

# 改性生物炭强化电容去离子技术去除 $\text{Cu}^{2+}$

罗芝鹏, 张婧懿, 马子晨, 杨铠菲, 刘紫杰, 汤迪勇\*

(中南民族大学 资源与环境学院, 武汉 430074)

**摘要** 以花生壳为前驱体,通过水热预处理-熔盐活化方法对其进行改性,成功地制备出了具有高比表面积( $1619 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )和丰富孔结构的生物炭材料HMC-3.结果表明:HMC-3具有较低的电荷转移电阻( $2.87 \Omega$ ),并且在电流密度为 $0.2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时比电容高达 $251 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ ,表现出良好的导电性和电容性能.将其制备为电极应用于CDI(电容去离子)技术体系,在工作电压为 $1.4 \text{ V}$ 和流速为 $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的条件下,对 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Cu}^{2+}$ 去除率达到了95.9%,吸附容量为 $64.7 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ .HMC-3电极表现出良好的循环性能,在5次连续循环之后,系统 $\text{Cu}^{2+}$ 去除率仍保持在89%以上.这为绿色高效的CDI电极制备提供了一种新策略.

**关键词** 电容去离子;生物炭;重金属离子;水热-熔盐活化

中图分类号 X506 文献标志码 A 文章编号 1672-4321(2025)05-0577-07

doi:10.20056/j.cnki.ZNMDZK.20250806

## Enhanced capacitive deionization performance of modified biochar for $\text{Cu}^{2+}$ removal

LUO Zhipeng, ZHANG Jingyi, MA Zichen, YANG Kaifei, LIU Zijie, TANG Diyong\*

(College of Resources and Environment, South-Central Minzu University, Wuhan 430074, China)

**Abstract** Peanut shells were used as the precursor to successfully prepare a biochar product (HMC-3) with a high specific surface area ( $1619 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) and an enriched hierarchical porous structure via a hydrothermal pretreatment and molten salt activation process. The HMC-3 fabricated electrode showed a low charge-transfer resistance ( $2.87 \Omega$ ) and a high specific capacitance up to  $251 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$  at a current density of  $0.2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ , demonstrating good electrical conductivity and capacitive performance. When applied as an electrode for CDI (capacitive deionization) system, the removal efficiency of  $\text{Cu}^{2+}$  reached 95.9% with an adsorption capacity of  $64.7 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  under a working voltage of  $1.4 \text{ V}$  and a flow rate of  $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ . In addition, the  $\text{Cu}^{2+}$  removal of the system remained above 89% after 5 consecutive cycles, suggesting excellent stability. It provided a new strategy for preparing green CDI electrode material with high efficiency.

**Keywords** capacitive deionization; biochar; heavy metal ions; hydrothermal-molten salt activation

随着工业化和城市化程度的不断提高,重金属污染问题日益严重<sup>[1-2]</sup>.重金属废水作为典型的工业废水,由于其具有不可生物降解和环境毒害特性,对人体健康和生态环境造成了严重的潜在危害.其中, $\text{Cu}^{2+}$ 是水体中常见的重金属污染物,能够通过食物链进入人体并积聚在肝脏中,还会引起胃肠道问题,严重时甚至危及生命<sup>[3]</sup>.在过去的几十年中,研究人员开发出了各种技术以去除水中的 $\text{Cu}^{2+}$ .如:吸附法、化学沉淀法、离子交换法和膜分离技术等<sup>[4]</sup>.然而,这些方法存在运行成本高、操作复杂、循环稳定性差和二次污染等问题.

近年来,电容去离子(CDI)技术由于其能耗低、环境友好、经济效益高等特点,在重金属去除方面获得广泛关注<sup>[5]</sup>.CDI技术也称为电吸附技术,其通过在电极两端施加电压,于电极之间形成电场,使溶液中的带电荷离子吸附于电极表面,达到了去除离子的目的<sup>[6]</sup>.研究表明:CDI技术对离子的去除性能很大程度上取决于电极材料的物理和化学性质(如比表面积、孔结构分布和导电性能等)<sup>[7]</sup>.因此,近年来CDI研究领域的主要焦点集中于制备具有良好导电性和高比表面积的碳基材料.如碳凝胶、碳纳米管、石墨烯和活性炭等<sup>[8-9]</sup>.然而,碳纳米管和石

收稿日期 2023-08-30

\*通信作者 汤迪勇(1986-),男,副教授,博士,研究方向:环境污染控制,E-mail:tangdy076@mail.scuec.edu.cn

基金项目 国家自然科学基金资助项目(21908252);中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(CZQ21014)

墨烯等材料,由于其制备过程复杂、成本高昂且孔结构分布不合理,限制了其在实际中的应用前景<sup>[10]</sup>.与其他碳基材料相比,由生物质转化制备的生物炭材料具有成本低廉、可再生性强、孔结构易于调控等优点,具备显著的应用潜力<sup>[11]</sup>.然而,由于原生生物炭孔隙结构不发达、导电性能欠佳,导致其电容去离子的效能往往不尽理想<sup>[12]</sup>.

本文以农业废弃物花生壳为生物质前驱体,通过水热降解-熔盐( $\text{ZnCl}_2$ )活化技术制备了具有多级孔结构的生物炭材料.通过控制 $\text{ZnCl}_2$ 与水热炭的相对量,调控了生物炭的比表面积和孔径结构,所制备的生物炭不仅具有良好的导电性,且表现出优异的比电容性能.将其制备为电极应用于CDI体系时,对 $\text{Cu}^{2+}$ 的去除率达到95.9%,且具有良好的循环稳定性.本文为绿色高效的CDI电极材料的制备提供了一种可行性策略.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

花生壳购自湖北省武汉市校园附近菜场.五水合硫酸铜、硫酸钾、硫酸锰、硫酸镁、硫酸钠以及氯化锌等试剂(分析纯,国药集团化学试剂);乙炔黑、聚四氟乙烯(PTFE)悬浊液(阿拉丁).

蠕动泵(BT100F,保定雷弗流体科技);电感耦合等离子体发射光谱仪(Avio 200, PerKin Elmer);傅立叶红外光谱仪(Nexus470, Nicolet);比表面积及孔径分析仪(JW-BK132F,北京精微高博仪器);真空管式炉(GSL-1100X,合肥科晶材料);电化学工作站(CHI 660E,上海辰华仪器).

### 1.2 生物炭的合成

将生物质洗净干燥,研磨过80目筛后得到花生壳粉末.取6.0 g粉末和60 mL超纯水加入到高压反应釜中,混合均匀.随后将反应釜放入烘箱中于200 °C下加热24 h,过滤和干燥后得到水热炭(HC).将HC样品与 $\text{ZnCl}_2$ 活化剂以质量比1:1~1:4混合后置于管状炉中,在800 °C的 $\text{N}_2$ 气氛下碳化活化1 h.待冷却后,将所得产品用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸和超纯水反复洗涤至滤液呈中性,再在80 °C的真空干燥箱中干燥12 h,即得到生物炭HMC- $x$ ,其中 $x$ 为活化剂与HC的质量比.用相同的方法制备不添加活化剂处理的生物炭样品HBC.

### 1.3 电极的制备

将生物炭材料(100 mg)、乙炔黑(12.5 mg)和PTFE粘合剂(20.83 mg)分散在10 mL乙醇中并搅拌6 h.待乙醇挥发后,将得到的糊状混合物压在钛网

上( $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ ),生物炭的质量负载为 $2 \sim 3 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

### 1.4 电化学测试

采用电化学工作站对材料的电化学性能进行测试.电化学阻抗(EIS)测试振幅为5 mV,频率范围为0.01~100 kHz;循环伏安(CV)和恒电流充放电(GCD)测试的电位扫描区间为-0.4~0.6 V.所有测试均在三电极体系中进行,以 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫酸为电解质,铂片电极和饱和甘汞电极(SCE)分别作为对电极和参比电极,生物炭材料制备的电极为工作电极.

在恒电流充放电测试中,通过式(1)计算工作电极的比电容性能<sup>[13]</sup>.

$$C_{\text{sp}} = \frac{It}{\Delta Vm}, \quad (1)$$

式中: $C_{\text{sp}}$ 为比电容, $I$ 为放电电流密度, $t$ 为放电时间, $\Delta V$ 为电位区间, $m$ 为电极的活性物质质量.

### 1.5 电容去离子性能测试

在电容去离子性能测试中,生物炭电极( $2 \text{ cm} \times 4 \text{ cm}$ ,  $4 \sim 5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ )的制备方法与小节1.3中一致.在自制的CDI装置中进行,采用批处理循环试验的方式.配制一定浓度的 $\text{Cu}^{2+}$ 模拟废水,取100 mL倒入储液杯中,通过蠕动泵使废水循环流动30 min.在特定的时间点进行取样,并采用电感耦合等离子体发射光谱仪对离子的浓度进行测定.结束后,通过短接回路的方式实现电极的再生.条件为: $\text{Cu}^{2+}$ 浓度 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,工作电压1.4 V,废水流量 $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ .

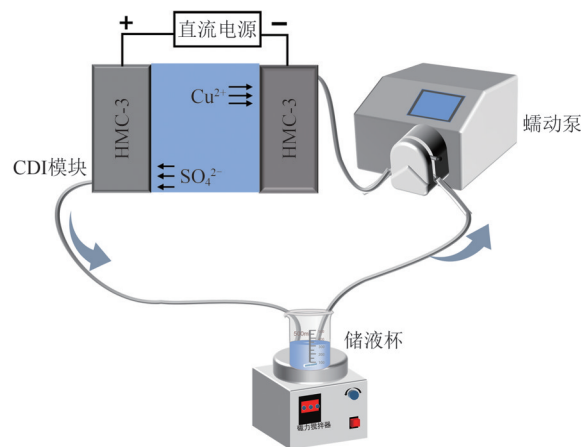


图1 电容去离子技术装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the capacitive deionization setup

电极电容去离子的性能通过离子吸附容量(IAC,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )与离子去除率(IRE, %)进行评价,公式如式(2)和(3):

$$\text{IAC} = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m}, \quad (2)$$

$$\text{IRE} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100\%, \quad (3)$$

式中:  $C_0$  为初始溶液浓度,  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $C_t$  为时间为  $t$  时的溶液浓度,  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $V$  为溶液的总容积,  $\text{L}$ ;  $m$  为电极的活性物质质量,  $\text{g}$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 形貌和孔结构表征

碳材料的比表面积和孔隙结构与离子的传输速率密切相关, 在离子的吸附过程中起着重要作用<sup>[14]</sup>. 因此, 通过氮气吸脱附测试对所制备碳材料的比表面积及孔径分布进行了测定. 如图 2(a) 所示, 与 HBC 相比, HMC- $x$  的等温吸脱附曲线在相对压力为 0.1 时对 N<sub>2</sub> 的吸附量有明显增加, 表明熔盐活化过程形成了大量微孔; 且在相对压力 0.4~1.0 处出现了明

显的回滞环, 说明熔盐处理有助于生物炭中介孔的产生<sup>[15]</sup>. 此外, 在孔径分布曲线 [图 2(b)] 中观察到 HMC- $x$  的介孔结构显著多于 HBC, 进一步表明了熔盐活化技术有助于提高生物炭的比表面积并促进多孔结构的形成. 然而, 随着熔盐比例的增加, HMC-4 的吸附容量明显低于 HMC-3, 说明活化剂过多会导致微孔结构的坍塌. 通过 BJH (Barret-Joyner-Halenda) 模型计算了不同生物炭材料的比表面积与孔容, 其中 HMC-3 的比表面积达到了  $1619\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , 是 HBC ( $731\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) 的 2.2 倍; 总孔容从  $0.38\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$  提升到了  $1.01\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$  (表 1). 较大的比表面积和分级的孔结构能为离子的吸附和快速传输提供丰富的活性位点, 有助于离子的快速吸附.

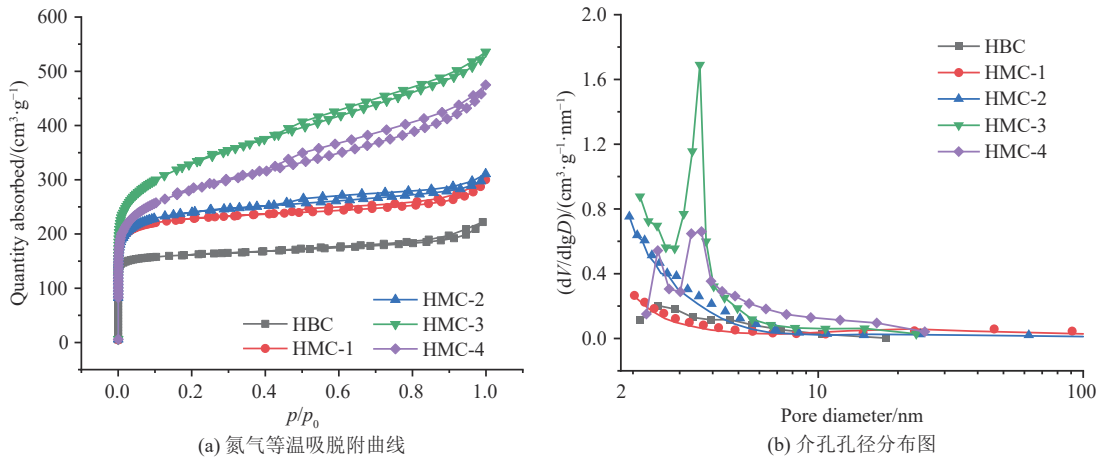


图 2 生物炭 HBC 和 HMC- $x$  的氮气吸脱附曲线和介孔孔径分布图  
Fig. 2 Nitrogen adsorption-desorption isotherms and pore size distribution curves of biochar HBC and HMC- $x$

表 1 熔盐比例对生物炭的比表面积及孔结构的影响

Tab. 1 Effect of proportions of molten salt on the pore structure and specific surface area of biochar

样品	比表面积/ $(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	孔容/ $(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$		平均孔径/ $\text{nm}$	
		微孔孔容	介孔孔容	介孔	微孔
HBC	731	0.13	0.25	6.59	0.61
HMC-1	1103	0.16	0.37	5.66	0.60
HMC-2	1111	0.18	0.36	4.53	0.62
HMC-3	1619	0.53	0.48	4.40	0.63
HMC-4	1362	0.48	0.41	6.59	0.63

为了进一步探究熔盐活化过程对生物炭孔径结构的影响, 利用扫描电镜对生物炭的表面形貌进行了观察. 如图 3 所示, HBC 表面为较平整的状态, 而经过熔盐处理的 HMC-3 呈现出相互连接的多孔形貌. 形貌结构的改变进一步证实了熔盐活化过程有助于提高生物炭的比表面积, 形成了丰富的多孔结构.

### 2.2 表面官能团测试

为了检测生物炭表面的官能团结构, 采用傅里叶变换红外光谱仪对所制备碳材料进行了测试分析. 如图 4 所示, 生物炭 HMC-3 和 HBC 中均检测出

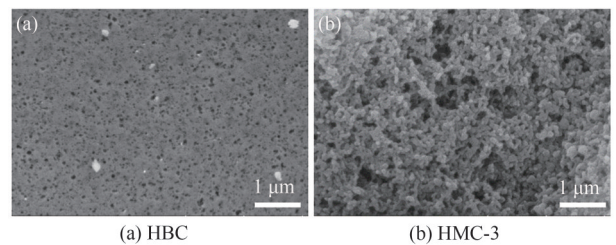


图 3 HBC 和 HMC-3 的 SEM 图像  
Fig. 3 SEM images of HBC and HMC-3

了亲水性基团羧基 ( $\text{COOH}$ ) 和羟基 ( $-\text{OH}$ )<sup>[14]</sup>. 其中, HMC-3 中的羟基峰较 HBC 更为明显. 这些亲水性的含氧官能团可提升材料的浸润性, 为生物炭比电容性能贡献法拉第赝电容<sup>[13]</sup>. 另外, 这些带负电的给电子含氧官能团也可降低材料的 Zeta 电位<sup>[14]</sup>, 有助于提升材料的电吸附性能.

### 2.3 EIS 测试

良好的导电性可以有效降低碳材料的电荷传输阻力, 有助于溶液中离子的吸附. 因此, 通过电化学阻抗 (EIS) 测试考察了所制备生物炭材料的导电性. 使用 Z-view 软件对 Nyquist 图进行了等效电路拟

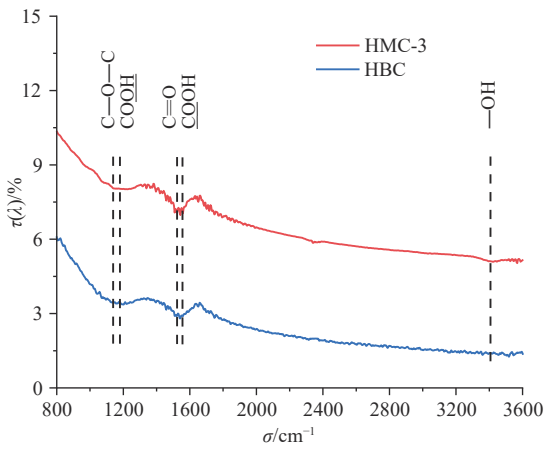


图4 HMC-3与HBC的傅里叶变换红外光谱图  
Fig. 4 FTIR spectra of HMC-3 and HBC

合,以得出 $R_s$ 和 $R_{ct}$ 的准确值.由图5可知,HMC- $x$ 的电荷转移阻抗( $R_{ct}$ )值均小于HBC(3.57  $\Omega$ ),这表明通过熔盐活化技术能提高生物炭材料的电荷传输能力.与其它材料相比,HMC-3的 $R_{ct}$ 值(2.87  $\Omega$ )最小,说明HMC-3具有最优异的导电性能<sup>[14]</sup>,有望成为良好的CDI电极材料.

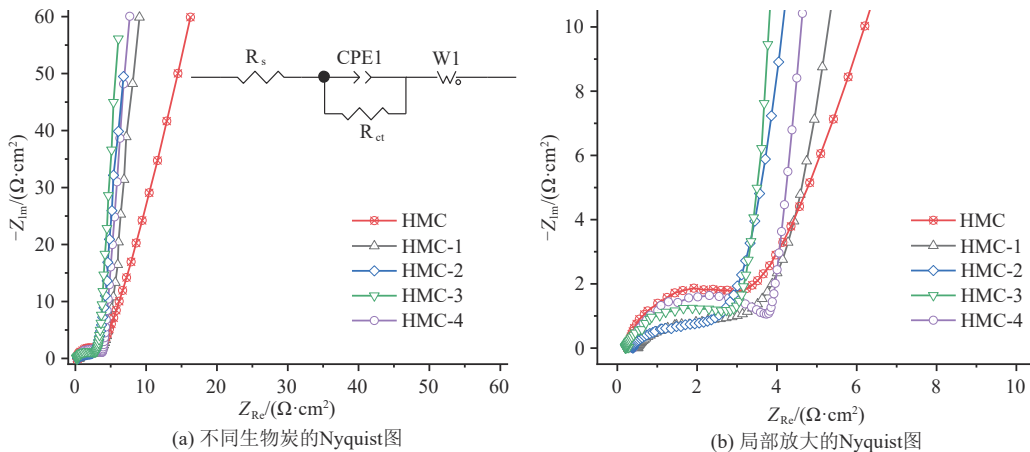


图5 不同熔盐比例下所制备生物炭的Nyquist图  
Fig. 5 Nyquist plots for the biochar samples prepared under different proportions of molten salt

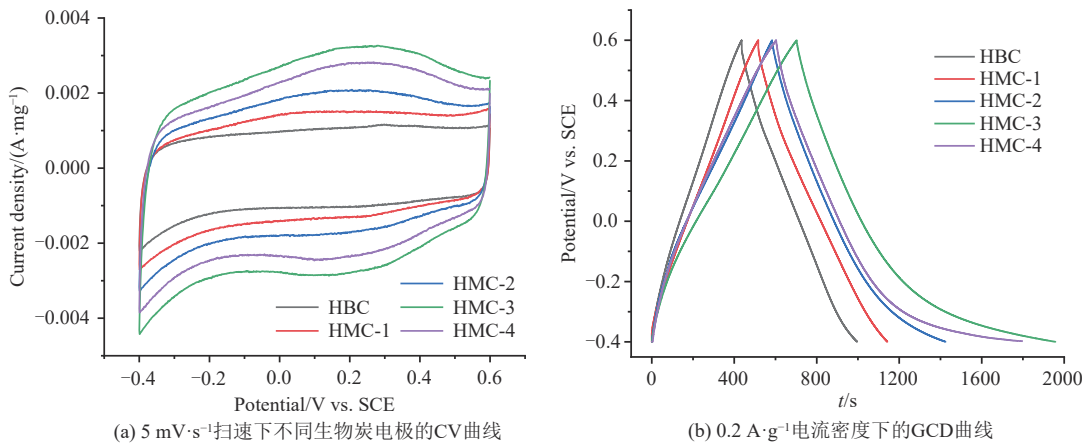


图6 生物炭电极的CV曲线和GCD曲线  
Fig. 6 CV curves and GCD curves for the biochar electrodes

### 2.4 电容性能测试

碳材料的比电容性能是衡量其CDI应用性能的重要指标,本文通过循环伏安法(CV)和恒电流充放电曲线(GCD)对制备的生物炭电极的比电容性能进行了测试.如图6(a)所示,HMC- $x$ 的响应电流均大于HBC,这是由于HMC- $x$ 具有更丰富的孔径结构.在 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫速下测得生物炭电极的CV曲线均近似为矩形,表明其具有典型的双电层电容特性<sup>[16]</sup>.此外,与HBC相比,HMC- $x$ 出现了明显的氧化/还原峰,说明熔盐活化过程产生的含氧官能团贡献了额外的赝电容,这有助于提升电极的比电容性能<sup>[17]</sup>.通过GCD测试进一步考察了生物炭电极的充放电性能.由图6(b)可知,在 $0.2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下,所有电极均呈现出对称的三角形形态,表现出良好的电容特性.另外,HMC-3和HMC-4的放电曲线上明显的“拖尾效应”也证实了赝电容的存在<sup>[13]</sup>.总体而言,HMC- $x$ 的放电时间均长于HBC.通过公式(1)计算得到HBC、HMC-1、HMC-2、HMC-3和HMC-4的比电容值分别为113、127、169、251和237  $\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$ ,其中HMC-3具有最大的比电容,这与CV的测试结果一致.

通过 CV 与 GCD 测试进一步研究了 HMC-3 的电容性能. 如图 7(a) 所示, 在扫速 5~100 mV·s<sup>-1</sup> 的区间内, CV 曲线均为近似的矩形, 说明其可以实现快速的离子吸附与脱附<sup>[18]</sup>. 此外, 在 0.2~50 A·g<sup>-1</sup> 的不同电流密度下进行了 GCD 测试. 由图 7(b) 可见: 所有曲线都具有良好的对称性, 且没有明显的电压降 (IR 降), 表现出优异的电容特性, 这归因于 HMC-3 具有较低的 R<sub>ct</sub> 值和较大的介孔比例<sup>[13]</sup>. 总体而言, 通过熔盐活化能显著提高生物炭的比电容, 这有助于提升其电容去离子性能.

### 2.5 电极的电容去离子性能

选择重金属废水中常见的 Cu<sup>2+</sup> 作为目标重金属离子, 在初始的 Cu<sup>2+</sup> 浓度、流量和工作电压为分别为 50 mg·L<sup>-1</sup>、0.2 mL·min<sup>-1</sup> 和 1.4 V 的实验条件下, 考察了不同生物炭电极的电容去离子性能. 如图 8(a) 所

示, HMC-x 对 Cu<sup>2+</sup> 的去除率均明显高于 HBC, 这说明熔盐改性可有效提升生物炭电极的电容去离子性能. 其中, HMC-3 具有最优异的电容去离子效率, 在 10 h 内对 Cu<sup>2+</sup> 的去除率和理论吸附容量分别达 95.9% 与 64.7 mg·g<sup>-1</sup> (图 8(b)), 分别是 HBC (27.9% 和 17.4 mg·g<sup>-1</sup>) 的 3.4 倍与 3.7 倍. 这是由于 HMC-3 具有更大的比表面积和更丰富的多级孔结构, 可为双电层电容的形成提供更多的位点, 并促进离子的快速传输, 从而实现 Cu<sup>2+</sup> 在双电层界面的电吸附去除. 同时, 生物炭中的含氧官能团可降低材料的 Zeta 电位, 从而促进阳离子 Cu<sup>2+</sup> 的电吸附去除. 值得注意的是, HMC-3 的电容去离子性能同样优于商用碳材料 VXC-72 (68.7%, 27.08 mg·g<sup>-1</sup>), 这是因为商业的 VXC-72 具有较低的比表面积 (254 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>). 这些结果均表明 HMC-3 是一种有前景的绿色电容去离子电极材料.

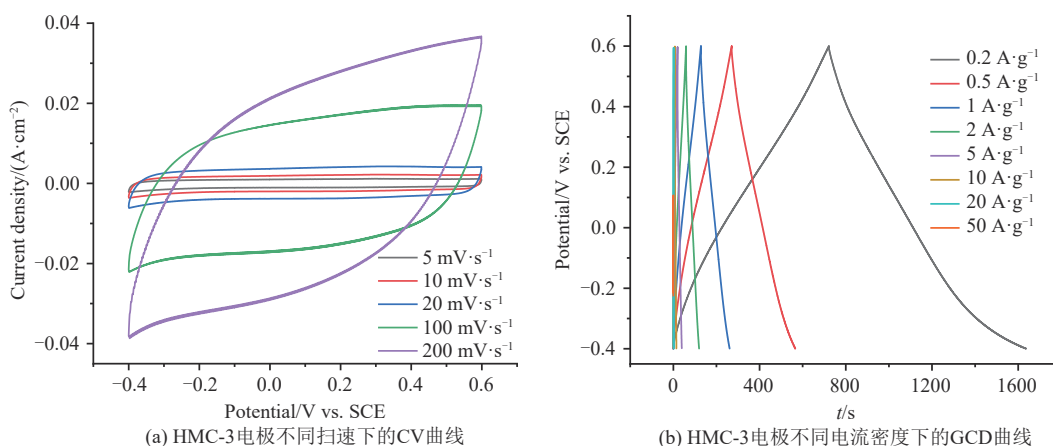


图 7 HMC-3 电极不同扫速下的 CV 曲线与不同电流密度下的 GCD 曲线

Fig. 7 CV curves at different scan rates and GCD curves under different current densities of the HMC-3 electrode

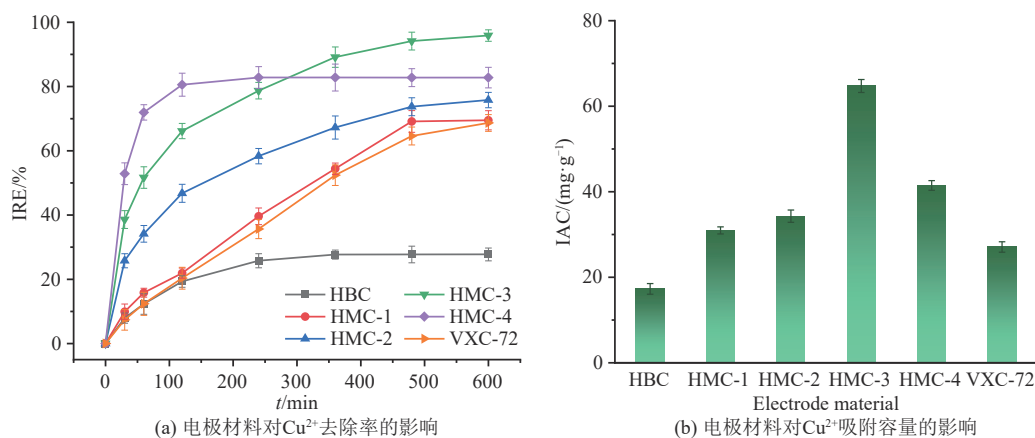


图 8 不同电极材料对 Cu<sup>2+</sup> 的去除率和吸附容量

Fig. 8 Removal efficiency and adsorption capacity of Cu<sup>2+</sup> with different electrode materials

### 2.6 阳离子对 Cu<sup>2+</sup> 竞争吸附的影响

在实际水体中往往多种离子共存, 这些金属离子会与 Cu<sup>2+</sup> 存在竞争吸附, 影响电容去离子效率. 因而, 通过模拟实验考察了单价金属离子与二价金属离子在 HMC-3/CDI 体系中对 Cu<sup>2+</sup> 吸附去除性能的影响.

首先选择了水体中常见的 Na<sup>+</sup> 和 K<sup>+</sup> 作为单价金属离子的代表, 在 Na<sup>+</sup> 和 K<sup>+</sup> 浓度为 50 mg·L<sup>-1</sup>, Cu<sup>2+</sup> 的浓度和条件保持不变的情况下考察了单价金属离子对 Cu<sup>2+</sup> 去除率的影响. 如图 9(a) 所示: 当添加 Na<sup>+</sup> 或 K<sup>+</sup> 为竞争离子时, Cu<sup>2+</sup> 的吸附容量分别仅下降了

5.0% 和 2.9%;  $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$  吸附量分别仅为  $7.0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  和  $10.4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ . 在  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  共同存在时,  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附容量也仅下降了 7.4%. 这表明单价金属离子对  $\text{Cu}^{2+}$  吸附去除的抑制作用较小. 这是因为二价金属离子的带电荷量更大<sup>[19]</sup>, 在电场的作用下受到更大的电场力, 能够实现快速的电迁移和电吸附去除.

此外, 选择了  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Mn}^{2+}$  为目标金属离子, 考察了二价金属阳离子对 HMC-3/CDI 体系  $\text{Cu}^{2+}$  去除率的影响. 由图 9(b) 可知: 在仅有  $\text{Mg}^{2+}$  或  $\text{Mn}^{2+}$  的干扰下,

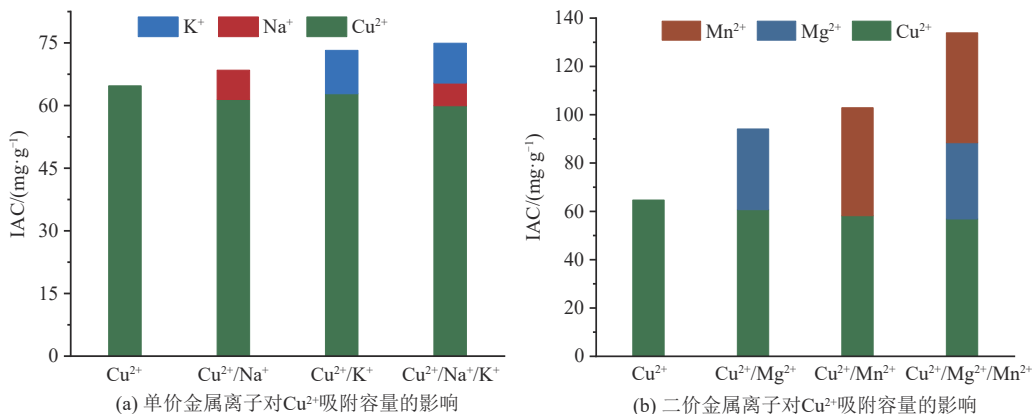


图 9 单价与二价金属离子对  $\text{Cu}^{2+}$  吸附容量的影响

Fig. 9 The effects of monovalent and divalent metal ions on the adsorption capacity of  $\text{Cu}^{2+}$

值得注意的是, 在混合离子溶液体系中,  $\text{Mg}^{2+}$  ( $31.6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 和  $\text{Mn}^{2+}$  ( $44.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 的吸附量明显大于  $\text{Na}^+$  ( $5.4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 和  $\text{K}^+$  ( $9.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 的吸附量, 但二价金属离子对  $\text{Cu}^{2+}$  去除的抑制效果并未明显大于单价金属离子. 这是因为具有更高价态的二价金属离子在电场作用下受到更大的电场力, 更容易发生电迁移进而吸附在电极表面<sup>[21]</sup>. 总体而言, 单价金属离子和二价金属离子对  $\text{Cu}^{2+}$  去除的竞争吸附作用较弱, 且在多种金属离子共存时可实现离子的同步去除, 表现出 HMC-3/CDI 体系具有良好的脱盐、脱卤和重金属去除性能.

### 2.7 电极循环性能

电极材料的循环稳定性在 CDI 技术实际应用中有着重要意义. 由图 10 可知: 第一个循环对  $\text{Cu}^{2+}$  的去除率达 95.9%. 循环 5 次后, HMC-3/CDI 体系对  $\text{Cu}^{2+}$  的去除率仅下降了 6.3%, 仍然保持在 89% 以上, 这表明 HMC-3 电极具有良好的稳定性, 表现出较好的实际应用前景.

## 3 结论

(1) 以花生壳生物质为前驱体, 通过简单易行的水热-熔盐活化技术制备了具有分级多孔结构的生物炭材料 HMC-3, 比表面积达  $1619 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . 水热-熔盐活化技术可有效提升生物炭的比表面积, 对丰

$\text{Cu}^{2+}$  的吸附容量分别仅下降了 6.0% 和 10.0%. 在  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Mn}^{2+}$  共存时,  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附容量也仅下降了 12.1%. 另外,  $\text{Mg}^{2+}$  ( $33.4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 和  $\text{Mn}^{2+}$  ( $44.7 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 的吸附量小于  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附量 ( $58.2 \sim 60.7 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ). 这是由于虽然同为二价金属离子, 三者的水合离子半径有所差异, 但据报道,  $\text{Cu}^{2+}$  与生物炭中的羟基官能团具有更强的亲和力, 在有其他竞争离子干扰的情况下亦可优先占据吸附位点<sup>[20]</sup>. 由以上结果可知, HMC-3/CDI 体系在混合离子溶液中对  $\text{Cu}^{2+}$  仍具有良好的去除率.

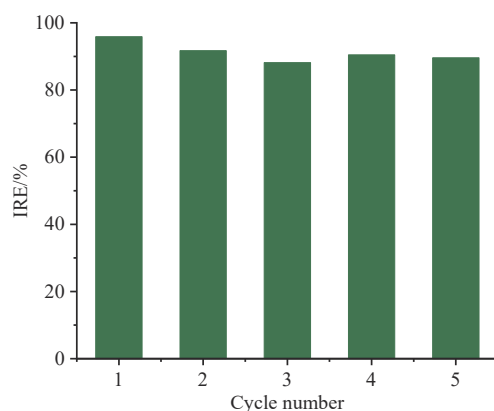


图 10 HMC-3/CDI 体系的循环稳定性

Fig. 10 Cycling stability of the HMC-3/CDI system

富生物炭的孔结构具有重要作用.

(2) 所制备的 HMC-3 具有良好的电子和离子传递性能, 电荷转移电阻仅为  $2.87 \Omega$ . 在  $0.2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  的电流密度下, 比电容为  $251 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ , 是未经熔盐活化样品 HBC 的 2.2 倍. 通过熔盐技术改性能显著增强生物炭的比电容性能.

(3) 将制备的 HMC-3 应用于 CDI 体系去除重金属  $\text{Cu}^{2+}$ , 在工作电压  $1.4 \text{ V}$ 、流量  $0.2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  的条件下, 10 h 内对  $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{Cu}^{2+}$  去除率达 95.9%, 吸附容量为  $64.7 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , 表现出良好的  $\text{Cu}^{2+}$  去除率.

(4) HMC-3/CDI 体系的电容去离子性能对单价金

属离子和二价金属离子均有较强的抗干扰能力,可实现多种离子的同步去除,且表现出良好的循环稳定性.

#### 参考文献

- [1] MAO M L, YAN T T, CHEN G R, et al. Selective capacitive removal of Pb<sup>2+</sup> from wastewater over redox-active electrodes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(1): 730-737.
- [2] 汤迪勇, 向琦, 雷炜东, 等. 有机酸对污染土壤中重金属镉、铬、锰解吸效果的影响研究[J]. *中南民族大学学报(自然科学版)*, 2022, 41(1): 44-50.
- [3] HUANG Q, LIU M Y, ZHAO J, et al. Facile preparation of polyethylenimine-tannins coated SiO<sub>2</sub> hybrid materials for Cu<sup>2+</sup> removal [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 427: 535-544.
- [4] LIU W F, AN Z L, QIN L, et al. Construction of a novel ion imprinted film to remove low concentration Cu<sup>2+</sup> from aqueous solution [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 411: 128477.
- [5] SONG X, FANG D Z, HUO S L, et al. Exceptional capacitive deionization desalination performance of hollow bowl-like carbon derived from MOFs in brackish water [J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 278: 119550.
- [6] CHU M L, TIAN W J, ZHAO J, et al. A comprehensive review of capacitive deionization technology with biochar-based electrodes: Biochar-based electrode preparation, deionization mechanism and applications [J]. *Chemosphere*, 2022, 307: 136024.
- [7] 李云, 孙婧, 李洪祥, 等. 电容去离子用碳基电极材料性能提升策略 [J]. *南京师大学报(自然科学版)*, 2022, 45(4): 128-133.
- [8] TRUONG Q M, NGUYEN T B, CHEN W H, et al. Removal of heavy metals from aqueous solutions by high performance capacitive deionization process using biochar derived from *Sargassum hemiphyllum* [J]. *Bioresource Technology*, 2023, 370: 128524.
- [9] WANG Y Q, WANG J Y, MORIMOTO S, et al. Nitrogen-doped porous carbon monoliths from molecular-level dispersion of carbon nanotubes into polyacrylonitrile (PAN) and the effect of carbonization process for supercapacitors [J]. *Carbon*, 2019, 143: 776-785.
- [10] WU S J, YAN P J, YANG W, et al. ZnCl<sub>2</sub> enabled synthesis of activated carbons from ion-exchange resin for efficient removal of Cu<sup>2+</sup> ions from water via capacitive deionization [J]. *Chemosphere*, 2021, 264: 128557.
- [11] SONG Z, LI L Y, CHEN Y D, et al. Efficient removal and recovery of Cd<sup>2+</sup> from aqueous solutions by capacitive deionization (CDI) method using biochars [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2023, 148: 10-18.
- [12] TSAI Y C, DOONG R A. Activation of hierarchically ordered mesoporous carbons for enhanced capacitive deionization application [J]. *Synthetic Metals*, 2015, 205: 48-57.
- [13] TANG D Y, LUO Y Y, LEI W D, et al. Hierarchical porous carbon materials derived from waste lentinus edodes by a hybrid hydrothermal and molten salt process for supercapacitor applications [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 462: 862-871.
- [14] LUO Z P, LIU M T, TANG D Y, et al. High H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> selectivity and enhanced Fe<sup>2+</sup> regeneration toward an effective electro-Fenton process based on a self-doped porous biochar cathode [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 315: 121523.
- [15] DONG Q, YANG D X, LUO L, et al. Engineering porous biochar for capacitive fluorine removal [J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 257: 117932.
- [16] CUONG D V, WU P C, LIU N L, et al. Hierarchical porous carbon derived from activated biochar as an eco-friendly electrode for the electrosorption of inorganic ions [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 242: 116813.
- [17] TIAN S C, WU J, ZHANG X H, et al. Capacitive deionization with nitrogen-doped highly ordered mesoporous carbon electrodes [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 380: 122514.
- [18] LEI W D, YANG B K, SUN Y J, et al. Self-sacrificial template synthesis of heteroatom doped porous biochar for enhanced electrochemical energy storage [J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 488: 229455.
- [19] GAMAETHIRALALAGE J G, SINGH K, SAHIN S, et al. Recent advances in ion selectivity with capacitive deionization [J]. *Energy & Environmental Science*, 2021, 14(3): 1095-1120.
- [20] LIU L J, GUO X R, TALLON R, et al. Highly porous N-doped graphene nanosheets for rapid removal of heavy metals from water by capacitive deionization [J]. *Chemical Communications*, 2017, 53(5): 881-884.
- [21] 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.

(责编&校对 刘钊)