MnO₂ nanorods for supercapacitor electrode [J]. Physica B: Condensed Matter ,2008 ,403(10/11) : 1763-1769.
- [83] Bai Y , Huang Z H , Yu X L , et al. Graphene oxide-embedded porous carbon nanofiber webs by electrospinning for capacitive deionization [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects ,2014 ,444: 153-158.
- [84] Jadhav A H , Mai X T , Ofori F A , et al. Preparation , characterization , and kinetic study of end opened carbon nanotubes incorporated polyacrylonitrile electrospun nanofibers for the adsorption of pyrene from aqueous solution [J]. Chemical Engineering Journal ,2015 ,259: 348-356.
- [85] Liu Y , Chen T , Lu T , et al. Nitrogen-doped porous carbon spheres for highly efficient capacitive deionization [J]. Electrochimica Acta ,2015 ,158: 403-409.
- [86] Dong Q , Wang G , Qian B , et al. Electrospun Composites Made of Reduced Graphene Oxide and Activated Carbon Nanofibers for Capacitive Deionization [J]. Electrochimica Acta ,2014 ,137: 388-394.
- [87] Yang J , Zou L , Song H , et al. Development of novel MnO₂/nanoporous carbon composite electrodes in capacitive deionization technology [J]. Desalination ,2011 ,276(1/3) : 199-206.
- [88] de Boer J H , Lippens B C , Linsen B G , et al. Thet-curve of multimolecular N₂-adsorption [J]. Journal of colloid and interface science ,1966 ,21(4) : 405-414.
- [89] Barrett E , Joyner L , Halenda P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms [J]. Journal of the American Chemical Society , 1951(73) : 373-380.
- [90] Hojati-Talemi P , Zou L , Fabretto M , et al. Using oxygen plasma treatment to improve the performance of electrodes for capacitive water deionization [J]. Electrochimica Acta ,2013 ,106: 494-499.
- [91] Zafra M C , Lavela P , Rasines G , et al. A novel method for metal oxide deposition on carbon aerogels with potential application in capacitive deionization of saline water [J]. Electrochimica Acta , 2014 ,135: 208-216.
- 第一作者:黄宽(1994-)男,本科生,主要从事电容去离子、消毒副产物等方面的研究。kuan.z.huang@hotmail.com
- 通信作者:唐浩(1984-)男,助理教授,博士,主要从事水与污水的物化处理、水与污水的生物处理、消毒副产物的控制。hlt@hnu.edu.cn