

电容去离子技术在选择性分离中的应用和挑战

杨 群, 徐子阳, 张常勇*

(中国科学技术大学 环境科学与工程系, 安徽 合肥 230026)

摘要: 水溶液中离子的选择性分离对于水质净化和资源回收具有重要的意义。电容去离子(Capacitive Deionization, CDI)是一种新型的电驱动脱盐技术,在近年来逐渐应用于多组分溶液中目标离子的选择性分离。由于 CDI 具有可定制的电极材料和界面,以及灵活的操作条件,在调节离子电吸附过程中具有较大优势,从而可实现目标物质的选择性分离。本综述回顾了 CDI 的发展历程,重点介绍了利用新型电极和膜材料从水中选择性去除离子的机制,并探讨了材料化学修饰方法和不同操作因素对 CDI 选择性的影响。最后,本文强调了 CDI 在选择性分离实际应用中仍面临着一些挑战,包括传统碳基电极选择性潜力不足、新型膜材料有待开发、选择分离性能评价体系不全面以及系统设计研究不足等,同时展望了其在电子、稀土、食品等相关行业的发展方向,将为研究人员开发低碳高效的 CDI 选择性分离技术提供参考。

关键词: 电容去离子;选择性分离;水质净化;资源回收;界面调控

中图分类号: X703

文献标识码: A

Applications and challenges of capacitive deionization technology in selective separation

YANG Qun, XU Ziyang, ZHANG Changyong*

(Department of Environmental Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: The selective separation of ions in aqueous solutions is of significant importance for water purification and resource recovery. Capacitive deionization (CDI) has emerged as a novel electro-driven desalination process that is gradually being applied in the selective separation of target ions from multicomponent solutions. By utilizing customizable electrode materials, interfaces, and adaptable operating conditions, CDI offers substantial advantages in modulating ion adsorption processes, thereby achieving selective separation of target species. This review provides a retrospective analysis of the developmental trajectory of CDI, with a focus on the mechanisms employed for the selective removal of ions from water using innovative electrode and membrane materials. Additionally, we delve into discussions on the impact of material chemical modifications and various operational factors on CDI selectivity. The paper also highlights several challenges faced by CDI in practical selective separation applications, including the limited selectivity potential of traditional carbon-based electrodes, the need for the development of novel membrane materials, incomplete evaluation systems for selective separation performance, and inadequate research in system design. Furthermore, this review provides insights into the future prospects of CDI in industries such as electronics, rare earths, and food, providing guidance to researchers for the development of low-carbon and efficient CDI selective separation processes.

Keywords: Capacitive deionization; Selective separation; Water purification; Resource recycling; Interface control

收稿日期: 2023-12-23

DOI: 10.20078/j.eep.20240114

基金项目: 国家自然科学基金面上资助项目 (NSFC-52370090)

作者简介: 杨 群 (2001—), 男, 安徽亳州人, 硕士研究生, 主要从事电化学资源化过程研究。E-mail: 1173022985@qq.com

通讯作者: 张常勇 (1989—), 男, 湖北十堰人, 教授, 主要从事电化学水处理研究。E-mail: changyongzhang@ustc.edu.cn

0 引言

当前经济发展、人口激增以及气候变化等因素正在加剧淡水资源短缺的问题,而全球对洁净水的需求也急剧增长。在应对淡水危机方面,海水淡化被视为有效途径之一。传统的脱盐方法,如反渗透(RO)、电渗析(ED)、多级闪蒸(MSF)以及多效海水淡化(MED)等,通常会彻底去除盐分,很少考虑离子选择性。然而,无论是从人体健康还是从能源与成本的角度考虑,将水中的离子完全去除并非必要,对目标离子进行浓缩纯化和分离往往具有更重要的意义,例如饮用水中微量矿物元素的保留、废水中有毒离子(如砷、硼等)的选择性去除或高价值离子(如锂、磷酸盐等)的回收。CDI是一种新兴的脱盐技术,利用具有低电势(通常 $\leq 1.2\text{ V}$)的多孔电极,通过电吸附去除水溶液中的离子^[1]。其定制化的电极材料和界面以及操作的灵活性,使得 CDI 具备选择性分离的能力。

CDI 系统构型发展如图 1 所示,首个 CDI 系统于 1960 年问世,经典的 CDI 构型包括水流方向垂直于电场方向的流过式 CDI(Flow-through CDI)和 水流方向平行于电场方向的流过式 CDI(Flow-by CDI),后续通过改进构型显著提升了其吸附性能^[2]。在电极和水流通道之间添加离子交换膜(Ion Exchange Membranes, IEMs),称为膜 CDI(Membrane CDI, MCDI)。IEMs 不仅可以提高脱

盐效率,还能抑制溶解氧还原和炭电极氧化等法拉第电极反应的发生以增加炭电极运行寿命^[3]。在 MCDI 基础上,固定电极更换为流动碳浆,进而衍生出流动电极 CDI(Flow-electrode CDI, FCDI),其中的流动电极可通过蠕动泵送至电极室,能够实现高浓度溶液连续脱盐,无需单独的解吸步骤^[4]。将赝电容电极引入 CDI,构成了混合式 CDI(Hybrid CDI, HCDI)、摇椅式 CDI(Rocking-chair CDI, RCDI)和脱盐 CDI 电池(Battery CDI, BDI),其通过法拉第反应(即可逆氧化还原反应)机制去除离子。HCDI 通常由用于离子嵌入/脱嵌的赝电容电极、用于反离子吸附/脱附的电容电极以及 IEMs 组成^[5]。HCDI 系统的不对称结构会产生不平衡的离子存储,从而限制其脱盐性能。因此,有研究者开发出了 RCDI,其由两种相同的赝电容阴极材料组成,通道由 AEM 隔开,无需单独的电极再生步骤即可同时吸附和解吸离子。BDI 与 HCDI 结构相似,由两个对称性赝电容电极组成,同时对阴离子和阳离子进行嵌入/脱嵌。CDI 可在常温常压下运行,具有外加电压较低、操作简单、易于自控等优点。在过去的几十年里,CDI 受到了研究者们日益广泛的关注,相关出版物的数量呈指数增长,近二十年来 Web of Science 上以“Capacitive deionization”为主题的论文总量已超过 2 500 篇(图 2)。

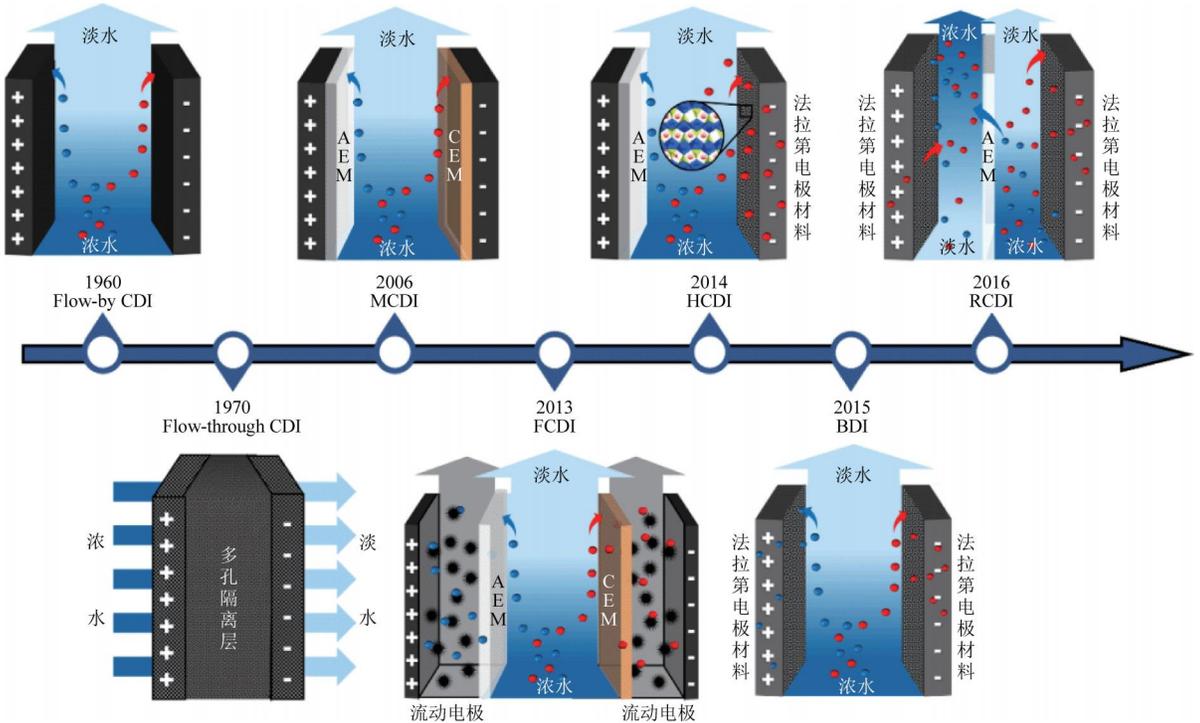


图 1 CDI 系统构型发展图

Fig. 1 CDI system configuration development diagram

由于 CDI 具有电极易于调控、可耦合离子选择性膜和聚合物涂层材料、操作条件灵活等优点,在选择性物质领域具有巨大潜力。在近二十年,相关的出版物数量显著增加,到目前为止,所占的比例已经达到了 15%。从复杂体系中选择性分离目标污染物或浓缩纯化有价物质是一项关键挑战。研究人员通过调整电极孔径、耦合膜材料、优化操作参数等方法显著提高了 CDI 电极的选择性。例如调控电极孔径及其分布可以优先吸附与其大小相当的水合离子,通过在电极上进行化学修饰、添加 IEMs 或涂层等措施也可以提升其选择性^[6-7]。研究表明,在 MCDI 体系中,膜的使用可以优先吸引二价或多价离子,这有助于提高 CDI 的选择性脱盐能力,并有效避免共离子排斥效应^[8],允许目标离子优先吸附。此外,使用金属氧化物^[9]、石墨烯气凝胶^[10]、MXene^[11] 和其他材料进行离子嵌入也可以选择性地去除水合半径较小的离子。

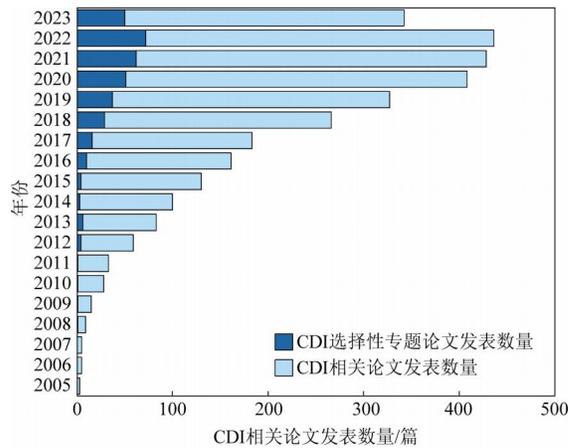


图 2 CDI 有关论文及“选择性分离”专题论文发表数量 (数据来源于 Web of Science)

Fig. 2 Number of CDI related papers and papers on the topic "Selective Separation" (Data from Web of Science)

尽管研究者们已经对 CDI 进行了广泛地探索,但针对 CDI 在选择性分离中的总结相对较少。本文综述了利用 CDI 进行选择物质分离的研究现状,总结了 CDI 产生选择性的机制,并比较了其分离性能,阐述了操作参数对选择性的影响,探讨了 CDI 在选择性分离实际应用面临的挑战,展望了其未来发展方向。

1 选择性材料及方法

CDI 通过形成双电层 (Electrical Double Layer, EDL) 储存离子,包括静电吸附和化学相互

作用。基于此原理,电极材料可分为两种主要类型:电容材料 (非法拉第材料) 和赝电容材料 (法拉第材料)。前者通常由多孔活性炭制成,其表面可吸附大量离子;后者通过氧化还原反应存储离子,但不改变存储离子的形态。此外,还有其他类型的材料,例如转化材料,通过参与离子的氧化还原反应储存离子,但在最近的研究中并不常见。因此,本章节主要总结了电容材料和赝电容性材料的选择性机制,并比较了两者的选择性性能。

1.1 碳基电容材料

电容材料大多为碳基材料,主要包括未改性碳材料和改性碳材料。未经改性的碳材料主要利用离子的不同物理性质 (如水合半径、价态、电负性等) 以及碳电极与目标离子之间的弱相互作用实现选择性吸附 (表 1)。目标离子的水合半径与电极孔径尺寸之间的大小会影响 CDI 的选择性 (图 3(a))。早在 2001 年,ELIAD 等就证实了离子选择性与水合离子半径之间的关系,他们发现单价离子水合半径小于多孔碳电极的平均孔径尺寸,单价离子的选择性也优于二价离子^[12]。HAN 等使用三种不同孔径分布的活性炭布电极探究了选择性与孔径分布之间的关系,根据介孔率和微孔率的不同,电极对不同水合半径的离子表现出不同的选择性^[13]。高微孔率的活性炭布电极会优先吸附水合半径较小的离子。ZHANG 等使用了亚纳米孔和极窄孔径分布的活性炭布,通过调节孔隙和离子水合半径的大小关系,实现了 Cs⁺ 和 K⁺ 在 Na⁺、Li⁺、Mg²⁺ 和 Ca²⁺ 混合溶液中的选择性分离,表现出较高的单价离子选择性^[14]。CERÓN 等通过调整分层碳气凝胶电极的合成过程调节其孔径分布,定制了选择性,实现了在 Ca²⁺ 和 Na⁺ 的选择性吸附之间有效切换^[15]。这些结果表明,未改性的碳基电容电极会优先吸附水合半径与其孔径尺寸相似的离子。ZAFRA 等研究了不同孔径尺寸的活性炭电极对不同营养元素 (Cl⁻、NO₃⁻ 和 H₂PO₄⁻/HPO₄²⁻) 的选择性吸附能力^[16],结果发现 H₂PO₄⁻/HPO₄²⁻ 的吸附量低于 Cl⁻、NO₃⁻。他们将此归因于所用活性炭材料对尺寸较小的离子 (Cl⁻ 和 NO₃⁻) 的筛分作用,这些活性炭材料的平均孔径为 0.855 nm,这一发现与之前的报道一致。

除了目标离子水合半径与电极孔径尺寸的关系外,目标离子的价态也会影响其在 CDI 中的选择性。较高价态的离子可以通过与电极更强的静

表 1 电极孔径对 CDI 选择性的影响

Table 1 Effect of electrode pore size on CDI selectivity

碳材料电极	平均孔径/nm	溶液组成	离子选择性差异	参考文献
活性炭布	0.038		$\text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$ $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$	[13]
	0.067	$\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{NO}_3^-$	$\text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$ $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$	[13]
	0.072		$\text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{F}^-$ $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Li}^+$	[13]
微孔活性炭布	0.600~1.000	$\text{Cs}^+, \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{Li}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$	$\text{Cs}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ >$ $\text{Mg}^{2+} > \text{Li}^+ > \text{Ca}^{2+}$	[14]
分层碳气凝胶单体	<1.000	$\text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}$	$\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+}$	[15]
微孔分层碳气凝胶	>1.000	$\text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+$	[15]
活性炭	0.855	$\text{Cl}^-, \text{NO}_3^-, \text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{HPO}_4^{2-}$	$\text{Cl}^- / \text{NO}_3^- > \text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$	[16]

电作用优先吸附在 EDL 中(图 3(b))^[17-18]。除静电吸引力增强吸附作用外,GAO 等使用碳纳米管电极,通过电荷排斥作用,也获得了较高的二价离子选择性^[19]。此外,也有研究表明目标离子的价态会影响其在电场作用下的扩散速率,从而影响离子在 CDI 中的选择性(图 3(c))。XING 等采用一维 EDL 模型研究了碳电极在 Cl^- 与 ClO_4^- 混合盐溶液中对 ClO_4^- 的选择性^[20],即使在 ClO_4^- 浓度较低时,碳电极对 ClO_4^- 的选择性也能达到 11 左右,他们将这种高选择性值归因于 $\text{ClO}_4^- (9 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$ 比 $\text{Cl}^- (1 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$ 在碳孔内具有更高的扩散速率。

此外,SUN 等提出了另一种基于电负性的碳电极离子吸附机制(图 3(d))^[21]。作者认为电极的选择性来源于其与溶液中阴离子的氢键作用,阴离子的电负性决定了其对电极表面的亲和力,而非水合离子半径。在相同的进料浓度下,选择性顺序为: $\text{ReO}_4^- > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$ 。然而该机制依赖于特定的条件,如表面官能团的存在(羧基)和溶液特定的 pH 条件(pH=2)。

除竞争离子和目标离子的不同物理化学性质引起的选择性外,通过化学修饰在碳电极上引入官能团也可以提升 CDI 的离子选择性(表 2、图 3(e))。OYARZUN 等使用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)和十二烷基苯磺酸钠(SDBS)对碳电极表面进行修饰,改性后的电极对 NO_3^- 的吸附比 Cl^- 的吸附率高 7.7 倍^[22],并且这种选择性不受 $\text{NO}_3^- / \text{Cl}^-$ 浓度变化的影响。另外,CHEN 等通过酸处理制备了氨基修饰的活性炭电极,实现了对 SO_4^{2-} 的选择性吸附^[23]。作者认为经氨基修饰后的活性炭电极,由于氨基和 SO_4^{2-} 之间更强的氢键作用,对

SO_4^{2-} 的选择性由 0.64 提高了 1.98 ~ 2.52 倍。MIAO 等使用硝酸处理的活性炭作为 CDI 电极,选择性地从含有 Cl^- 、 PO_4^{3-} 和 SO_4^{2-} 的废水中去除了 PO_4^{3-} ^[24],且对 PO_4^{3-} 的选择性相比纯活性炭提高了 6 倍,体系选择性随其表面的羧基官能团含量的增加而提升。LIU 等设计了乙二胺四乙酸(EDTA)功能化石墨烯电极,通过 EDTA 与重金属的强配合作用选择性回收重金属离子^[25]。在第一步解吸中,施加反向电压释放出 EDL 中的 Na^+ ,而 Pb^{2+} 由于络合作用仍留在电极表面。在第二步解吸中,用硝酸洗涤电极,络合物被分解, Pb^{2+} 返回水溶液。JI 等也提出了类似的两步法思路^[26]。根据路易斯酸碱理论,吡啶-N 和吡咯-N 对离子的亲和力不同,吡啶-N 具有高电负性和低极化特性,作为硬碱,优先吸附硬酸 Na^+ ,吡咯-N 作为软碱,与软酸 Pb^{2+} 密切相互作用。利用这一特性差异,成功实现了重金属的选择性富集。不同的官能团修饰,理论上会产生不同的选择性。DENG 等采用密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)计算了酸碱官能团(酸性基:羧基;碱性基:氨基)对四种阴离子(Cl^- 、 NO_3^- 、 H_2PO_4^- 和 SO_4^{2-})吸附能的影响,讨论了不同酸碱官能团对阴离子选择性的调控作用^[27]。结果表明,羧基对 H_2PO_4^- 的选择性分离有显著促进作用,氨基对 H_2PO_4^- 和 SO_4^{2-} 的选择性有显著促进作用。

ZHANG 等以对苯二甲酸修饰的碳纳米管复合材料(ZnZr-COOH/CNT)为阳极,研究了其对 CDI 中磷酸盐的选择性去除(图 3(f))^[28]。 Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 等杂质离子对磷酸盐吸附影响较小,出水磷酸盐浓度仍可低于国家一级排放标准(0.5 mg/L)。Zr、Zn 与磷酸盐形成配合物,磷酸

盐的羟基与电极材料的羧基之间形成氢键,增强了磷酸盐的选择性吸附。ZUO 等通过在还原氧化石墨烯(rGO)表面原位生长纳米晶体合成了一种混合 Co-MOF@rGO 纳米材料,可以选择性地去除和转化 Cr(VI)^[29]。通过吸附、电催化还原和

解吸过程之间的协同作用,高效去除水中 Cr(VI),并将 Cr(VI)转化为毒性较小的价态。复合材料中的 Co-MOF 提供了对 CrO₄²⁻的高亲和力,rGO 提供了必要的导电性。

表 2 通过化学修饰 CDI 中电极表面提升其选择性的方式

Table 2 Ways to enhance the selectivity of electrodes in CDI by chemical modification of their surfaces

修饰方法	溶液中离子	离子选择性差异	选择性去除机制	参考文献
CTAB 与 SDBS 修饰碳电极	NO ₃ ⁻ 、Cl ⁻	NO ₃ ⁻ >Cl ⁻	离子亲和力	[22]
氨基酸处理的活性炭	Cl ⁻ 、PO ₄ ³⁻ 、SO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻ >PO ₄ ³⁻ /Cl ⁻	氨基与 SO ₄ ²⁻ 间的氢键作用	[23]
硝酸处理的活性炭	Cl ⁻ 、PO ₄ ³⁻ 、SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻ >SO ₄ ²⁻ /Cl ⁻	羧基对 PO ₄ ³⁻ 的亲合力	[24]
EDTA 功能化石墨烯电极	Na ⁺ 、Pb ²⁺	Pb ²⁺ >Na ⁺	EDTA 与 Pb ²⁺ 间的配合作用	[25]
吡啶-N 功能化石墨烯电极	Na ⁺ 、Pb ²⁺	Pb ²⁺ >Na ⁺	硬酸与硬碱间的吸附作用	[26]

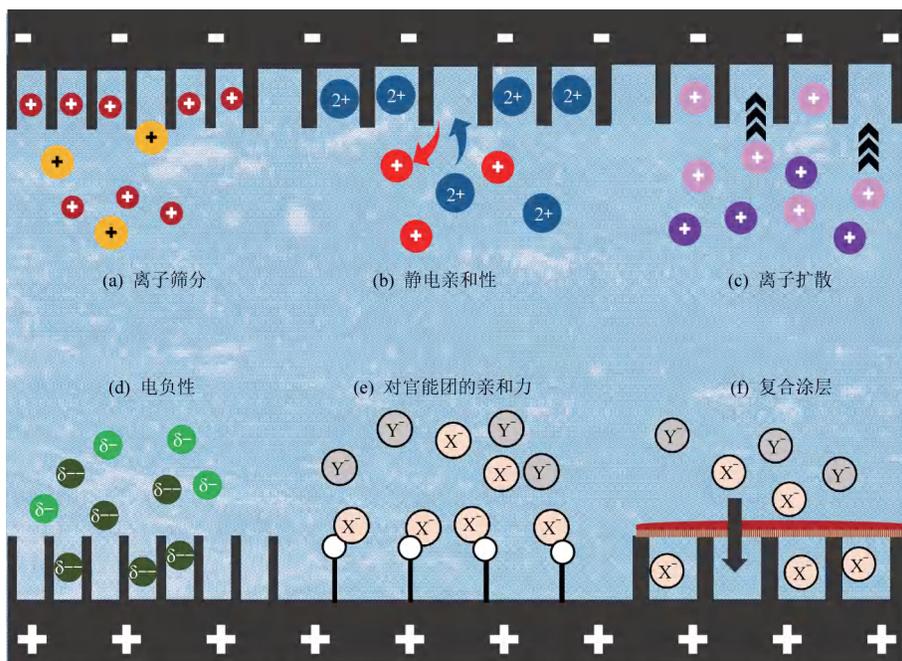


图 3 CDI 碳基电容性材料实现选择性分离的原理

Fig. 3 Principle of CDI carbon-based capacitive materials to achieve selective separation

1.2 赝电容材料

赝电容材料,包括无机导电材料和氧化还原活性材料等,由于具有高吸附容量和对目标离子亲和力强的特点^[30],被广泛用作 CDI 的选择性吸附电极。无机导电电极包括层状双氢氧化物(Layered Double Hydroxides, LDHs)、层状金属氧化物(Layered Metal Oxide, LMO)和普鲁士蓝类似物(Prussian Blue Analogs, PBAs)等插层材料。这种嵌入材料通过在晶体位置或原子平面之间储存离子,在不需要高比表面积的情况下便可获得高存储容量。例如,BAI 等采用 Ni-Al 层状金属氧化物(Ni-Al-LMO)电极选择性地分离饮用水中的氟化物^[31]。由于 F⁻的高电负性以及其与羟基

铝基团之间的络合作用,Ni-Al-LMO 对 F⁻最大吸附量约为 50 mg · g⁻¹,是 Cl⁻的 4 倍。KIM 等以锂离子电池为基础,应用氧化锰钠(Na_{0.44}MnO₂)从多阳离子溶液中提取 Na⁺^[32]。在各种离子浓度相等的溶液中,Na⁺对 K⁺的选择性达到 13,Na⁺对 Ca²⁺/Mg²⁺的选择性达到 6~8。六氰高铁酸铜(CuHCF)是一种普鲁士蓝类似物,KIM 等在双电极电化学电池中施加低电压(0.1~0.3 V),实现了对 NH₄⁺的选择性去除^[33]。CuHCF 电极对 Na⁺的选择性达到 4 以上,可以脱除 80%的 NH₄⁺。TSAI 等使用了另外一种普鲁士蓝类似物六氰高铁酸镍(NiHCF)作为电极处理实际城市污水处理厂出水中的

NH_4^+ ^[34],发现水合离子半径较小、水合能较低的阳离子能优先嵌入到 NiHCF 电极的晶格中, NiHCF 电极对阳离子的优先插层顺序为 $\text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ 。此外,在插层材料(如 PBAs)的选择性设计中,使用 DFT 模拟可以帮助理解电极对特定离子的选择性。JIANG 等计算了嵌入 Li^+ 、 Na^+ 和 K^+ 后 CuHCF 晶格的结合能和体积^[35]。结果表明 K^+ 嵌入后其结合能下降最大,晶格体积变化也最小,这种建模可以帮助开发具有更高内在选择性的新型插层材料。

然而,插层材料的导电性差和易溶解等缺陷严重影响了其长期应用。SHI 等分析了不同合成策略(包括添加螯合剂、使用不同的前驱体等)对 CuHCF 电极的 Na^+ 吸附性能和循环寿命的影响^[36]。研究发现,较小的前驱体晶体尺寸

($< 35 \text{ nm}$) 和较低的结构水含量可以使 Na^+ 去除率由 $40.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (对照) 提高至 $53.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,但同时也降低了长期运行的循环稳定性(100 次循环保持 20%~55% 选择性)。另外,螯合剂作为前体,能形成高度可逆的 $\text{Cu(II)}/\text{Cu(I)}$ 氧化还原对,从而提高了 $\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}$ 氧化还原对 CDI 循环性能的稳定性的(100 次循环保留 79.4% 选择性)。

此外,层状电极还可以通过充当过滤器或制造具有吸附中心的活性材料来产生选择性^[37]。层状电极材料(如 MXene^[38])的结构可以通过共价/非共价作用诱导调节不同的层间距或层本身的堆叠方式来改变,从而构建嵌入离子的不同扩散路径。BYLES 等通过改变层状二氧化锰电极^[39]的层间距,在 $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}$ 混合溶液中,实现了 Na^+ 的优先吸附。

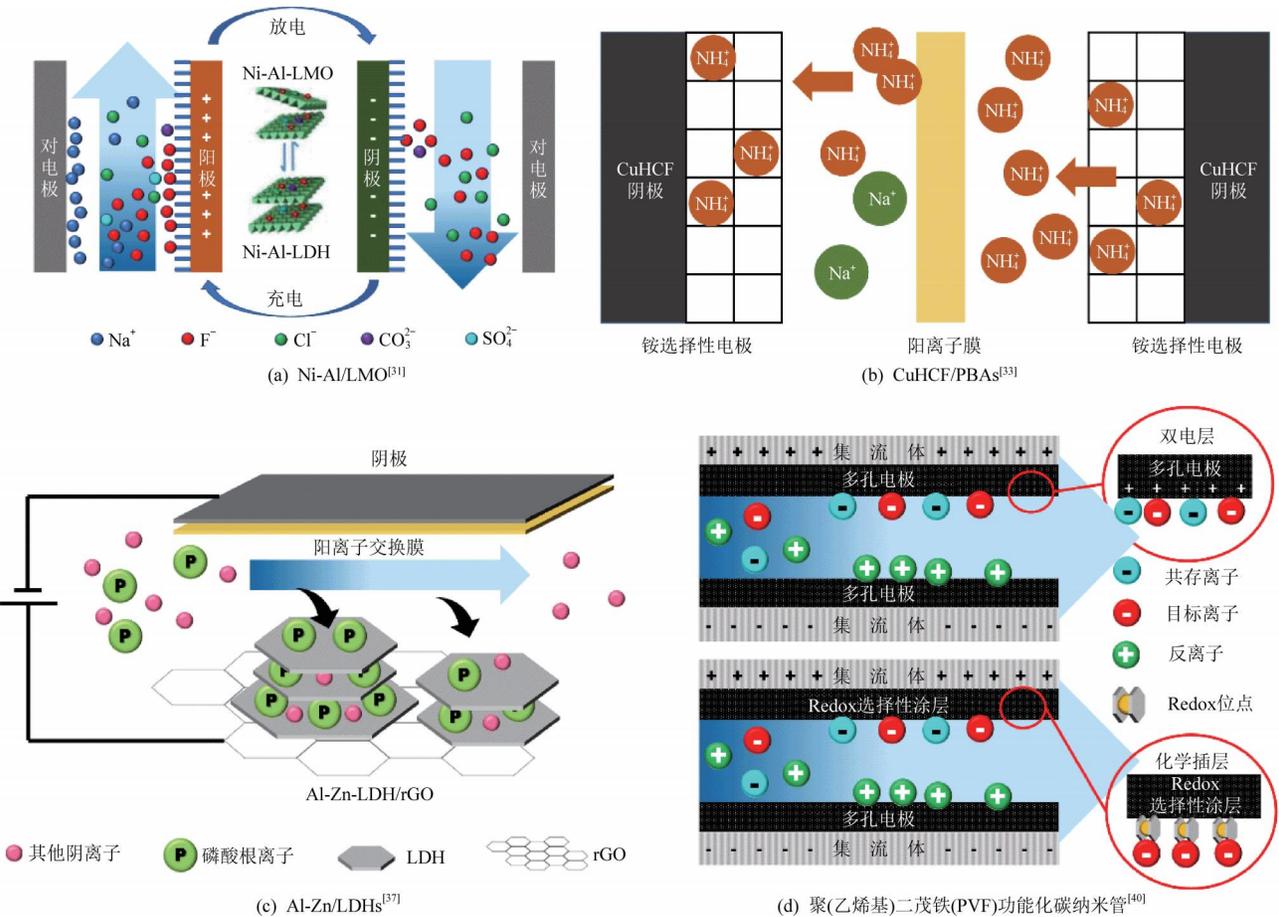


图 4 不同类型赝电容材料选择性去除机理

Fig. 4 Mechanism of selective removal of different types of pseudocapacitor materials

用氧化还原活性物质修饰电极是离子选择分离的另一种选择。SU 等利用聚(乙烯基)二茂铁(PVF)对碳纳米管进行功能化,开发了一种针对含氧阴离子的氧化还原选择性电极,并深入研究了其选择性吸附特性^[40]。二茂铁作为一种温和

的亲电试剂,能与羧酸盐等亲核有机基团发生强烈相互作用,其环戊二烯环也可与有机阴离子形成强氢键。因此,在水体系和有机体系中,对有机阴离子的选择性分别 > 40 和 $> 3\,000$,表现出卓越的分选性能。此外,该团队还设计了具有不对称

氧化还原功能的阴极和阳极系统^[41]。其中,阳极材料与先前的相同,而阴极则采用了(环戊二烯)-钴(四苯基环丁二烯)(CpCoCb)功能化电极。这种阴极材料通过与阳离子的强化学相互作用实现对阳离子的选择性吸附,补充了PVF功能化阳极对阴离子的选择性。在竞争阳离子(Na^+)过量300倍的情况下,该系统对丁基吡啶和紫甲基等有机阳离子仍具有很高的选择性。此外,一些具有氧化还原活性的有机聚合物也因其丰富的电活性中心和三维有效场电位而受到研究者的关注。例如,聚(2,6-吡啶二羧酸)(PPDA)可以与 Cu^{2+} 反应,通过羧基的螯合和电位触发的质子自交换过程实现对 Cu^{2+} 的选择性捕获^[42]。

本节总结了不同类型的电极材料(电容材料与赝电容材料)的物质选择性分离机制,并比较了其分离性能。显然,电极作为CDI选择性分离过程中的关键组件,发挥至关重要的作用。然而,就材料稳定性而言,许多研究缺乏长期运行数据,对电极稳定性的研究相对匮乏。碳基材料的氧化、插层结构的分解以及重金属引起的膜污染等多种因素都可能影响物质选择性分离的稳定性。如何提高电极的长期稳定性仍然是一个关键问题。对此,PAN等最近提出了针对HCDI循环性能的几种改进策略^[43-44]。一种方法是引入具有氧化还原活性的聚酰亚胺作为HCDI的阴极,以取代传统的易于分解、溶解的无机插层化合物;另一种方法是采用高理论容量的六氰铁酸镍/氧化石墨烯作阴极,这种阴极可以在低电压下工作,从而有效抑制活性炭阳极上的氧化反应。

2 离子选择性膜

前文详细讨论了通过电极设计来实现离子选择性的方法与性能。然而,在CDI中,膜的应用同样至关重要。大量研究证明了IEMs在防止共离子排斥、减少阳极氧化,以及在多腔室电池中促进脱盐等方面的优势^[45]。IEMs不仅可以作为特定离子的屏障,还可提高离子选择性。因此,本节重点总结了通过膜实现离子选择性的方法。

2.1 阳离子交换膜

目前市场上的阳离子交换膜(Cation Exchange Membranes,CEM)通常在膜骨架上带有负电荷的官能团(如羧酸盐、磺酸盐和酚酸盐),这些官能团只允许阳离子通过膜^[46]。此外,部分CEM对某些单价离子具有亲和力,例如单价阳离子选择膜

CSO(Selemon)和CIMS(Neosepta)。CSO膜具有一层正电荷层,由于电荷排斥效应,二价阳离子比单价阳离子更容易被排斥,CIMS膜具有高度交联(体积)结构,允许水合半径较小的单价阳离子通过,阻挡水合半径较大的二价阳离子^[47-49]。CHOI等使用CIMS膜时发现 Na^+ 对 Ca^{2+} 的单价阳离子选择性(R)为1.8,通过选择性去除 Na^+ ,得到了 Ca^{2+} 浓溶液^[6]。此外,在较高的电池电压、pH和较低的总溶解固体浓度下,选择性达到最大值。这种选择性的转换归因于质子交换膜(PEM)的存在,使得高价离子受到了更强烈的电荷排斥。

2.2 阴离子交换膜

与CEM的使用类似,阴离子交换膜(Anion Exchange Membranes,AEM)也常用于MCDI的离子选择性研究。有研究结果表明AEM会促进部分阴离子的解吸,MCDI对硫酸盐的去除率低于氯化物和硝酸盐的去除率^[50]。使用聚电解质修饰IEMs是一种提升MCDI选择性的新方法,聚电解质可以通过静电作用等方式发挥选择层作用。SINGH等将六氰铁酸镍电极和由聚二烯基二甲基氯化铵(PDADMAC)和聚4-苯乙烯磺酸钠(PSS)包覆的AEM结合,实现了一价和二价阳离子以及阴离子的同时选择性分离^[51]。改性膜对二价阴离子的吸附优于一价阴离子,而NiHCF电极对一价阴离子的吸附优于二价阴离子。 Cl^- 对 SO_4^{2-} 的分离系数(β)为 $7 < \beta < 14$,而 Na^+ 对 Mg^{2+} 的分离系数(β)平均为17,分别体现了改性膜和电极的离子选择性。这种选择性在低浓度的单价离子下也保持不变。

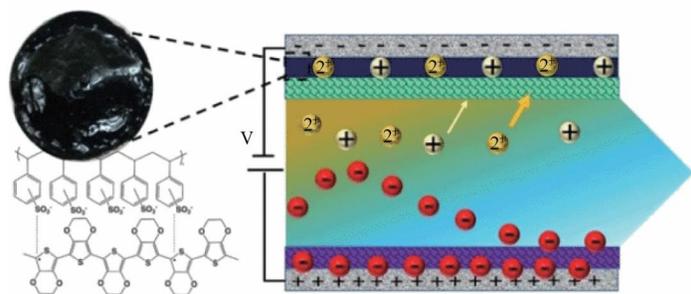
2.3 离子交换树脂涂层

与IEMs类似,开发涂覆在电极界面的离子交换树脂涂层也是提高CDI选择性的一种方法(如图5所示)。因聚苯乙烯磺酸盐(PSS)对二价离子的亲和力,NNOROM等通过改变PSS与电极的交联密度调节其吸水性、离子交换能力和渗透选择性,使其作为MCDI工艺的离子选择层,显著提升了对 Ca^{2+} 的选择性去除性能, $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ 的选择性系数为8左右^[52]。KIM等通过在活性炭电极上涂覆钙离子选择性纳米交换树脂(CSN)涂层,可以在 Na^+ 存在下选择性地去除 Ca^{2+} ^[53]。当进料中 $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ 为1:1时,CSN电极对 Ca^{2+} 的吸附量比未涂覆电极高50.7%,对 Na^+ 的吸附量下降了48%。

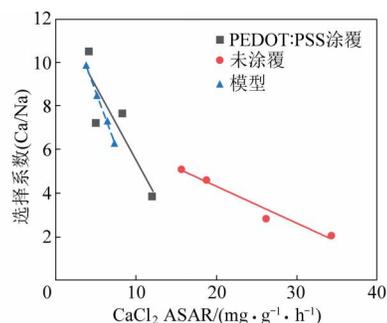
YEO等通过在阳极上涂覆硝酸盐选择性交换

树脂研究了 CDI 体系对硝酸盐的选择性,并将其与使用 AEM 的体系进行了比较^[54]。硝酸盐选择性树脂是一种长碳链的强碱性阴离子交换剂,对 NO_3^- 具有高度选择性。在 MCDI 体系中, $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ 的选择性系数为 2 左右; $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ 的选择性系数约为 1.3,这与其他研究报道的趋势相符合^[55]。用树脂包覆电极后, $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ 和 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 的选择性分别提高到 3.7 和 1.3。KIM 使用硝酸盐选择性树脂得到了相似的结果($\text{NO}_3^-/\text{Cl}^- \approx 3.2$)^[56]。虽然在相关文献中,使用硝酸盐选择性树脂一直可以获得良好的 NO_3^- 选择性,但最近的研究发现与竞争阴离子相比, NO_3^- 解吸效率很低,需要更长的时间才能达到完全解吸^[57-58]。与 YEO 等的工作类似,ZUO 等用季胺功能化的聚乙烯醇 (QPVA)

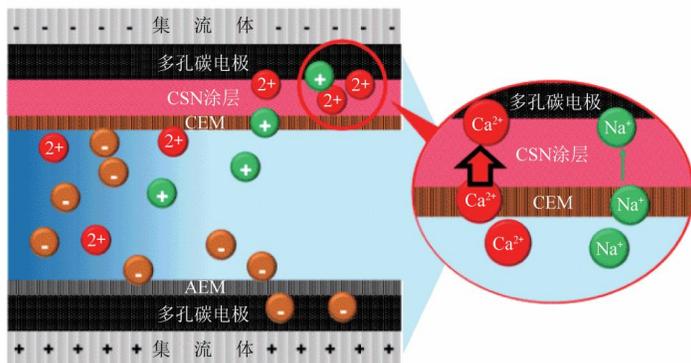
粘接树脂层对碳电极进行了改性,该涂层包含亚微米大小的硫酸盐选择性离子交换树脂颗粒,这些颗粒存在于涂层中,使 SO_4^{2-} 优先迁移到碳表面的吸附位点^[59],实现了对 SO_4^{2-} 的优先吸附。当 $\text{Cl}^-:\text{SO}_4^{2-}$ 摩尔比高达 20:1 时仍表现出明显的选择性。 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ 选择性从吸附开始时的 1.37 到平衡时的 2.24,而未涂覆电极的体系对氯化物的选择性高于硫酸盐($S_i/j = 2.2$)。SUN 等也得出了类似的研究结果^[60],将选择性离子交换树脂涂覆在活性炭电极上,可以逆转 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ 的选择性为 2.4。即使 Cl^- 浓度增加 100 倍,树脂包覆碳对硫酸盐的选择性仍能保持在 1.9。与一些使用硝酸盐选择性树脂的研究相反,作者并未报道 SO_4^{2-} 解吸过程中的任何问题。



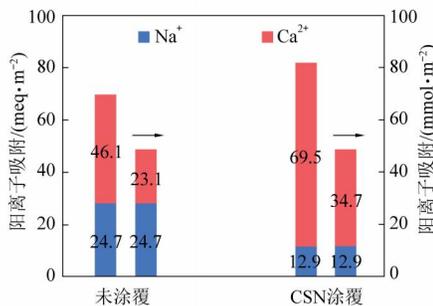
(a) PSS涂层包裹碳电极选择性去除 Ca^{2+} 机制示意^[52]



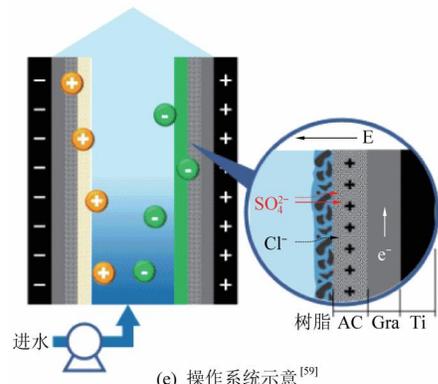
(b) 体系选择性 with 迁移速率变化图^[52]



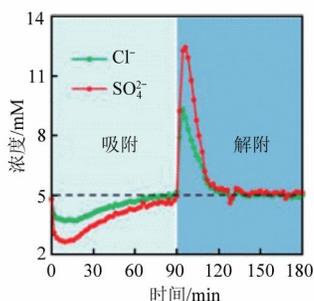
(c) CSN涂层包裹活性炭电极选择性去除 Ca^{2+} 机制示意^[53]



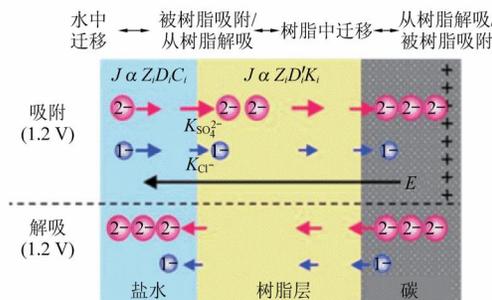
(d) CSN电极选择性分离性能^[53]



(e) 操作系统示意^[59]



(f) QPVA电极选择性去除 SO_4^{2-} 分离性能^[59]



(g) 通过涂层选择性去除污染物的主要机理^[59]

图 5 使用离子交换树脂涂层去除污染物

Fig. 5 Removal of contaminants using ion exchange resin coating

3 操作参数

通过电极材料和膜材料的设计可以从本质上促进离子的选择性吸附。在此基础上,系统中施加的电压、进料组成、进水 pH、循环次数等操作参数也会显著影响 CDI 的离子选择性。

3.1 施加电压

施加的电压是影响选择性的重要参数之一。通常情况下,较低的电压或电流密度有助于实现更高的选择性。当 CDI 中不施加电压时的最大选择性被称为本征选择性,其取决于离子与电极之间的亲和力^[22]。然而,高电压可加快离子的迁移速率,从而降低系统对目标离子的选择性。例如 TSAI 等在 NO_3^- 与 Cl^- 的选择性分离中的研究发现^[61],增大施加电压会降低 NO_3^- 的选择性(图 6(a))。WANG 等用简化的零维(0D)动态稳态模型解释了 $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ 的选择性随施加电压的变化^[62]。结果表明,高电压下离子去除效率变高,优先去除的 Ca^{2+} 浓度下降幅度高于 Na^+ ,从而降低了海水淡化室中离子浓度的比例,降低了对 Ca^{2+} 的选择性。WANG 等用活性炭纤维电极检测了 MCDI 在不同施加电压下对 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 的去除^[63]。他们发现,在 0.4~0.6 V 时, Cu^{2+} 比 Zn^{2+} 吸附量更高;相反,在 0.8~1.2 V 时, Zn^{2+} 的吸附量更

高。他们认为电压的升高促进了 $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ 的形成,导致了电极有效表面积的减少和其性能的显著恶化,从而使 Cu^{2+} 吸附量减少。同样,GE 等在研究营养物回收时评估了 PO_4^{3-} 的物理吸附和电吸附之间的相互作用^[64]。他们认为,在电压升高的情况下,电吸附可以超过物理吸附的效果。为了增强 PO_4^{3-} 的电吸附,他们施加了 3.0 V 的电池电压,同时这也导致了法拉第反应。

尽管在较低电压下可以实现更高的选择性,但在低电压下对海水淡化的离子去除效率(与电压或电流正相关)可能受到限制,在 CDI 中,选择性和平均盐吸附速率(Average Salt Adsorption Rate, ASAR)之间存在权衡。

3.2 进料组成

目标离子与竞争离子的浓度比的升高可以增强目标离子占据有限的电活性位点的竞争性,有利于目标离子的选择性吸附。TSAI 等研究了不同的操作参数如何影响 CDI 对 NO_3^- 和 Cl^- 的选择性吸附^[61]。他们发现,选择性取决于几个重要的操作因素:充电时间、初始 $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ 和施加电压。 NO_3^- 的选择性随着充电时间的延长和初始 $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ 的增加而增加(图 6(b)(c)),表明阴离子的竞争性电吸附受到电作用力的影响。WANG 等从理论上得出,由于离子吸附能力相对稳定,目标离

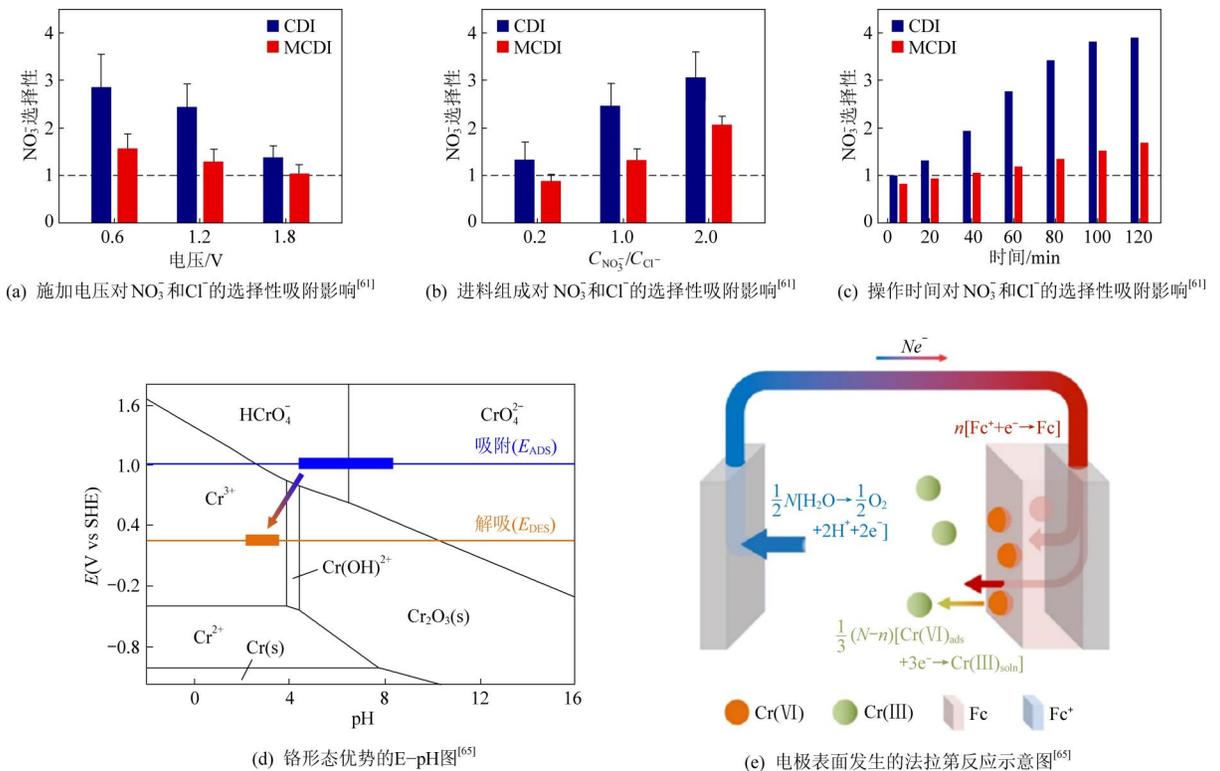


图 6 不同的操作参数对 CDI 选择性的影响

Fig. 6 Effect of different operating parameters on CDI selectivity

子浓度的增加可以缓解电吸附引起的浓度下降造成的影响,从而使脱盐室中离子浓度比的提高,最终导致更高的离子选择性^[62]。

3.3 pH

另一个容易被忽视但非常重要的参数是进料溶液或电极室的 pH。进料液 pH 的变化会对弱酸性阴离子的生成产生影响,例如磷酸盐和碳酸盐。ZHU 等指出 H_2PO_4^- 的吸附自由能低于 HPO_4^{2-} ,这使得 H_2PO_4^- 比 HPO_4^{2-} 更容易被吸附^[66]。当 pH 大于 7 时, OH^- 浓度的增加也会导致其与 PO_4^{3-} 激烈竞争占据吸附位点,进一步降低 PO_4^{3-} 的选择性吸附性能。同时, pH 的变化也可能影响电极的性能,因为较高的质子浓度可能会溶解一些无机电极或抑制碳材料的氧化,进而影响 CDI 中的选择性电吸附性能。SU 等通过在较低范围内调节 pH,成功地将有毒的氧化离子 CrO_4^{2-} 转化为无毒的低电位 Cr^{3+} ^[65]。这种目标离子的电反转很容易导致铬与其他阴离子的选择性分离(图 6(d)(e))。

3.4 操作时间

在一些混合溶液的吸附过程中,离子选择性可能随着操作时间的推移而发生变化。例如,有研究表明离子 A 可能被优先吸附,但随后可能被离子 B 取代。ZHAO 等观察到,在吸附期开始时,相比于 Ca^{2+} , Na^+ 会被优先吸附,但随后又逐渐被 Ca^{2+} 取代^[67]。同时选择性因子随操作时间的增加而增加,经过 3 次重复运行后,最终达到 300 的选择性值。MUBITA 等在 Cl^- 和 NO_3^- 上也观察到类似的现象^[68]。其中, Cl^- 首先被多孔碳电极吸附,随后被 NO_3^- 取代。

上述研究结果与 TSAI 等发现的结果不同^[61]。HASSANVAND 等提出了一种解释,认为离子的优先吸附是由扩散动力学和吸附平衡相互作用引起的^[69]。随着离子的水合半径越小,其扩散效率越高,这导致了吸附初期的吸附顺序为 $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+}$ 。然而,一旦达到吸附平衡状态,二价离子(Ca^{2+} 等)由于其更高的结合能力,可以进一步取代电极表面的单价离子(K^+ 、 Na^+ 等)。DONG 等也得出了类似的结论, Pb^{2+} 由于其对碳表面活性基团(羧基)的结合能力更强而取代了 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} ^[70]。对于阴离子的优先吸附, CHEN 等认为离子交换机制可能是 NO_3^- 取代 Cl^- 的原因,类似于离子交换过程^[71]。另外, MUBITA 等观察到,在没有施加电压的情况下, NO_3^- 对 Cl^- 具有非常高的选择性(约为 10),并且这种对 NO_3^- 的强亲和力确保

了即使在高压电吸附过程中也具有高选择性(在 1.2 V 时为约为 6)^[68]。

4 挑战与展望

尽管近二十年间 CDI 相关研究取得了显著的进展,但针对 CDI 在选择性分离应用方面的研究仍有很大的进步空间。在未来一段时间内,电极材料和膜材料的开发与与设计依然是 CDI 实现高效选择性分离的重点。值得注意的是, CDI 系统的优化与设计在很大程度上被忽视,这是需要研究者们重点关注的一个领域。同时,对 CDI 系统在选择性分离过程中性能评价的综合考量也至关重要。此外, CDI 在真实场景中的实验验证与应用也有待深入研究。这些方面的持续探索和研究将有助于更好地推动 CDI 技术在选择性分离方面的发展与应用。

4.1 电极与膜材料的开发与与设计

研究新型选择性电极材料和膜材料,对现有材料进行改性和优化是发展电极材料的关键。例如,本文提及的新型碳基电极替代品(如 PBAs 和层状氢氧化物)展现了对特定离子的显著内在选择性。深入解析这些材料去除离子的现象和机理,如 PBAs^[35] 中不同嵌入位点的存在,或离子与过渡金属在层状氢氧化物吸附位点的络合作用等,将有助于进一步调整甚至改变材料的离子选择性,提高选择性 CDI 系统的适应性。这种改性涉及使用酸/碱溶液或还原/氧化剂处理,矿物和纳米颗粒的改性,以及特定官能团的功能化。尽管这些改性方法是可控且微观的,非常适用于 CDI 系统,但用于改性的化学改性剂(或负载组分)可能会由于电极在 pH 变化和老化过程中的不稳定性而对环境造成二次污染。特别值得关注的是金属氧化物纳米颗粒(如 MnO_x)的环境毒性。

针对膜材料,发展低成本且高性能的 IEMs 和聚合物涂层是一种极具潜力的策略,可赋予 CDI 更强的选择性。这种方法相对稳定、易于组装,具备实现高选择性的巨大潜力。对于离子选择性膜,未来的研究可能集中在(功能化)离子选择性膜上,这类膜可以完全阻止竞争离子的传输,为目标离子提供理想的选择性。具备高选择性和高电荷效率的目标离子回收技术是一种有前景的低成本技术。聚合物共混电极与碳电极的接触更好,内阻更小。离子交换聚合物(IEP)渗透到碳电极的大孔中可以形成高速通道,有助于加速离子的

传输。此外,集成电路通常很厚,电阻也很高,电极和集成电路之间的弱接触粘附也可能产生明显的接触电阻^[72]。因此,需要开发成本更低或阻力更低的 IEMs 替代品。

实现材料与体系的离子选择性能的预测,有助于促进 CDI 选择性分离领域的研究。对于多孔碳材料,可以根据电极材料的表面特性,通过分子动力学模拟预测离子的选择性。对于插层材料(如 PBAs),DFT 模拟有助于解析电极的选择性去除机制。此外,使用机器学习和人工智能方法指导电极材料的选择和合成、优化 CDI 运行参数、甚至实现 CDI 的自动调控也是未来提高 CDI 选择性分离性能的有效途径。

4.2 CDI 构型设计及其综合评价

在 CDI 选择性分离相关的工作中,研究者们把大部分精力都集中在了选择性材料的开发与设计上,却长期忽视了 CDI 系统的设计工作。不同类型的 CDI 构型各有优势,研究 CDI 构型对其选择性分离的影响,有助于优化 CDI 系统性能。例如设计阴极处于上游的 Flow-through CDI 或将 CDI 与双极膜耦合都可以实现硼酸等中性小分子的有效去除,无需投加额外的化学药剂^[73-74]。

在 CDI 选择性评价方面,研究者们通常只注重提高选择性,却忽视了吸附容量、去除速率和能量效率等重要指标。对 CDI 系统进行全面评估对其实际应用至关重要。选择性通常定义为目标离子与竞争离子的去除效率之比,被广泛应用于评估选择性离子分离性能。然而选择性是无法评估与时间相关的去离子性能的无量纲指标。因此需要综合考虑选择性、吸附容量和去除速率之间的关系,并在这三者之间达到平衡。同时,关于吸附容量的计算方法并不统一,我们强烈建议研究人员明确说明吸附容量是基于总电极质量(包括活性炭和粘结剂),还是仅基于活性电极成分的质量。这一点十分重要,因为非活性成分的质量贡献通常在电极总质量的 5%~15% 之间。此外,关注 CDI 系统的能量效率也至关重要,即实现选择性分离所需的单位质量/体积产物的能量。另外,报告 CDI 系统分离出产品的纯度也是其能否实际应用的关键指标。

4.3 CDI 选择性分离的应用拓展

目前,研究人员主要关注 CDI 在无机离子选择性分离中的应用,未来可进一步扩展到有机离子和中性物质分离。蛋白质及部分微污染物具有

两性特征,可通过精准调节 CDI 电极附近微环境 pH 实现选择性分离与富集。因此,CDI 的应用场景可由传统的地下水和市政废水处理领域向电子、稀土、食品等高端行业拓展。

此外,我们发现很多研究工作只在“理想”条件下进行,比如使用模拟废水、目标污染物浓度远高于实际水体、缺乏长期运行数据等。不少关于选择性去除的电极材料大量使用理论计算模型(例如:密度泛函理论),来揭示观测到的实验现象背后的分子层面的吸附机理,但现有这些模型都只能模拟理想化的材料表面和固体性质,难以模拟真实环境条件下的实验现象。

尽管 CDI 技术正在迅速发展,其在选择性分离领域的成熟度仍有待提高,需进行全面的经济技术评估。HAND 等近期研究表明,提高 CDI 的选择性可极大增强其在物质分离领域的竞争力^[75],是推动 CDI 技术产业化的关键发展方向。

5 总 结

CDI 作为一种新兴技术,已在苦咸水脱盐等领域得到广泛应用,其定制化的电极材料和界面以及操作的灵活性,为离子选择性分离提供了较大的潜力。与传统工艺相比,CDI 可在常温常压、较低能耗的条件下实现对目标污染物的选择性去除或有价离子的浓缩纯化。本文总结了不同类型的电极材料(电容材料与赝电容材料)、离子选择性膜和聚合物涂层的物质选择性分离机制,并比较了其分离性能,阐述了不同操作参数对 CDI 选择性分离的影响,探讨了 CDI 在选择性分离实际应用中面临的挑战。本文认为未来一段时间内,开发选择性电极材料与膜材料、优化 CDI 构型、建立 CDI 选择性分离综合评价体系、拓展 CDI 在高端行业的应用,是 CDI 技术迈向产业化的关键。

参考文献(References):

- [1] 胡承志,刘会娟,曲久辉. 电化学水处理技术研究进展[J]. 环境工程学报, 2018, 12(3): 677-696.
HU Chengzhi, LIU Huijuan, QU Jiuhui. Research progress of electrochemical technologies for treatment [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2018, 12(3): 677-696.
- [2] SUSS M E, PORADA S, SUN X, et al. Water desalination via capacitive deionization: What is it and what can we expect from it? [J]. Energy & Environmental Science, 2015, 8(8): 2296-2319.
- [3] 王亮,张子健,王天玉,等. 炭黑流动电极的孔径分布对流动电极电容去离子脱盐性能的影响[J]. 环境工程学报,

WANG Liang, ZHANG Zijian, WANG Tianyu, et al. Effect of pore size distribution of carbon black flow electrode on the desalination of flow electrode capacitive deionization [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2023, 17(3): 795–805.

- [4] YANG S, CHOI J, YEO J G, et al. Flow-electrode capacitive deionization using an aqueous electrolyte with a high salt concentration [J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(11): 5892–5899.
- [5] LEE J, KIM S, KIM C, et al. Hybrid capacitive deionization to enhance the desalination performance of capacitive techniques [J]. Energy & Environmental Science, 2014, 7(11): 3683–3689.
- [6] 王凯军, 房阔, 宫徽, 等. 从低能耗脱盐到资源回收的电容去离子技术在环境领域的研究进展 [J]. 环境工程学报, 2018, 12(8): 2141–2152.
- WANG Kaijun, FANG Kuo, GONG Hui, et al. Review on research of capacitive deionization technology in field of environment from low energy consumption desalination to resource recovery [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2018, 12(8): 2141–2152.
- [7] 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 + 137.
- HUANG Kuang, TANG Hao, LIU Danyang, et al. A review of capacitive deionization technology: Part 3. Impact factors [J]. Environmental Engineering, 2016, 34(S1): 101–106 + 137.
- [8] HE C, MA J X, ZHANG C Y, et al. Short-circuited closed-cycle operation of flow - electrode CDI for brackish water softening [J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(16): 9350–9360.
- [9] 刘洁, 王晓菊, 沈格, 等. 活性炭与炭黑混合电极的脱盐性能及相关工艺参数的优化 [J]. 环境工程学报, 2022, 16(3): 875–885.
- LIU Jie, WANG Xiaojun, SHEN Ge, et al. Optimization of membrane capacitive deionization performance of activated carbon and carbon black mixed electrode [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(3): 875–884.
- [10] VAFAKHAH S, GUO L, SRIRAMULU D, et al. Efficient sodium-ion intercalation into the freestanding prussian blue/graphene aerogel anode in a hybrid capacitive deionization system [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(6): 5989–5998.
- [11] SRIMUK P, KAASIK F, KRÜNER B, et al. MXene as a novel intercalation-type pseudocapacitive cathode and anode for capacitive deionization [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(47): 18265–18271.
- [12] ELIAD L, SALITRA G, SOFFER A, et al. Ion sieving effects in the electrical double layer of porous carbon electrodes: Estimating effective ion size in electrolytic solutions [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2001, 105(29): 6880–6887.
- [13] HAN L C, KARTHIKEYAN K G, ANDERSON M A, et al. Exploring the impact of pore size distribution on the performance of carbon electrodes for capacitive deionization [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2014, 430: 93–99.
- [14] ZHANG Y, REN P Y, WANG L, et al. Selectivity toward heavier monovalent cations of carbon ultramicropores used for capacitive deionization [J]. Desalination, 2022, 542: 116053.
- [15] CERÓN M R, AYDIN F, HAWKS S A, et al. Cation selectivity in capacitive deionization: Elucidating the role of pore size, electrode potential, and ion dehydration [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(38): 42644–42652.
- [16] ZAFRA M C, LAVELA P, MACÍAS C, et al. Electrosorption of environmental concerning anions on a highly porous carbon aerogel [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2013, 708: 80–86.
- [17] SEO S J, JEON H, LEE J K, et al. Investigation on removal of hardness ions by capacitive deionization (CDI) for water softening applications [J]. Water Research, 2010, 44(7): 2267–2275.
- [18] MOSSAD M, ZHANG W, ZOU L. Using capacitive deionisation for inland brackish groundwater desalination in a remote location [J]. Desalination, 2013, 308: 154–160.
- [19] GAO Y, PAN L K, LI H B, et al. Electrosorption behavior of cations with carbon nanotubes and carbon nanofibres composite film electrodes [J]. Thin Solid Films, 2009, 517(5): 1616–1619.
- [20] XING W L, LIANG J, TANG W W, et al. Perchlorate removal from brackish water by capacitive deionization: Experimental and theoretical investigations [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 361: 209–218.
- [21] SUN Z M, LI Q Z, CHAI L Y, et al. Effect of the chemical bond on the electrosorption and desorption of anions during capacitive deionization [J]. Chemosphere, 2019, 229: 341–348.
- [22] OYARZUN D I, HEMMATIFAR A, PALKO J W, et al. Ion selectivity in capacitive deionization with functionalized electrode: Theory and experimental validation [J]. Water Research X, 2018, 1: 100008.
- [23] CHEN X H, DENG W Y, MIAO L W, et al. Selectivity adsorption of sulfate by amino-modified activated carbon during capacitive deionization [J]. Environmental Technology, 2023, 44(10): 1505–1517.
- [24] MIAO L W, DENG W Y, CHEN X H, et al. Selective adsorption of phosphate by carboxyl-modified activated carbon electrodes for capacitive deionization [J]. Water Science and Technology, 2021, 84(7): 1757–1773.
- [25] LIU P Y, YAN T T, ZHANG J P, et al. Separation and recovery of heavy metal ions and salt ions from wastewater by 3D graphene-based asymmetric electrodes via capacitive deionization [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(28): 14748–14757.
- [26] JI Q H, AN X Q, LIU H J, et al. Electric double-layer effects induce separation of aqueous metal ions [J]. ACS Nano,

- 2015, 9(11): 10922–10930.
- [27] DENG W Y, CHEN Y, WANG Z, et al. Regulation, quantification and application of the effect of functional groups on anion selectivity in capacitive deionization [J]. *Water Research*, 2022, 222: 118927.
- [28] ZHANG H, WANG Q Y, ZHANG J, et al. Development of novel ZnZr-COOH/CNT composite electrode for selectively removing phosphate by capacitive deionization [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 439: 135527.
- [29] ZUO K C, HUANG X C, LIU X C, et al. A hybrid metal-organic framework-reduced graphene oxide nanomaterial for selective removal of chromate from water in an electrochemical process [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(20): 13322–13332.
- [30] SU X, HATTON T A. Redox-electrodes for selective electrochemical separations [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2017, 244: 6–20.
- [31] BAI Z Y, HU C Z, LIU H J, 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.
- [32] KIM S, YOON H, SHIN D, et al. Electrochemical selective ion separation in capacitive deionization with sodium manganese oxide [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 506: 644–648.
- [33] KIM T, GORSKI C A, LOGAN B E. Ammonium removal from domestic wastewater using selective battery electrodes [J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2018, 5(9): 578–583.
- [34] TSAI S W, CUONG D V, HOU C H. Selective capture of ammonium ions from municipal wastewater treatment plant effluent with a nickel hexacyanoferrate electrode [J]. *Water Research*, 2022, 221: 118786.
- [35] JIANG P, SHAO H Z, CHEN L, et al. Ion-selective copper hexacyanoferrate with an open-framework structure enables high-voltage aqueous mixed-ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(32): 16740–16747.
- [36] SHI L, BI X Y, NEWCOMER E, et al. Co-precipitation synthesis control for sodium ion adsorption capacity and cycle life of copper hexacyanoferrate electrodes in battery electrode deionization [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 435: 135001.
- [37] HONG S P, YOON H, LEE J, et al. Selective phosphate removal using layered double hydroxide/reduced graphene oxide (LDH/rGO) composite electrode in capacitive deionization [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 564: 1–7.
- [38] BAO W Z, TANG X, GUO X, et al. Porous cryo-dried MXene for efficient capacitive deionization [J]. *Joule*, 2018, 2(4): 778–787.
- [39] BYLES B W, HAYES OBERST B, POMERANTSEVA E. Ion removal performance, structural/compositional dynamics, and electrochemical stability of layered manganese oxide electrodes in hybrid capacitive deionization [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(38): 32313–32322.
- [40] SU X, KULIK H J, JAMISON T F, et al. Anion-selective redox electrodes: Electrochemically mediated separation with heterogeneous organometallic interfaces [J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(20): 3394–3404.
- [41] SU X, TAN K J, ELBERT J, et al. Asymmetric faradaic systems for selective electrochemical separations [J]. *Energy & Environmental Science*, 2017, 10(5): 1272–1283.
- [42] WANG Z D, MA Y, HAO X G, et al. Enhancement of heavy metals removal efficiency from liquid wastes by using potential-triggered proton self-exchange effects [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 130: 40–45.
- [43] LI Y Q, DING Z B, LI J F, et al. Highly efficient and stable desalination via novel hybrid capacitive deionization with redox-active polyimide cathode [J]. *Desalination*, 2019, 469: 114098.
- [44] DING Z B, XU X T, LI Y Q, 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.
- [45] ZORNITTA R L, RUOTOLO L A M. Simultaneous analysis of electrosorption capacity and kinetics for CDI desalination using different electrode configurations [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 332: 33–41.
- [46] FUOCO A, KHDHAYYER M R, ATTFIELD M P, et al. Synthesis and transport properties of novel MOF/PIM-1/MOF sandwich membranes for gas separation [J]. *Membranes*, 2017, 7(1): 7.
- [47] MORENO J, DíEZ V, SAAKES M, et al. Mitigation of the effects of multivalent ion transport in reverse electrodialysis [J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 550: 155–162.
- [48] RIJNAARTS T, REURINK D M, RADMANESH F, et al. Layer-by-layer coatings on ion exchange membranes: Effect of multilayer charge and hydration on monovalent ion selectivities [J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 570: 513–521.
- [49] LUO T, ABDU S, WESSLING M. Selectivity of ion exchange membranes: A review [J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 555: 429–454.
- [50] OMOSEBI A, GAO X, LANDON J, et al. Asymmetric electrode configuration for enhanced membrane capacitive deionization [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(15): 12640–12649.
- [51] SINGH K, SAHIN S, GAMAETHIRALALAGE J G, et al. Simultaneous, monovalent ion selectivity with polyelectrolyte multilayers and intercalation electrodes in capacitive deionization [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 432: 128329.
- [52] NNOROM N C, ROGERS T, JAIN A, et al. Sulfonated polymer coating enhances selective removal of calcium in membrane capacitive deionization [J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, 662: 120974.
- [53] KIM J, JAIN A, ZUO K C, et al. Removal of calcium ions from water by selective electrosorption using target-ion specific nanocomposite electrode [J]. *Water Research*, 2019, 160:

- [54] YEO J H, CHOI J H. Enhancement of nitrate removal from a solution of mixed nitrate, chloride and sulfate ions using a nitrate-selective carbon electrode [J]. *Desalination*, 2013, 320: 10–16.
- [55] UZUN H I, DEBIK E. Economical approach to nitrate removal via membrane capacitive deionization [J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 209: 776–781.
- [56] KIM Y J, CHOI J H. Selective removal of nitrate ion using a novel composite carbon electrode in capacitive deionization [J]. *Water Research*, 2012, 46(18): 6033–6039.
- [57] KIM D I, GONZALES R R, DORJI P, et al. Efficient recovery of nitrate from municipal wastewater via MCDI using anion-exchange polymer coated electrode embedded with nitrate selective resin [J]. *Desalination*, 2020, 484: 114425.
- [58] GAN L, WU Y F, SONG H O, et al. Selective removal of nitrate ion using a novel activated carbon composite carbon electrode in capacitive deionization [J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 212: 728–736.
- [59] ZUO K C, KIM J, JAIN A, et al. Novel composite electrodes for selective removal of sulfate by the capacitive deionization process [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(16): 9486–9494.
- [60] SUN Z M, CHAI L Y, LIU M S, et al. Effect of the electronegativity on the electrosorption selectivity of anions during capacitive deionization [J]. *Chemosphere*, 2018, 195: 282–290.
- [61] TSAI S W, HACKL L, KUMAR A, et al. Exploring the electrosorption selectivity of nitrate over chloride in capacitive deionization (CDI) and membrane capacitive deionization (MCDI) [J]. *Desalination*, 2021, 497: 114764.
- [62] WANG L, LIN S H. Mechanism of selective ion removal in membrane capacitive deionization for water softening [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(10): 5797–5804.
- [63] WANG C Y, CHEN L, LIU S S. Activated carbon fiber for adsorption/electrodeposition of Cu(II) and the recovery of Cu(0) by controlling the applied voltage during membrane capacitive deionization [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 548: 160–169.
- [64] GE Z, CHEN X, HUANG X, et al. Capacitive deionization for nutrient recovery from wastewater with disinfection capability [J]. *Environmental Science–Water Research & Technology*, 2018, 4(1): 33–39.
- [65] SU X, KUSHIMA A, HALLIDAY C, et al. Electrochemically-mediated selective capture of heavy metal chromium and arsenic oxyanions from water [J]. *Nature Communications*, 2018, 9: 4701.
- [66] ZHU E H, HONG X T, YE Z L, et al. Influence of various experimental parameters on the capacitive removal of phosphate from aqueous solutions using LDHs/AC composite electrodes [J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 215: 454–462.
- [67] ZHAO R, VAN SOESTBERGEN M, RIJNAARTS H H M, et al. Time-dependent ion selectivity in capacitive charging of porous electrodes [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, 384: 38–44.
- [68] MUBITA T M, DYKSTRA J E, BIESHEUVEL P M, et al. Selective adsorption of nitrate over chloride in microporous carbons [J]. *Water Research*, 2019, 164: 114885.
- [69] HASSANVAND A, CHEN G Q, WEBLEY P A, et al. A comparison of multicomponent electrosorption in capacitive deionization and membrane capacitive deionization [J]. *Water Research*, 2018, 131: 100–109.
- [70] DONG Q Q, GUO X R, HUANG X K, et al. Selective removal of lead ions through capacitive deionization: Role of ion-exchange membrane [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 361: 1535–1542.
- [71] CHEN Z L, ZHANG H T, WU C X, et al. A study of electrosorption selectivity of anions by activated carbon electrodes in capacitive deionization [J]. *Desalination*, 2015, 369: 46–50.
- [72] LUO K Y, NIU Q Y, ZHU Y, et al. Desalination behavior and performance of flow-electrode capacitive deionization under various operational modes [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 389: 124051.
- [73] SHOCRON A N, GUYES E N, RIJNAARTS H H M, et al. Electrochemical removal of amphoteric ions [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2021, 118(40): e2108240118.
- [74] PATEL S K, PAN W Y, SHIN Y U, et al. Electrosorption integrated with bipolar membrane water dissociation: A coupled approach to chemical-free boron removal [J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(11): 4578–4590.
- [75] HAND S, CUSICK R D. Emerging investigator series: Capacitive deionization for selective removal of nitrate and perchlorate: Impacts of ion selectivity and operating constraints on treatment costs [J]. *Environmental Science – Water Research & Technology*, 2020, 6(4): 925–934.