

文章编号 1672-6634(2023)03-0082-08

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2023010004

ϵ -MnO₂ 纳米片的可控制备及其 电容去离子特性的研究

王伟,李海波

(宁夏大学 材料与新能源学院,宁夏回族自治区 银川 750021)

摘要 电容去离子是一种能耗低、无二次污染和脱盐率高的新兴海水淡化技术。通过溶剂热及后续退火处理制备了 ϵ -MnO₂ 纳米片,并研究了其电容去离子特性。结果表明, ϵ -MnO₂ 具有良好的电化学可逆性,在 $1\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 扫速下具有 $119.51\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比电容,电化学行为主要由扩散过程控制,超高的赝电容占比为实现高脱盐容量奠定了基础; $0.5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下充放电比容量分别为 11.46 和 $7.57\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$,库伦效率为 66.06% 。通过优化工作电压、流速和初始电导率, ϵ -MnO₂ 的最高脱盐容量达到了 $119.94\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,电荷效率最高为 66.61% ,经过 20 次循环后,容量保持率为 56.82% 。循环过程中发生的结构坍塌和晶型转变是容量衰减的主要原因。

关键词 电容去离子; ϵ -MnO₂;赝电容

中图分类号 O647.31

文献标识码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



Controlled Synthesis of ϵ -MnO₂ Nanosheets and Its Capacitive Deionization Behaviors

WANG Wei, LI Haibo

(School of Materials and New Energy, Ningxia University, Yinchuan 750021, China)

Abstract Capacitive deionization is an emerging desalination technology with low energy consumption, no pollution and high desalination rate. In this paper, ϵ -MnO₂ nanosheets were prepared by solvent heat and subsequent annealing treatment for highly efficient capacitive deionization. The results show that ϵ -MnO₂ has good electrochemical reversibility with specific capacitance of $119.51\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ at $1\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. The electrochemical behavior is mainly controlled by the diffusion process, and the ultra-high pseudocapacitance ratio provides the impetus to achieving high desalination capacity. Further, the charge/discharge capacities are 11.46 and $7.57\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ at $0.5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively, resulting in the Coulomb efficiency of 66.06% . By optimizing the operating voltage, flow rate and initial conductivity, the highest desalination capacity of ϵ -MnO₂ reached to $119.94\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ with a maximum charge efficiency of 66.61% and a capacity retention rate of 56.82% after 20 cycles. The structure collapse and transformation of crystallinity during the cycle are responsible for the capacity attenuation.

Key words capacitive deionization; ϵ -MnO₂; pseudo capacitive

收稿日期:2023-01-06

基金项目:国家自然科学基金项目(21862016)资助

通讯作者:李海波,男,汉族,博士,教授,硕士研究生导师,研究方向:无机纳米材料,E-mail:lihaibo@nxu.edu.cn.

1 引言

人口的快速增长和工业的高速发展使得水资源紧缺问题越发严重^[1],同时全球水资源分布不均导致一些国家对淡水的需求巨大,促使了海水淡化产业的兴起^[2,3]。与已经得到良好商业化应用的海水淡化技术,如反渗透^[4]、多效闪蒸^[5]和电渗析^[6]等相比,电容去离子(Capacitive deionization, CDI)是一项新兴的海水淡化技术。其具有工作电压低、脱盐率高、化学品需求低和无二次污染等优点,符合低碳可持续发展的理念^[7,8]。CDI脱盐技术基于电化学双电层理论,即通过对CDI电极两端施加不高于2 V的直流电压,所建立的静电场促使溶液中的阴阳离子在电场力的作用下,向与之电荷相反的电极移动并被之吸附,从而实现脱盐^[7-9]。因此,电极材料的特性与CDI整体的脱盐性能紧密相关。

近年来,多种多样的碳材料是CDI电极的主要候选电极材料^[10]。与碳电极相比,法拉第电极具有更加优异的脱盐容量和电荷效率^[10-13]。过渡金属氧化物作为典型的法拉第电极材料,具有制备成本低、电化学活性高且在水溶液中具有良好的适应性等优点^[14-16]。氧化锰(MnO₂)因其资源丰富、成本低、环境友好、电化学窗口宽、氧化还原位点丰富以及理论比电容高(1 100~1 300 F·g⁻¹),被广泛应用于储能领域^[17-19]。此外,MnO₂在中性电解质环境中具有极高的化学稳定性^[20],因此十分适合作为CDI电极。对MnO₂而言,MnO₆八面体通过端点或边缘连接,形成隧道或层状结构,使其具有多种晶型,如α-MnO₂、β-MnO₂、γ-MnO₂和δ-MnO₂等^[19,21,22]。结构、形态和电导率的不同都会影响MnO₂的离子储存能力^[21]。Yang等人^[23]系统研究了1D锰钨矿型α-MnO₂、2D水钠锰矿型δ-MnO₂和3D尖晶石型λ-MnO₂在杂化CDI中的脱盐特性,其中δ-MnO₂具有最高9.35 mg·g⁻¹的比脱盐量。此外,该研究还证明低结晶态的α-MnO₂和δ-MnO₂在进行脱盐时以表面吸附为主。相较于其他MnO₂晶型,ε-MnO₂中存在更多的结构缺陷,导致其具有高氧化还原反应活性^[21],意味着ε-MnO₂在脱盐时可能会同时拥有双电层吸附和赝电容反应,从而具有出更优异的脱盐特性。

通过溶剂热反应结合后退火处理制备了具有纳米片状结构的ε-MnO₂,系统研究了其电化学性能及CDI脱盐特性。结果表明,当工作电压为1.20 V,流速为40 mL·min⁻¹时,ε-MnO₂电极在1 000 μS·cm⁻¹的NaCl溶液中的脱盐比容量高达119.94 mg·g⁻¹。MnO₂||AC CDI系统在循环20圈后,容量保持率为56.82%。

2 材料与实验方法

2.1 材料制备

采用溶剂热反应制备锰氧化物前驱体,随后通过退火及硫酸氧化处理得到ε-MnO₂纳米片。首先,将1 mmol Mn(CH₃COO)₂·4H₂O和0.80 g聚乙烯吡咯烷酮(Polyvinyl pyrrolidone, PVP, K30)溶解在80 mL甲醇中,随后将溶液移至100 mL聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,在120 ℃下静置12 h。通过离心分离得到前驱体,将前驱体在650 ℃的空气中退火10 h,随后用40 ℃的稀硫酸处理12 h,得到ε-MnO₂纳米片。

2.2 材料表征仪器及参数

采用粉末X射线衍射(XRD, Smart Lab, Japan)分析材料物相,测试管电压和管电流分别为45 kV和200 mA,扫描角度为10°~80°,步长为0.02°。采用扫描电子显微镜(SEM, Hitachi SU500, Japan)和透射电子显微镜(TEM, FEI Talos200s, USA)观察样品的微观形貌特征。采用全自动氮气吸/脱附仪(JW-BK200C, China)测试材料的比表面积和孔径分布。

2.3 电极制备

将活性物质、导电炭黑和聚偏氟乙烯[(Poly(vinylidene fluoride), PVDF)(质量比为8:1:1)研磨混合后加入N-甲基吡咯烷酮(N-Methylpyrrolidone, NMP)充分搅拌。将所得浆料均匀地涂覆在石墨纸表面,浆料厚度约为100 μm。

2.4 电化学与 CDI 测试

采用三电极系统测试 $\epsilon\text{-MnO}_2$ 的循环伏安(Cyclic voltammetry, CV)、电化学阻抗谱(Electrochemical impedance spectrum, EIS)和恒流充放电(Galvanostatic charge discharge, GCD)。 $\epsilon\text{-MnO}_2$ 、Ag/AgCl 和 Pt 分别为工作电极、参比电极和对电极。电解液为 $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 溶液。CV 测试电压窗口为 $-1 \sim 0\text{ V}$, GCD 测试电压窗口为 $-1 \sim 0\text{ V}$, EIS 测试频率为 $0.01 \sim 10^6\text{ Hz}$ 。通过 CV 曲线, 计算电极比电容公式为

$$C = \frac{\int i dt}{vm}, \quad (1)$$

式中 C 为比电容($\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$), i 为电流(A), v 为扫描速率($\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$), m 为工作电极的活性物质质量(g)。

采用批处理模式对 $\epsilon\text{-MnO}_2$ 电极进行脱盐测试, 其中 $\epsilon\text{-MnO}_2$ 电极作为阴极, 活性炭(Activated carbon, AC)电极为阳极, 测试流程及 CDI 单元模块构成如图 1 所示。测试过程中, 通过恒压源为 CDI 单元提供直流电压, 蠕动泵控制整个系统中水的流速, 电导率仪实时测定溶液的电导率。电极表面均覆盖离子交换膜抑制共离子效应。脱盐容量计算公式为

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m}, \quad (2)$$

式中 Γ 为脱盐比容量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); C_0 和 C_t 分别为测试溶液的初始浓度和最终浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); V 为 NaCl 溶液体积(L), 实验中 $V=0.04\text{ L}$; m 为电极活性材料质量(g)。

电荷效率通常用来评价 CDI 的电能使用效率, 计算公式如

$$\Lambda = \frac{\Gamma \times F}{M \times Q}, \quad (3)$$

$$Q = \frac{\int i dt}{m}, \quad (4)$$

式中 F 为法拉第常数($96\,485\text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$); M 为 NaCl 的摩尔质量; Q 为电荷量($\text{C} \cdot \text{g}^{-1}$), i 为电流(A), m 为活性物质质量(g)。

在对 $\epsilon\text{-MnO}_2 \parallel \text{AC}$ CDI 系统进行流速和初始电导率影响的脱盐实验时, 采用 1 V 进行充电, 采用 0.80 V 反向电压进行电极再生。

3 实验结果与讨论

3.1 物相与结构表征

图 2(a) 是所制备的 MnO_2 的 XRD 图谱, 其全部特征峰与 XRD 标准卡片中 PDF # 30-0820 (Akhtenskite 相 MnO_2) 匹配。特别注意的是, 与标准卡片不同, 代表 (1 0 0) 晶面的衍射峰的相对强度更强, 表明 $\epsilon\text{-MnO}_2$ 的 (1 0 0) 晶面暴露较多。图 2(b) 是 $\epsilon\text{-MnO}_2$ 的结构示意图, Mn 原子与 6 个 O 原子形成八面体结构, 同时相邻两个八面体连接共同形成层状结构。图 2(c) 为 $\epsilon\text{-MnO}_2$ 等温氮气吸脱附曲线。其呈现出标准的 IV 型吸附曲线, 并具有明显的 H3 型滞回环, 表明材料具有平板狭缝结构。图 2(d) 是相应的孔径分布图, 显示出 $\epsilon\text{-MnO}_2$ 存在大量平均孔径为 2.68 nm 的介孔。根据多点 BET 法计算, $\epsilon\text{-MnO}_2$ 比表面积为 $27.53\text{ m}^2/\text{g}$ 。

图 3(a) 是 $\epsilon\text{-MnO}_2$ 的 SEM 图像, 可以看出 $\epsilon\text{-MnO}_2$ 整体是由片状结构相互穿插而成, 构成了多孔纳米结构, 这有利于电解液渗透。图 3(b) 的 TEM 图像显示片状结构长度为 $200 \sim 300\text{ nm}$ 。图 3(c) 是 $\epsilon\text{-MnO}_2$ 的高分辨 TEM 图像, 图中 0.24 nm 的晶格间距与 $\epsilon\text{-MnO}_2$ 的 (1 0 0) 晶面吻合。此外, 从图 3(d) 局部放大得

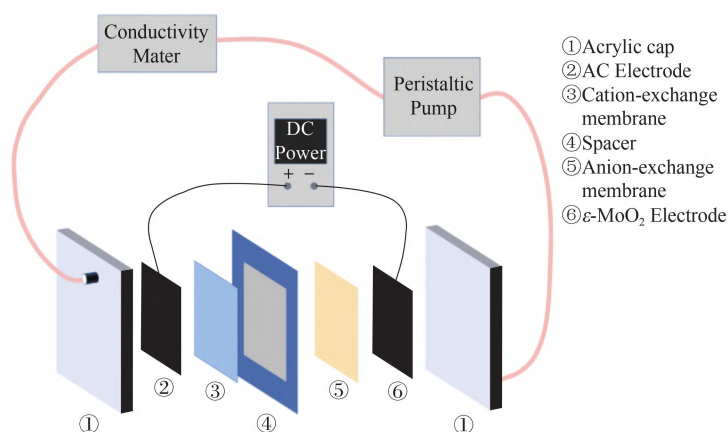


图 1 CDI 模块及测试示意图

到的快速傅里叶变换图像(Fast Fourier Transform,FFT)可以观察到 ϵ - MnO_2 的(1 0 0)和(1 0 3)晶面的衍射斑点,如图 3(e)所示。图 3(f)是 ϵ - MnO_2 的高角环形暗场图像(High-Angle Annular Dark Field, HAADF)及 Mn、O 的元素映射图,表明 Mn 和 O 元素在纳米片上分布非常均匀。

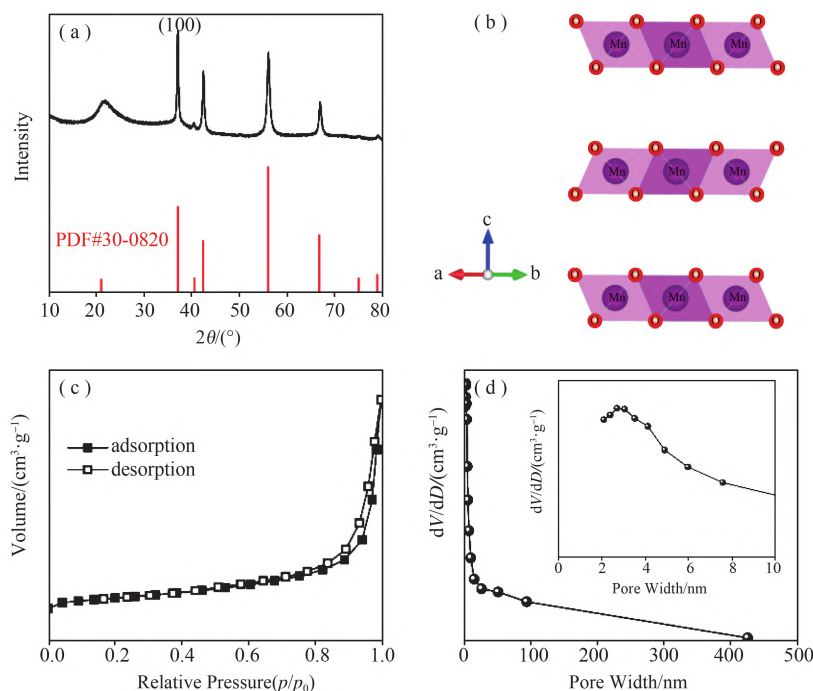


图2 MnO_2 的(a)XRD 图谱;(b)结构示意图;(c)等温 N_2 吸脱附曲线;(d)孔径分布图

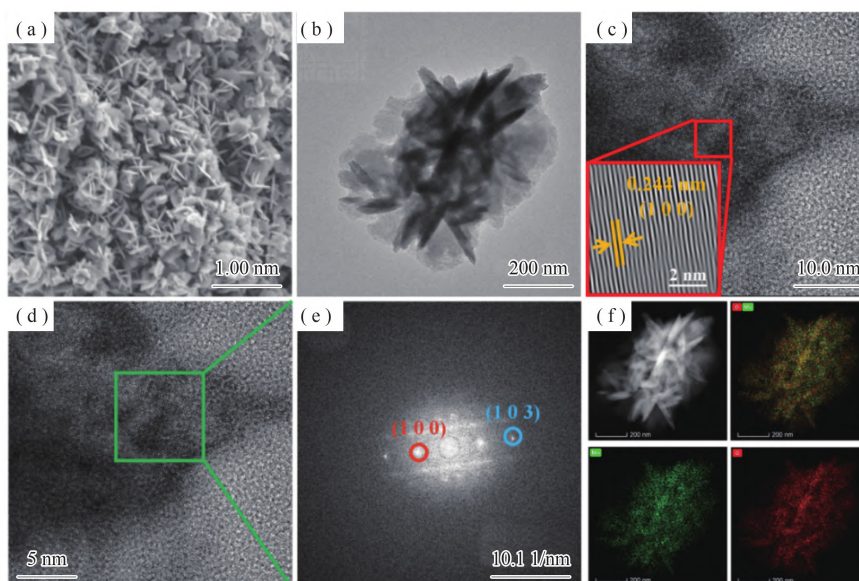
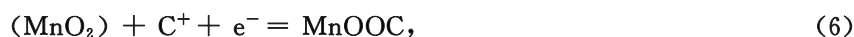
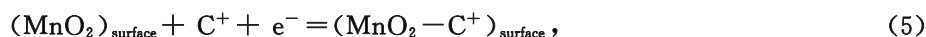


图3 ϵ - MnO_2 的(a)SEM 图;(b)TEM 图;(c,d)高分辨 TEM 图;(e)FFT 图;(f)HAADF 及 Mn、O 的元素映射图

3.2 电化学与 CDI 测试结果

通过循环伏安法测试电极材料在 $-1 \sim 0$ V 电压窗口下的电化学行为,结果如图 4(a, b)所示。在 $-1 \sim 0$ V 电压窗口中,CV 曲线呈现对称的菱形,表明 ϵ - MnO_2 在该电压窗口下发生了赝电容行为,且具有良好的可逆性。经计算,比电容为 $119.51 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。在水系电解质中,基于 MnO_2 的充放电机理分为表面离子吸附和体插层过程^[17],由式(5)和(6)表示:



式中 C^+ 为 H^+ 和碱金属离子(K^+ 、 Na^+ 和 Li^+)。

为了探究 $\epsilon\text{-MnO}_2$ 电化学行为中扩散过程和电容行为的比率,通过公式(7)计算

$$i = k_1 v + k_2 v^{1/2}, \quad (7)$$

式中 $k_1 v$ 和 $k_2 v^{1/2}$ 分别为表面电容贡献和扩散行为贡献。如图 4(c, d) 所示,在 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫速下,电容贡献占比为 16.59%。此外,当扫速为 1、5、10、50 和 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时,电容贡献占比分别为 11.41%、16.77%、16.59%、34.05% 和 52.63%,说明基于氧化还原反应的电化学行为占据主导地位,这为 $\epsilon\text{-MnO}_2$ 实现高容量脱盐奠定了基础。

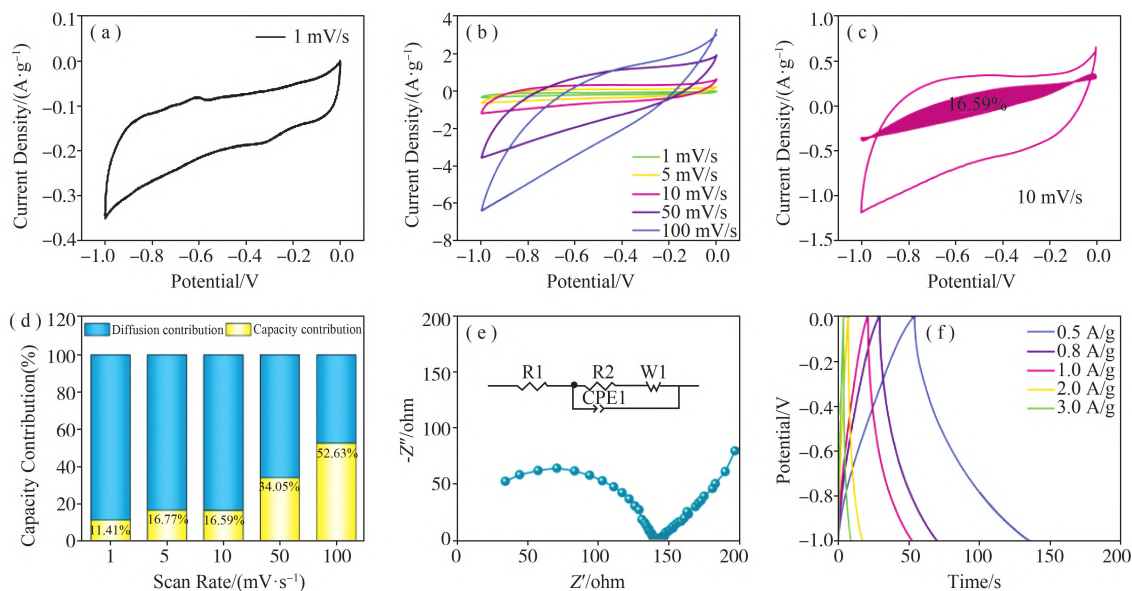


图 4 $\epsilon\text{-MnO}_2$ 在(a) $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫速下和(b)不同扫速下的 CV 曲线; $\epsilon\text{-MnO}_2$ 在(c) $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 下的电容贡献率和(d)不同扫速下的电容贡献率; $\epsilon\text{-MnO}_2$ 的(e)EIS 图谱和(f)不同电流密度下的 GCD 曲线

图 4(e)为 EIS 图谱。拟合结果显示, $\epsilon\text{-MnO}_2$ 电极在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 中的电荷转移电阻为 134.40Ω , 电极电解质界面阻抗为 6.01Ω 。低频区直线与 x 轴夹角约为 45° ,证明其具有良好的离子扩散速率^[24]。如图 4(f)所示,GCD 曲线没有明显的充放电平台。随着电流密度的减小,充放电时间逐渐增加。当电流密度为 $0.50 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,充电和放电比容量分别为 11.46 和 $7.57 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$,库伦效率为 66.06%,较低的库伦效率和放电过程中较明显的 IR 降与 $\epsilon\text{-MnO}_2$ 较大的电阻有关。

对 $\epsilon\text{-MnO}_2 \parallel \text{AC}$ 系统在不同电压、不同流速和不同初始电导率下进行脱盐测试,结果如图 5 所示。图 5(a)为不同工作电压下溶液电导率随时间的变化。当施加工作电压后,溶液中的 Na^+ 和 Cl^- 被迅速吸附在电极表面,使溶液电导率呈对数式下降。而随着充电持续,电极逐渐达到饱和。相应的即时电流和电荷效率如图 5(b, c)所示。充电电流随时间逐渐降低,与电导率变化趋势相同。伴随着工作电压的增加,系统的电荷效率逐渐增加。当电压为 1.20 V 时,电荷效率为 66.61%。电荷的损失主要是由材料的高电荷转移电阻引起的。不同条件下脱盐持续 60 min 时, $\epsilon\text{-MnO}_2 \parallel \text{AC}$ 系统的脱盐量见图 5(d~f)。随着工作电压从 0.80 V 增加至 1.20 V ,脱盐量从 $86.94 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 增加至 $119.94 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。流速对系统脱盐容量也有一定影响。当流速为 $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,系统脱盐容量最大。当流速过大时,离子吸附的不充分导致脱盐容量下降。进一步地,伴随着溶液初始电导率从 $500 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 上升至 $1000 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 时,系统脱盐容量增加较为明显。但是,当溶液初始电导率为 $2000 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 时,脱盐容量没有进一步增加,意味着 $\epsilon\text{-MnO}_2$ 的脱盐容量基本达到了吸附极限。随后对 $\epsilon\text{-MnO}_2 \parallel \text{AC}$ 系统在 1.20 V 电压下,初始电导率为 $1000 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的 NaCl 溶液中进行循环性能测试,结果如图 5(g)所示。随着循环次数的增加, $\epsilon\text{-MnO}_2$ 的脱盐容量逐渐减小,首圈脱盐容量为 $119.94 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,20 次循环后,脱盐容量降至 $68.15 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,容量保持率为 56.82%。

基于以上实验结果, $\epsilon\text{-MnO}_2$ 电极超高的脱盐容量可以归因于以下两个方面。特殊的片状结构和均匀的孔径分布为离子传输提供了快速通道,并且较高的比表面积提供了丰富的吸附位点。基于氧化还原反应的

电化学行为占据主导地位,使 ε-MnO₂ 电极在 1 mV · s⁻¹ 扫速下具有 119.51 F · g⁻¹ 的高比电容。活跃的赝电容行为是 ε-MnO₂ 电极具有高脱盐容量的主要原因。为进一步说明 ε-MnO₂ 电极优异的脱盐特性,表 1 总结对比了不同 MnO₂ 电极的脱盐容量。

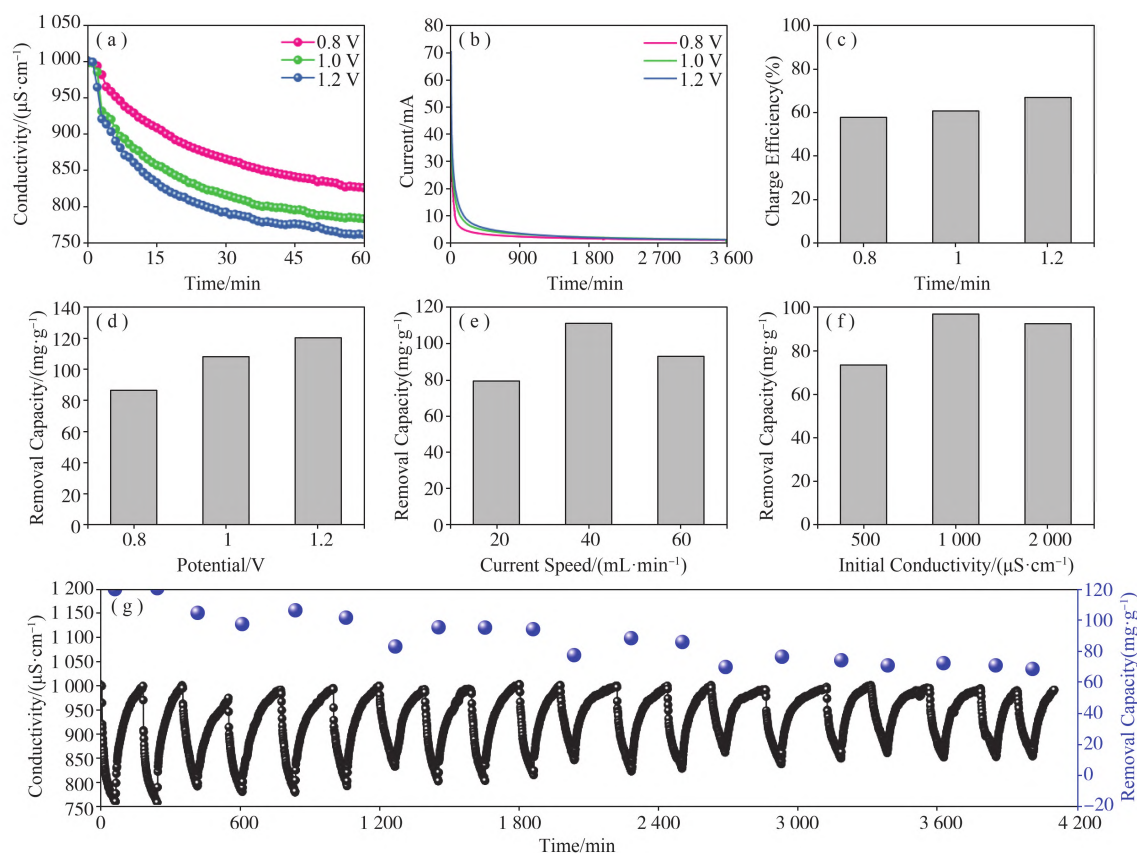


图 5 不同电压下进行 CDI 测试时 (a) 电导率随时间的变化; (b) 即时电流及 (c) 电荷效率; (d) 不同电压; (e) 不同流速和 (f) 不同初始电导率下的脱盐容量; (g) 循环特性测试结果

表 1 不同 MnO₂ 电极的脱盐性能对比

材料	工作电压/V	初始浓度/(mg · L ⁻¹)	脱盐容量/(mg · g ⁻¹)	参考文献
非晶态 α-MnO ₂	1.00	1 168.80	9.93	[23]
非晶态 δ-MnO ₂	1.20	500	21.32	[25]
4-MnO ₂ /HCS	1.20	500	30.86	[26]
HC@MnO ₂	1.20	500	30.70	[27]
MWCNT-MnO ₂	1.20	600	65.10	[28]
2 × n-MnO ₂	1.20	876.60	27.80	[29]
RGO-PPy-MnO ₂	2.00	500	18.40	[30]
ε-MnO ₂	1.20	500	119.94	本文工作

尽管 ε-MnO₂ 电极具有超高的脱盐容量,但在随后的循环测试中发现,经过 20 次循环后,ε-MnO₂ 电极的脱盐容量仅能保持初始值的 56.82%。进一步地,对循环测试后的电极进行 XRD 表征发现,对应于 (1 0 0)、(1 0 1)、(1 0 2) 和 (1 1 0) 晶面的衍射峰消失[图 6(a)],表明循环过程中频繁的赝电容反应使得 ε-MnO₂ 向非晶化转变。图 6(c) 和 6(d) 分别是 ε-MnO₂ 电极的初始和 20 次循环后的形貌。循环后的 ε-MnO₂ 电极发生结构坍塌现象,片状结构转变为针状结构,与 XRD 表征结果一致。非晶态的转化以及结构的破坏使 ε-MnO₂ 电极的脱盐容量急剧下降。图 6(b) 所示为 20 次循环后 ε-MnO₂ 电极的 EIS 图谱,拟合结果显示电荷转移电阻降低至 17.77 Ω。

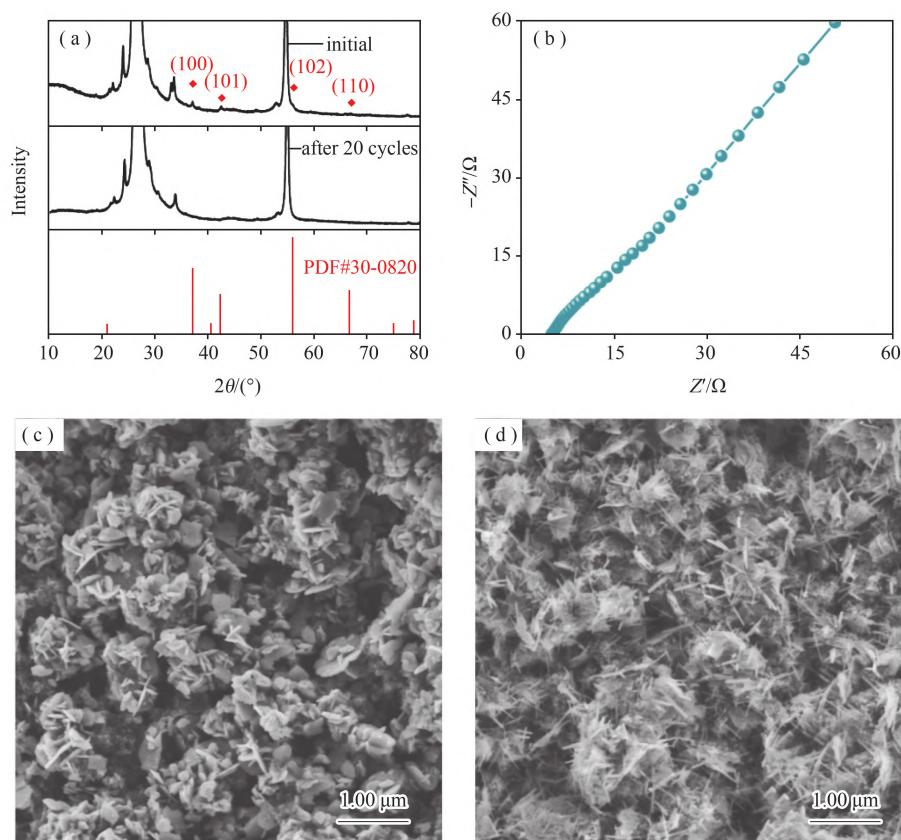


图6 ϵ - MnO_2 电极(a)初始和20次循环后的XRD图谱;(b)20次循环后的EIS;(c)初始形貌和(d)20次循环后的形貌

3 结论

通过溶剂热反应后的热处理,制备了大小为200~300 nm的 ϵ - MnO_2 纳米片,研究了其电化学性能及CDI脱盐特性。电化学测试结果显示, ϵ - MnO_2 为典型的赝电容材料,具有良好的循环可逆性,在 $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫速下具有 $119.51 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比电容,其中88.59%的比电容由基于氧化还原反应的赝电容过程提供;GCD测试结果显示, ϵ - MnO_2 在 $0.50 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下,充放电比容量分别为11.46和 $7.57 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$,库伦效率为66.06%;EIS测试结果显示, ϵ - MnO_2 的电荷转移电阻为 134.40Ω ,电极电解质界面阻抗为 6.01Ω 。系统的CDI测试结果表明, ϵ - $\text{MnO}_2 \parallel \text{AC}$ 在1.20 V电压下,初始电导率为 $1000 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的NaCl溶液中运行60 min具有 $119.94 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 的脱盐容量,经20次循环后容量保持率为56.82%。以上结果说明, ϵ - MnO_2 特殊的片状结构有利于盐离子的传输和扩散,提高了脱盐动力学特性;优异的赝电容反应使 ϵ - MnO_2 电极可以存储更多的盐离子,从而表现出超高的脱盐容量。进一步,循环过程中的结构坍塌是脱盐容量衰减的主要原因。

参 考 文 献

- [1] JIANG Y. China's water scarcity[J]. Journal of Environmental Management, 2009, 90: 3185-3196.
- [2] GUDE V G. Desalination and sustainability-an appraisal and current perspective[J]. Water Research, 2016, 89: 87-106.
- [3] JONES E, QADIR M, VAN VLIET M T H, et al. The state of desalination and brine production: a global outlook[J]. Science of the Total Environment, 2019, 657: 1343-1356.
- [4] PEÑATE B, GARCÍA-RODRÍGUEZ L. Current trends and future prospects in the design of seawater reverse osmosis desalination technology[J]. Desalination, 2012, 284: 1-8.
- [5] SHARON H, REDDY K S. A review of solar energy driven desalination technologies[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015, 41: 1080-1118.
- [6] AL-AMSHAWEE S, YUNUS M Y B M, AZODDEIN A A M, et al. Electrodialysis desalination for water and wastewater: a review[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 380: 122231.

- [7] XING W, LIANG J, TANG W, et al. Versatile applications of capacitive deionization(CDI)-based technologies[J]. *Desalination*, 2020, 482: 114390.
- [8] OREN Y. Capacitive deionization(CDI) for desalination and water treatment - past, present and future(a review)[J]. *Desalination*, 2008, 228: 10-29.
- [9] SHIH Y J, CHEN Z S, CHEN C L, et al. Enhancing arsenic(III) removal by integrated electrocatalytic oxidation and electrosorption reactions on nano-textured bimetal composite of iron oxyhydroxide and manganese dioxide polymorphs(α -, γ -, β -, and ϵ - $\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}$)[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 317: 121757.
- [10] 王雷,于飞,马杰. 石墨烯基电极材料的设计和构建及其在电容去离子中的应用[J]. *物理化学学报*, 2017, 33(7): 1338-1353.
- [11] 席文,李海波. $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合材料的制备及其杂化电容脱盐特性的研究[J]. *无机材料学报*, 2021, 36(3): 293-291.
- [12] YU F, WANG L, WANG Y, et al. Faradaic reactions in capacitive deionization for desalination and ion separation[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7: 15999-16027.
- [13] 孙婧,陆晓赞,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(5): 402-410.
- [14] HE H, LIAO A, GUO W, et al. State-of-the-art progress in the use of ternary metal oxides as photoelectrode materials for water splitting and organic synthesis[J]. *Nano Today*, 2019, 28: 100763.
- [15] SRIMUK P, SU X, YOON J, et al. Charge-transfer materials for electrochemical water desalination, ion separation and the recovery of elements[J]. *Nature Reviews Materials*, 2020, 5: 517-538.
- [16] LIU Y, WANG K, XU X, et al. Recent advances in Faradic electrochemical deionization: system architectures versus electrode materials [J]. *ACS Nano*, 2021, 15: 13924-13942.
- [17] LI H, ZHANG X, DING R, et al. Facile synthesis of mesoporous MnO_2 microspheres for high performance AC// MnO_2 aqueous hybrid supercapacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 108: 497-505.
- [18] HUANG M, LI F, DONG F, et al. MnO_2 -based nanostructures for high-performance supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3: 21380-21423.
- [19] ZHAO W, KONG Q, WU X, et al. ϵ - MnO_2 @C cathode with high stability for aqueous zinc-ion batteries[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 605: 154685.
- [20] QU Q, ZHANG P, WANG B, et al. Electrochemical performance of MnO_2 nanorods in neutral aqueous electrolytes as a cathode for asymmetric supercapacitors[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113: 14020-14027.
- [21] MOAZZEN E, TIMOFEEVA E V, SEGRE C U. Controlled synthesis of MnO_2 nanoparticles for aqueous battery cathodes: polymorphism-capacity correlation[J]. *Journal of Materials Science*, 2017, 52: 8107-8118.
- [22] MOAZZEN E, TIMOFEEVA E V, KADUK J A, et al. Effect of sub-nanoparticle architecture on cycling performance of MnO_2 battery cathodes through thermal tuning of polymorph composition[J]. *Crystal Growth & Design*, 2019, 19: 1584-1591.
- [23] LEONG Z Y, YANG H Y. A Study of MnO_2 with different crystalline forms for pseudocapacitive desalination[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11: 13176-13184.
- [24] MEI B, MUNTESHARI O, LAU J, et al. Physical interpretations of Nyquist plots for EDLC electrodes and devices[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122: 194-206.
- [25] JIN J, LI M, TANG M, et al. Phase- and crystallinity-tailorable MnO_2 as an electrode for highly efficient hybrid capacitive deionization (HCDD)[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8: 11424-11434.
- [26] LI Y, CAI Y, WANG Y, et al. A study of 3D flake MnO_2 nanoflower decorated hollow carbon spheres as cathode material for pseudo-capacitive deionization[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10: 107266.
- [27] WANG S, WANG G, WU T, et al. Membrane-free hybrid capacitive deionization system based on redox reaction for high-efficiency NaCl removal[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53: 6292-6301.
- [28] WADI V S, IBRAHIM Y, ARANGADI A F, et al. Three-dimensional graphene/MWCNT- MnO_2 nanocomposites for high-performance capacitive deionization(CDI) application[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2022, 914: 116318.
- [29] BYLES B W, CULLEN D A, MORE K L, et al. Tunnel structured manganese oxide nanowires as redox active electrodes for hybrid capacitive deionization[J]. *Nano Energy*, 2018, 44: 476-488.
- [30] GU X, YANG Y, HU Y, et al. Facile fabrication of graphene-polypyrrole-Mn composites as high-performance electrodes for capacitive deionization[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3: 5866-5874.

(责任编辑:蒲锡鹏)