

# 碳纳米管/氧化石墨烯复合电极制备及除镉研究

余杨,王黎\*,鲁逸飞,胡雨莎,廖梦根

(武汉科技大学资源与环境工程学院,湖北 武汉 430081)

**摘要:**为提高电容去离子技术(CDI)对水中镉离子( $\text{Cd}^{2+}$ )的去除效率,以氧化石墨烯(GO)为主吸附材料、改性碳纳米管( $\text{CNT}^*$ )为次吸附材料兼导电剂制备了复合电极,通过测试比表面积、循环伏安特性曲线可知,当 $m(\text{氧化石墨烯}):m(\text{碳纳米管}):m(\text{聚偏氟乙烯})=7.2:0.8:2$ 时,电极的比表面积为 $391.72\text{ m}^2/\text{g}$ ,比吸附量达到 $11.25\text{ mg}/\text{g}$ ,比电容达到 $142.36\text{ F}/\text{g}$ 。工作电压为 $1.2\text{ V}$ 、循环流速为 $20\text{ mL}/\text{min}$ 、电极板间距为 $3\text{ mm}$ 、电极对数达到4对时,镉的去除率可以达到 $91.8\%$ 。通过动力学分析,准一级动力学模型能较好地描述电极对离子的吸附速率。通过对吸附等温线拟合分析,Langmuir模型的拟合率为 $98.9\%$ ,Freundlich模型的拟合率为 $99.87\%$ ,证明GO/ $\text{CNT}^*$ 电极在CDI去除镉离子中具有较好的效果。

**关键词:**氧化石墨烯;碳纳米管;电容去离子;复合材料;镉离子

中图分类号:083002

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)06-0134-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.06.028

## Preparation of CNTS/GO composite electrode and study on its application in removing cadmium

YU Yang, WANG Li\*, LU Yi-fei, HU Yu-sha, LIAO Meng-gen

(School of Resources and Environment Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

**Abstract:** To improve the removal efficiency of  $\text{Cd}^{2+}$  in water through capacitive deionizing technology, a composite electrode is prepared by using modified graphene oxide (GO) as main adsorption material, and modified carbon nanotubes ( $\text{CNT}^*$ ) as secondary adsorption material and conductive agent. By detecting specific surface area and cyclic voltammetry characteristic curve, it is found as the mass ratio of  $m(\text{GO}):m(\text{CNT}^*):m(\text{polyvinylidene fluoride})=7.2:0.8:2$ , the composite electrode has a specific surface area of  $391.72\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , a specific adsorption capacity of  $11.25\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  and a specific capacitance of  $142.36\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ . Cadmium ion removal rate can reach  $91.8\%$  when the working voltage is  $1.2\text{ V}$ , the circulating flow rate is  $20\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ , the electrode plate spacing is  $3\text{ mm}$ , and the electrode logarithm reaches 4 pairs. Through kinetic analysis, quasi-first-order kinetic model can describe well the adsorption rate of the electrode to ions. By means of adsorption isotherm fitting analysis, it has a fitting rate of  $98.9\%$  to Langmuir model, and a fitting rate of  $99.87\%$  to Freundlich model. It proves that GO/ $\text{CNT}^*$  composite electrode has a good adsorption effect in removing cadmium ion by capacitive deionizing technology.

**Key words:** graphene oxide; carbon nanotubes; capacitive deionizing; composites; cadmium ion

镉是自然环境中的一种重金属元素,主要存在于硫镉矿、锌矿当中<sup>[1]</sup>,是目前废水中最有害的重金属之一,即使在较低浓度下也能引起毒性反应<sup>[2]</sup>。在联合国环境规划署曾经提出的12种危险化学物质中占据首位<sup>[3]</sup>。含镉废水的来源包括金属矿山的采选、冶炼、医药、电镀、纺织印染及某些照相废液等<sup>[4]</sup>,目前国内外处理含镉废水的主要方法包括化学沉淀法<sup>[5]</sup>、物理吸附法、微生物吸附法等<sup>[6]</sup>。

电容去离子技术(Capacitive Deionization, CDI)也称为电吸附技术(Electro-Sorption Technology EST)<sup>[7-8]</sup>,利用活性炭类电极的导电性、吸附性,将CDI装置浸入有正离子和负离子的盐溶液中<sup>[9]</sup>,当向CDI装置两电极间提供直流电(电位通常小于 $2\text{ V}$ )<sup>[10]</sup>,外部静电场将迫使带电离子向带相反电荷的电极移动形成双电层,使中间形成去离子区,达到溶液脱盐的目的,离子即可从水溶液中分离出来<sup>[11]</sup>。目前常用的电极材料包括石墨烯

收稿日期:2020-07-28;修回日期:2021-04-09

基金项目:湖北省国家自然科学基金(16CFA086)

作者简介:余杨(1995-),男,硕士研究生,研究方向为水污染治理,yuyang950504@163.com;王黎(1960-),男,博士,教授,研究方向为矿冶废弃物化学处理与有价金属回收,通讯联系人,w13659869377@163.com。

(Graphene)<sup>[12]</sup>、活性炭(Activated Carbon, AC)<sup>[13]</sup>、碳纳米管(Carbon Nanotubes, CNT)<sup>[14]</sup>、介孔碳(Mesoporous Carbon, MC)<sup>[15]</sup>及有序介孔碳(Ordered Mesoporous Carbon, OMC)<sup>[16]</sup>、碳纳米纤维(Carbon Nanofiber, CNF)、碳微球(Porous Carbon Spheres, PCS)、碳化物衍生碳(Carbide Derived Carbon, CDC)等<sup>[17]</sup>。氧化石墨烯(GO)作为氧化—还原法制备石墨烯的中间体<sup>[18]</sup>,具有较高的比表面积以及石墨烯所不具备的丰富官能团<sup>[19]</sup>,具有吸附能力强、耐酸碱、亲水性好等特点,广泛应用于污染物吸附处理;且通过改性可以形成吸附效果更佳的氧化石墨烯复合材料<sup>[20]</sup>。故笔者用碳纳米管和氧化石墨烯制备成复合电极材料,通过表征判断比表面积及电容去离子对Cd<sup>2+</sup>的吸附机理。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

实验试剂:草酸(H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)、硝酸(HNO<sub>3</sub>)、硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)、氢氧化钠(NaOH)、无水乙醇(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH)、硝酸钾(KNO<sub>3</sub>)、双氧水(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)、*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAC, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NO)、硝酸镉[Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]等。

实验仪器:傅里叶变换红外光谱仪, TENSOR II型,德国布鲁克光谱仪器公司生产;电化学工作站, CHI660E型,上海辰华仪器有限公司生产;场发射扫描电子显微镜, XL30TMP SEM型,荷兰 Philips 公司生产;真空干燥箱, DZF型,北京永光明医疗仪器有限公司生产。

### 1.2 电极的改性

#### 1.2.1 氧化石墨烯的制备

采用改良后的 Hummers 法制备氧化石墨烯(GO)。取粒径均匀的石墨粉末 10 g。在干燥的 2 L 烧杯里加入浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (230 mL, 98%) 和减速剂 NaNO<sub>3</sub> (5 g)。体系温度低于 5℃ 时,将石墨加入烧杯中,搅拌 2.5 h,控制温度不超过 20℃。加入 KMnO<sub>4</sub> (30 g) 后搅拌 90 min。将烧杯置于 35℃ 左右的恒温油浴中均匀搅拌。待混合溶液温度升至 35℃,反应 2 h 后加入去离子水(460 mL),控制反应温度 98℃ 左右继续搅拌 15~20 min,缓慢加入大量去离子水终止反应,同时加入双氧水(30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 25 mL),溶液从棕黑色变为鲜亮的黄色。趁热过滤,并用稀盐酸(体积比为 1:10, 2 L)将产物洗涤至接近中性,用去离子水充分洗涤至滤液中无 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,

最后放在培养皿中,在真空干燥箱中干燥至恒重,密封保存于烧杯中。

#### 1.2.2 碳纳米管改性

取体积比为 3:1 的浓硫酸与浓硝酸配置 500 mL 的混合酸,倒入装好温度计、冷凝回流装置、氢氧化钠吸收装置的三口烧瓶中;放入玻璃珠(防暴沸),通过油浴将配置好的混酸加热至 105℃,快速将 30 g 多壁碳纳米管粉末加入到三口烧瓶中,保持体系温度在 105℃ 加热 30 min;然后取出三口烧瓶,冷却后,用去离子水洗涤至偏中性;再用超声波清洗仪超声 2 h,用去离子水洗净后煮沸 2 h,以除去残留在多壁碳纳米管表面上的水溶性改性处理液杂质;最后,保持 75℃ 真空干燥 12 h,取出、研磨成粉末状,得到改性碳纳米管(CNT\*),密封保存于烧杯中。

#### 1.2.3 电极的制备

从 2% 草酸溶液中取出钛板,清洗干净后放入干燥箱中保持 80℃ 烘干;取研磨均匀的 GO 与 CNT\* 粉末,按不同质量比配置成混合物,在电热干燥箱中保持 80℃ 烘干;称 2 g 聚偏氟乙烯(PVDF)加入至 50 mL 烧杯中,再量取 10 mL *N,N*-二甲基乙酰胺(DMAC)滴入其中,80℃ 水浴加热至 PVDF 完全溶解;添加 8 g 质量比为 9:1 的 GO 与 CNT\* 均匀同质混合物,同时用玻璃棒搅拌直到无法湿润时,再量取 13 mL DMAC 加入烧杯中,持续加热、搅拌至混合物具有拉丝状,得到前驱液;再用涂膜器把前驱液均匀涂布在 80℃ 钛板的两个表面;最后,保持 85℃ 电热烘干 6 h,得到 GO/CNT\* 复合电极。

## 2 结果和讨论

### 2.1 比表面积分析

保持温度为 77 K,采用氮气吸附/脱附法对 GO、CNT 以及复合电极的比表面积和孔径分布特征进行测试,结果表 1 所示。

表 1 GO、CNT、CNT\* 和 GO/CNT\* 的 BET 参数

材料类别	GO	CNT	CNT*	GO/CNT*
$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	236.59	130.34	117.39	391.72

从表 1 可以看出,GO/CNT\* 复合材料比表面积最大,氧化石墨烯理论比表面积很大,但是极易发生聚集效应,因此,实际的比表面积与理论值相差甚远。将氧化石墨烯与碳纳米管复合后,碳纳米管可

以填充在氧化石墨烯的层与层之间,使其无法发生聚集效应,从而 GO/CNT\* 复合材料的比表面积比两者都大。

## 2.2 形貌分析

### 2.2.1 CNT 形貌分析

碳纳米管是一种细长且两端封闭的碳材料,极易发生缠绕团聚现象,使用前要进行改性。改性前后碳纳米管透射电镜(TEM)图如图 1 所示。

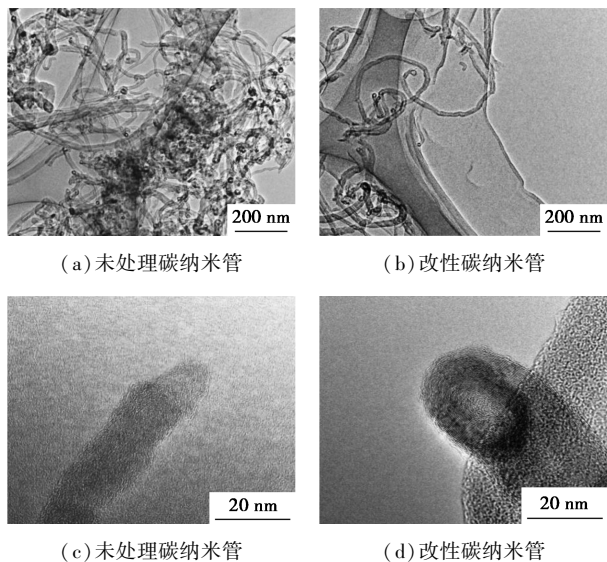


图 1 碳纳米管 TEM 图

由图 1(a)、图 1(b)中可以看出,改性后的碳纳米管长径比明显变小,呈分散状态,分散性得到改善。由图 1(c)、图 1(d)中可以看出,改性后的碳纳米管封闭端被切开,有利于离子在内部的迁移和扩散,有效地增大了比表面积。

### 2.2.2 电极表面形貌分析

GO/CNT\* 复合电极表面涂层的 SEM 图如图 2 所示。

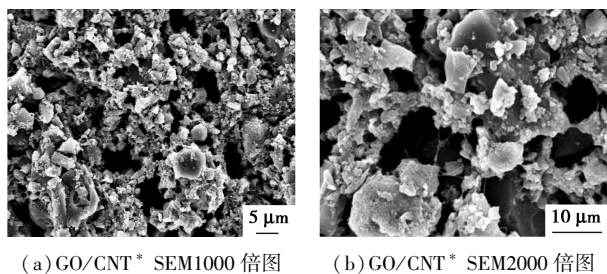


图 2 GO/CNT\* 复合电极 SEM 图

从图 2 可以看出,涂层材料均匀附着在集电极表面。GO 容易发生堆积,加入碳纳米管后,CNT\* 在 GO 层与层之间,能增加 GO 的导电性,也能防止 GO 片层间的聚团,从而增大组分的比表面积,这种

插层可以使复合材料形成网状结构,碳材料之间还产生了大量的孔隙。

## 2.3 XRD 分析

石墨及改进的 Hummers 法制备的氧化石墨烯(GO)的 X-射线衍射(XRD)图谱如图 3 所示。由图 3 中可以看出,氧化后的石墨粉衍射峰从  $2\theta = 26.2^\circ$  变成  $2\theta = 10.5^\circ$  出现的 GO 衍射峰。氧化后的 GO 的石墨特征峰消失,但是结晶度升高,因此氧化后的 GO 具有更好的结构稳定性。

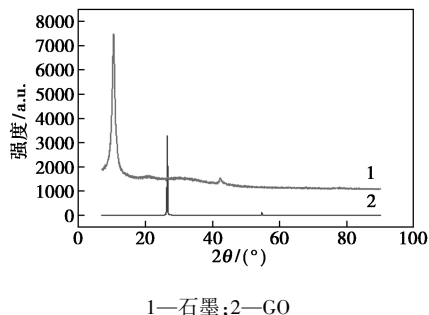


图 3 石墨与 GO 的 XRD 分析

## 2.4 FT-IR 红外光谱分析

对氧化石墨烯和改性后的碳纳米管进行 FT-IR 红外光谱测试,结果如图 4 所示。

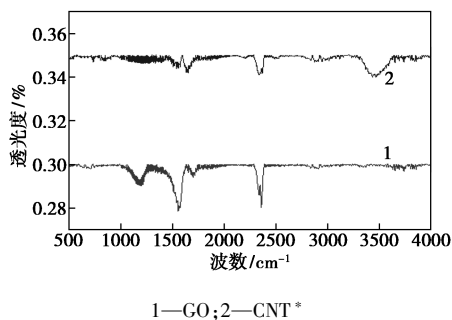
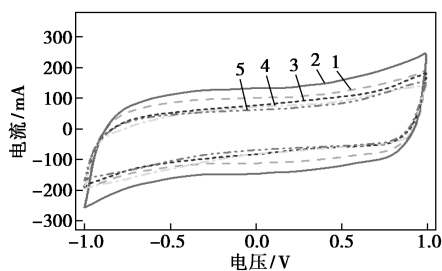


图 4 GO 与 CNT\* 傅里叶变换红外光谱图

从图 4 可以看出,GO 在  $3500\text{ cm}^{-1}$  出现—OH(羟基)的特征峰。GO 与 CNT\* 在  $2900\text{ cm}^{-1}$  处均出现对应醛基的振动峰。在  $2350\text{ cm}^{-1}$  处出现  $\text{CO}_2$  特征峰,这是由于检测室内存在大量  $\text{CO}_2$  所造成。并且 GO 与 CNT\* 在  $1600\text{ cm}^{-1}$  和  $1700\text{ cm}^{-1}$  出现了 C=C 和 C=O(羰基)的特征峰。说明电极材料中存在大量的含氧基团。

## 2.5 循环伏安特性分析

控制操作电压为 1 V、扫速为  $2\text{ mV/s}$ 、氯化钾浓度为  $1\text{ mol/L}$ ,对不同质量比制得的 GO/CNT\* 复合电极进行测试,检测得到的循环伏安曲线如图 5 所示。



1— $m(\text{GO}) : m(\text{CNT}^*) = 6 : 4$ ; 2— $m(\text{GO}) : m(\text{CNT}^*) = 7 : 3$ ;  
3— $m(\text{GO}) : m(\text{CNT}^*) = 8 : 2$ ; 4— $m(\text{GO}) : m(\text{CNT}^*) = 9 : 1$ ;  
5— $m(\text{GO}) : m(\text{CNT}^*) = 10 : 0$

图5 不同GO/CNT\*复合电极循环伏安曲线

比电容计算式为:

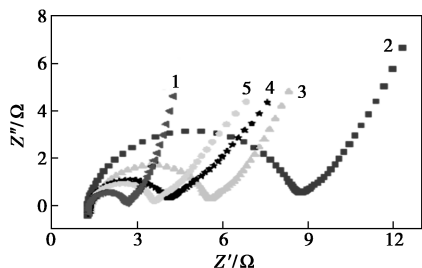
$$C_{\text{sp}} = C/m = \left( \int IdV \right) / (m\nu\Delta V) \quad (1)$$

式中: $C_{\text{sp}}$ 为电极表面涂层材料的单位质量比电容,  $\text{F/g}$ ;  $m$ 为电极涂层材料中起电吸附作用物质的质量,  $\text{g}$ ;  $\nu$ 为电化学工作站的扫描速率,  $\text{V/s}$ ;  $I$ 为电流强度,  $\text{A}$ ;  $\Delta V$ 为扫描过程中电压区间,  $\text{V}$ ;  $\int IdV$ 为电流和电压包围的CV曲线的面积。

由公式(1)可以算出,碳纳米管占复合材料比为0%、10%、20%、30%和40%时,对应的比电容分别为108.47、142.36、88.01、76.13  $\text{F/g}$ 和74.30  $\text{F/g}$ ,当 $m(\text{GO}) : m(\text{CNT}^*) = 9 : 1$ 时,制得的复合电极比电容最大。

## 2.6 电化学阻抗谱分析

通过电化学工作站对各GO/CNT\*复合电极进行电化学阻抗谱检测,结果如图6所示。



1— $m(\text{GO}) : m(\text{CNT}^*) = 6 : 4$ ; 2— $m(\text{GO}) : m(\text{CNT}^*) = 7 : 3$ ;  
3— $m(\text{GO}) : m(\text{CNT}^*) = 8 : 2$ ; 4— $m(\text{GO}) : m(\text{CNT}^*) = 9 : 1$ ;  
5— $m(\text{GO}) : m(\text{CNT}^*) = 10 : 0$

图6 不同GO/CNT\*复合电极电化学阻抗谱 Nyquist图

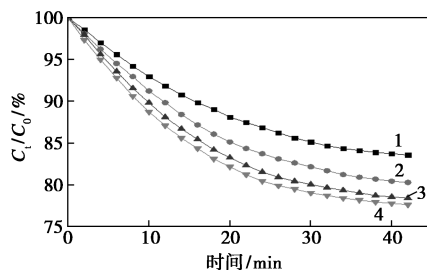
从图6可以看出, $m(\text{GO}) : m(\text{CNT}^*) = 9 : 1$ 时,高频区半圆弧半径越大,发生氧化还原反应的阻抗就越大。 $\text{CNT}^*$ 的质量增大斜线的长度缩短,因为 $\text{CNT}^*$ 的孔径较大,带电粒子在电极内部的扩散效

果更好。

## 2.7 CDI对 $\text{Cd}^{2+}$ 的吸附分析

### 2.7.1 工作电压

选取初始镉质量浓度为10  $\text{mg/L}$ 的硝酸镉溶液,考察电压对GO/CNT\*复合电极电容去除镉离子的影响,结果如图7所示。



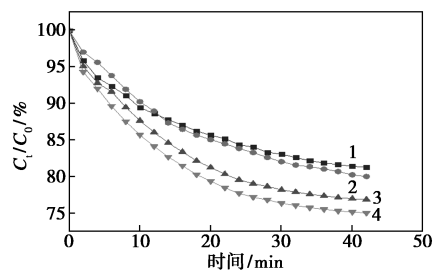
1—0.8 V; 2—1.0 V; 3—1.2 V; 4—1.4 V

图7 电压对GO/CNT\*复合电极电容去除镉离子的影响

从图7中可以看出,工作电压越大,对镉离子去除效果就越好,这是因为电压增大,极板间电场力越大,吸附在电极表面的离子也就越多。但是电压过大时水会发生电解发生法拉第反应,影响电极的使用寿命;电压过大溶液中的离子会析出,因此最适电压选择1.2 V。

### 2.7.2 循环流速

选取初始镉质量浓度为10  $\text{mg/L}$ 的硝酸镉溶液,考察流速对GO/CNT\*复合电极电容去除镉离子的影响,结果如图8所示。



1—10 mL/min; 2—20 mL/min; 3—30 mL/min; 4—40 mL/min

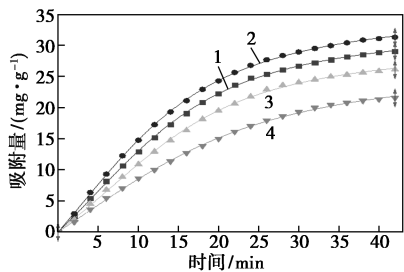
图8 流速对GO/CNT\*复合电极电容去除镉离子的影响

从图8中可以看出,总体上循环流速越小去除率越高,但是循环流速为20  $\text{mL/min}$ 时去除率最高,这是因为流速过小时,离子间的相互作用会影响去除效率,因此选择最佳流速为20  $\text{mL/min}$ 。

### 2.7.3 动力学曲线拟合

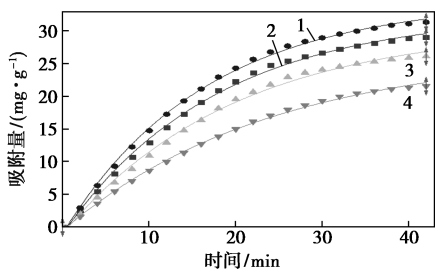
通过测试GO/CNT\*复合电极在不同循环流速下的镉离子去除率,分析吸附动力学,采用准一

级、准二级动力学方程对 CDI 进行曲线拟合,结果如图 9 与图 10 所示,拟合的相关详细参数如表 2 所示。



1—10 mL/min; 2—20 mL/min; 3—30 mL/min; 4—40 mL/min

图 9 不同流速时的准一级动力学拟合



1—10 mL/min; 2—20 mL/min; 3—30 mL/min; 4—40 mL/min

图 10 不同流速时的准二级动力学拟合

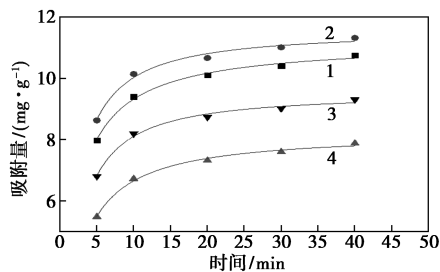
表 2 不同流速下两种动力学拟合相关参数

流速/ (mL·min <sup>-1</sup> )	准一级动力学吸附方程		
	$q_e/(mg·g^{-1})$	$k_1/(\times 10^{-2}min^{-1})$	$R^2$
10	28.14	6.99	0.99974
20	32.70	7.03	0.99982
30	25.51	7.14	0.99944
40	24.06	9.77	0.99947
流速/ (mL·min <sup>-1</sup> )	准二级动力学吸附方程		
	$q_e/(mg·g^{-1})$	$k_1/(\times 10^{-2}min^{-1})$	$R^2$
10	32.79	0.589	0.9971
20	34.63	0.463	0.9982
30	30.66	0.987	0.9957
40	26.89	1.246	0.9948

从表 2 中可以看出,准一级、准二级动力学方程都能与实验数据进行较好地拟合。拟合回归常数  $R^2$  均达到 0.99。无论是准一级动力学还是准二级动力学,流速为 20 mL/min 时,有最大的平衡吸附量,符合实际情况。但是准一级动力学的拟合回归常数比准二级的更接近于 1,说明准一级动力学方程更能反应 GO/CNT\* 复合电极的吸附过程。

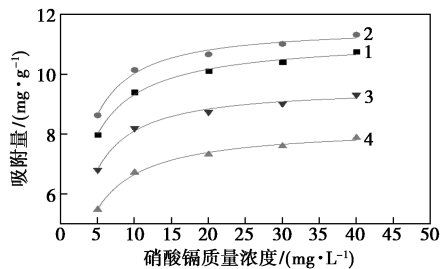
### 2.7.4 吸附等温线曲线拟合

通过测试 GO/CNT\* 复合电极在不同循环流速下的镉离子去除实验,采用 Langmuir 和 Freundlich 进行等温吸附拟合,结果如图 11、图 12 所示,相关的详细参数如表 3 所示。



1—10 mL/min; 2—20 mL/min; 3—30 mL/min; 4—40 mL/min

图 11 不同流速时的 Langmuir 型吸附等温线拟合



1—10 mL/min; 2—20 mL/min; 3—30 mL/min; 4—40 mL/min

图 12 不同流速时的 Freundlich 型吸附等温线拟合

表 3 不同流速下 2 种吸附等温线拟合相关参数

流速/ (mL·min <sup>-1</sup> )	Langmuir			Freundlich		
	$q_m/(mg·g^{-1})$	$K_L$	$R^2$	$K_F$	$n$	$R^2$
10	11.21	0.514	0.977	3.24	6.35	0.9975
20	11.56	0.481	0.989	4.16	7.59	0.9987
30	9.52	0.381	0.982	2.59	5.36	0.9981
40	8.22	0.361	0.988	1.94	4.28	0.9987

从表 3 中可以看出,循环流速增大,吸附平衡常数  $K_L$  也增大,GO/CNT\* 复合电极涂层的吸附能力越强,而当流速为 20 mL/min 时对应的最大吸附容量  $q_m$  最大,两者互相矛盾。因此 Langmuir 等温吸附模型不合适。而 Freundlich 等温吸附模型中的  $n$  值都在 2~10 之间,等温吸附模型的  $R^2$  皆超过 0.99,比 Langmuir 等温吸附模型的  $R^2$  要大,可以更好地拟合 GO/CNT\* 复合电极的吸附过程,说明电极吸附是多离子层吸附。

## 2.8 电极再生研究

通过多次的吸附-脱附实验考察电极的再生效果。控制硝酸镉溶液质量浓度为 10 mg/L、工作电压为 1.2 V、循环流速为 20 mL/min,运行 3 个周期时,溶液的镉离子去除率变化情况如图 13 所示。

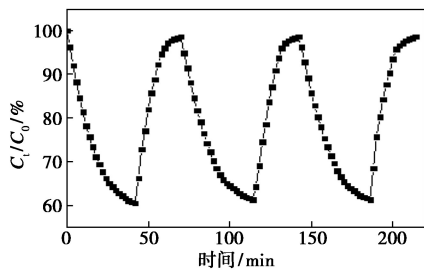


图 13 GO/CNT\* 复合电极循环吸附/脱附曲线

从图 13 中可以看出,GO/CNT\* 复合电极进行多次吸附-脱附实验后仍具有较好的工作能力,电极的去除率几乎不变,电极表面的涂层材料没有在镉离子溶液中脱落,极板没有发生氧化还原反应,说明该电极具有良好的稳定性和再生性。

## 3 结论

碳纳米管和氧化石墨烯复合材料制备的电极微孔含量丰富,且其表面涂层中均存在羟基、醛基、酮基等活性基团,亲水性良好,比表面积更大。

利用电化学手段对 5 种不同 GO/CNT\* 复合电极的检测分析可知,涂层吸附材料中的碳纳米管含量越少,测得的电极比电容量越大,当  $m(\text{GO}) : m(\text{CNT}^*) = 9:1$  时,比电容最大,达 142.36 F/g。

(3) 通过对吸附等温线拟合的分析,Langmuir 模型的拟合率为 98.9%,Freundlich 模型的拟合率为 99.87%,Freundlich 模型能够更好地拟合,证明 GO/CNT\* 电极在 CDI 去除镉离子中具有较好的效果。

## 参考文献

[1] 胡曦尹,冯扬,李岩.镉中毒与金属硫蛋白表达的研究进展[J].职业与健康,2017,33(21):3022-3025.  
 [2] 綦峥,齐越,杨红,等.土壤重金属镉污染现状、危害及治理措施[J].食品安全质量检测学报,2020,11(7):2286-2294.  
 [3] 董军,李文德,陈建隆,等.电容去离子化去除地下水中镉的影响因素[J].吉林大学学报(地球科学版),2019,49(4):1129-1136.

[4] Popa N, Visa M. The synthesis, activation and characterization of charcoal powder for the removal of methylene blue and cadmium from wastewater[J]. Advanced Powder Technology, 2017, 28(8): 1866-1876.  
 [5] Chen Q, Yao Y, Li X, et al. Comparison of heavy metal removals from aqueous solutions by chemical precipitation and characteristics of precipitates[J]. Journal of Water Process Engineering, 2018, 26: 289-300.  
 [6] Abdullah N, Yusof N, Lau W J, et al. Recent trends of heavy metal removal from water/wastewater by membrane technologies [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2019, 76: 17-38.  
 [7] Wang Y, Vázquez-Rodríguez I, Santos C, et al. Graphite felt 3D framework composites as an easy to scale capacitive deionization electrode for brackish water desalination[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 392: 123689.  
 [8] 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.  
 [9] 黄宽,唐浩,刘丹阳,等.电容去离子技术综述(一):理论基础[J].环境工程,2016,34(S1):82-88.  
 [10] 黄宽,唐浩,刘丹阳,等.电容去离子技术综述(三):影响因素[J].环境工程,2016,34(S1):101-106,37.  
 [11] Song H, Wu Y, Zhang S, et al. Mesoporous generation-inspired ultrahigh capacitive deionization performance by sono-assembled activated carbon/inter-connected graphene network architecture [J]. Electrochimica Acta, 2016, 205: 161-169.  
 [12] 赵研.强化电容去离子脱盐的实验与机理研究[D].沈阳:东北大学,2015.  
 [13] 张须媚,王霜,高娟娟,等.电容去离子技术在水处理中的应用[J].水处理技术,2018,44(9):16-21,31.  
 [14] 马力,王黎,夏正海,等.改性活性炭/碳纳米管复合电极脱盐性能研究[J].应用化工,2018,47(4):716-20,29.  
 [15] 付江涛.纳米改性复合电极含盐水电容去离子过程与机理研究[D].武汉:武汉科技大学,2019.  
 [16] 黄宽,唐浩,刘丹阳,等.电容去离子技术综述(二):电极材料[J].环境工程,2016,34(S1):89-100,77.  
 [17] 陈乡,原渊,李宏星.电容去离子技术在水处理中的研究现状[J].铀矿冶,2019,38(1):34-41.  
 [18] 赵浩然,吕生华.氧化石墨烯及其聚合物复合材料制备的研究进展[J].高分子材料科学与工程,2016,32(3):184-90.  
 [19] 洪晓东,陆玉刚,梁兵.氧化石墨烯的改性及其聚合物复合材料的研究进展[J].化工新型材料,2017,45(3):1-3.  
 [20] 张洁,韩宗臻,李成刚,高金海,崔颖琦.氧化石墨烯材料在污水处理中的应用研究进展[J].工业水处理,2020,40(8):23-26. ■