

# 基于氧化石墨烯和亚氧化钛的 纳米复合材料用于脱盐的研究

郑鹏坤, 王黎\*, 余杨

(武汉科技大学资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430081)

**摘要:**以不同质量比的石墨烯(GO)与亚氧化钛为原料制备复合电极,并通过对比复合材料的形貌结构及其电化学特性选择出最适合的质量比;再将复合电极制作成电容去离子脱盐装置进行吸附实验。通过X射线衍射、红外光谱、循环伏安曲线以及电化学阻抗等对其进行表征,结果表明, $m(\text{GO}):m(\text{亚氧化钛}):m(\text{聚乙烯醇})=4.9:2.1:3$ 时,其比电容量为 $100.76\text{ F/g}$ ,比表面积为 $247.06\text{ m}^2/\text{g}$ ,吸附量为 $13.78\text{ mg/g}$ 。复合材料之所以表现出良好的脱盐性能,是因为GO和亚氧化钛对 $\text{Na}^+$ 吸附的协同作用。

**关键词:**电容去离子;GO;亚氧化钛;复合材料;脱盐

中图分类号:X703

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)07-0176-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.07.034

## Graphene oxide/titanium suboxide-based nanocomposites for desalination

ZHENG Peng-kun, WANG Li\*, YU Yang

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

**Abstract:** Composite electrodes are prepared from graphene oxide (GO) and titanium suboxide under different mass ratios. The most suitable mass ratio is determined through comparing the morphology and electrochemical characteristics of the composite electrodes prepared. The composite electrodes is used in constructing a capacitive deionization desalination device for adsorption experiments. The composite electrodes are characterized through X-ray diffraction, infrared spectroscopy, cyclic voltammetry curve, electrochemical impedance and other measurements. It is concluded that the specific capacitance of the electrode can reach  $100.76\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ , the specific surface area can reach  $247.06\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , and the adsorption capacity can reach  $13.78\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  when the mass ratio of GO:titanium suboxide:polyvinyl alcohol is  $4.9:2.1:3$ . The good desalination performance is due to the synergistic adsorption effect of GO and titanium suboxide to  $\text{Na}^+$ .

**Key words:** capacitive deionization; graphene oxide; titanium suboxide; composite materials; desalination

近年来,由于淡水资源的缺乏,科学家们通过海水淡化来解决淡水短缺的问题<sup>[1-2]</sup>。目前许多脱盐技术已经应用于生活中,如多级闪蒸、纳滤、反渗透和电渗析技术。然而,这些技术存在高能耗、高成本和容易二次污染等缺点<sup>[3-6]</sup>。电容去离子(Capacitive Deionization, CDI)技术能够作为一种可替代的选择<sup>[7-8]</sup>。

CDI的核心就是电极材料<sup>[9]</sup>。GO(Graphene Oxide, GO)是石墨烯的氧化衍生物,具有二维层状结构<sup>[10]</sup>。GO具有与石墨烯类似的层状结构,不仅具有超高的比表面积,而且还有许多含氧基团,增加了其亲水性<sup>[11]</sup>。GO还具有很好的物理、化学、光学、电学性质<sup>[12-13]</sup>。Bai等<sup>[14]</sup>利用GO和多孔碳纳米纤维(Porous carbon nanofibers, PCNF)制备的复合

电极在 $450\text{ mg/L}$ 的NaCl溶液中脱盐量达到 $13.2\text{ mg/g}$ 。不足的是,GO的导电率较低,很大程度上制约了其电化学性能<sup>[15]</sup>。亚氧化钛是自然界中非常规价态的钛的氧化物的综合叫法,能够满足通式 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ 的非常规价态的钛的氧化物<sup>[16]</sup>。亚氧化钛拥有十分优异的物理性质、化学性质和良好的导电性<sup>[17]</sup>,其单晶电导率可以达到 $1500\text{ S/cm}$ <sup>[18]</sup>,并且亚氧化钛的抗腐蚀性强<sup>[19]</sup>。亚氧化钛的析氢析氧过电势高,并且作为导电剂可以使电流均匀分布<sup>[20-21]</sup>。

笔者通过制备GO/亚氧化钛复合电极解决GO导电性差的问题,系统地研究了亚氧化钛对复合材料微观结构、电化学性能和脱盐能力的影响,以及GO/亚氧化钛复合材料的脱盐能力(利用吸附等温线和动力学实验评价了GO/亚氧化钛复合材料的

收稿日期:2021-07-21;修回日期:2022-05-01

基金项目:湖北省重大技术创新项目(2019ACA152)

作者简介:郑鹏坤(1996-),男,硕士研究生,研究方向为水污染控制, zpyk334@qq.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, 2746660390@qq.com。

脱盐性能)。

## 1 材料及方法

### 1.1 材料的制备

#### 1.1.1 GO的制备

利用改良的 Hummers 法制备 GO。称取 5 g 500 目的石墨粉末放在恒温干燥箱中烘干 2 h。在烧杯里加入浓  $H_2SO_4$  (230 mL, 98%) 和减速剂  $NaNO_3$  (5 g)。保持温度低于  $5^\circ C$ , 再将石墨加入烧杯中, 搅拌 2.5 h 后, 分多次加入  $KMnO_4$  (30 g), 并将温度控制在  $20^\circ C$  以下, 搅拌 1.5 h。之后加热到  $35^\circ C$ , 继续搅拌 2 h, 加入 460 mL 的去离子水。再将温度升到  $98^\circ C$ , 继续搅拌 20 min 之后加入去离子水, 再加入 25 mL 双氧水 (30%  $H_2O_2$ ), 溶液此时从棕黑色变成了黄色, 趁热过滤, 并用稀盐酸洗涤产物直至溶液中性, 最后冷冻干燥。

#### 1.1.2 电极的制备

取  $6\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ 、厚 0.5 mm 的钛板, 洗净并打磨至平滑, 清洗后超声 1.5 h。将钛板放入 5 mol/L 的氢氧化钠溶液加热 1 h。再将其放入 15% 的草酸溶液中加热煮沸 1 h。最后洗净烘干。取 GO 和亚氧化钛粉末, 调配不同质量比 (10:0、9:1、8:2、7:3、6:4) 配置成混合物, 研磨均匀。称取 2 g 聚乙烯醇 (PVA) 加入烧杯中, 再加入 15 mL 的  $N,N$ -二甲基乙酰胺 (DMAC),  $80^\circ C$  水浴加热; 称量 5 g GO 和亚氧化钛的混合物加入烧杯中, 搅拌至混合物与 DMAC 呈凝固状, 再加入 10 mL DMAC 于烧杯中, 继续搅拌, 当混合物呈拉丝状, 得到混合涂层材料; 均匀涂覆在钛板上。最后放置在  $80^\circ C$  的真空干燥箱中烘干 8 h。

### 1.2 材料的表征

利用 X 射线衍射仪 (D8 Advance 型, 德国 Bruker 公司生产) 对自行制备的 GO 及亚氧化钛进行测试。利用 XRD 分析 GO 及亚氧化钛的晶体成分; 利用比表面积及孔隙度分析仪 (Autosorb-1-MP/LP 型, 美国 Quantachorm 公司生产) 对 GO 和亚氧化钛进行测试, 分析比表面积和孔径分布。通过扫描电子显微镜 (ZEISS Gemini 300 型, 德国 ZEISS 公司生产) 分析材料的微观形貌。利用傅里叶红外光谱 (VERTEX 70 型, 德国 Bruker 公司) 对 GO 以及亚氧化钛进行测试, 分析官能团。

### 1.3 电化学测试

采用电化学工作站 (CHI660E 型, 上海辰华) 进行电化学测试, 采用三电极系统, 参比电极是甘汞电

极, 辅助电极是铂电极, 工作电极是制备的 GO 和亚氧化钛的复合电极, 电解液为氯化钾溶液。

#### 1.3.1 循环伏安法

利用循环伏安法测试得到电流-电压闭合曲线, 通过曲线分析得到复合电极的比电容量。比电容量的计算公式为:

$$C_{sp} = C/m = (\int IdV)/(mk\Delta V) \quad (1)$$

式中:  $C_{sp}$  为复合电极的比电容量,  $F/g$ ;  $m$  为复合电极中起吸附作用的物质的质量,  $g$ ;  $I$  为工作电流强度,  $A$ ;  $k$  为电化学工作站的扫描速率,  $V/s$ ;  $\Delta V$  为电化学工作站的电压区间,  $V$ 。

#### 1.3.2 电化学阻抗

控制工作频率为  $10\text{ mHz} \sim 100\text{ kHz}$ , 控制电位为开路电位, 正弦波电位幅值为  $5\text{ mV}$ , 点的间隔时间为  $2\text{ s}$ , 得到复合电极的电化学阻抗图谱。

### 1.4 脱盐实验

电容去离子系统流程如图 1 所示。

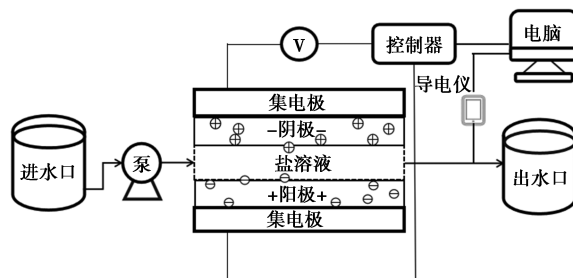


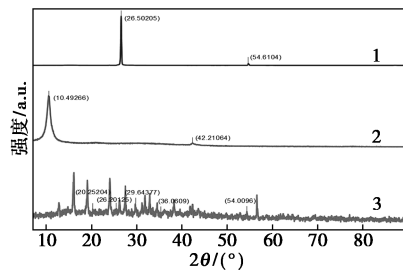
图 1 电容去离子系统流程

按照图 1 拼接好的 CDI 系统, 在烧杯中加入去离子水, 启动水泵后, 给 CDI 反应器加上  $1.2\text{ V}$  电压, 整个系统循环 1 h 用于清洗。之后在烧杯中加入配置的不同浓度的  $NaCl$  溶液, 启动水泵, 每隔  $2\text{ min}$  测量 1 次电导率。脱附时断开电源, 吸附在电极上的离子就会被释放, 达到电极再生的目的。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

石墨、GO 和  $Ti_nO_{2n-1}$  X 射线衍射图如图 2 所示。



1—石墨; 2—GO; 3— $Ti_nO_{2n-1}$

图 2 石墨、GO 和  $Ti_nO_{2n-1}$  X 射线衍射图

从图 2 中可以看出,原料石墨粉在  $2\theta=26.5^\circ$  左右出现了强衍射峰,这是石墨的特征峰。GO 在  $2\theta=10.5^\circ$  以及  $2\theta=42^\circ$  的位置存在 2 个衍射峰,都是 GO 的特征 1 峰,证明成功制备出 GO<sup>[22-23]</sup>。石墨  $2\theta=26.5^\circ$  处的衍射峰消失,证明石墨被完全氧化。亚氧化钛在 20.2、26.2、29.6、36、55° 位置都出现了比较强的衍射峰,这些峰都是  $Ti_4O_7$  的特征峰,  $Ti_4O_7$  在亚氧化钛物质中导电性最好;此外,其他衍射角分别属于  $Ti_5O_9$  和  $Ti_9O_{17}$ 。这是由于在亚氧化钛的制备过程中,  $Ti_4O_7$ 、 $Ti_5O_9$  和  $Ti_9O_{17}$  3 种物质的制备温度区域较窄,在 1 270~1 340℃ 之间。因此在制备亚氧化钛的过程中很难得到单一的  $Ti_4O_7$  相,然而  $Ti_5O_9$  和  $Ti_9O_{17}$  导电性较高,不会影响亚氧化钛电极的导电性<sup>[24-26]</sup>。

### 2.2 比表面积分析

GO、 $Ti_nO_{2n-1}$ 、GO/ $Ti_nO_{2n-1}$  的氮气吸脱附曲线及孔径分布如图 3 所示。从图 3 中可以看出,GO 和复合材料的氮气吸附等温曲线都属于 II 型和 IV 型曲线混合型,在相对压力较低时,吸附曲线和脱附曲线相重合。说明 GO 材料内存在较多的介孔结构。亚氧化钛和复合材料属于 IV 型曲线,复合材料存在一定的介孔结构。吸附与脱附最后并没有完全重合,说明材料有明显的层状结构,未能完全脱附出来的氮气保留在层间。根据 BET 测试结果,GO/ $Ti_nO_{2n-1}$  复合材料的比表面积为 247.06  $m^2/g$ ,而单独的  $Ti_nO_{2n-1}$  的比表面积为 12.91  $m^2/g$ 。  $Ti_nO_{2n-1}$  并不具有大的比表面积,  $Ti_nO_{2n-1}$  的累计孔体积为 0.003 6  $cm^3/g$ ,孔

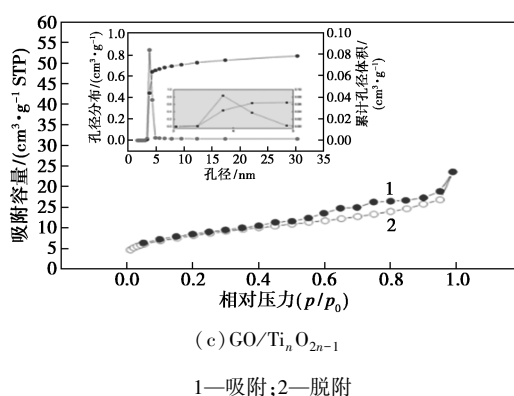
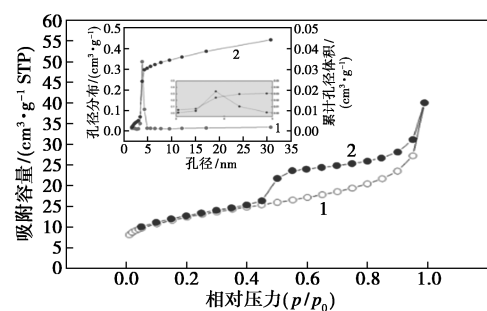


图 3 GO、 $Ti_nO_{2n-1}$ 、GO/ $Ti_nO_{2n-1}$  复合材料氮气吸附脱附曲线及孔径分布

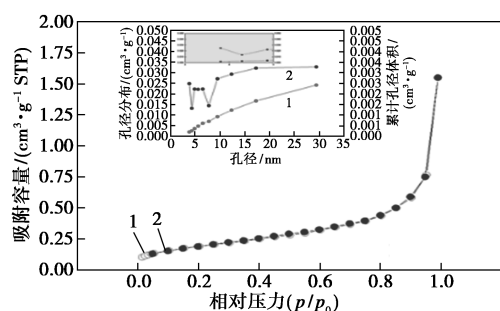
径为 3.393 nm。  $Ti_nO_{2n-1}$  具有大孔网结构,有利于吸附溶液中的离子。从 GO/ $Ti_nO_{2n-1}$  复合材料的孔径分布可以看出,GO 与  $Ti_nO_{2n-1}$  混合材料的孔径大部分仍旧分布在 3~5 nm 之间。GO/ $Ti_nO_{2n-1}$  复合材料的累积孔体积为 0.075 9  $cm^3/g$ ,平均孔径为 3.827 nm,相对原有 GO 的理论孔体积有所下降,这是由于粘结剂堵塞了孔结构。

### 2.3 形貌分析

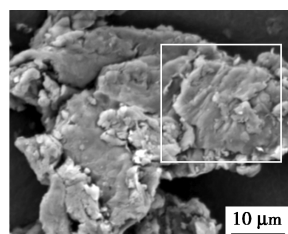
GO 和 GO/ $Ti_nO_{2n-1}$  复合电极 SEM 图如图 4 所示。从图 4(a)、图 4(b) 中可以看出,制备的 GO 具有非常明显的蜂窝状的层状结构,大量的层状结构能够增加材料的比表面积。从图 4(c)、图 4(d) 中可以看出,复合材料具有明显的层状结构,亚氧化钛均匀地附着在 GO 的表面。从图 4(e)、图 4(f) 中可以看到氧化石墨烯的层状结构,白色的块状物质是亚氧化钛附着在氧化石墨烯上,仍未破坏的层状结构有利于离子的吸附。



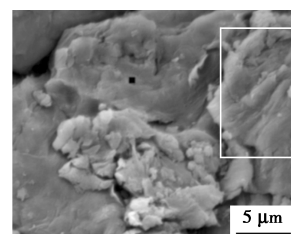
(a) GO



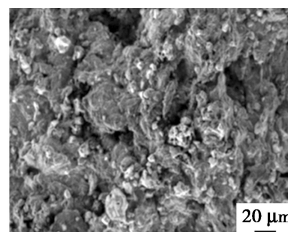
(b)  $Ti_nO_{2n-1}$



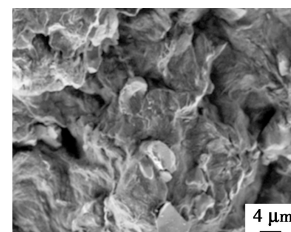
(a) GO 的电镜图



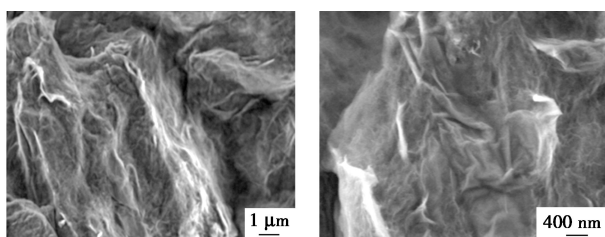
(b) GO 的高倍电镜图



(c) GO/ $Ti_nO_{2n-1}$  的电镜图

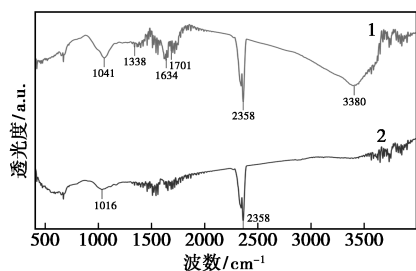


(d) GO/ $Ti_nO_{2n-1}$  的电镜图

(e) GO/Ti<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub> 的高倍电镜图(f) GO/Ti<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub> 的电镜图图 4 GO 和 GO/Ti<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub> 复合电极 SEM 图

## 2.4 FT-IR 分析

GO 和 Ti<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub> 的 FT-IR 光谱图如图 5 所示。



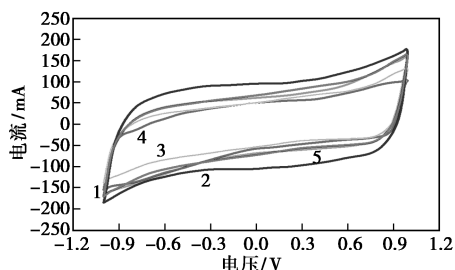
1—氧化石墨烯;2—亚氧化钛

图 5 GO 和 Ti<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub> 傅里叶红外光谱图

从图 5 中可以看出,GO 在  $3\ 400\ \text{cm}^{-1}$  左右出现明显的振动峰,对应的是—OH,在  $1\ 600\ \text{cm}^{-1}$  和  $1\ 700\ \text{cm}^{-1}$  左右为 GO 中的 C=O 和 C=C 的振动峰,在  $1\ 338\ \text{cm}^{-1}$  处也出现了叔羟基的振动峰,此外 GO 在  $1\ 041\ \text{cm}^{-1}$  出现了 C—O—C 环氧基振动峰。在  $2\ 358\ \text{cm}^{-1}$  处 GO 和 Ti<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub> 都出现了振动峰是因为混入了 CO<sub>2</sub>。Ti<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub> 在  $1\ 036\ \text{cm}^{-1}$  处也出现了 C—O—C 环氧基振动峰。GO/Ti<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub> 复合材料含有大量的含氧官能团。

## 2.5 循环伏安特性分析

不同质量比 GO/Ti<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub> 复合电极循环伏安曲线如图 6 所示。



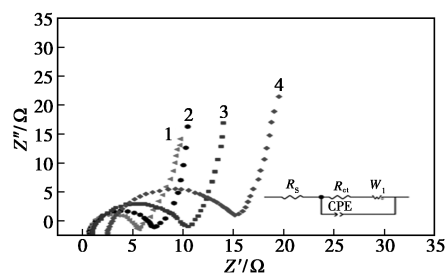
1— $m(\text{GO}) : m(\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}) = 6:4$ ; 2— $m(\text{GO}) : m(\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}) = 7:3$ ;  
3— $m(\text{GO}) : m(\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}) = 8:2$ ; 4— $m(\text{GO}) : m(\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}) = 9:1$ ;  
5— $m(\text{GO}) : m(\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}) = 10:0$

图 6 不同质量比 GO/Ti<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub> 复合电极循环伏安曲线

从图 6 中可以看出,测得的循环伏安曲线呈矩形,是典型的双电层电容。质量比为 10:0、9:1、8:2、7:3、6:4 时,复合电极的比电容分别为 76.71、62.8、78.78、100.76、76.93 F/g。亚氧化钛虽然拥有良好的导电性,能提高材料的电荷传递速率,但是其本身的比电容并不高,所以亚氧化钛所占比例不能过大。

## 2.6 电化学阻抗谱分析

不同质量比 GO/Ti<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub> 复合电极电阻抗 Nyquist 图如图 7 所示。电阻抗图谱中半圆与坐标轴的截距和高频区的半圆半径分别对应电极的本征电阻和电荷转移电阻,低频区的斜率对应离子扩散阻力。根据图 7 中高频区半圆直径和低频区的斜率大小,说明当  $m(\text{GO}) : m(\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}) = 7:3$  时有较小的电荷转移电阻和离子扩散阻力,结合电极材料的比电容,综合选定最佳的电极材料混合质量比就是  $m(\text{GO}) : m(\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}) = 7:3$ 。



1— $m(\text{GO}) : m(\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}) = 4:6$ ; 2— $m(\text{GO}) : m(\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}) = 5:5$ ;  
3— $m(\text{GO}) : m(\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}) = 7:3$ ; 4— $m(\text{GO}) : m(\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}) = 10:0$

图 7 不同质量比 GO/Ti<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub> 复合电极电阻抗 Nyquist 图

## 2.7 脱盐实验

不同初始质量浓度电极吸附量如图 8 所示。

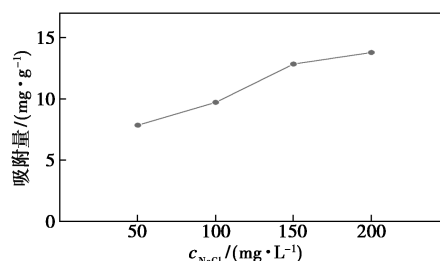


图 8 不同初始质量浓度电极吸附量

从图 8 中可以看出,随着氯化钠溶液质量浓度的增加,电极吸附量也逐渐增大,从  $7.86\ \text{mg/g}$  逐渐增加到  $13.78\ \text{mg/g}$ 。初始质量浓度增加到一定的浓度时,吸附量已经达到饱和,增加的趋势趋缓,而且太高的盐质量浓度会产生共离子效应。

### 2.8 电极再生研究

连续运行 3 个周期溶液中的电导率如图 9 所示。

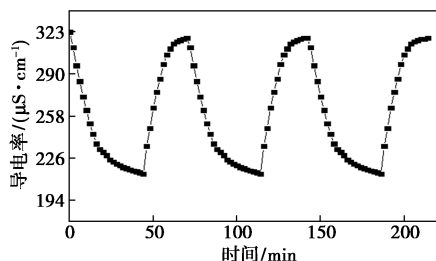
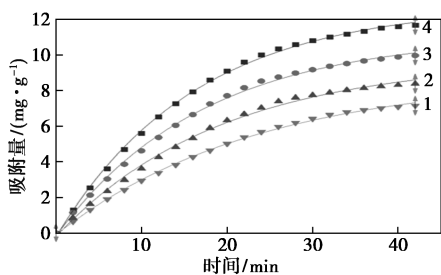


图 9 GO/Ti<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub> 复合电极循环吸附-脱附曲线

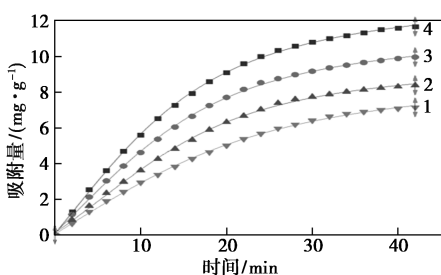
从图 9 中可以看出,GO/Ti<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub> 复合电极进行了吸附-脱附实验,导电率数值呈周期性变化,3 次吸附-脱附都很稳定,说明 GO/Ti<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub> 复合电极再生的性能较好,具备吸附和脱附的能力。

### 2.9 动力学曲线拟合

不同工作电压下准一级吸附动力学和准二级吸附动力学拟合曲线及拟合数据分别如图 10、表 1 所示。从图 10 和表 1 中可以看出,4 种不同的工作电压下,拟合结果的回归常数  $R^2$  都能达到 0.99。同一工作电压下的准一级动力学拟合回归常数相对于二级动力学拟合回归常数更接近 1。相比于准二级动力学,准一级动力学能够更加符合 GO/Ti<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub> 复合电极吸附离子的实验数据。



(a) 准一级吸附动力学



(b) 准二级吸附动力学

1—0.8 V; 2—1.0 V; 3—1.2 V; 4—1.4 V

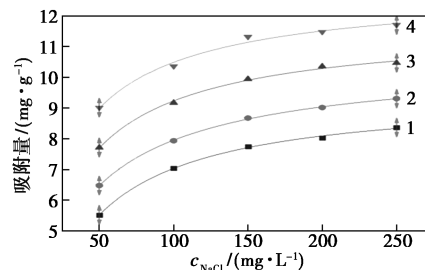
图 10 不同工作电压下准一级吸附动力学和准二级吸附动力学拟合曲线

表 1 吸附动力学拟合数据

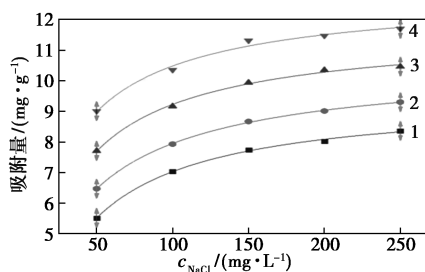
电压/ V	准一级动力学吸附方程			准二级动力学吸附方程		
	$q_e /$ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )	$k_1 /$ ( $\times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ )	$R^2$	$q_e /$ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )	$k_1 /$ ( $\times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ )	$R^2$
0.8	9.07	7.19	0.99938	8.800	0.359	0.9986
1.0	8.15	7.34	0.99915	9.713	0.390	0.9966
1.2	10.51	7.45	0.99944	11.080	0.796	0.9981
1.4	12.84	10.15	0.99994	12.810	1.169	0.9987

### 2.10 吸附等温线曲线拟合

不同工作电压的 Langmuir 吸附模型曲线和 Freundlich 吸附模型曲线及拟合数据分别如图 11、表 2 所示。



(a) Langmuir 吸附模型



(b) Freundlich 吸附模型

1—0.8 V; 2—1.0 V; 3—1.2 V; 4—1.4 V

图 11 不同工作电压的 Langmuir 吸附模型曲线和 Freundlich 吸附模型曲线

表 2 吸附等温曲线拟合数据

电压/ V	Langmuir			Freundlich		
	$q_m /$ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )	$K_L \times 10^{-2}$	$R^2$	$K_F$	$n$	$R^2$
0.8	9.379	2.40	0.9975	2.34	5.69	0.9969
1.0	10.647	3.01	0.9991	3.53	6.27	0.9990
1.2	11.706	5.13	0.9946	3.96	6.39	0.9943
1.4	12.560	10.38	0.9794	4.15	6.98	0.9790

从图 11 中可以看出,随着工作电压的增大,电极的吸附能力也会增大,最大吸附容量也增大。从

表2中可以看出,Langmuir和Freundlich模型的回归常数 $R^2$ 都在0.99左右,但是Langmuir模型的回归常数 $R^2$ 在同一电压时都比Freundlich更接近1。因此该电容去离子的吸附过程中更符合Langmuir模型,即吸附过程是单离子层吸附。

### 3 结论

(1) $m(\text{GO}):m(\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1})=7:3$ 时制备的电极具有最大的比电容量,为100.76 F/g,GO和亚氧化钛的协同作用下,在200 mg/L的NaCl溶液中吸附量能达到13.78 mg/g。

(2)准一级动力学模型能够更加准确的反应GO/ $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ 复合电极在电容去离子吸附过程中的吸附速率与反应机理。结果表明,Langmuir模型的回归常数 $R^2$ 比Freundlich更接近1,因此Langmuir模型能更加准确地说明电容去离子的吸附过程,GO/ $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ 复合电极主要是单离子层吸附。

### 参考文献

- [1] Homaeigohar S, Elbahri M. Nanocomposite electrospun nanofiber membranes for environmental remediation [J]. *Materials*, 2014, 7(2): 1017-1045.
- [2] Anis S F, Lalia B S, Hashaikheh R. Controlling swelling behavior of poly (vinyl) alcohol via networked cellulose and its application as a reverse osmosis membrane [J]. *Desalination*, 2014, 336: 138-145.
- [3] Elimelech M, Phillip W A. The future of seawater desalination: Energy, technology, and the environment [J]. *Science*, 2011, 333(6043): 712-718.
- [4] Darre N C, Toor G S. Desalination of water: A review [J]. *Current Pollution Reports*, 2018, 4(2): 104-111.
- [5] Li Y, Yang S, Zhang K, et al. Thin film nanocomposite reverse osmosis membrane modified by two dimensional laminar  $\text{MoS}_2$  with improved desalination performance and fouling-resistant characteristics [J]. *Desalination*, 2019, 454: 48-58.
- [6] Doornbusch G, Van Der Wal M, Tedesco M, et al. Multistage electrodialysis for desalination of natural seawater [J]. *Desalination*, 2021, 505(114973).
- [7] 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.
- [8] Zhang J, Fang J, Han J, et al. N, P, S co-doped hollow carbon polyhedra derived from MOF-based core-shell nanocomposites for capacitive deionization [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(31): 15245-15252.
- [9] Teow Y H, Mohammad A W. New generation nanomaterials for water desalination: A review [J]. *Desalination*, 2019, 451: 2-17.
- [10] Dimiev A M, Tour J M. Mechanism of graphene oxide formation [J]. *ACS nano*, 2014, 8(3): 3060-3068.
- [11] Zhang Y, Su K, Li Z. Graphene oxide composite membranes cross-linked with urea for enhanced desalting properties [J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 563: 718-725.
- [12] Marcano D C, Kosynkin D V, Berlin J M, et al. Improved synthesis of graphene oxide [J]. *ACS Nano*, 2010, 4(8): 4806-4814.
- [13] Chung C, Kim Y K, Shin D, et al. Biomedical applications of graphene and graphene oxide [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2013, 46(10): 2211-2224.
- [14] 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.
- [15] Zheng Q, Li Z, Yang J, et al. Graphene oxide-based transparent conductive films [J]. *Progress in Materials Science*, 2014, 64: 200-247.
- [16] Hauf C, Kniep R, Pfaff G. Preparation of various titanium suboxide powders by reduction of  $\text{TiO}_2$  with silicon [J]. *Journal of Materials Science*, 1999, 34(6): 1287-1292.
- [17] Wang Y, Qin Y, Li G, et al. One-step synthesis and optical properties of blue titanium suboxide nanoparticles [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2005, 282(3-4): 402-406.
- [18] Roy A, Park S H, Cowan S, et al. Titanium suboxide as an optical spacer in polymer solar cells [J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 95(1): 179.
- [19] Lee J H, Cho S, Roy A, et al. Enhanced diode characteristics of organic solar cells using titanium suboxide electron transport layer [J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 96(16): 83.
- [20] Liu G, Zhou H, Teng J, et al. Electrochemical degradation of perfluorooctanoic acid by macro-porous titanium suboxide anode in the presence of sulfate [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 371: 7-14.
- [21] Teng J, Liu G, Liang J, et al. Electrochemical oxidation of sulfadiazine with titanium suboxide mesh anode [J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 331: 135441.
- [22] Zhu Y, Murali S, Cai W, et al. Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications [J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(35): 3906-3924.
- [23] Compton O C, Nguyen S B T. Graphene oxide, highly reduced graphene oxide, and graphene: Versatile building blocks for carbon-based materials [J]. *small*, 2010, 6(6): 711-723.
- [24] Wu Q, Ruan J, Zhou Z, et al. Magneli phase titanium suboxide conductive ceramic  $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$  as support for electrocatalyst toward oxygen reduction reaction with high activity and stability [J]. *Journal of Central South University*, 2015, 22(4): 1212-1219.
- [25] Esfahani R A M, Ebralidze I I, Specchia S, et al. A fuel cell catalyst support based on doped titanium suboxides with enhanced conductivity, durability and fuel cell performance [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(30): 14805-14815.
- [26] Gardon M, Dosta S, Guilemany J M, et al. Improved, high conductivity titanium sub-oxide coated electrodes obtained by Atmospheric Plasma Spray [J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 238: 430-434. ■