功能化石墨烯/活性炭复合电极及不对称电容器脱盐

卢 淼¹ 刘建允^{1,*} 程 健¹ 王世平¹ 杨健茂²⁽¹⁾ 东华大学环境科学与工程学院, 国家环境保护纺织污染防治工程技术中心, 上海 201620;⁽²⁾ 东华大学分析测试中心, 上海 201620)

摘要: 以3-氨丙基三乙氧基硅烷(AMPTS)修饰氧化石墨(GO)还原合成氨基功能化石墨烯(GP-NH₂)。傅里叶变换红外(FTIR)光谱和X射线能谱(EDX)分析证明了氨基基团的成功接枝。以GP-NH₂为添加剂, 制备胺化石墨烯/活性炭(GP-NH₂/AC)复合电极, 并以GP-NH₂/AC为正极, AC电极为对电极, 组装不对称电容器(AC||GP-NH₂/AC)用于电容脱盐。实验表明, AC||GP-NH₂/AC单循环脱盐量为7.63 mg·g⁻¹, 电流效率达77.6%。利用磺酸重氮盐接枝石墨烯制备磺化石墨烯(GP-SO₃H)及磺化石墨烯/活性炭(GP-SO₃H/AC)复合电极。并以GP-SO₃H/AC为负极, GP-NH₂/AC为正极, 组装不对称电容器(GP-SO₃H/AC||GP-NH₂/AC)用于电容脱盐, 其平均脱盐速率可达0.99 mg·g⁻¹·min⁻¹, 比纯AC电极提高了接近5倍。充放电速率提高了30%; 而且由于正、负极表面固有电荷的存在, 大大降低了反离子效应, 电流效率由40% (纯AC||AC对称电容器)提高到92.8%。表明电极内功能化导电石墨烯的存在既提高了导电性, 又兼具离子选择性的作用, 从而明显改善电极的脱盐性能。

关键词: 胺化石墨烯; 磺化石墨烯; 不对称电容器; 电容器脱盐

中图分类号: O646

Functionalized Graphene/Activated Carbon Composite Electrodes for Asymmetric Capacitive Deionization

LU Miao¹ LIU Jian-Yun^{1,*} CHENG Jian¹ WANG Shi-Ping¹ YANG Jian-Mao²⁽¹⁾ State Environmental Protection Engineering Center for Pollution Treatment and Control in Textile Industry, School of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, P. R. China;⁽²⁾ Analysis and Test Center, Donghua University, Shanghai 201620, P. R. China)

Abstract: Aminated graphene (GP-NH₂) was fabricated via the modification of graphite oxide (GO) with 3-aminopropyltriethoxysilane (AMPTS), and the covalent grafting of the amine functional groups was confirmed using Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy and energy-dispersive X-ray (EDX) spectroscopy. The aminated graphene (GP-NH₂)/activated carbon (AC) composite electrode (GP-NH₂/AC) was prepared, using the GP-NH₂ as an additive. An AC||GP-NH₂/AC asymmetric capacitor for capacitor deionization was then assembled using the GP-NH₂/AC electrode as the positive electrode and AC as the negative electrode. A salt removal of 7.63 mg·g⁻¹ was achieved using the AC||GP-NH₂/AC capacitor, and current efficiency was increased to 77.6%. A GP-SO₃H/AC electrode was then prepared by mixing AC with sulfonated GP. With GP-NH₂/AC as the positive electrode, and GP-SO₃H/AC as the negative electrode, a GP-SO₃H/AC||GP-NH₂/AC asymmetric capacitor was assembled for capacitive deionization. An average desalting rate of 0.99 mg·g⁻¹·min⁻¹ was achieved, almost five times higher than that achieved using an AC||AC symmetric capacitor. The charge-discharge rate showed a 30% increase. The existence of the intrinsic charge on the electrode surface greatly

Received: June 23, 2014; Revised: October 10, 2014; Published on Web: October 14, 2014.

*Corresponding author. Email: jianyun.liu@dhu.edu.cn; Tel: +86-21-67792381.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (21476047, 21105009), Foundation of State Key Laboratory of Electroanalytical Chemistry, China (SKLEAC201205), and Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (2232012A3-05).

国家自然科学基金(21476047, 21105009), 电分析国家重点实验室课题(SKLEAC201205)和中央高校基本科研业务费专项资金(2232012A3-05)资助

inhibited the migration of counter ions, so that the current efficiency was significantly enhanced (to 92.8%) in comparison with the value achieved using an AC||AC capacitor (40%). These results demonstrated that the functionalized graphene in the AC electrode not only enhanced the conductivity, but also controlled the selective adsorption of ions, thereby significantly improving the deionization performance.

Key Words: Aminated graphene; Sulfonated graphene; Asymmetric capacitor; Capacitive deionization

1 引言

随着人类生产、生活等各方面对淡水需求的迅速增长,开发高效节能的海水、苦咸水淡化技术日趋重要.^{1,2}目前,广泛应用的脱盐技术主要有反渗透³和蒸馏法,⁴均存在能耗较高的缺点.电容去离子技术(CDI),因其能耗低、水回收率高、电极再生简单和无二次污染等特点,目前备受关注,是一项具有发展前景的脱盐技术.^{5,6}

近年来,电容去离子技术已经成为国际前沿和研究的热点,通过选用不同的电极材料,如碳气凝胶、⁷碳纳米管、⁸碳纳米纤维⁹等,设计不同的电容器模型,¹⁰⁻¹²脱盐的吸附量得到了明显提升,但脱盐的电流效率低仍是制约其发展和应用的关键因素.电流效率,^{13,14}也称电荷效率或去离子效率,为实际脱盐所消耗电量与电容器充电电量的比值,与带相反电荷离子的吸附和带相同电荷离子(反离子)的解吸有关.其中,反离子的共存(反离子效应)大大降低了脱盐效率和电流效率,导致脱盐能耗升高.膜电容器(MCDI)¹⁵⁻¹⁷通过在电极表面置入离子交换膜材料,减弱反离子的迁移,有效提高电极的电流效率,但目前的离子交换膜材料一般直接置于电极表面,带来较大的MCDI界面电阻,电极极化严重,需要开发一种既能改善电极选择性,提高电流效率,又能降低电极内阻的电极材料.

石墨烯材料导电性能优异,其特有的平面单层结构易于化学修饰改性,在材料学、物理学、化学等学科领域得到了不断的发展和应用.^{18,19}Zhang实验小组²⁰⁻²²对石墨烯进行相关改性,取得较好的脱盐性能,如采用吡啶作为插层剂和分散剂修饰改性石墨烯,得到了高比电容、高稳定性和循环性的CDI电极材料.²⁰石墨烯表面比较容易功能化,同时又能保持一定的导电性,我们已经成功合成磺化石墨烯(GP-SO₃H),并掺杂活性炭制备复合电极(GP-SO₃H/AC),作为负组装机不对称电容器,其脱盐性能和电流效率明显提高.²³本文在此工作基础上,选用3-氨基丙基三乙氧基硅烷(AMPTS,结构示意图如图1所

示)为修饰剂,在石墨烯表面接枝氨基,制备胺化石墨烯,掺杂活性炭制备碳复合电极,得到不对称电容器正极材料,并研究其恒流充放电脱盐性能.进一步以GP-NH₂/AC电极为正极,GP-SO₃H/AC电极为负极,组装不对称电容器,研究正、负极均修饰功能基团的不对称电容器的脱盐性能.由于GP-NH₂和GP-SO₃H均具有高的导电性及表面高的荷电基团,有望在电极中既改善电极的电子导电性,又减弱反离子效应,从而增加电流效率及脱盐量.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂:活性炭(>2100 m²·g⁻¹)购于福州益环碳素有限公司,聚四氟乙烯乳液(PTFE,质量分数为60%)购于杜邦公司,丙酮(AR,99.5%)购于凌峰化学试剂有限公司,3-氨基丙基三乙氧基硅烷(AR,98.0%)购于百灵威,石墨(300目)、高锰酸钾(AR,99.5%)、浓硫酸(AR,98.0%)、过硫酸钾(AR,99.5%)、五氧化二磷(AR,98%)、双氧水(AR,30%)、盐酸(AR,36%–38%)、对氨基苯磺酸(AR,99.8%)、亚硝酸钠(AR,99%)等购于国药集团化学试剂有限公司.

仪器:S230-K电导率仪(梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司)、LAND蓝电电池测试系统(武汉市蓝电电子有限公司)、BT100-1L恒流泵(保定兰格恒流泵有限公司)、磁力搅拌器3671000(上海辰华仪器公司)、真空干燥箱DZF-6010(上海丞明仪器设备有限公司)、低温冷冻干燥机FD-1D-50(北京博医康实验仪器有限公司)、电子天平FA2004(上海上天精密仪

图1 3-氨基丙基三乙氧基硅烷(AMPTS)的结构式
Fig.1 Structural formula of 3-aminopropyltriethoxysilane (AMPTS)

器有限公司)、离子计 PXSJ-216(上海精密科学仪器有限公司).

2.2 胺化石墨烯的制备

参照文献²³⁻²⁵合成氧化石墨(GO). 将GO分散于丙酮中, 配置 $1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的GO悬浮液, 超声分散1 h后, 加入0.2 mL AMPTS, 强力搅拌6 h, 蒸发丙酮, 并用丙酮洗涤数次, 得到胺化氧化石墨烯(GO-NH₂). 再将GO-NH₂分散在去离子水中, 加入NaBH₄, 在70 °C水浴下还原, 用去离子水洗涤, 干燥得胺化石墨烯(GP-NH₂). GP-NH₂制备示意图如图2所示.

2.3 功能化石墨烯/活性炭(AC)复合电极的制备

将GP-NH₂与AC按质量比1:9与去离子水混合, 搅拌30 min, 再缓慢滴加PTFE乳液, 继续搅拌2 h; 静置除去上层水, 置于100 °C烘箱烘干, 得到絮状GP-NH₂/AC复合材料. 将复合材料加入少量乙醇, 滚压形成0.3 mm的炭片, 在5 MPa重压下, 将炭片压于钛网上, 55 °C下烘干, 即得到GP-NH₂/AC复合电极, 裁成3 cm×6 cm大小, 备用.

GP-SO₃H/AC复合电极采用文献²³方法制备得到. 将GP-SO₃H/AC复合电极裁成3 cm×6 cm大小, 备用.

采用上述类似方法制备纯AC电极及石墨烯

(GP)掺杂的GP/AC电极.

2.4 电容器组装及脱盐测试

将GP-NH₂/AC与AC电极, GP-NH₂/AC与GP-SO₃H/AC分别形成电极对, 组装电容去离子(CDI)单元AC||GP-NH₂/AC和GP-SO₃H/AC||GP-NH₂/AC. 以 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl (50 mL)为脱盐溶液. 以恒流模式施加电压, 并在充放电循环过程中利用电导率仪实时监测溶液电导率变化, 进行脱盐测试. 充电完成后, 采用自放电模式对电极进行再生.

采用同样方法组装AC||AC电容器和GP/AC||AC, 作为对照, 进行脱盐测试.

2.5 脱盐量和电流效率的计算

根据电极的质量(m)和一个充电过程电导率的变化, 可以计算脱盐量(M):

$$M = (\kappa_2 - \kappa_1) / 2m \quad (1)$$

其中 κ_1 、 κ_2 分别为充电前和充电后溶液中电导率值($\mu\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$), 常温常压下, NaCl质量浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)的2倍和电导率值近似相当.

电流效率(η_d), 又称电荷效率, 表示用于充电过程中吸附一定的盐对应的电荷量与充电电量的比值. 计算公式如下:

$$\eta_d = zF \frac{dn}{dq} \quad (2)$$

图2 胺化石墨烯(GP-NH₂)制备示意图

Fig.2 Schematic diagram of the preparation process for aminated graphene (GP-NH₂)

其中, z 为吸附离子电荷数, n 为循环溶液中吸附盐的摩尔量(mol); q 为充电电量(A·s); F 为法拉第常数($C \cdot mol^{-1}$).

2.6 表征方法

石墨烯样品的表面形貌采用透射电镜 (TEM, JEOL JEM-2010F) 在 200 kV 下扫描得到. 采用 IE 300X 能谱仪 (EDX, 英国 Oxford) 表征样品的成分. 将待测粉末样品利用压片机压片, 在压力为 10 MPa 下重压 3 min, 得到平整片状的样品. 采用 Nicolet iN10 MX 傅里叶变换红外光谱 (FTIR, 美国 Thermo-Fisher 公司) 表征样品的化学结构, 干燥后的样品与溴化钾按照 1:100 质量比混合压片, 以 4 cm^{-1} 扫描速率扫描 100 圈. 采用 NEXUS-670 傅里叶变换红外-拉曼光谱仪 (FTIR-Raman, 美国 Nicolet) 对样品进行结构分析, 激发波长 531 nm. 样品的表面形貌采用 JSM-5600LV 扫描电子显微镜 (SEM, 日本 JEOL 公司) 在不同加速电压下扫描得到. 胺化石墨烯/活性炭电极和纯活性炭电极的样品, 均是滚压成炭片, 烘干后测试. 采用 CHI630D 电化学工作站 (上海辰华仪器公司) 对电极的电化学特性进行研究. 以研究电极为工作电极, 和 AC 对电极组成电池, 采用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氯化钠溶液, 进行循环伏安测试 (CV) 和电化学阻抗测试 (EIS) 扫描. 阻抗测试条件: 频率 $1 \text{ mHz} - 100 \text{ kHz}$, 直流电压为 0 V, 交流振幅 5 mV. 接触角测试: 采用接触角仪 (上海梭伦信息科技有限公司) 测试 GP 和 GP-NH₂ 膜表面的水接触角.

3 结果与讨论

3.1 GP-NH₂ 的形貌表征和分析

利用 TEM 来表征 GP-NH₂ 的形貌, 图 3 为 GP-NH₂ 和石墨烯 GP 的 TEM 照片. 可以清晰看到, 未经修饰的 GP 片层较厚 (图 3(b)), 而 GP-NH₂ 呈褶皱起伏的薄纱状结构, 片层结构更薄, 证明氨基基团的接枝有助于石墨烯的进一步剥离, 减弱石墨烯团聚.

3.2 GP-NH₂ 的 FTIR 表征及膜表面润湿性测试

采用 FTIR 来表征氨基在石墨烯上的接枝情况. 图 4 是 GO 和 GP-NH₂ 的红外光谱图. GO 在 1060 cm^{-1} 处出现的特征峰对应于 C—O 振动吸收峰, 在 1714 cm^{-1} 处出现的特征峰对应于 C=O 伸缩振动, 在 1225 cm^{-1} 处出现的特征峰对应于 C—O—C 的伸缩振动, 说明石墨被充分氧化, 得到氧化程度较高的氧化石墨.^{26,27} 经胺化还原后所得到的 GP-NH₂ 在 1060 、 1714 cm^{-1} 处的吸收峰消失, 说明氧化石墨被还原.

图3 GP-NH₂ (a)和GP (b)的TEM照片
Fig.3 TEM photos of GP-NH₂ (a) and GP (b)

在 3396 cm^{-1} 出现的增大的吸收峰为 N—H 的伸缩振动贡献,²⁸⁻³⁰ 但未观察到氨基的双峰, 可能是样品表面羟基或吸附水分干扰等, 在 1595 cm^{-1} 处出现 N—H 的弯曲振动及在 1250 cm^{-1} 出现的 C—N 伸缩振动可以进一步确认氨基的存在.²⁸⁻³⁰ 结合 1005 和 1100 cm^{-1} 出现的强而宽的 Si—O 特征吸收峰,^{31,32} 可以确定氨基硅氧基团在石墨烯上的成功接枝. 氨基基团的接枝, 有助于改善其表面亲水性, 提高电极表面离子迁移、扩散速率, 提高电极的离子导电性, 改善电极内部的电势, 减少反离子效应.

图 5 为 GP 和 GP-NH₂ 膜表面的水接触角测试图. 对比图 5(a) 和 5(b), GP 表面平均接触角为 122.6° , 为疏水性表面; 而 GP-NH₂ 表面平均接触角

图4 GO (a)和GP-NH₂ (b)的FTIR 光谱图
Fig.4 FTIR spectra of GO (a) and GP-NH₂ (b)

图5 GP (a)和GP-NH₂ (b)的接触角测试图
Fig.5 Contact angle measurement of GP (a) and GP-NH₂ (b)

为86.1°, 表现为一定的亲水性. 说明氨基基团的成功接枝, 改善了石墨烯的微观结构和表面性质, 提高亲水性, 有利于离子在表面的扩散和迁移, 从而改善电极的脱盐性能.

3.3 GP-NH₂的EDX表征

为了进一步证明基团的接枝成功, 通过EDX对GP-NH₂样品进行元素分析, 如图6所示. 右上图为样品中各元素半定量分析结果. N元素含量的质量分数为3.17%, Si元素含量约为1.58%, 因此N、Si元素的存在说明了AMPTS中的氨基硅氧基团成功接枝在石墨烯表面. 这与红外表征结果一致.

3.4 GP-NH₂的Raman表征

采用拉曼(Raman)光谱分析胺化石墨烯的结构. 高纯石墨具有规则的结构, 其特征拉曼光谱中存在

图6 GP-NH₂的EDX图
Fig.6 EDX spectrum of GP-NH₂

表示碳原子有序的六方排列结构的G峰(~1564 cm⁻¹)和表示边缘缺陷或碳原子无序性的D峰(~1355 cm⁻¹), 且峰强比 $I_D/I_G < 1$.^{33,34} 图7是GP-NH₂和GP的拉曼光谱图. GP拉曼光谱图(曲线b)的D峰和G峰强度比为 $I_D/I_G \approx 1$, 说明石墨烯的不规则度增加. 而GP-NH₂对应的D峰(1325 cm⁻¹)与G峰(1586 cm⁻¹), 峰强比 $I_D/I_G > 1$, 说明石墨烯胺化后, 石墨层间引入了大量基团, 导致了缺陷的产生, 且由于新的基团引入产生新键, 无序度增加.

3.5 GP-NH₂/AC复合电极的形貌表征

将GP-NH₂与AC混合, 制备GP-NH₂/AC复合电极. 电极易辊压, 且机械性能较好. 图8为GP-NH₂/AC电极和AC电极的SEM图. 相比纯AC电极(图8(b)), GP-NH₂/AC复合电极的形貌无太大变化, 电极表面粘结剂的纤维化比较明显. 表明GP-NH₂在AC中的掺杂并不影响电极的表面结构, GP-NH₂均匀分散在活性炭颗粒间, 这有利于增加电极的导电性, 改善离子在AC表面的扩散和吸附, 将在随后的实验中进一步证明.

3.6 GP-NH₂/AC复合电极的电化学测试

图9为GP-NH₂/AC、GP/AC和AC在扫描速率为2 mV·s⁻¹时循环伏安曲线. 由图9(A)可以清晰看出, 三者均呈典型的电化学双电层充放电特征. GP/AC的比电容(61.37 F·g⁻¹)相比纯AC电极(53.99 F·g⁻¹)有所增加, 说明石墨烯掺杂改善了电极导电性. 而GP-NH₂/AC的比电容(64.83 F·g⁻¹)更大, 随着GP-NH₂的掺杂, 使AC表面的亲水性进一步增大, 进而改善离子在电极表面的扩散及迁移速度, 导致比电容增大. 电容性能的提高有利于充电过程中离子的吸附. 图9(B)为GP-NH₂/AC在不同扫速下的循环伏安曲线. 由图可知, 低扫速下曲线呈理想矩形, 电容特征明显; 扫速提高, 循环伏安曲线逐渐偏离矩形,

图7 GP-NH₂ (a)和GP (b)的拉曼光谱图
Fig.7 Raman spectra of the GP-NH₂ (a) and GP (b)

图8 GP-NH₂/AC (a)和AC (b)电极的SEM照片
Fig.8 SEM images of the GP-NH₂/AC (a) and AC (b) electrodes

说明其电容贡献主要是活性炭的微孔结构。

图10为GP-NH₂/AC、GP/AC和AC电极在1 mol·L⁻¹ NaCl溶液中测试的阻抗曲线。在高频区域, 和实轴相交值表示电池的等效串联电阻(ESR), 阻抗曲线半圆弧对应电子转移电阻(R_{ct})。相同电解液时, AC电极具有较大的ESR, 说明其较大的电极内阻; 同时GP-NH₂/AC和GP/AC电极的 R_{ct} 值比AC电极明显减小, 说明胺化石墨烯和石墨烯的添加有利于提高电极的导电性能。在低频区域, 阻抗曲线的倾斜直线代表离子在电极上的扩散能力, 直线越靠近虚轴, 离子越接近理想的扩散, 离子传输速率越快。相比GP/AC和AC电极, GP-NH₂/AC电极的扩散更容易, 电阻小, 证明GP-NH₂/AC电极具有更理想的电容特性。

3.7 GP-NH₂/AC复合电极的脱盐性能

以GP-NH₂/AC电极为正极, AC电极为负极, 组装AC||GP-NH₂/AC不对称电容器进行脱盐性能研究。充放电循环过程中实时记录电导率随时间的变化。图11为AC||GP-NH₂/AC、AC||GP/AC及AC||AC在充放电循环过程中电导率随时间变化曲线。由图11可知, 充电过程中离子在电极上吸附, 电导率下降; 放电过程中电导率上升, 离子从电极上可逆脱

图9 (A) GP-NH₂/AC (a), GP/AC (b)和AC (c)电极在1 mol·L⁻¹ NaCl溶液中的循环伏安图; (B) GP-NH₂/AC在不同扫描速率下的循环伏安图

Fig.9 (A) Cyclic voltammograms (CVs) of the GP-NH₂/AC (a), GP/AC (b), and AC (c) electrodes in 1 mol·L⁻¹ NaCl solution; (B) CVs of GP-NH₂/AC with different scan rates scan rate/(mV·s⁻¹): (A) 2; (B) (a) 2, (b) 5, (c) 8, (d) 10

附, 实现电极再生。很明显, 在GP-NH₂/AC复合电极上, 电导率下降速度更快, 离子吸附容量更大, AC||AC在充电过程中电导率下降速率慢, 根据式(1)

图10 GP-NH₂/AC (a), GP/AC (b)和AC (c)电极在1 mol·L⁻¹ NaCl溶液中的电化学阻抗谱(EIS)
Fig.10 Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) of the GP-NH₂/AC (a), GP/AC (b), and AC (c) electrodes in 1 mol·L⁻¹ NaCl solution

图 11 AC||GP-NH₂/AC (a), AC||GP/AC (b)和AC||AC (c) 电容器在充放电过程中溶液电导率变化

Fig.11 Conductivity variation of the solution of AC||GP-NH₂/AC (a), AC||GP/AC (b), and AC||AC (c) capacitors during charge-discharge process

和(2)分别求得平均单循环脱盐量为 $4.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 电流效率为40%左右; AC||GP/AC在充电过程中电导率下降速度有一定增加, 平均单循环脱盐量为 $6.8 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 说明石墨烯的掺杂有助于改善电极的导电性, 提高电极的脱盐量; AC||GP-NH₂/AC平均单循环脱盐量可达 $7.63 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 为AC||AC的1.7倍, 且电流效率增加到77.6%, 明显优于AC||AC和AC||GP/AC电容器. 证明GP-NH₂的掺杂, 不仅能够改善电极的导电性能, 同时表面氨基基团能促进离子的吸附, 减弱反离子效应所消耗的能耗, 提高电极的电流效率.

3.8 GP-SO₃H/AC||GP-NH₂/AC 不对称电容器脱盐性能研究

在以GP-SO₃H/AC电极为负组装的不对称电容器GP-SO₃H/AC||AC中, 已经证明脱盐量及电流效率均有明显的提高.²⁰ 为了验证两电极均含有功能化基团的石墨烯对脱盐性能的进一步改善, 以GP-NH₂/AC电极为正极, GP-SO₃H/AC电极为负极, 组装GP-SO₃H/AC||GP-NH₂/AC不对称电容器, 研究该不对称电容器的脱盐性能和循环稳定性.

不对称电容器在 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的NaCl溶液中循环过夜, 进行恒流充放电测试, 记录电导率对时间的变化值, 分析电容器的脱盐性能. 图12为GP-SO₃H/AC||GP-NH₂/AC, GP-SO₃H/AC||AC和AC||AC恒流充放电过程中电导率随时间的变化. 由图可知, GP-SO₃H/AC||GP-NH₂/AC的脱盐量数据接近 $10.6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 比AC||AC电容器有明显改善, 与GP-SO₃H/AC||AC的脱盐量相当, 但其吸脱附速率较快, 单个循环的充放电时间大大缩短, 这将有利于提高

图 12 GP-SO₃H/AC||GP-NH₂/AC (a), GP-SO₃H/AC||AC (b)和AC||AC (c)电容器在充放电循环中溶液电导率变化

Fig.12 Conductivity variation of the solution of GP-SO₃H/AC||GP-NH₂/AC (a), GP-SO₃H/AC||AC (b), and AC||AC (c) capacitors in charge-discharge cycling

产水量. 将各种不同电容器的脱盐数据总结于表1中. 对比发现, 当有荷电基团修饰时, 电容器的脱盐速率和电流效率明显提高. AC||GP-SO₃H/AC电容器的脱盐速率和电流效率比GP-NH₂/AC||AC的偏高, 这可能因为, 与氨基相比, 磺酸基团为强酸性, 解离较完全而具有高的电荷密度, 从而导致较强的静电场. GP-NH₂/AC||GP-SO₃H/AC电容器的脱盐速率为 $0.99 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, 电流效率达到92.8%, 说明当正负极均含有功能化石墨烯时, 在充电过程中, 有利于离子在电极内迁移和吸附, 而且能阻止反离子的移动, 使正、负极上的反离子效应同时得到抑制. 因此, 其吸脱附时间更短, 脱盐速率更快, 电流效率更高. 该电流效率值(92.8%)几乎和膜电容器装置的效果相当.^{16,17}

3.9 GP-SO₃H/AC||GP-NH₂/AC的循环稳定性

不对称电容器继续进行连续充放电循环, 记录不同时期的脱盐量变化, 考察电极电脱盐稳定性. 图13为GP-SO₃H/AC||GP-NH₂/AC长时间循环过程脱盐量变化曲线. 经长达一周时间的不间断充放电循环与测试, 电容器的脱盐性能稳定. 电容器初始

表 1 不同电容器脱盐量和电流效率对比
Table 1 Comparison of salt removal and current efficiency on different capacitors

Capacitor	$v/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$\eta_d/\%$
AC AC	0.21	40.0
AC GP/AC	0.37	48.7
AC GP-NH ₂ /AC	0.55	77.6
GP-SO ₃ H/AC AC	0.62	89.4
GP-SO ₃ H/AC GP-NH ₂ /AC	0.99	92.8

v : salt removal rate; η_d : current efficiency

图13 GP-SO₃H/AC||GP-NH₂/AC 电容器脱盐稳定性测试

Fig.13 Desalination stability test of GP-SO₃H/AC||GP-NH₂/AC capacitor

的脱盐量仅降低15%,且3–4天运行后,脱盐量基本不变.前期较明显的脱盐量下降主要是由于材料内一些不可逆位点的吸附导致的.但后期的脱盐值基本稳定,没有大的波动,循环可逆性好.

4 结论

以AMPTS为修饰剂,经胺化反应成功合成GP-NH₂,并以GP-NH₂为添加剂制备GP-NH₂/AC复合电极.由于GP-NH₂的掺杂,复合电极的电容特性和导电性明显提升.以GP-NH₂/AC为正极和AC电极组装不对称电容器用于电化学脱盐,平均单循环脱盐量达7.63 mg·g⁻¹,电流效率达到77.6%.进一步以GP-NH₂/AC为正极,GP-SO₃H/AC为负极,组装不对称电容器进行脱盐研究,证明GP-SO₃H/AC||GP-NH₂/AC不对称电容器的脱盐速率最快,电流效率提高到92.8%.因此带电荷石墨烯在电极内的掺杂,既增加了电极的导电性,又改善了电极内部的微环境,促进电极内离子的扩散和迁移,同时由于固有电荷的存在,显著抑制了反离子在电极上的迁移,从而大大提高了电流效率,实验结果和膜电容器的电流效率相当,起到了离子选择性吸附的作用.该研究结果为电容脱盐机理的分析及新材料的选择提供非常重要的依据.

References

- (1) Sheikholeslami, R. *Desalination* **2009**, *248*, 218. doi: 10.1016/j.desal.2008.05.058
- (2) Porada, S.; Zhao, R.; Van Der Wal, A.; Presser, V.; Biesheuvel, P. M. *Prog. Mater. Sci.* **2013**, *58*, 1388. doi: 10.1016/j.pmatsci.2013.03.005
- (3) Xu, P.; Drewes, J. E.; Kim, T. U.; Bellona, C.; Amy, G. *J. Membrane Sci.* **2006**, *279*, 165. doi: 10.1016/j.memsci.2005.12.001
- (4) Sharifi, M.; Zebbarth, B. J.; Burton, D. L.; Grant, C. A.; Hajabbasi, M. A.; Abbassi-Kalo, G. *Commun. Soil Sci. Plan.* **2009**, *40*, 2505. doi: 10.1080/00103620903111376
- (5) Welgemoed, T. J.; Schutte, C. F. *Desalination* **2005**, *183*, 327. doi: 10.1016/j.desal.2005.02.054
- (6) Zou, L.; Morris, G.; Qi, D. *Desalination* **2008**, *225*, 329. doi: 10.1016/j.desal.2007.07.014
- (7) Pekala, R. W.; Farmer, J. C. Alviso, C. T.; Tran, T. D.; Mayer, S. T.; Miller, J. M.; Dunn, B. *J. Non-Cryst. Solids* **1998**, *22*, 74.
- (8) Wang, X. W.; Jiang, F. T.; Suo, Q. L.; Fang, Y. Z.; Lu, Y. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2011**, *27*, 2605. [王喜文, 姜芳婷, 索全伶, 方玉珠, 路 勇. 物理化学学报, **2011**, *27*, 2605.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20111116
- (9) Liu, J. Y.; Wang, S. P.; Yang, J. M.; Liao, J. J.; Lu, M.; Pan, H. J.; An, L. *Desalination* **2014**, *344*, 446. doi: 10.1016/j.desal.2014.04.015
- (10) Suss, M. E.; Baumann, T. F.; Bourcier, W. L.; Spadaccini, C. M.; Rose, K. A.; Santiago, J. G.; Stadermann, M. *Energ. Environ. Sci.* **2012**, *5*, 9511. doi: 10.1039/c2ee21498a
- (11) Porada, S.; Sales, B. B.; Hamelers, H. V. M.; Biesheuvel, P. M. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 1613. doi: 10.1021/jz3005514
- (12) Oren, Y.; Soffer, A. *J. Appl. Electrochem.* **1983**, *13*, 489. doi: 10.1007/BF00617523
- (13) Anderson, M. A.; Cudero, A. L.; Palma, J. *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 3845. doi: 10.1016/j.electacta.2010.02.012
- (14) Cohen, I.; Avraham, E.; Noked, M.; Soffer, A.; Aurbach, D. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 19856. doi: 10.1021/jp206956a
- (15) Lee, J. B.; Park, K. K.; Eum, H. M.; Lee, C. W. *Desalination* **2006**, *196*, 125. doi: 10.1016/j.desal.2006.01.011
- (16) Biesheuvel, P. M.; Zhao, R.; Porada, S.; Van der Wal, A. *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *360*, 239. doi: 10.1016/j.jcis.2011.04.049
- (17) Li, H.; Zou, L. *Desalination* **2011**, *275*, 62. doi: 10.1016/j.desal.2011.02.027
- (18) Wan, W. B.; Zhao, Z. B.; Hu, H.; Zhou, Q.; Fan, Y. R.; Qiu, J. S. *New Carbon Mater.* **2011**, *26*, 16. [万武波, 赵宗彬, 胡 涵, 周 泉, 范彦如, 邱介山. 新型炭材料, **2011**, *26*, 16.]
- (19) Wen, X. R.; Zhang, D. S.; Yan, T. T.; Zhang, J. P.; Shi, L. Y. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *39*, 12334.
- (20) Wang, H.; Zhang, D. S.; Yan, T. T.; Wen, X. R.; Shi, L. Y.; Zhang, J. P. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 23745. doi: 10.1039/c2jm35340g
- (21) Zhang, D. S.; Yan, T. T.; Shi, L. Y.; Peng, Z.; Wen, X. R.; Zhang, J. P. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 14696. doi: 10.1039/c2jm31393f
- (22) Wang, H.; Shi, L. Y.; Yan, T. T.; Zhang, J. P.; Zhong, Q. D.; Zhang, D. S. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 4739.
- (23) Lu, M.; Liu, J. Y.; Wang, S. P.; Cheng, J. *Chem. J. Chin. Univ.* **2014**, *35* (7), 1546. [卢 淼, 刘建允, 王世平, 程 健. 高等学校化学学报, **2014**, *35* (7), 1546.]

- (24) Hummers, W. S.; Offeman, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 339.
- (25) Xu, Y. X.; Bai, H.; Lu, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5856. doi: 10.1021/ja800745y
- (26) Si, Y.; Samulski, E. T. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 1679. doi: 10.1021/nl080604h
- (27) Stankovich, S.; Piner, R. D.; Nguyen, S. B. T.; Ruoff, R. S. *Carbon* **2006**, *44*, 3342. doi: 10.1016/j.carbon.2006.06.004
- (28) Yang, J.; Zou, L.; Choudhury, N. R. *Electrochim. Acta* **2013**, *91*, 11. doi: 10.1016/j.electacta.2012.12.089
- (29) Kumar, M.; Singh, K.; Dhawan, S. K.; Tharanikarasu, K.; Chung, J. S.; Kong, B. S.; Hur, S. H. *Chem. Eng. J.* **2013**, *231*, 397. doi: 10.1016/j.cej.2013.07.043
- (30) Fang, F.; Kong, L.; Huang, J.; Wu, S.; Zhang, K.; Wang, X.; Liu, J. *J. Hazard. Mater.* **2014**, *270*, 1. doi: 10.1016/j.jhazmat.2014.01.031
- (31) Hari, S.; Goossens, A. M.; Vandersypen, L. M. K.; Hagen, C. W. *Microelectron. Eng.* **2014**, *121*, 122. doi: 10.1016/j.mee.2014.04.037
- (32) Liu, C. P.; Chang, M. W.; Chuang, C. L. *Curr. Appl. Phys.* **2014**, *14*, 653. doi: 10.1016/j.cap.2014.02.017
- (33) Huang, W.; Ouyang, X.; Lee, L. J. *ACS Nano* **2012**, *6*, 10178. doi: 10.1021/nn303917p
- (34) Kudin, K. N.; Ozbas, B.; Schniepp, H. C.; Prud'Homme, R. K.; Aksay, I. A.; Car, R. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 36. doi: 10.1021/nl071822y

2015年东方胶化杯全国胶体化学研究生优秀成果奖评选通知

为促进中国的胶体化学发展,鼓励这一领域青年学生的进取精神,2002年起特设立全国胶体化学研究生奖学金,以表彰优秀的胶体化学专业研究生。

申请资格与范围

全国范围内各大学、科研机构在读的胶体化学专业研究生(含博士生)均有资格申请。申请人应在胶体与界面化学领域取得较为突出的创新性结果。发表一定数量的优秀科研论文(含已接受)。申请人的所有成果必须是在研究生阶段进行或完成的。在职研究生不参与本奖学金评选。对于积极参加全国胶体与界面专业委员会学术活动的科研小组,将采取适度倾斜政策给予支持。

评选程序

(1) **本人申请:** 申请人需提交个人简历(含联系方式)、学术论文发表及已接受目录(含全部作者的正确顺序、期刊、年、卷(期)、页),发表论文的PDF文件,科研工作自评,论文工作概况。已接受文章须具备期刊的接收函(含Email)。并说明参加胶体与界面化学专业委员会的会议情况。

(2) **单位推荐:** 申请人须有本单位两名副教授以上职称的老师(含导师)推荐。各单位原则上最多推举两名。

(3) **专家评审:** 由胶体与界面化学专业委员会组织专家进行评审,确定获奖名单。

评选进程

2015年3月1日前递交个人申请与推荐材料(含电子版、纸版),经专家评审后于2015年4月正式公布并举行颁奖仪式。

联系人: 黄建滨 Tel: 010-62753557

Email: JBHuang@pku.edu.cn

邮寄地址: 北京大学化学与分子工程学院

邮政编码: 100871

本奖学金的设立获得了北京东方德菲胶体化学仪器有限公司大力支持与独家赞助。

本奖项评选工作的最终解释权在中国化学会胶体与界面化学专业委员会。

中国化学会胶体与界面化学专业委员会

2014年11月