

混合金属氧化物在电容去离子中的应用



黄赫男, 李丹萍*, 阳毅璋, 方汉孙, 喻成龙

江西农业大学国土资源与环境学院, 江西南昌 330045

摘要: 水净化技术的研究与开发可有效缓解水资源短缺造成的影响。电容去离子技术 (Capacitive deionization, CDI) 是一种新型水处理技术, 通过施加低电压, 使溶液中的离子被电极吸附形成双电层以去除水中的污染物。而电极材料是影响 CDI 处理效果的主要因素。目前传统的 CDI 电极主要集中于碳基材料的研究, 但其有效比表面积低、制备流程复杂、电阻大等限制了 CDI 在实际废水处理中的应用。而混合金属氧化物因其具有反应活性高、比电容大和导电率强等优异的电化学性能, 成为 CDI 电极材料研究和应用的新热点。但目前针对其在 CDI 中的研究与应用归纳的文章较少。所以, 该文以多元金属氧化物的种类为脉络, 综述了混合金属氧化物电极及其复合电极在 CDI 中应用的最新研究进展、存在问题及应用发展。

关键词: 电容去离子; 电极材料; 多元金属氧化物; 脱盐

DOI: [10.57237/j.wjese.2023.02.003](https://doi.org/10.57237/j.wjese.2023.02.003)

Polymetallic Clusters in Capacitive Deionization

Huang He-nan, Li Danping*, Yang Yizhang, Fang Hansun, Yu Chenglong

College of Land Resources and Environment, Jiangxi Agricultural University, Nanchang 330045, China

Abstract: Research and development of water purification technology can effectively alleviate the impact of water shortage. Capacitive deionization technology (CDI) is a novel water treatment technology, by applying low voltage, ions in solution are absorbed by electrodes to form double electric layers to remove pollutants in water. Electrode material is the main factor affecting the effect of CDI treatment. At present, the traditional CDI electrodes mainly focus on the research of carbon materials and carbon-based composites materials. However, their low effective specific surface area, complex preparation process and high resistance limit their application in practical wastewater treatment. Mixed metal oxides have become a new hotspot in the research and application of CDI electrode materials due to their excellent electrochemical properties, such as high reactivity, large specific capacitance and strong conductivity. However, there are few articles on its research and application in CDI. Therefore, this paper reviews the latest research progress, existing problems and application development of mixed metal oxide electrodes and their composite electrodes in the context of the types of polymetallic oxides.

Keywords: Capacitive Deionization; Electrode Materials; Multiple Metal Oxides; Desalination

基金项目: 江西省自然科学基金资助项目 (20212BAB213017); 江西省主要学科学术和技术带头人培养计划青年项目 (20212BCJL23054); 国家自然科学基金项目 (52160009).

*通信作者: 李丹萍, ldp1231@126.com

收稿日期: 2023-02-16; 接受日期: 2023-03-15; 在线出版日期: 2023-03-28

<http://www.wjese.com>

1 引言

淡水资源在人们生产生活中的需求量与日俱增，而水资源污染问题加速了水供应和需求间的冲突。为克服上述问题，科研工作者们接连开发了各种水净化技术，例如：离子交换法、多级闪蒸法、多效蒸馏法和电渗析法等[1]，但这些技术存在成本高、不节能、产生二次污染等[2]。因此，寻找到节能、高性能的水净化技术迫在眉睫。

CDI 是一种基于现代双电层电容的电吸附脱盐技术[3]。其具有成本低、易于操作、能耗和污染小、环境友好和可再生等诸多优势，已被广泛应用于硬水软化、海水淡化、重金属盐处理和废水处理等[4-6]。影响 CDI 技术效果的关键为电极材料[7]。理想的 CDI 电极材料需具备较大的比表面积、均匀分布的孔径、优异的导电性、亲水性和循环稳定性等[8]。

当前常用的 CDI 电极主要为活性炭[9]、碳气凝胶[10]、活性碳纳米纤维[11]、碳纳米管[12]、石墨烯[13]、中孔碳纳米材料和碳化物衍生物[14]、介孔碳及有序介孔碳[15]等碳基材料。然而，碳基材料只能提供单一的孔隙吸附，并且孔隙的利用率较低[16, 17]因此，电极材料研究进一步拓展到聚合物、二硫化钼、金属氧化物、二维过渡金属碳/氮化物（MXene）等孔隙较为规整且比电容较大的材料[18-20]。其中，多元金属氧化物因其具有反应活性高、高比电容和电导率等优异的电化学性能，成为近年来 CDI 电极材料研究和应用的新热点[21]。但关于多元金属氧化物作为电极在 CDI 领域的研究却缺乏系统的归纳和总结。

该文综述了混合金属氧化物电极及其复合电极在 CDI 中应用的最新研究进展、存在问题及应用前景。旨在总结混合金属氧化物及其复合 CDI 电极的最新研究成果，以期为后续的研究提供参考及为未来实现更好的 CDI 性能提供研究基础。

2 混合金属氧化物 CDI 电极的研究

2.1 一元金属氧化物

金属氧化物比传统的活性碳具有更可观的能量密度和赝电容行为，它的能量储备高于传统的活性碳，且能在相应的电压窗口出现法拉第电化学反应[22-24]。目前，镍、钴、锰等过渡金属由于理论比电容高、导电性好且成本较低等优点而被广泛研究[25, 26]。

吴任钊等[27]制备了具有较高比电容的纳米二氧化锰（ MnO_2 ），当电流密度为 1 A/g 时，其最大比电容为 195.5 F/g，1000 次充放电循环后，比电容保持率依然高于 90%。Chen 等[28]采用沉积法和水热法制备了形貌独特的 Co_3O_4 纳米棒阵列（图 1），泡沫镍被垂直的 Co_3O_4 纳米棒覆盖，由于其高比表面积和独特的结构，在电流密度为 1 A/g 时， Co_3O_4 纳米棒的比电容为 154.9 C/g，远高于 Co_3O_4 (46.8 C/g)，电容保持率为 88% (1000 次充放电循环)。Cai 等[29]制备了分级 $\gamma-Al_2O_3$ ，其对去除溶液中的苯酚、Cd (II) 和 Cr (VI) 效果显著。Y.Jeong 等[30]探究了纳米 Fe_2O_3 和纳米 Al_2O_3 对饮用水中 As (V) 的吸附效果，发现二者对 As (V) 的吸附容量分别为 0.66 mg/g 和 0.17 mg/g，初始吸附速率分别为 0.26 mg/(g min) 和 0.04 mg/(g min)，远高于同种类型的非纳米级金属氧化物。

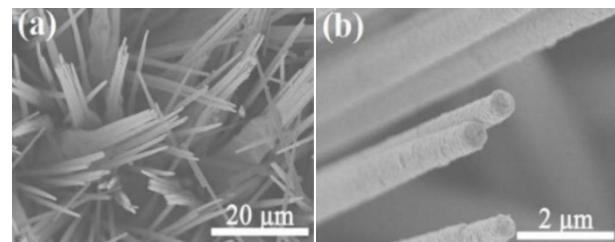


图 1 Co_3O_4 NAs 的 SEM 图像[28]

2.2 二元金属氧化物

尽管一元金属氧化物具有理论比电容值高、化学稳定性好等优势，但是单一的金属氧化物的晶型结构具有差异，并且可以提供发生氧化还原反应的价态有限，而二元金属氧化物可通过氧在两种金属之间形成新的化学键，增加吸附剂表面上的羟基数量和吸附能力。故具有电化学活性位点更多、氧化还原过程更丰富、导电率更强等应用优势[31]。

目前，二元金属氧化物中铁、锰、镍等元素的双金属氧化物被广泛应用于 CDI 电极，其具有成本低、无二次污染、电化学性能良好以及实用性更强等特点。Bai 等[32]成功制备 NiAl-LMO 电极，并将其用于 CDI 去除水中的氟，该电极具有高比电容 (575 F/g)，10 次循环后，电极对 F^- 的吸附率为 94.4%。Li 等[33]制备了层状 CuAl-LDH，并将其煅烧成 CuAl-LDO 作为 CDI 阳极，其盐离子去除量达 39.08 mg/g，充电效率达 80.72%，这归因于 Cl^- 和 CuO 之间的赝电容反应。Gorle P 等[34]采用一步法在不锈钢 (SS) 网状基质上制备了 CoAl-LMO，通过电化学和 CDI 性能分析，在电压为

1.2 V 时, 表现出 409.2 mg/g 的高电吸附能力, 适用于高盐废水处理。赵得先等[35]人研究了 MgAl-LDHs 和 MgAl-LDO 电极 (FESEM 图像见图 2), 煅烧后的 MgAl-LDO 电极依旧保留了层状结构, 在 Cr (VI) 初始质量浓度为 200 mg/L, 溶液 pH 值为 6.0, 吸附 120 min 后, 最大吸附量可达到 95.60 mg/g。

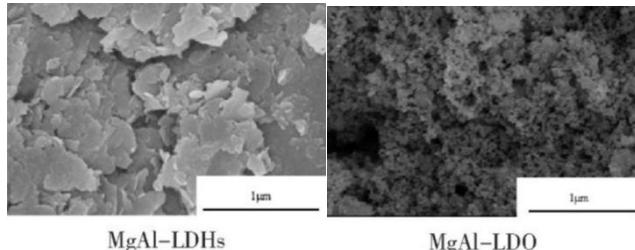


图 2 MgAl-LDHs 和 MgAl-LDO 的 FESEM 图像[35]

2.3 三元金属氧化物

相较于二元金属氧化物, 三元金属氧化物通过在原子层面形成新的化合键, 从而形成全新的物相, 这一过程会引起量子相互作用和协同效应, 致使它们形成特殊的分子空间构型和表面特征, 并改善了其物理和化学特性[36]。因此, 三元金属氧化物有更多的电化学反应活性位点, 氧化还原反应更丰富, 从而提高了电极的离子吸附能力, 这对于提升 CDI 电极的工作效率具有积极影响, 故一些三元过渡金属氧化物的制备及其电化学性能被广泛研究[37]。

Abdul Hai 等[38]研究了镍钴铁氧体 $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0.0, 0.3, 0.5, 0.7$ 和 1.0) 的不同配比对电极材料结构的作用及其对 CDI 性能的影响, 各种配比的铁氧体样品的比表面积、孔体积和孔半径见表 1, 其中具有最高比表面积和最大孔体积的样品为 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, 且在 10 mV/s 的扫描速率下, 其具有最高的比电容 255 F/g, 且稳定性强, 易于再生, 六次吸附/解吸循环后电吸附容量损失小于 5%。Hu 等[39]成功制备 Pd/NiAl-LMO 膜电极, 并将其用于吸附废水中的 NO_3^- , 电极电吸附和电还原 NO_3^- 的原理见图 3, 当扫描速率为 50 mV/s 时, 比电容可达 667 F/g。Wang 等[40]采用水热法合成 $\text{NiCo}_4\text{MnO}_{8.5}$,

在 1 mV/s 的扫描速率下, 最大比电容为 171.3 F/g, 循环 20 次后, 电容保持率为 64.27%, 在电压为 1.2 V 时, 脱盐量为 49.11 mg/g。Shang 等[41]制备了 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNMO) 纳米颗粒, 用于溶液中 Li^+ 的回收, 吸附量为 $260 \mu\text{mol/g}$ 。Wang 等[42]成功合成 NiFeMn-LMO 电极, 当电压为 1.4 V 时, 电极的最大除氟容量可达 16.7 mg/g, 瞬时除氟率达 $3 \text{ mg}/(\text{g min})$, 循环 30 次后, 电容保持率为 93.3%。Hu 等[43]研究了 NiCoAl-MMOs 的不同配比对电极材料结构的作用及其对 CDI 性能的影响, 各种配比的 NiCoAl-MMOs 电极的比表面积和孔径大小见表 2, 其中 Ni/Co/Al 配比为 1.5: 1.5: 1 时, 该电极具有最高的比表面积, 在电流密度为 5 A/g 时, 其最大比电容为 1167 F/g, 且脱盐能力可达 108.8 mg NaCl/g, 该电极的电吸附/解吸脱盐循环过程见图 4。

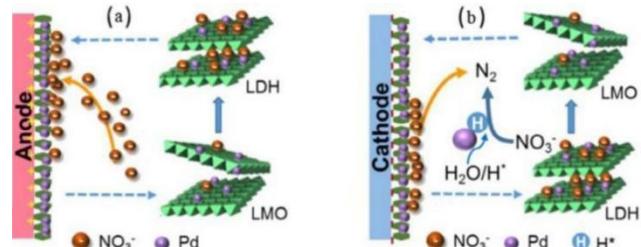


图 3 (a) Pd/NiAl-LMO 电极电吸附 NO_3^- —(b) Pd/NiAl-LMO 电极电还原 NO_3^- —原理图[39]

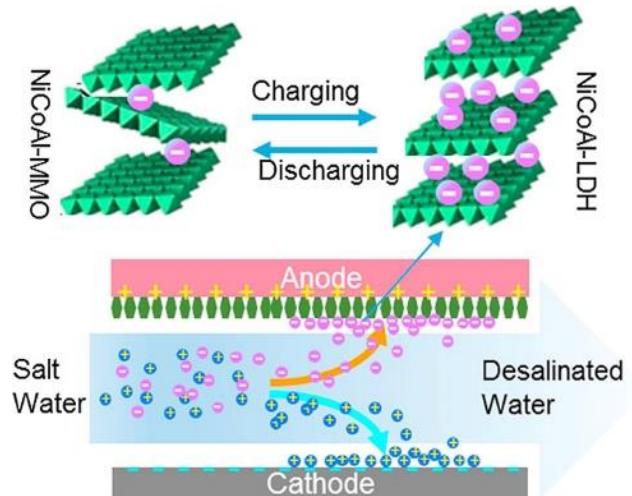


图 4 NiCoAl-MMOs 膜电极的电吸附和电解吸循环示意图[43]

表 1 制备的铁氧体样品的比表面积、孔体积和孔半径值

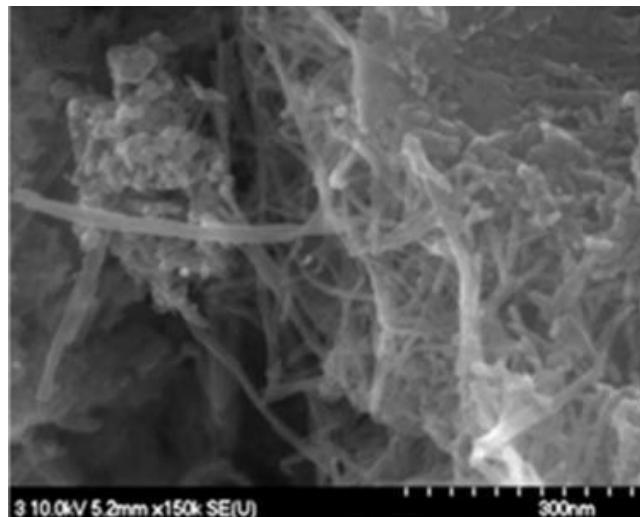
样品 Sample	比表面积/($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$) Surface area	孔体积/($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$) Pore volume	孔半径/(nm) Pore radius
CoFe_2O_4	10.11	0.061	1.463
$\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	12.28	0.072	1.700
$\text{Co}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$	9.137	0.056	1.934
$\text{Co}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}\text{Fe}_2\text{O}_4$	7.970	0.043	1.464
NiFe_2O_4	23.67	0.050	1.465

表 2 不同 Ni/Co/Al 比例的 NiCoAl-MMOs 膜电极的比表面积和孔径

比例 Ratio	1:2:1	1.5:1.5:1	2:1:1
比表面积 Surface area/(m ² g ⁻¹)	73.58	83.77	33.30
孔径大小 Micro-pore size (nm)	12.72	12.57	14.40

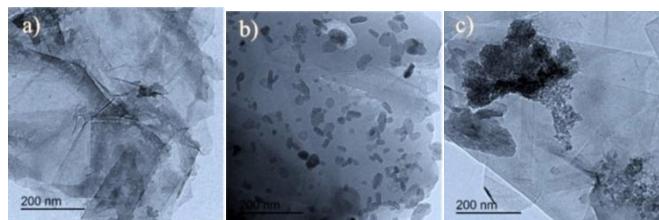
3 混合金属氧化物复合 CDI 电极研究

随着电容去离子技术的发展，对电极材料的性能要求也越来越高，单一的材料往往难以满足高性能应用的需求，因此，研究人员开始着手于复合电极材料在 CDI 中应用的研究[44]。

图 5 MnO₂-纳米结构@G 的 FESEM 图像[45]

石墨烯材料因具有高比表面积、稳定性强等优异的电化学特性，被广泛应用于 CDI 技术中，但单一的石墨烯材料的片层间易发生聚集，降低了有效的反应活性表面[45-47]。而在石墨烯中引入金属氧化物是克服上述问题的有效方法[48]，故科研工作者们相继开发出了不同金属氧化物与石墨烯复合的 CDI 电极材料。如 Ren 等[49]在石墨烯(G)上原位组装 MgAl-Ox 纳米片，MgAl-Ox/G 电极在 CDI 过程中电吸附容量较单一的 G 提升了 50%。Govindaraj Divyapriya 等[50]合成 rGO/Co₃O₄ 复合电极，具有高比电容 (210 F/g)，100 次循环后，比电容变化仅小于 2%，该电极的盐离子吸附量 (18.63 mg/g) 显著高于 rGO (6.45 mg/g)。Hammad Younes 等[51]制备了 MnFe₂O₄/多孔 rGO (MFO/PrGO) 电极，该电极的比电容为 MFO 电极的 1.6 倍，且该电极的盐离子吸附量是 MFO 电极的 1.4 倍，经多次电吸附/解吸，电极再生率

为 100%。Ahmed G. El-Deen 等[45]将 MnO₂ 插层在石墨烯片 (G) 之间，并调节 MnO₂ 在 G 片间插入的形态，形成 MnO₂-纳米结构@G 复合材料，SEM (图 5) 图中可看出 MnO₂ 纳米棒撑开了石墨烯的褶皱，可有效增加石墨的有效比表面积。其中 MnO₂-纳米棒@石墨烯电极具有高比电容(292 F/g)，高盐离子吸附容量(5.01mg/g) 和优异的除盐效率 (93%)。Ayman Yousef 等[52]合成 CeO₂@G 电极，其比 G 的孔隙率更高，在 TEM 图像中 (见图 6) 可以观察到这种孔隙特征，其中，5% CeO₂@G 电极有最高的比电容 (452.26 F/g)、除盐效率 (65%) 和电吸附容量 (7.2 mg/g)。

图 6 (a) 原始 GNFs 的 TEM 图像 (b) 5 wt% CeO₂@GNFs 的 TEM 图像 (c) 10 wt% CeO₂@GNFs 的 TEM 图像[52]

目前，金属氧化物与其他碳基材料的复合材料也被广泛用作 CDI 电极材料。如 Ahmed S. Yasin 等[53]制备了 ZnO 纳米颗粒修饰活性炭的 AC-Zn 纳米复合材料。AC-Zn 纳米复合材料比 AC 有更大的多孔结构，可缩短离子扩散途径，提高比电容 (FESEM 和 TEM 图像见图 7)。在 10 mV/s 的扫描速率，1M NaCl 溶液中，AC-Zn 纳米复合材料 (407.17 F/g) 比 AC (207.46 F/g) 具有更高的比电容，且 AC-Zn 纳米复合材料 (70.2%) 的脱盐效率比 AC (25.4%) 高。Taimoor Hussain 等[54]制备了 CNF-NiO 纳米纤维电极，该电极在 CDI 中的脱盐量达 6.2 mg/g，是 CNF 的 3 倍。Anne Therese Angeles 等[55]在 AC 上电沉积 Ni-Mn 氧化物，得到 NM-AC 电极，分析不同 Ni-Mn 配比 (1: 6, 1: 2, 2: 1, 6: 1) 对电极材料结构的作用及其对 CDI 性能的影响，当 Ni/Mn 配比为 1: 2 时，电极的最大比电容达 62.93 F/g (扫描速率 10 mV/s)，且盐离子吸附量 (6.46 mg/g) 高于 AC (3.67 mg/g)。Feng 等[56]在 CNTs 上沉积 TiO₂ 纳米颗粒，得到 CNT@xTiO₂ 复合电极 (x 为原子层沉积循环数)，研究其对废水中 Cr 和 Cr(VI) 的去除率，研究发

现,对Cr和Cr(VI)去除率最高的电极为CNT@20TiO₂,去除率分别达92.1%和93.3%。

综上,各种混合金属氧化物及其复合CDI电极的性能如表3所示。

表3 不同混合金属氧化物及其复合CDI电极的性能对比

电极材料	比表面积 (m ² /g)	比电容(F/g)/扫描速率(mV/s)	施加电压 /V	初始浓度(mg/L)/电导率 (μs/cm)	吸附量(mg/g)	参考文献
MnO ₂	-	195.5/5	0.5	-	-	[27]
NiAl-LMO	-	575/50	1.0	5/-	49.28	[32]
CuAl-LDO	68.10	93.23/1	1.2	500/1000	39.08	[33]
MgAl-LDO	-	-	-	200/-	95.60	[35]
Co _{0.5} Ni _{0.5} Fe ₂ O ₄	12.28	255/10	1.2	250/512	21.84	[38]
Pd/NiAl-LMO	44.52	667/50	1.5	42/-	25.00	[39]
NiCo ₄ MnO _{8.5}	-	171.3/1	1.2	500/1160	49.11	[40]
NiFeMn-LMO	-	-	1.4	500/-	16.70	[42]
NiCoAl-MMOs	83.77	1167/1	1.0	175.5/-	108.80	[43]
MgAl-Ox/G	24.10	-	1.0	500/-	13.60	[49]
rGO/Co ₃ O ₄ -B	-	210/5	1.6	250/540	18.63	[50]
MFO/PrGO	21.63	237/5	1.6	50/110	8.90	[51]
MnO ₂ @G	-	292/10	1.2	58500/100	5.01	[45]
CeO ₂ @G	168.43	452.26/5	1.4	58500/100	7.20	[52]
AC-Zn	-	407.17/10	1.2	58500/100	3.93	[53]
CNF-NiO	322.28	157.9/2	1.2	58500/100	6.20	[54]
MnO ₂ -AC	17.44	62.93/10	1.2	600/-	6.46	[55]
CNT@TiO ₂	-	-	1.6	10/-	8.92	[56]

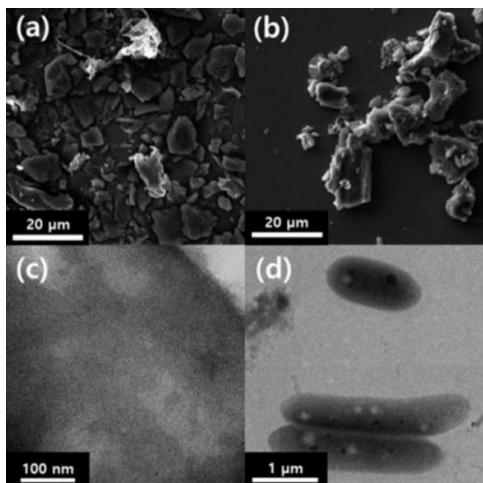


图7 (a) AC的FESEM图像 (b) AC-Zn纳米复合材料的FESEM图像(c) AC的TEM图像(d) AC-Zn纳米复合材料的TEM图像[53]

4 结论与展望

目前,混合金属氧化物及其复合物CDI电极在去离子领域已经取得了一定的研究进展。但目前的研究还处于初始阶段,其中还存在一定的问题有待深入研究与探索。

(1) 混合金属氧化物CDI材料的制备条件需更简

易化。文中所涉及的大多数混合金属氧化物都是通过高温高压水热法制备的前驱体,后通过高温煅烧而得到的混合金属氧化物材料,在制备材料的过程中受不可控因素的限制,相同条件下制备的混合金属氧化物层间距、原子比例、孔径分布等存在差异,这将导致电极性能不稳定,在工业量化生产中难度大。

- (2) 制备的混合金属氧化物CDI电极稳定性有待解决。在CDI电化学表征过程,研究更多的是测试电极材料的CV循环图、循环充放电曲线,而CDI性能方面则是考虑其循环吸附脱附曲线来证明其循环稳定性,这无法保证其在实际应用过程中的长效稳定性。同时,不稳定将使其在应用过程中具备一定的生物毒性等,这些都是需要关注并在今后持续研究的问题。
- (3) 混合金属氧化物CDI电极在实际工程中的应用研究缺乏。文中大多数研究都是基于模拟海水或废水的NaCl或KCl溶液,溶液物质较为单一,没有考虑复杂环境体系对CDI过程的影响,这也很难为混合金属氧化物CDI电极在实际工程应用提供技术支持。
- (4) 无法调控混合金属氧化物CDI电极在CDI过程中离子电吸附的实际有效面积。虽然近些年来

各种高性能的电极材料被研究和开发出来，且材料均满足高比表面积及合适的孔径大小的优良特性，但仍然不能对 CDI 过程中离子电吸附的实际有效面积进行可控调节。

到目前为止，混合金属氧化物材料作为 CDI 电极方面还存在诸多的技术问题需要克服，但机遇与挑战并存。并且鉴于 CDI 技术的低成本、高效率、节能环保等特性，有望使其广泛的应用于海水淡化、中水回用、重金属的萃取和去除等方面。此外，通过构建合适的电极材料，制备出适合选择性去除目标离子的复合 CDI 电极材料，将极大提高水软化和贵重金属提取等领域的工作效率。

参考文献

- [1] Ahmed M A, Tewari S. Capacitive deionization: Processes, materials and state of the technology [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2018, 813: 178-192.
- [2] 石凤英. 浅谈水资源的保护与利用 [J]. 山西农经, 2019, (23): 88.
- [3] Gao X, Omosebi A, Holubowitch N, et al. Capacitive deionization using alternating polarization: effect of surface charge on salt removal [J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 233: 249-255.
- [4] 尹广军, 陈福明. 电容去离子研究进展 [J]. 水处理技术, 2003(02): 63-66.
- [5] Jia B, Zhang W. Preparation and application of electrodes in capacitive deionization (CDI): a state-of-art review [J]. *Nanoscale research letters*, 2016, 11(1): 1-25.
- [6] Xing W, Liang J, Tang W, et al. Versatile applications of capacitive deionization (CDI)-based technologies [J]. *Desalination*, 2020, 482: 114390.
- [7] 赵飞, 苑志华, 钟鹭斌, 等. 电容去离子技术及其电极材料研究进展 [J]. 水处理技术, 2016, 42(05): 38-44.
- [8] 贾雪茹, 胡程月, 王昭玉, 等. 电容去离子技术在水处理领域的研究进展 [J]. 四川化工, 2019, 22(04): 25-28.
- [9] Chen Z, Zhang H, Wu C, et al. A study of electrosorption selectivity of anions by activated carbon electrodes in capacitive deionization [J]. *Desalination*, 2015, 369: 46-50.
- [10] Kumar R, Gupta S S, Katiyar S, et al. Carbon aerogels through organo-inorganic co-assembly and their application in water desalination by capacitive deionization [J]. *Carbon*, 2016, 99: 375-383.
- [11] Bian Y, Liang P, Yang X, et al. Using activated carbon fiber separators to enhance the desalination rate of membrane capacitive deionization [J]. *Desalination*, 2016, 381: 95-99.
- [12] Wang S, Wang D Z, Ji L J, et al. Equilibrium and kinetic studies on the removal of NaCl from aqueous solutions by electrosorption on carbon nanotube electrodes [J]. *Separation and Purification Technology*, 2007, 58(1): 12-16.
- [13] Xu K, Liu Y, An Z, et al. The polymeric conformational effect on capacitive deionization performance of graphene oxide/polypyrrole composite electrode [J]. *Desalination*, 2020, 486: 114407.
- [14] 朱胜, 盛建, 贾国栋, 等. 介孔碳纳米材料的制备与改性 [J]. 无机化学学报, 2022, 38(01): 1-13.
- [15] 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.
- [16] Ding Z, Xu X, Li Y, et al. Significantly improved stability of hybrid capacitive deionization using nickel hexacyanoferrate/reduced graphene oxide cathode at low voltage operation [J]. *Desalination*, 2019, 468: 114078.
- [17] 孙婧, 陆晓赟, 宋海欧, 等. 具有阴阳离子插入行为的电容去离子电极设计 [J]. 化学通报, 2021, 84(05): 402-410.
- [18] Zhang H, Zhang F, Wei Y, et al. Controllable design and preparation of hollow carbon-based nanotubes for asymmetric supercapacitors and capacitive deionization [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(18): 21217-21230.
- [19] Ai J, Li J, Li K, et al. Highly flexible, self-healable and conductive poly (vinyl alcohol)/Ti3C2Tx MXene film and its application in capacitive deionization [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 408: 127256.
- [20] 孙娜, 阚二姐, 诸葛炳森, 等. 电容去离子水处理技术综述报告 [J]. 广州化工, 2022, 50(10): 11-13.
- [21] 赵雨, 李含, 许海民, 等. 金属氧化物纳米复合材料用于污水除氟的研究进展 [J/OL]. 工业水处理: 1-11 [2022-09-18].
- [22] 张家祺, 赵彦龙, 张岩, 等. 层状双金属氢氧化物的应用研究进展 [J]. 化学工程与装备, 2022(04): 207-209.
- [23] Ulibarri M A, Pavlovic I, Barriga C, et al. Adsorption of anionic species on hydrotalcite-like compounds: effect of interlayer anion and crystallinity [J]. *Applied Clay Science*, 2001, 18(1-2): 17-27.
- [24] 李会华. 模板电沉积法制备柔性电极材料及其在超级电容器中的应用 [D]. 南京邮电大学, 2017.
- [25] 董国涛, 王静, 葛烨, 等. 单金属氧化物电极研究现状 [J]. 广州化工, 2021, 49(17): 14-17.

- [26] Kate R S, Khalate S A, Deokate R J. Overview of nanostructured metal oxides and pure nickel oxide (NiO) electrodes for supercapacitors: A review [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 734: 89-111.
- [27] 吴任钊, 石璞, 李顺, 等. 纳米二氧化锰的制备及其电容性能 [J]. *包装学报*, 2021, 13(03): 57-63.
- [28] Chen M, Ge Q, Qi M, et al. Cobalt oxides nanorods arrays as advanced electrode for high performance supercapacitor [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2019, 360: 73-77.
- [29] Cai W, Yu J, Jaroniec M. Template-free synthesis of hierarchical spindle-like γ -Al₂O₃ materials and their adsorption affinity towards organic and inorganic pollutants in water [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(22): 4587-4594.
- [30] Jeong Y, Fan M, Singh S, et al. Evaluation of iron oxide and aluminum oxide as potential arsenic (V) adsorbents [J]. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 2007, 46(10): 1030-1039.
- [31] 张玮倩, 许秀玲, 周国伟. 二元及三元过渡金属氧化物的制备及其电化学应用研究进展 [J]. *材料导报*, 2018, 32(21): 3731-3736.
- [32] Bai Z, Hu C, Liu H, et al. Selective adsorption of fluoride from drinking water using NiAl-layered metal oxide film electrode [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 539: 146-151.
- [33] Xi W, Li H. The pseudo-capacitive deionization behaviour of CuAl-mixed metal oxides [J]. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2020, 6(2): 296-302.
- [34] Gorle P. Bimetallic Co-Al layered oxide for augmenting the performance of capacitive deionization [J]. *SPAST Abstracts*, 2021, 1(01).
- [35] 赵得先, 王百年, 江晓, 等. 镁铝层状双金属氧化物脱除溶液中 Cr(VI) [J]. *化工技术与开发*, 2020, 49(08): 56-61.
- [36] 卢玉灵, 李大玉, 张超. 微波水热合成三元金属氧化物的研究进展 [J]. *材料导报*, 2020, 34(S2): 1168-1172.
- [37] Chen D, Wang Q, Wang R, et al. Ternary oxide nanostructured materials for supercapacitors: a review [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(19): 10158-10173.
- [38] Hai A, Alqassem B, Bharath G, et al. Cobalt and nickel ferrites based capacitive deionization electrode materials for water desalination applications [J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 363: 137083.
- [39] Hu C, Dong J, Wang T, et al. Nitrate electro-sorption/reduction in capacitive deionization using a novel Pd/NiAl-layered metal oxide film electrode [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 335: 475-482.
- [40] Wang W, Liu Z, Zhang Z, et al. Highly Efficient Capacitive Deionization Enabled by NiCo4MnO₈. 5 Electrode s [J]. *Global Challenges*, 2022, 6(2): 2100095.
- [41] Shang X, Hu B, Nie P, et al. LiNi0. 5Mn1. 5O₄-based hybrid capacitive deionization for highly selective adsorption of lithium from brine [J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 258: 118009.
- [42] Wang G, Li D, Wang S, et al. Ternary NiFeMn layered metal oxide (LDO) compounds for capacitive deionization defluoridation: the unique role of Mn [J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 254: 117667.
- [43] Hu C, Wang T, Dong J, et al. Capacitive deionization from reconstruction of NiCoAl-mixed metal oxide film electrode based on the “memory effect” [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 459: 767-773.
- [44] 喻舰, 胡绅, 张须媚, 等. 提升电容去离子效能的电极材料功能化策略 [J]. *工业水处理*, 2021, 41(11): 32-39.
- [45] 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.
- [46] He Y, Chen W, Li X, et al. Freestanding three-dimensional graphene/MnO₂ composite networks as ultralight and flexible supercapacitor electrodes [J]. *ACS nano*, 2013, 7(1): 174-182.
- [47] Liu Y, Xu X, Lu T, et al. Nitrogen-doped electrospun reduced graphene oxide–carbon nanofiber composite for capacitive deionization [J]. *Rsc Advances*, 2015, 5(43): 34117-34124.
- [48] Yasin A S, Mohamed H O, Mohamed I M A, et al. Enhanced desalination performance of capacitive deionization using zirconium oxide nanoparticles-doped graphene oxide as a novel and effective electrode [J]. *Separation and Purification Technology*, 2016, 171: 34-43.
- [49] Ren Q, Wang G, Wu T, et al. Calcined MgAl-layered double hydroxide/graphene hybrids for capacitive deionization [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(18): 6417-6425.
- [50] Divyapriya G, Vijayakumar K K, Nambi I. Development of a novel graphene/Co₃O₄ composite for hybrid capacitive deionization system [J]. *Desalination*, 2019, 451: 102-110.
- [51] Younes H, Ravaux F, El Hadri N, et al. Nanostructuring of pseudocapacitive MnFe₂O₄/Porous rGO electrodes in capacitive deionization [J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 306: 1-8.
- [52] Yousef A, Al-Enizi A M, Mohamed I M A, et al. Synthesis and characterization of CeO₂/rGO nanoflakes as electrode material for capacitive deionization technology [J]. *Ceramics International*, 2020, 46(10): 15034-15043.

- [53] Yasin A S, hyun Kim D, Lee K. One-pot synthesis of activated carbon decorated with ZnO nanoparticles for capacitive deionization application [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 870: 159422.
- [54] Hussain T, Wang Y, Xiong Z, et al. Fabrication of electrospun trace NiO-doped hierarchical porous carbon nanofiber electrode for capacitive deionization [J]. Journal of colloid and interface science, 2018, 532: 343-351.
- [55] Angeles A T, Park J, Ham K, et al. High-performance capacitive deionization electrodes through regulated electrodeposition of manganese oxide and nickel-manganese oxide/hydroxide onto activated carbon [J]. Separation and Purification Technology, 2022, 280: 119873.
- [56] Feng J, Xiong S, Ren L, et al. Atomic layer deposition of TiO₂ on carbon-nanotubes membrane for capacitive deionization removal of chromium from water [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2022, 45: 15-21.