

ZIF-8/碳纸(CP)整体式复合电极的制备及脱盐性能研究

金冠宇

大连海洋大学, 辽宁 大连

收稿日期: 2021年12月20日; 录用日期: 2022年1月17日; 发布日期: 2022年1月24日

摘 要

电容去离子(CDI)因其低能耗、低成本和低污染等优点被认为是一种新型的海水淡化技术, 电极材料在CDI脱盐性能中起着重要作用。具有高比表面积、亲水表面和优异电化学性能的多孔材料已被证明是理想的电极材料。而金属有机骨架(MOF)碳由于其可控的形态和微观结构、合适的孔径分布和优异的导电性而称为多孔碳材料的首选。本文以酸处理后的碳纸为基底材料, 在甲醇溶剂条件下, 利用水热法得到ZIF-8/CP复合材料。研究了水热条件对材料形貌、表面润湿性和电化学性能的影响。结果表明, ZIF-8/CP表面接触角为 14° , 表现出亲水特性。在三电极体系下, ZIF-8/CP-CH₃OH拥有更好的电化学性能, ZIF-8/CP-CH₃OH复合材料比电容达到了纯CP的4.3倍; 在1.2 V电压、9 mL/min流速、500 mg·g⁻¹初始NaCl溶液浓度下, 脱盐量可达25.72 mg·g⁻¹, 且脱盐率达到了16.65%。CDI装置循环多次后仍具有良好的循环再生性能, 且循环6次后再生率达到了97%。

关键词

金属有机骨架, 碳纸, 电容去离子, 脱盐

Research on Preparation and Desalination Performance of ZIF-8/Carbon Paper (CP) Monolithic Composite Electrode

Guanyu Jin

Dalian Ocean University, Dalian Liaoning

Received: Dec. 20th, 2021; accepted: Jan. 17th, 2022; published: Jan. 24th, 2022

Abstract

Capacitive deionization (CDI) is considered to be a new type of seawater desalination technology due to its low energy consumption, low cost and low pollution. Electrode materials play an important role in the desalination performance of CDI. Porous materials with high specific surface area, hydrophilic surface and excellent electrochemical properties have been proven to be ideal electrode materials. Metal organic framework (MOF) carbon is the first choice for porous carbon materials due to its controllable morphology and microstructure, suitable pore size distribution and excellent electrical conductivity. In this paper, the acid-treated carbon paper is used as the base material, and the ZIF-8/CP composite material is obtained by hydrothermal method under the condition of methanol solvent. The influence of hydrothermal conditions on the morphology, surface wettability and electrochemical performance of the material was studied. The results show that the surface contact angle of ZIF-8/CP is 14° , showing hydrophilic properties. Under the three-electrode system, ZIF-8/CP-CH₃OH has better electrochemical performance, and the specific capacitance of ZIF-8/CP-CH₃OH composite material reaches 4.3 times that of pure CP; at 1.2 V voltage, 9 mL/min with a flow rate and an initial NaCl concentration of 500 mg·g⁻¹, the desalination amount can reach 25.72 mg·g⁻¹, and the desalination rate can reach 16.65%. The CDI device still has good recycling performance after repeated cycles, and the regeneration rate reaches 97% after 6 cycles.

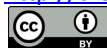
Keywords

Metal Organic Framework, Carbon Paper, Capacitive Deionization, Desalination

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

海水淡化技术在近几年已经成为应对和解决淡水资源危机的主流方法，主要包括加热法和膜法，几年来也出现了纳滤(NF)等全新的技术，但发展时间过短，技术还不成熟，难以形成市场化。从技术、应用范围等层面考量，世界主流的海水淡化技术包括反渗透(RO) [1]、离子交换技术(IX) [2]、多级闪蒸(MSF) [3]和电渗析(ED) [4]。

近年来，电容去离子技术作为一种新兴的脱盐技术走入了科学家的视野。电容去离子技术(CDI)是一种基于双电层原理(EDL)对溶液进行脱盐的技术。该技术利用电荷吸附脱除溶液中的盐离子，仅通过外加电压即可实现脱盐，因此不需要化学添加剂，无二次污染；具有显著的节能性、电容材料使用寿命长和抗结垢等优点[5]。

在过去几年的研究中，碳电极材料因为其丰富的孔结构和良好的导电性型成为了 CDI 的主要电极材料。现如今，对电极材料进行化学改性以提高吸附容量和使用寿命成为了 CDI 的主要研究领域。据估计，在 CDI 领域中，致力于开发优质电极材料已投了 60%以上的精力[6]。已有多种碳材料被研究与应用于 CDI 中，如碳气凝胶[7]、活性炭[8]、活性炭布[9]、碳纳米纤维[10]、碳化物衍生碳[11]、介孔碳[12] [13]、碳纳米管[14]、石墨烯[15]和金属有机骨架衍生碳[16] [17]，由这些材料组成的 CDI 电极具有相对较低的盐吸附容量(SAC)，最大 SAC 低于 15 mg·g⁻¹。通过杂原子的掺杂对电极材料进行表面修饰，以改善材料

的微观结构和电化学性能是提高盐吸附容量的可行方法[18][19][20][21]。

金属-有机骨架材料(Metal-Organic Frameworks, MOFs)是一类含有金属离子和有机配体的新型多孔材料[22]。在能源转化和存储,电催化,质子等许多方面有着广泛的应用[23]。MOFs材料虽然拥有密致的,可控的孔结构,但其本身的电化学性能并不出色,因此MOFs材料的主要应用是作为致孔剂与碳层或碳纳米管进行复合或进行氧化还原反应的催化[24]。以往的研究方向通常将MOF材料与碳纳米管或活性炭等材料进行复合,达到改善材料CDI性能的目的,本文章从电极制备工艺和成本考虑,为了去掉ZIF-8/CNT电极过程中添加的粘结剂和导电炭黑,而将碳纸取代碳纳米管,制备整体性ZIF-8/碳纸电极,考察整体性碳材料的电化学性能和脱盐性能。实验结果表明,ZIF-8/CP-CH₃OH复合材料在1.2 V电压、9 mL/min流速、500 mg·g⁻¹初始NaCl溶液浓度下,脱盐量可达25.72 mg·g⁻¹,且脱盐率达到了16.65%。

2. 实验

2.1. 碳纸的酸化处理

由于碳纸是整体性CDI电极材料,且碳纸本身的机械强度不高,稍有弯折便容易损坏,因此不能对其进行酸煮处理。取浓硝酸与浓硫酸,按质量比3:1(浓硝酸:浓硫酸)将两种酸在大号烧杯中混合在一起后,将碳纸裁剪成CDI电极需要的5 cm × 7 cm大小,放入盛有酸液的烧杯中,封住瓶口静置24 h后,倒出酸液,取出酸化后的碳纸,用去离子水反复冲洗直至溶液呈中性后,将碳纸置于真空干燥箱内,在100℃温度下干燥12 h,冷却至室温后取出并称量电极质量,待用(W₁)。

2.2. 电极材料的制备

2.2.1. ZIF-8/CP-CH₃OH复合材料的制备

将0.86 g的2-甲基咪唑混合在40 ml甲醇中,在室温下搅拌至完全溶解后,将裁剪好的酸煮碳纸完全浸没在溶液中,超声1 h以确保溶液充分浸润到碳纸中。再将13.72 g的Zn(NO₃)₂·6H₂O溶解在浸泡着碳纸的2-甲基咪唑溶液中,之后将混合物转移到内衬聚四氟乙烯的不锈钢高压釜中,确保混合液能完全浸没碳纸,分别在80℃、90℃和100℃下加热6 h。待溶剂热反应后,将碳纸取出,用去离子水反复冲洗以去除碳纸表面多余的ZIF-8。将碳纸80℃干燥1 h,得到ZIF-8/CP-CH₃OH整体性电极材料。将水热温度设定为90℃,将复合材料置于高温管式炉的磁舟中,使用与制备ZIF-8/CNT-CH₃OH时相同的焙烧条件,焙烧后清洗、干燥,称重后待用(W₂)。水热温度为80℃、90℃和100℃的样品编号为ZIF-8/CP-CH₃OH(80)、ZIF-8/CP-CH₃OH(90)和ZIF-8/CP-CH₃OH(100)。

2.2.2. ZIF-8/CP-CH₃OH(800)碳材料的制备

将制备好的ZIF-8/CP-CH₃OH复合材料放入高温管式炉中,再N₂气氛下,以4℃/min的升温速率,从室温开始,加热到280℃恒温2 h,之后加热到800℃恒温2 h,最后自然冷却至室温。取出样品后使用1 mol/L的稀盐酸冲洗样品,去除样品上残留的Zn离子,最后用去离子水冲洗样品直至中性,将样品置于100℃的真空干燥箱中干燥,备用。

2.3. 电极片的制备

1) 镍片的制备:将整片的泡沫镍裁剪成为面积1 cm²的圆片,使用丙酮将其完全浸泡后,超声清洗30 min,之后用去离子水反复清洗。将清洗过的镍片1 mol/L的HCL溶液进行清洗,再用去离子水冲洗镍片。在100℃的恒温干燥箱中干燥2 h,取出称重(W₁),备用。

2) 电极组装:沿着镍片将碳纸裁剪成与镍片一样的大小后,用两个镍片将碳纸夹在中间,使用压片机将其压制成圆片状电极(10 MPa),将碳纸与两片泡沫镍圆片一起称重(W₂)。再将电极片浸泡在1 mol/L

的 Na_2SO_4 溶液中，通过抽真空的方式使溶液完全浸润电极片，浸泡 12 h 后即可使用。

电极质量： $W_3 = W_2 - W_1$ ，单位：g。

2.4. 电化学性能测试

本文使用 CHI660E 电化学工作站进行电化学测试，测试体系为三电极体系。本文为了考察材料在两种不同体系电解液中的电化学性能，以 1 mol/L 的 Na_2SO_4 溶液(中性体系)为电解液。工作电极为待测材料，对电极为铂片($3 \times 2 \text{ cm}^2$)，参比电极为饱和甘汞电极。测试方法包括循环伏安法、交流阻抗法以及恒电流充放电法。

2.5. 脱盐性能测试

电容脱盐实验专门用于测定电极材料的脱盐性能，是对材料吸附性能的直观体现。它的核心装置主要由 CDI 模块、电导率仪、直流电源、蠕动泵和蓄水池组成。目前主要的脱盐方法有两种，分别是循环式脱盐模式(Batch-mode CDI cell)和流进式脱盐方式(Single-mode CDI cell)。而本文采用的是循环式脱盐模式(如图 1 所示)。循环式脱盐模块盐水由蓄水池经蠕动泵流经 CDI 模块之后又回到原蓄水池中，电导率仪主要实时测试蓄水池中电导率的变化。

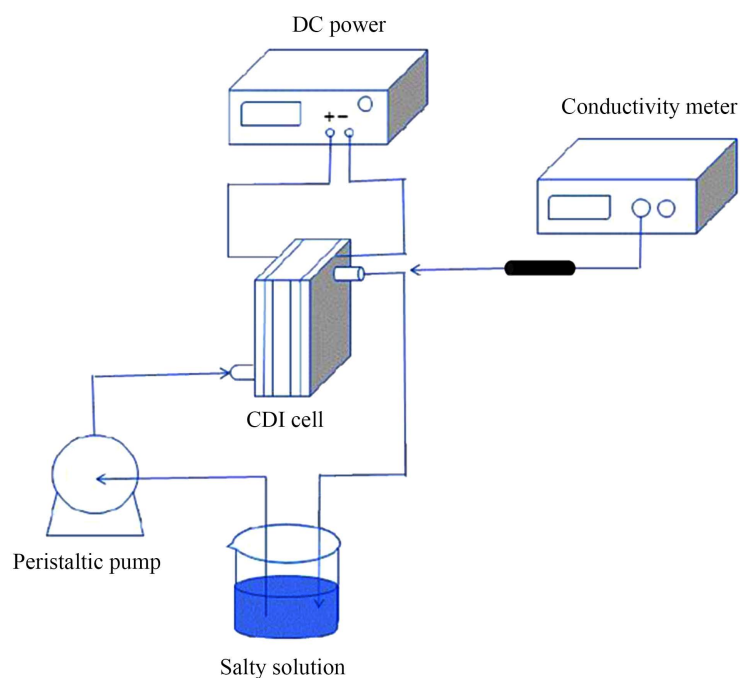


Figure 1. Schematic diagram of experimental device for capacitive deionization desalination

图 1. CDI 脱盐装置示意图

2.6. 脱盐性能测试参数及计算

保持温度恒定为 25°C ，蠕动泵将溶液抽取进入 CDI 模块进行脱盐。分别考察不同的电压(0.8 V, 1.0 V, 1.2 V)、流速(3 ml/min, 9 ml/min, 15 ml/min)与初始溶液浓度($300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $700 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)对电极脱盐效率的影响，并通过公式 1 和 2 计算出循环式 CDI 的脱盐量和脱盐效率，进而筛选出最佳的脱盐条件。

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_e)V_t}{m} \quad (1)$$

$$\eta_Q(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100\% \quad (2)$$

其中 Q_t 为脱盐量($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), 表示每克电极材料能够吸附的离子的质量; C_0 为溶液的初始浓度; C_e 为溶液的平衡浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); V_t 是溶液体积(L); m 为电极质量。

2.7. 材料表征

采用扫描电子显微镜(SEM, JSM-7800F 型扫描电子显微镜)对复合材料的形貌进行表征。接触角测试使用 JC2000C2 型接触角测量仪对材料的润湿性进行表征。 N_2 吸附/脱附等温线采用麦克 ASAP2020 全自动比表面及孔隙度分析仪进行测试, 测试温度为 80°C , 比表面积采用 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方程计算, 孔径分布采用 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 等效圆柱模型计算。

3. 结果与讨论

3.1. 孔结构性能分析

探究了水热温度为 90°C 时制备的 ZIF-8/CP- CH_3OH 复合材料, 对复合材料进行 N_2 吸脱附测试, 以便了解 ZIF-8/CP- CH_3OH 复合材料的孔结构。从图 2 可以发现 ZIF-8/CP- CH_3OH 复合材料为第 IV 型吸附等温线, 并且在在中压区(0.4~0.8)的吸附和脱附分支曲线不一致出现了滞后环。在高压区(0.9~1.0)未出现明显的饱和吸附平台, 证明其存在介孔结构和一定量堆叠的大孔结构。从孔径分布图中可以观察到 ZIF-8/CP- CH_3OH 复合材料的孔径分布在 3~13 nm 之间, 属于介孔。通过 BET 测试计算, ZIF-8/CP- CH_3OH 复合材料的比表面积为 $33.4160 \text{ m}^2/\text{g}$, 通过数据可以说明 ZIF-8/CP- CH_3OH 复合材料拥有较大的比表面积和丰富的介孔结构。这也意味着 ZIF-8/CP- CH_3OH 复合材料有着较低的内阻和良好的电化学性能。

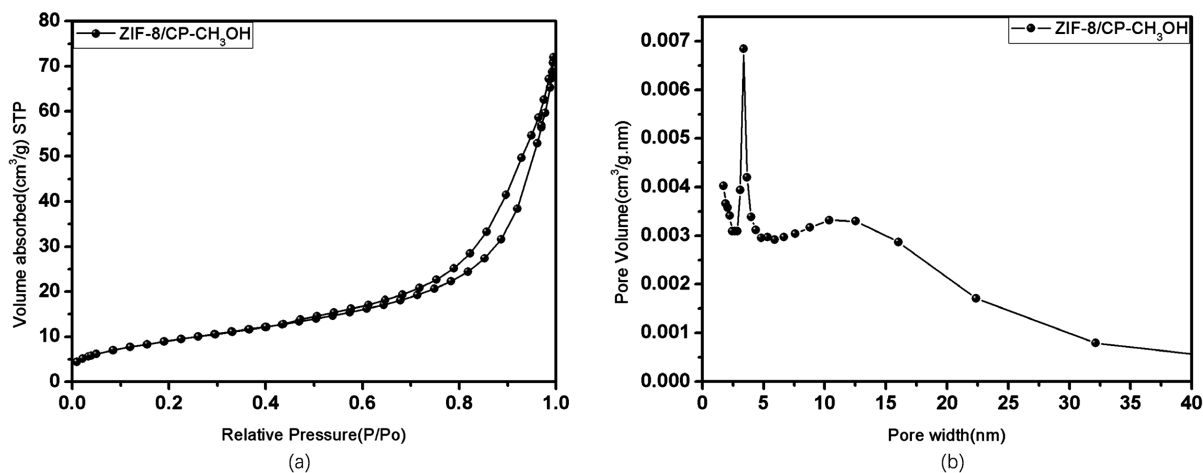


Figure 2. (a) N_2 adsorption-desorption isotherms and (b) pore size distribution of ZIF-8/CP- CH_3OH

图 2. ZIF-8/CP- CH_3OH 的(a)氮吸脱附等温线和(b)孔径分布图

3.2. SEM 表征

利用扫描电子显微镜考察了 ZIF-8/CP- CH_3OH (80)、ZIF-8/CP- CH_3OH (90)和 ZIF-8/CP- CH_3OH (100)的表面形貌。图 3(a), 图 3(c), 图 3(e)展示了 ZIF-8/CP- CH_3OH (80)、ZIF-8/CP- CH_3OH (90)和 ZIF-8/CP-

CH₃OH(100)在 5 μm 下的微观形貌,从图中可以看出 ZIF-8/CP-CH₃OH(90)生长出了整齐的花状片层晶体,并完整的覆盖住了碳纤维,而 ZIF-8/CP-CH₃OH(80)和 ZIF-8/CP-CH₃OH(100)中的碳纤维表面 MOFs 晶体生长数量少,有大片的碳纤维裸露在外,MOFs 晶体的形貌为不规则晶体片,并没有生长为均匀的花状结构。从图 3(b),图 3(d),图 3(f)中可以看到,ZIF-8/CP-CH₃OH(90)复合材料中的每一根碳纤维都长满了花状 MOFs 晶片。这表明 ZIF-8/CP-CH₃OH(90)复合材料拥有最好的微观结构。

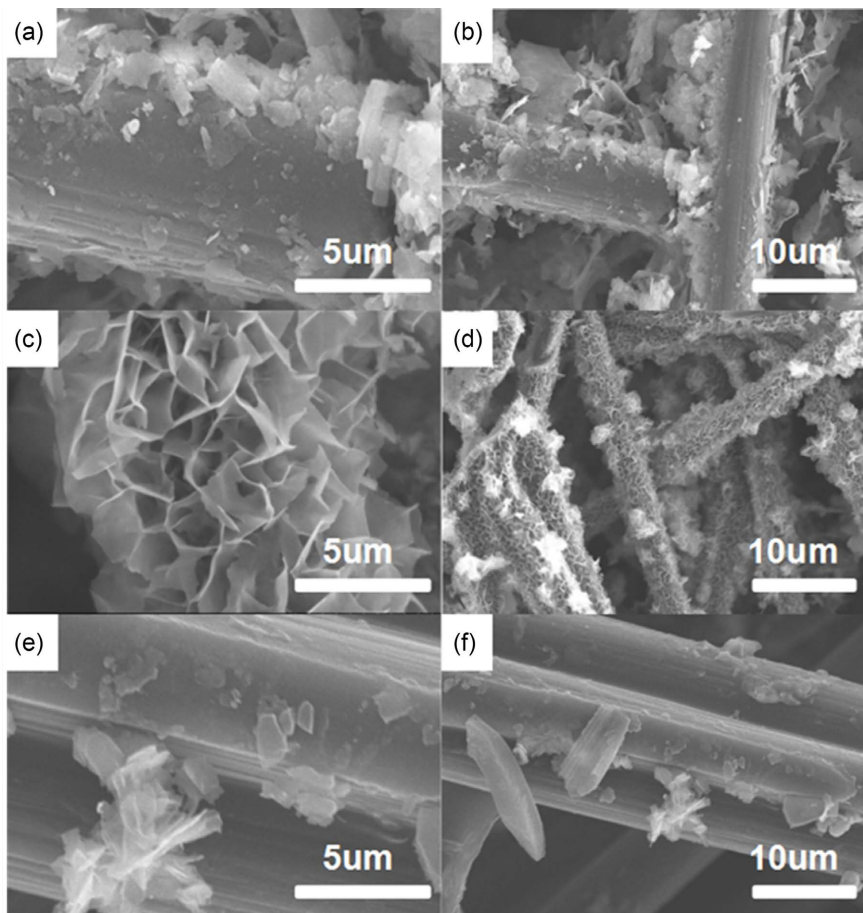


Figure 3. SEM images of the (a), (b) ZIF-8/CP-CH₃OH(80); (c), (d) ZIF-8/CP-CH₃OH(90); (e), (f) ZIF-8/CP-CH₃OH(100)

图 3. (a), (b) ZIF-8/CP-CH₃OH(80); (c), (d) ZIF-8/CP-CH₃OH(90); (e), (f) ZIF-8/CP-CH₃OH(100)的 SEM 图

由于 ZIF-8/CP-CH₃OH(90)拥有最好的微观形貌,因此选用 ZIF-8/CP-CH₃OH(90)作为 ZIF-8/CP-CH₃OH 基础材料进行碳化。利用扫描电子显微镜考察了 ZIF-8/CP-CH₃OH(800)的表面形貌,从图 4 可以看到,碳化后的 MOFs 材料形貌发生了一定的改变,由原来的花状晶体片变成了球状晶体,并生长在碳纤维上。虽然表面形貌发生了改变,但生长在碳纤维上的 ZIF-8 碳骨架依然可以改善材料的表面形貌,使其表面变得凹凸不平,从而增加材料的空隙率。

3.3. 表面浸润性表征

从表 1 可以看出,酸处理 CP 的接触角为 45°,展现出了亲水性;而 ZIF-8/CP-CH₃OH(800)电极材料的接触角为 14°,展现了材料的超亲水性能。这表明了 MOF 材料的负载可以改善材料的亲水性。

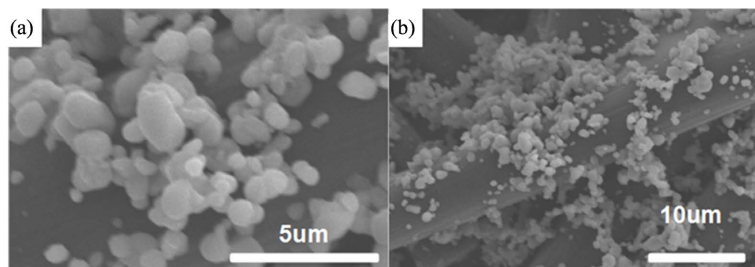


Figure 4. SEM images of the ZIF-8/CP-CH₃OH(800)

图 4. ZIF-8/CP-CH₃OH(800)的 SEM 图

Table 1. Contact angle values of CP, Acid treatment CP, ZIF-8/CP-CH₃OH(800)

表 1. CP, 酸处理 CP, ZIF-8/CP-CH₃OH(800)的接触角数值

材料	接触角 1	接触角 2	接触角 3	平均值
CP	111.5°	112.5°	113.5°	112.5°
酸处理 CP	45°	45.5°	44.5°	45°
ZIF-8/CP-CH ₃ OH(800)	14.5°	13.5°	14°	14°

3.4. 电化学性能表征

3.4.1. 水热温度对 ZIF-8/CP-CH₃OH 电化学性能的影响

在 Na₂SO₄ 电解液体系中对 ZIF-8/CP-CH₃OH(80)、ZIF-8/CP-CH₃OH(90)和 ZIF-8/CP-CH₃OH(100)电极进行了循环伏安测试,研究不同水热温度对复合了 ZIF-8 的 CP 的电化学性能影响。图 5(a)展示了 ZIF-8/CP-CH₃OH(80)、ZIF-8/CP-CH₃OH(90)和 ZIF-8/CP-CH₃OH(100)电极的循环伏安曲线。扫描速率为 30 mV/s 时, ZIF-8/CP-CH₃OH(80)与 ZIF-8/CP-CH₃OH(90)复合材料具有氧化还原峰,表明 ZIF-8/CP-CH₃OH(80)与 ZIF-8/CP-CH₃OH(90)复合材料具有赝电容特性。从图中也可以看出三种复合材料中 ZIF-8/CP-CH₃OH(90)复合材料的面积绝对值最大,这也证明了在相同的扫描速率下, ZIF-8/CP-CH₃OH(90)具有最大的比电容量。

图 5(b)考察了不同扫描速率对 ZIF-8/CP-CH₃OH(90)复合材料 CV 性能的影响。从低速率的 10 mV/s 提高到 100 mV/s, ZIF-8/CP-CH₃OH(90)复合材料的曲线没有明显的形变。这表明 ZIF-8/CP-CH₃OH(90)复合材料具有较为良好的电化学稳定性。

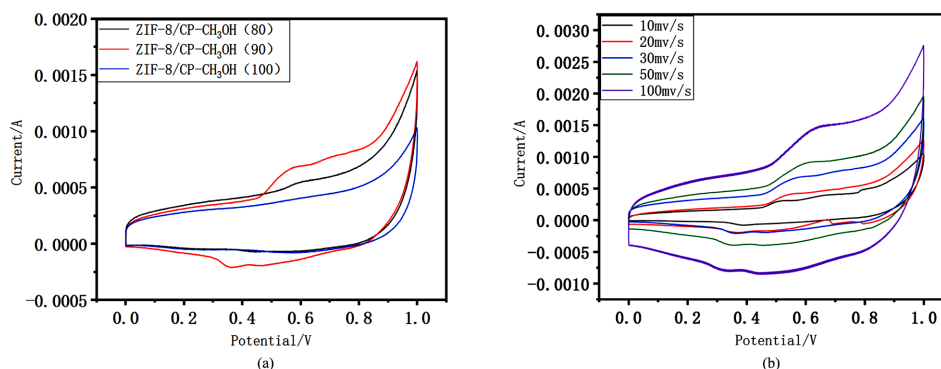


Figure 5. (a) CV curves of ZIF-8/CP-CH₃OH(80), ZIF-8/CP-CH₃OH(90) and ZIF-8/CP-CH₃OH(100) at 30 mV/s scan rate; (b) CV curves of ZIF-8/CP-CH₃OH(90) at different scan rates

图 5. (a) ZIF-8/CP-CH₃OH(80)、ZIF-8/CP-CH₃OH(90)和 ZIF-8/CP-CH₃OH(100)在 30 mV/s 扫描速率下的 CV 曲线; (b) ZIF-8/CP-CH₃OH(90)在不同扫描速率下的 CV 曲线

图 6(a)展示了 ZIF-8/CP-CH₃OH(80)、ZIF-8/CP-CH₃OH(90)和 ZIF-8/CP-CH₃OH(100)电极在 0.2 A/g 电流密度下的恒流充放电性能曲线。同为 0.2 A/g 时, ZIF-8/CP-CH₃OH(90)复合材料的充放电时间最长, 表明 ZIF-8/CP-CH₃OH(90)拥有更好的电化学稳定性。图 6(b)考察了不同电流密度对 ZIF-8/CP-CH₃OH(90)复合材料充放电性能的影响。从图中可以看出即使电流密度提高了十倍, 曲线也没有出现明显的形变和电压降, 说明 ZIF-8/CP-CH₃OH(90)电极在大电流密度下仍然保持良好的充放电稳定性。

图 6(c)是 ZIF-8/CP-CH₃OH(80)、ZIF-8/CP-CH₃OH(90)和 ZIF-8/CP-CH₃OH(100)电极的比电容电流密度变化关系图, ZIF-8/CP-CH₃OH(90)复合材料在 0.2 A/g 的电流密度下比电容对比 ZIF-8/CP-CH₃OH(80)和 ZIF-8/CP-CH₃OH(100)分别提升了 34.6%和 11.1%。

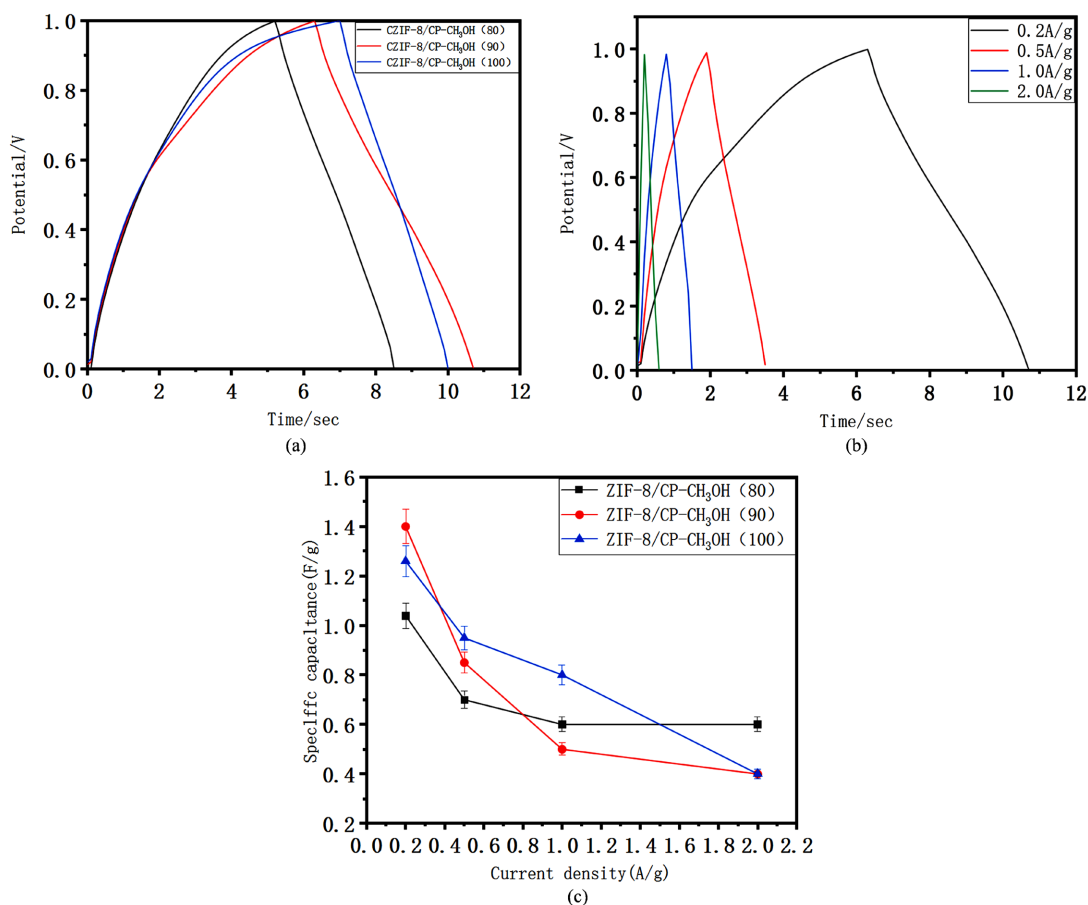


Figure 6. (a) GCD curves of ZIF-8/CP-CH₃OH(80), ZIF-8/CP-CH₃OH(90) and ZIF-8/CP-CH₃OH(100) at 0.2 A/g current density; (b) GCD curves of ZIF-8/CP-CH₃OH(90) at different current densities; (c) curves of specific capacitance of ZIF-8/CP-CH₃OH(80), ZIF-8/CP-CH₃OH(90) and ZIF-8/CP-CH₃OH(100) varying with current density

图 6. (a) ZIF-8/CP-CH₃OH(80)、ZIF-8/CP-CH₃OH(90)和 ZIF-8/CP-CH₃OH(100)在 0.2 A/g 电流密度下的 GCD 曲线图; (b) ZIF-8/CP-CH₃OH(90)在不同电流密度下的 GCD 曲线图; (c) ZIF-8/CP-CH₃OH(80)、ZIF-8/CP-CH₃OH(90)和 ZIF-8/CP-CH₃OH(100)比电容随电流密度变化关系曲线图

图 7 为 ZIF-8/CP-CH₃OH(80)、ZIF-8/CP-CH₃OH(90)和 ZIF-8/CP-CH₃OH(100)电极的交流阻抗图。观察高频区曲线可知, ZIF-8/CP-CH₃OH(80)复合材料的半圆直径最小, 且曲线与实轴的交点最近, 这表示了离子在该材料两相界面迁移过程中阻力最小, 具有较小的转移电阻, 且 ZIF-8/CP-CH₃OH(80)电极的内阻相较于两种复合材料是最低的。

综合以上实验结论表明, 尽管内阻相对较大, 但 ZIF-8/CP-CH₃OH(90)拥有相对最好的电化学性能, 后续将以 ZIF-8/CP-CH₃OH(90)作为 ZIF-8/CP-CH₃OH 进行碳化。

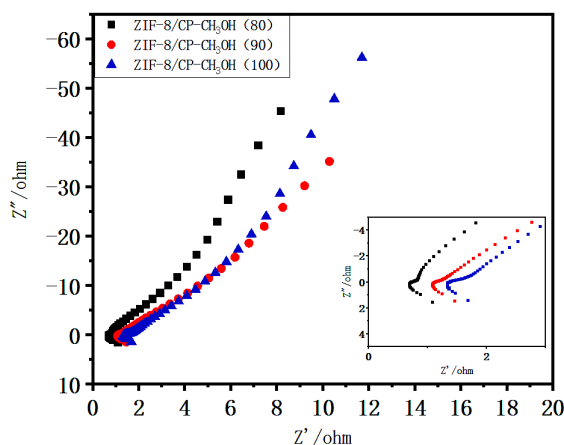


Figure 7. AC impedance diagram of ZIF-8/CP-CH₃OH(80), ZIF-8/CP-CH₃OH(90) and ZIF-8/CP-CH₃OH(100)
图 7. ZIF-8/CP-CH₃OH(80)、ZIF-8/CP-CH₃OH(90)和 ZIF-8/CP-CH₃OH(100)的交流阻抗图

3.4.2. 碳化后对 ZIF-8/CP-CH₃OH 电化学性能的影响

在 Na₂SO₄ 电解液体系中对 CP、ZIF-8/CP-CH₃OH 和 ZIF-8/CP-CH₃OH(800)电极进行了循环伏安测试, 研究复合了不同结构的 ZIF-8 的 CP 的电化学性能。图 8(a)展示了 CP、ZIF-8/CP-CH₃OH 和 ZIF-8/CP-CH₃OH(800)的循环伏安曲线。扫描速率为 30 mV/s 时, 所有的材料均没有观测到氧化还原峰, 这表明复合材料的电容特性为双电层。此外 CV 图中封闭曲线的绝对面积也可以反映出电极的比电容量大小, 从图中可以看出 ZIF-8/CP-CH₃OH(800)复合材料的面积绝对值最大, 这也证明了在相同的扫描速率下, ZIF-8/CP-CH₃OH(800)有着最大的比电容量。

图 8(b)考察了不同扫描速率对 ZIF-8/CP-CH₃OH(800)复合材料 CV 性能的影响。从低速率 10 mV/s 到高速率 100 mV/s, ZIF-8/CP-CH₃OH(800)复合材料的曲线没有明显的形变。这表明 ZIF-8/CP-CH₃OH(800)复合材料具有较为良好的电化学稳定性。

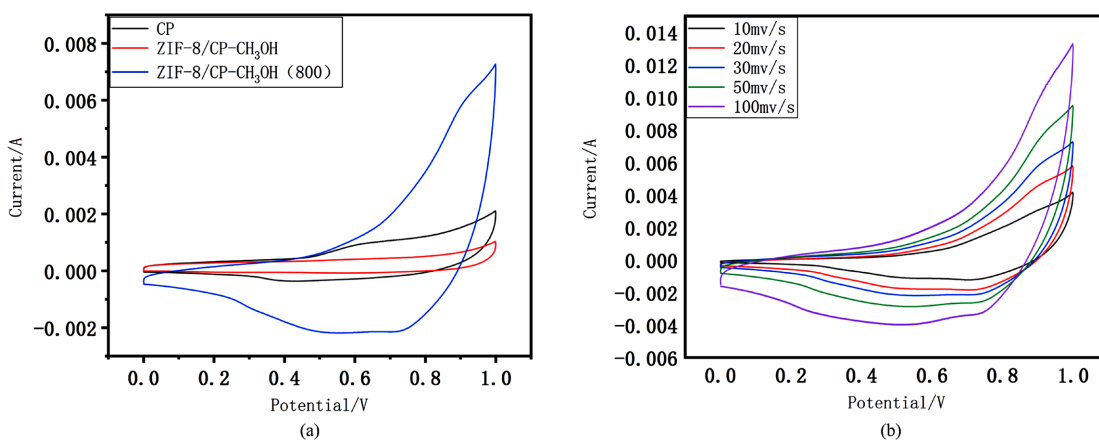


Figure 8. (a) CV curves of CP, ZIF-8/CP-CH₃OH and ZIF-8/CP-CH₃OH(800) at 30 mV/s scan rate; (b) CV curves of ZIF-8/CP-CH₃OH(800) at different scan rates

图 8. (a) CP、ZIF-8/CP-CH₃OH 和 ZIF-8/CP-CH₃OH(800)在 30 mV/s 扫描速率下的 CV 曲线; (b) ZIF-8/CP-CH₃OH(80)在不同扫描速率下的 CV 曲线

图 9(a)展示了 CP、ZIF-8/CP-CH₃OH 和 ZIF-8/CP-CH₃OH(800)电极在 0.2 A/g 电流密度下的恒流充放电性能曲线。在电流密度为 0.2 A/g 时 ZIF-8/CP-CH₃OH(800)复合材料的充放电时间最长,表明 ZIF-8/CP-CH₃OH(800)拥有比其它复合材料更好的电化学稳定性。图 9(b)考察了不同电流密度对 ZIF-8/CP-CH₃OH(800)复合材料充放电性能的影响。从图中可以看出即使电流密度提高了 10 倍,曲线也没有出现明显的形变和电压降,说明 ZIF-8/CP-CH₃OH(800)电极在大电流密度下仍然保持良好的充放电稳定性。

图 9(c)是 CP、ZIF-8/CP-CH₃OH 和 ZIF-8/CP-CH₃OH(800)电极的比电容随电流密度变化关系图,ZIF-8/CP-CH₃OH(800)复合材料的比电容在相同电流密度下远大于碳化之前的复合材料,是 ZIF-8/CP-CH₃OH 复合材料比电容的 11.75 倍,是纯 CP 材料的 5.2 倍。

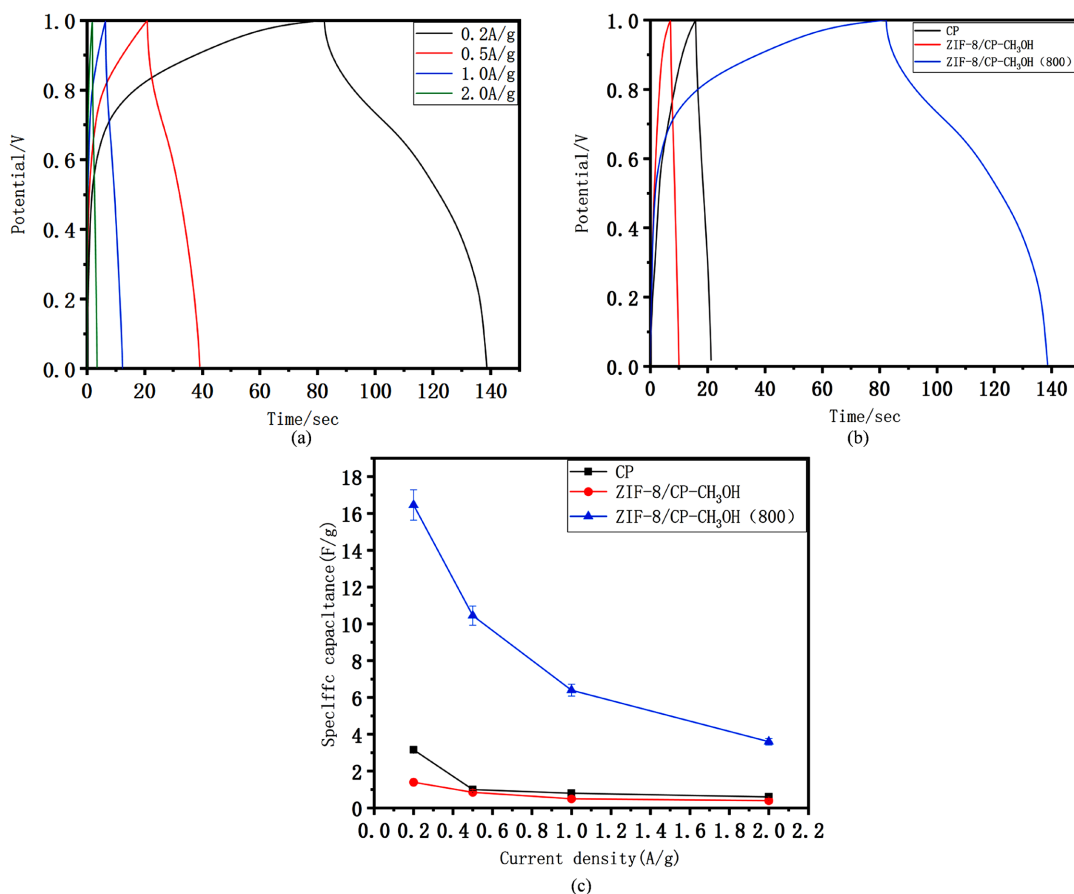


Figure 9. (a) GCD curves of CP, ZIF-8/CP-CH₃OH and ZIF-8/CP-CH₃OH(800) at 0.2 A/g current density; (b) GCD curves of ZIF-8/CP-CH₃OH(800) at different current densities; (c) curves of specific capacitance of CP, ZIF-8/CP-CH₃OH and ZIF-8/CP-CH₃OH(800) varying with current density

图 9. (a) CP、ZIF-8/CP-CH₃OH 和 ZIF-8/CP-CH₃OH(800)在 0.2 A/g 电流密度下的 GCD 曲线图; (b) ZIF-8/CP-CH₃OH(800)在不同电流密度下的 GCD 曲线图; (c) CP、ZIF-8/CP-CH₃OH 和 ZIF-8/CP-CH₃OH(800)比电容随电流密度变化关系曲线图

图 10 为 CP、ZIF-8/CP-CH₃OH 和 ZIF-8/CP-CH₃OH(800)电极的交流阻抗图谱。观察高频区可知, ZIF-8/CP-CH₃OH(800)复合材料的半圆直径最小,这表示了离子在该材料两相界面迁移过程中阻力最小,具有较小的转移电阻。且 ZIF-8/CP-CH₃OH(800)电极曲线与实轴的交点最近,表明 ZIF-8/CP-CH₃OH(800)电极的内阻相较于两种复合材料是最低的。

综合以上实验结果, ZIF-8/CP-CH₃OH(800)复合材料拥有着最大的比电容和最小的内阻, 表明在甲醇体系中 ZIF-8/CP-CH₃OH(800)复合材料拥有最好的电化学性能。

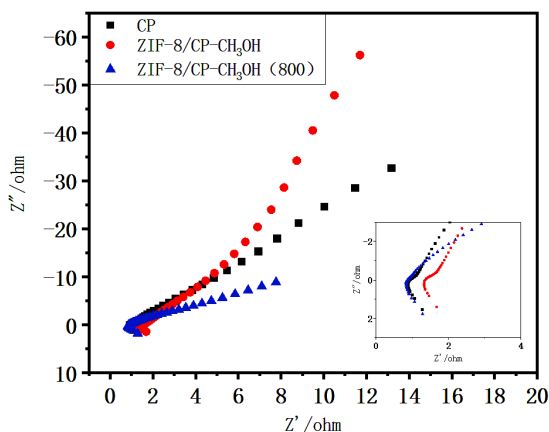


Figure 10. AC impedance diagram of CP, ZIF-8/CP-CH₃OH and ZIF-8/CP-CH₃OH(800)

图 10. CP、ZIF-8/CP-CH₃OH 和 ZIF-8/CP-CH₃OH(800)的交流阻抗图

3.5. 脱盐测试

3.5.1. NaCl 溶液浓度对 CDI 脱盐效率的影响

由于 NaCl 溶液的浓度会对电极的脱盐效率产生一定的影响, 因此在外加电压 1.2 V, 循环流速 9 mL/min 的情况下, 测试了 ZIF-8/CP-CH₃OH(800)电极在初始浓度为 300 mg·L⁻¹、500 mg·L⁻¹ 和 700 mg·L⁻¹ 的 NaCl 溶液中, 电极的脱盐情况(如图 11 所示)。在图 11 中可以发现, ZIF-8/CP-CH₃OH(800)电极在充电初期, 溶液的电导率迅速下降, 表明在这段时间内溶液中离子浓度快速降低。随着脱盐时间的增加, 电极材料逐渐吸附至饱和后趋向于平衡状态。由图 11 可以看出, ZIF-8/CP-CH₃OH(800)电极随着浓度的增加表现出脱盐量先小幅度上升后减少的趋势, 在 NaCl 溶液浓度为 500 mg·L⁻¹ 时电极的脱盐量最大, 达到了 25.72 mg·g⁻¹。

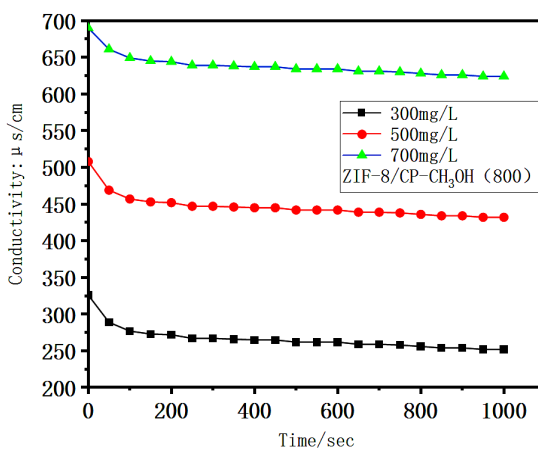


Figure 11. Comparison of desalination performance of ZIF-8/CP-CH₃OH(800) under different NaCl concentrations

图 11. 不同 NaCl 浓度下 ZIF-8/CP-CH₃OH(800)的脱盐性能对比

3.5.2. 不同流速对 CDI 脱盐效率的影响

在 NaCl 溶液浓度为 500 mg·L⁻¹、外加电压 1.2 V 条件下, 通过改变流速来考察不同流速对 CDI 装置

脱盐效率的影响。如图 12 所示, ZIF-8/CP-CH₃OH(800)电极在流速为 9 mL/min 条件下表现出了最高的脱盐量, 达到了 25.72 mg·g⁻¹。

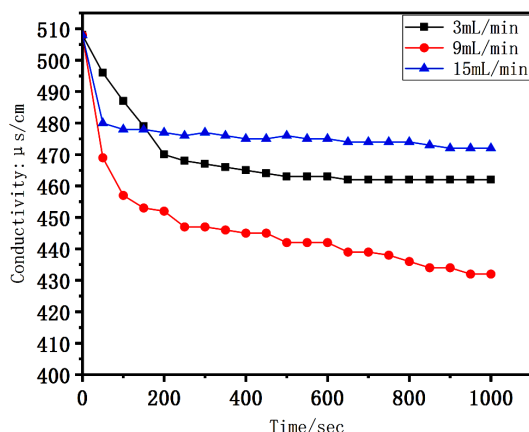


Figure 12. Comparison of desalination performance of ZIF-8/CP-CH₃OH(800) at different flow rates
图 12. 不同流速下 ZIF-8/CP-CH₃OH(800)的脱盐性能对比

3.5.3. 不同外接电压对 CDI 脱盐效率的影响

通过控制变量, 设定在相同的浓度与流速条件下(500 mg·L⁻¹, 9 mL/min), 通过改变外加电压来考察 ZIF-8/CP-CH₃OH(800)电极的脱盐性能变化。如图 13 所示, 在电压为 1.2 V 时, ZIF-8/CP-CH₃OH(800)电极拥有最高的脱盐量。在 NaCl 溶液浓度 500 mg·L⁻¹, 流速 9 mL/min, 外加电压 1.2 V 时这一最佳条件下的脱盐量时的 ZIF-8/CP-CH₃OH(800)电极脱盐量达到了 25.72 mg·g⁻¹, 脱盐率为 16.65%。

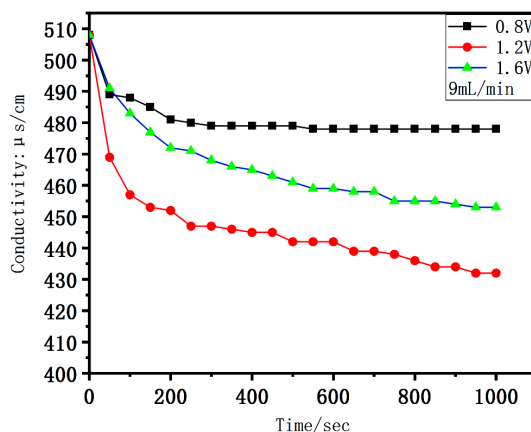


Figure 13. Comparison of the desalination performance of ZIF-8/CP-CH₃OH(800) under different applied voltages
图 13. 不同外加电压下 ZIF-8/CP-CH₃OH(800)的脱盐性能对比

3.5.4. ZIF-8/CP-CH₃OH(800)电极的循环稳定性测试

通过以上实验确定了 ZIF-8/CP-CH₃OH(800)电极的最佳脱盐条件为 NaCl 溶液浓度 500 mg·L⁻¹, 流速 9 mL/min, 外加电压 1.2V。在该条件下的 ZIF-8/CP-CH₃OH(800)电极的脱盐量与脱盐率超过了 CP 电极与 ZIF-8/CP-H₂O(800)电极。因此以该条件测量 ZIF-8/CP-CH₃OH(800)电极的循环稳定性。如图 14 所示, ZIF-8/CP-CH₃OH(800)电极在循环 6 次、运行了 2.1 h 后依然进行着正常的吸-脱附工作, 且脱盐效率并没有明显的降低, 再生效率达到了 97%, 展示了该材料良好的循环稳定性。

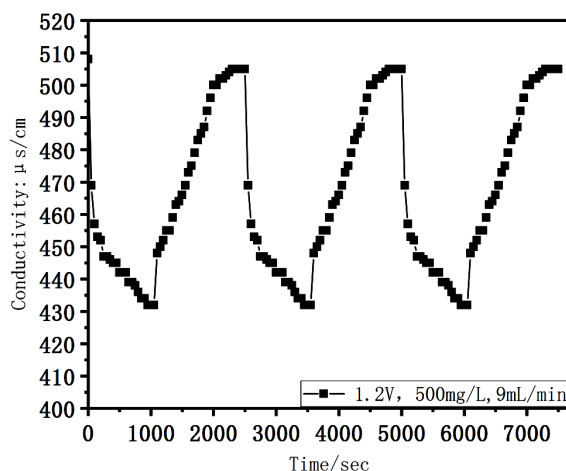


Figure 14. Cyclic stability diagram of ZIF-8/CP-CH₃OH(800) electrode
图 14. ZIF-8/CP-CH₃OH(800)电极的循环稳定性图

4. 结论

本章通过水热法将 ZIF-8 晶体与 CP 复合,在不同水热温度下成功制备了 ZIF-8/CP-CH₃OH 复合材料,并研究了不同水热温度对复合材料电化学性能的影响。之后将复合材料碳化后制备了 ZIF-8/CP-CH₃OH(800),研究了复合材料在 Na₂SO₄ 电解液体系中的电化学性能,同时研究了 ZIF-8/CP-CH₃OH 复合材料在不同的 NaCl 溶液浓度、流速与外加电压下的脱盐量与脱盐效率。

1) 不同水热温度下生长的 ZIF-8 晶体会影响 CP 的电化学性能。在 Na₂SO₄ 电解液体系中, ZIF-8/CP-CH₃OH(90)复合材料有着最好的电化学性能;而在 800℃ 碳化后, ZIF-8/CP-CH₃OH(800)复合材料表现出了超亲水特性,接触角为 14°,远小于未经修饰的 CP (112.5°); ZIF-8/CP-CH₃OH(800)复合材料在三电极体系中均有着相比于碳化之前更好的电化学性能。

2) 碳化后的 MOFs 材料的负载会大幅度提升 CP 的脱盐量与脱盐效率。ZIF-8/CP-CH₃OH(800)电极材料在 NaCl 溶液浓度 500 mg·L⁻¹, 流速 9 mL/min, 外加电压 1.2 V 的条件下,拥有着 25.72 mg·g⁻¹的脱盐量和 16.65%的脱盐率,要好于纯 CP 电极。

致 谢

光阴似箭,日月如梭,我在大连海洋大学的三年硕士生活转瞬即逝。在此对这三年来给予我帮助与鼓励的老师、同学与家长表达诚挚的感谢。

本论文从选题、实验到最终的撰写修改都得到了我的导师潘超老师细致的指导,老师每周都会在组会上对我的实验进度与成果进行监督与讨论,及时指出我的不足之处,为我能完成实验与论文奠定了坚实的基础。在此感谢潘老师在我的选题、实验和论文撰写等方面的无私教导。也十分感谢高兆辉老师对我的帮助,从药品的寻找、软件的使用再到不辞辛苦帮助我们测试电镜,高老师在实验方面为我无私付出了很多,让我十分感激。感谢其他老师在我的学习与实验过程中对我的帮助。也要感谢我的室友刘继瞳,他在日常生活中对我有着十分重要的帮助,鼓励我、陪伴我向更好的方向发展。感谢刘继瞳在我实验与生活中对我的帮助。在这里,我感受到了家一样的温暖。

同时,也要感谢我的父母,使他们的付出与鼓励让我顺利渡过了这个并不平静的硕士生涯,是他们给予了我前进的动力与勇气。感谢我的朋友与亲人,与我一起分享各自的喜怒哀乐,大家互相鼓励,共同成长,一起前进。

参考文献

- [1] Zhan, M., Lee, H., Jin, Y., *et al.* (2020) Application of MFI-UF on an Ultrapure Water Production System to Monitor the Stable Performance of RO Process. *Desalination*, **491**, Article ID: 114565. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114565>
- [2] Tao, L., Said, A. and Matthias, W. (2018) Selectivity of Ion Exchange Membranes: A Review. *Journal of Membrane Science*, **555**, 429-454. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.03.051>
- [3] Gao, H., Jiang, A., Huang, Q., *et al.* (2020) Mode-Based Analysis and Optimal Operation of MSF Desalination System. *Processes*, **8**, 794. <https://doi.org/10.3390/pr8070794>
- [4] Patel, S.K., Mohan, Q., Shane, W.W. and Menachem, E. (2020) Energy Efficiency of Electro-Driven Brackish Water Desalination: Electrodialysis Significantly Outperforms Membrane Capacitive Deionization. *Environmental Science & Technology*, **54**, 3663-3677. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b07482>
- [5] 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(8): 1-6, 15.
- [6] Choi, J., Dorji, P., Shon, H.K. and Hong, S. (2019) Applications of Capacitive Deionization: Desalination, Softening, Selective Removal, and Energy Efficiency. *Desalination*, **449**, 118-130. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2018.10.013>
- [7] Li, J., Wang, X., Wang, H., Wang, S., Hayat, T., Alsaedi, A. and Wang, X. (2017) Functionalization of Biomass Carbonaceous Aerogels and Their Application as Electrode Materials for Electro-Enhanced Recovery of Metal Ions. *Environmental Science: Nano*, **4**, 1114-1123. <https://doi.org/10.1039/C7EN00019G>
- [8] Gaikwad, M.S. and Balomajumder, C. (2017) Tea Waste Biomass Activated Carbon Electrode for Simultaneous Removal of Cr(VI) and Fluoride by Capacitive Deionization. *Chemosphere*, **184**, 1141-1149. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.06.074>
- [9] Thamilselvan, A., Govindan, K., Nesaraj, A.S., Maheswari, S.U., Oren, Y., Noel, M. and James, E.J. (2018) Investigation on the Effect of Organic Dye Molecules on Capacitive Deionization of Sodium Sulfate Salt Solution Using Activated Carbon Cloth Electrodes. *Electrochimica Acta*, **279**, 24-33. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.05.053>
- [10] Wang, S., Li, X., Zhao, H., Quan, X., Chen, S. and Yu, H. (2018) Enhanced Adsorption of Ionizable Antibiotics on Activated Carbon Fiber under Electrochemical Assistance in Continuous-Flow Modes. *Water Research*, **134**, 162-169. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.01.068>
- [11] Porada, S., Borchardt, L., Oschatz, M., Bryjak, M., Atchison, J.S., Keesman, K.J., Kaskel, S., Biesheuvel, P.M. and Presser, V. (2013) Direct Prediction of the Desalination Performance of Porous Carbon Electrodes for Capacitive Deionization. *Energy & Environmental Science*, **6**, 3700-3712. <https://doi.org/10.1039/c3ee42209g>
- [12] Zhao, C., Lv, X., Li, J., Xie, T., Qi, Y. and Chen, W. (2017) Manganese Oxide Nanoparticles Decorated Ordered Mesoporous Carbon Electrode for Capacitive Deionization of Brackish Water. *Journal of the Electrochemical Society*, **164**, E505-E511. <https://doi.org/10.1149/2.0141714jes>
- [13] Xu, X., Tan, H., Wang, Z., Wang, C., Pan, L., Kaneti, Y.V., Yang, T. and Yamauchi, Y. (2019) Extraordinary Capacitive Deionization Performance of Highly-Ordered Mesoporous Carbon Nano-Polyhedra for Brackish Water Desalination. *Environmental Science: Nano*, **6**, 981-989. <https://doi.org/10.1039/C9EN00017H>
- [14] Yang, L., Zhou, S. and Yang, W. (2014) Enhanced Capacitive Deionization of Lead Ions Using Air Plasma Treated Carbon Nanotube Electrode. *Surface and Coatings Technology*, **251**, 122-127. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.04.012>
- [15] El-Deen, A.G., Boom, R.M., Kim, H.Y., Duan, H., Chan-Park, M.B. and Choi, J.H. (2016) Flexible 3D Nanoporous Graphene for Desalination and Bio-Decontamination of Brackish Water via Asymmetric Capacitive Deionization. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **8**, 25313-25325. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b08658>
- [16] Wang, M., Xu, X., Liu, Y., Li, Y., Lu, T. and Pan, L. (2016) From Metal-Organic Frameworks to Porous Carbons: A Promising Strategy to Prepare High-Performance Electrode Materials for Capacitive Deionization. *Carbon*, **108**, 433-439. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.07.047>
- [17] Chang, L., Li, J., Duan, X. and Liu, W. (2015) Porous Carbon Derived from Metal-Organic Framework (MOF) for Capacitive Deionization Electrode. *Electrochimica Acta*, **176**, 956-964. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.07.130>
- [18] Xu, X.T., Pan, L.K., Liu, Y., Lu, T., Sun, Z. and Chua, D.H.C. (2015) Facile Synthesis of Novel Graphene Sponge for High Performance Capacitive Deionization. *Scientific Reports*, **5**, Article No. 8458. <https://doi.org/10.1038/srep08458>
- [19] Xu, X.T., Sun, Z., Chua, D.H.C. and Pan, L.K. (2015) Novel Nitrogen Doped Graphene Sponge with Ultrahigh Capacitive Deionization Performance. *Scientific Reports*, **5**, Article No. 11225. <https://doi.org/10.1038/srep11225>
- [20] Li, Y.J., Liu, Y., Wang, M., Xu, X.T., Lu, T., Sun, C.Q. and Pan, L.K. (2018) Phosphorus-Doped 3D Carbon Nanofiber Aerogels Derived from Bacterial-Cellulose for Highly-Efficient Capacitive Deionization. *Carbon*, **130**, 377-383. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.01.035>

-
- [21] Paraknowitsch, J.P. and Thomas, A. (2013) Doping Carbons beyond Nitrogen: An Overview of Advanced Heteroatom Doped Carbons with Boron, Sulphur and Phosphorus for Energy Applications. *Energy & Environmental Science*, **6**, 2839-2855. <https://doi.org/10.1039/c3ee41444b>
- [22] Saeedirad, R., Rashidi, A., Dara Ee, M., *et al.* (2020) Synthesis of Nitrogen-Doped CNT-Based MOF Hybrids for Adsorptive Desulfurization of the Gas Stream. *ChemistrySelect*, **5**, 13530-13536. <https://doi.org/10.1002/slct.202002618>
- [23] Jie, Y., Jiao, G., Guo, X., *et al.* (2018) *In-Situ* Growth Carbon Nanotubes Deriving from a New Metal-Organic Framework for High-Performance All-Solid-State Supercapacitors. *Materials Letters*, **236**. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.11.062>
- [24] Zhao, X., He, X., Chen, B., *et al.* (2019) MOFs Derived Metallic Cobalt-Zinc Oxide@nitrogen-Doped Carbon/Carbon Nanotubes as a Highly-Efficient Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction. *Applied Surface Science*, **487**, 1049-1057. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.05.182>