

# 等离子体辅助制备炭布负载大层间距 NiCoAl-LDHs 及其电化学去离子性能

姜秋彤<sup>1,2</sup>, 王国庆<sup>1,2</sup>, 李 益<sup>1,2</sup>, 黄宏伟<sup>1,2</sup>, 李 倩<sup>1,2,\*</sup>, 杨 建<sup>1,2,\*</sup>

(1. 南京工业大学 材料科学与工程学院, 江苏 南京 211816;

2. 南京工业大学 江苏先进无机功能复合材料协同创新中心, 江苏 南京 211816)

**摘 要:** 电容去离子技术近年来被认为是一种新兴的海水淡化技术, 尤其在苦咸水范围内具有经济节能的特点。然而, 目前关于除氯电极的研究较少, 同时缓慢的除盐动力学也制约了除氯电极的发展。本工作通过在表面酸处理后的柔性炭布 (ACC) 上原位生长层状氢氧化物 NiCoAl-LDHs 纳米片阵列并进行 Ar 等离子体处理, 制备了具有扩大层间距的 Ar-NiCoAl-LDHs@ACC 材料。炭布基底抑制了 NiCoAl-LDHs 纳米片的团聚并提高了电导率, Ar 等离子体处理则进一步扩大了 NiCoAl-LDHs 层间距并改善了亲水性, 提供了快速的氯离子扩散通道, 并释放了更多的层间活性位点, 实现了高除盐动力学。将 Ar-NiCoAl-LDHs@ACC 作为除氯电极与活性炭组装了混合式电容去离子器件。在 1 000 mg L<sup>-1</sup> NaCl 溶液及 1.2 V 工作电压下, 除盐容量可达到 93.26 mg g<sup>-1</sup>, 除盐速率可达到 0.27 mg g<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>, 电荷效率高达 0.97。在 300 mg L<sup>-1</sup> NaCl 溶液及 0.8 V 工作电压下, 经 100 次循环后容量保持率仍在 85% 以上。本工作的制备策略为大层间距二维金属氢氧化物材料的可控制备和高性能电化学除氯电极的设计构建提供了新思路。

**关键词:** 电化学去离子; 海水淡化; 大层间距; NiCoAl-LDHs; 高除盐动力学

**中图分类号:** TB33

**文献标识码:** A

## 1 前言

全球用水量的增长使国内外都面临极高的水资源压力, 解决淡水资源短缺的问题迫在眉睫。海水淡化技术是有效解决水资源短缺问题的方法之一<sup>[1,2]</sup>, 传统的热法、膜法、离子交换法等技术都存在设备成本高、能耗高、二次污染等缺点<sup>[3,4]</sup>, 不利于可持续发展。电容去离子 (Capacitive Deionization, CDI) 由于节能、经济、环保等优点吸引了业内的关注, 是近年来兴起的一种海水淡化技术<sup>[5,6]</sup>。CDI 技术通过在电极两端施加电场, 使溶液中的阴阳离子向带有反电荷的电极方向移动, 从而达到降低溶液中阴阳离子浓度而除盐的目的。

传统的电容去离子技术多采用活性炭<sup>[7]</sup>、炭气凝胶<sup>[8]</sup>、碳纳米管<sup>[9]</sup>、石墨烯<sup>[10]</sup> 等炭材料作为电极, 主要通过表面双电层储存电荷, 除盐速率快<sup>[11]</sup>。但炭电极存在同离子排斥效应, 导致电荷

效率较低<sup>[12]</sup>。相比之下, 法拉第电极主要通过离子在电极中的嵌入和脱出达到除盐和再生的效果, 具有更高的离子选择性、电荷效率和除盐容量<sup>[12,13]</sup>。目前很多研究主要集中于除钠材料(如氧化锰化合物、氧化钛化合物、普鲁士蓝类似物等), 针对除氯材料的研究相对较少。当前除氯电极主要包括 Ag/AgCl 和 Bi/BiOCl<sup>[14]</sup>, 但这类材料的氯离子去除速率慢、易发生析氢析氧反应<sup>[15]</sup>。相比之下, 层状双氢氧化物由于具有较高的电化学活性, 可以进行快速可逆的氧化还原反应, 从而带来更快的除盐速率。层状双氢氧化物 (Layered Double Hydroxides, LDHs) 是一类二维层状材料, 其化学式为  $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2]^{2+}[A_{x/n}^{n-} \cdot m\text{H}_2\text{O}]$ , 其中  $M^{2+}$  和  $M^{3+}$  分别代表带正电荷的二价和三价金属阳离子,  $A^{n-}$  代表带负电荷的层间阴离子<sup>[16]</sup>。LDHs 通过层间插入阴离子达到电性中和, 因此具有良好的阴离子储存能力, 可广泛用于阴离子的吸附。

收稿日期: 2024-03-14; 修回日期: 2024-04-10

通讯作者: 李 倩, 博士, 副教授. E-mail: liqian1004@163.com;

杨 建, 博士, 教授. E-mail: yangjian1976@163.com

m 作者简介: 姜秋彤, 硕士研究生. E-mail: jq0819@163.com

支撑材料见网络版

Qiu 等<sup>[17]</sup>在 CoAl LDHs 层间插入十二烷基硫酸钠 (Sodium Dodecyl Sulfate, SDS) 并在 300 °C 下煅烧合成了 CoAl-LMO-SDS 作为混合式电容去离子 (Hybrid Capacitive Deionization, HCDI) 系统的除氯电极。基于扩大的层间距以及热处理提供的额外活性氧化反应位点, 1.2 V 下该系统在 500 mg L<sup>-1</sup> 的 NaCl 溶液中实现了 31.78 mg g<sup>-1</sup> 的高除盐容量。Zhang 等<sup>[18]</sup>将 ZnCoCl LDHs 用作 HCDI 的除氯电极, 在 500 mg L<sup>-1</sup>NaCl 溶液及工作电压为 1.2 V 的情况下, 展现出 56.1 mg g<sup>-1</sup> 的高除盐容量。

尽管如此, LDHs 的低电导率仍然严重制约着电子的传输, 从而导致了低除盐速率。将 LDHs 与电导率较高的材料进行复合是解决以上问题的一个可行方法<sup>[19,20]</sup>。Wei 等<sup>[21]</sup>设计了 CoNi-LDHs/碳复合材料的三维空心纳米笼结构作为 HCDI 的除氯电极, 在 1 000 mg L<sup>-1</sup>NaCl 溶液中 1.4 V 下表现出 60.88 mg g<sup>-1</sup> 的高除盐容量和 18.09 mg g<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> 的快速除盐速率。Li 等<sup>[22]</sup>在还原氧化石墨烯上生长垂直排列的 CuAl-LDHs (CuAl-LDO/rGO) 作为 HCDI 的除氯电极。该系统在 1 000 mg L<sup>-1</sup>NaCl 溶液和 1.2 V 下的除盐容量达到 64.0 mg g<sup>-1</sup>, 且 20 次循环后的容量保持率约为 90%。目前大部分研究工作中 LDHs 与炭材料的复合物大多是以粉末形式存在, 并常与导电剂和黏结剂形成浆料, 以涂覆的方式来制备电极片, 而其中的导电剂与黏结剂对容量没有贡献<sup>[23]</sup>。因此, 若采用原位生长方式将 LDHs 生长于兼具高导电和柔性的炭材料制备自支撑柔性电极, 有望改善以上问题。另外, LDHs 的层间距也同样制约了氯离子在层间的快速扩散, 使其脱盐能力受到极大影响。值得注意的是, 等离子体处理技术已是一个可以有效扩大二维材料层间距甚至剥离二维材料的方法, 同时还能增强材料表面的亲水性<sup>[24-26]</sup>。Wang 等<sup>[27]</sup>通过辉光等离子体放电将大块 Co-Fe LDHs 剥离成单层 Co-Fe LDHs 纳米片, 解决了传统液相剥离法费时费力、困难的溶剂分离问题, 所制单层 LDHs 纳米片对电催化析氧反应具有良好的催化活性。

综上, 本工作提出在表面酸处理后的柔性炭布上原位生长 NiCoAl-LDHs 纳米片阵列, 并进行等离子体处理, 制备了具有大层间距的 Ar-NiCoAl-LDHs@ACC。在炭布纤维上原位生长 NiCoAl-

LDHs 抑制 NiCoAl-LDHs 团聚的同时还可提高电极材料的电导率。等离子体处理则使得 NiCoAl-LDHs 层间距进一步扩大, 并改善了亲水性, 提供了快速的氯离子扩散通道并释放了更多的层间活性位点。Ar-NiCoAl-LDHs@ACC 可直接作为除氯电极与活性炭 (Activated Carbon, AC) 组装成 HCDI 器件。在电容去离子测试中, 在 1 000 mg L<sup>-1</sup> 氯化钠溶液中施加 1.2 V 电压, 除盐容量可达到 93.26 mg g<sup>-1</sup>, 除盐速率可达 0.27 mg g<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>, 电荷效率高达 97%。此外, Ar-NiCoAl-LDHs@ACC 在 100 次循环后仍具有 85% 的除盐容量保持率。该制备策略为大层间距二维氢氧化物材料的可控制备以及高性能电化学除氯电极的设计构建提供了新思路。

## 2 实验

### 2.1 原材料

炭布 (WOS1011, 苏州晟尔诺科技有限公司), Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (99.9%, 国药集团化学试剂有限公司), 1-甲-2-吡咯烷酮 (99.0%, 国药集团化学试剂有限公司), 尿素 (99%, 阿拉丁试剂有限公司), Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (99.99%, 阿拉丁试剂有限公司), Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O (99%, 上海麦克林生化科技有限公司), 乙炔黑 (工业级, 深圳市天成和科技有限公司) 和聚偏氟乙烯 (分析纯, 上海三爱富新材料有限公司), 活性炭 (比表面积: 1 467 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, 孔体积: 0.068 861 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>, 见图 S1), 氟化铵 (99.99%, 阿拉丁试剂有限公司), 氯化钠 (99.8%, 阿拉丁试剂有限公司), 丙酮 (99.5%, 上海凌峰化学试剂有限公司), 无水乙醇 (化学纯, 国药集团化学试剂有限公司), 去离子水 (化学纯)。

### 2.2 材料制备

#### 2.2.1 NiCoAl-LDHs@ACC 的制备

炭布的处理: 裁剪 2 cm×2 cm 的炭布 (Carbon Cloth, CC), 用丙酮、乙醇和去离子水超声清洗。将清洗后的炭布置于 8 mol L<sup>-1</sup> 的 HNO<sub>3</sub> 溶液中, 130 °C 回流 6 h。最后取出炭布, 使用去离子水超声清洗至中性得到酸处理炭布 (Acid-treated Carbon Cloth, ACC)。

称取 0.09 mmol L<sup>-1</sup> 的 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、0.18 mmol L<sup>-1</sup> 的 Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、0.09 mmol L<sup>-1</sup> 的 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, 并在 30 mL 的去离子水中分散均

匀。在上述溶液中加入  $0.72 \text{ mmol L}^{-1}$  的  $\text{NH}_4\text{F}$  和  $2.88 \text{ mmol L}^{-1}$  的尿素并混合均匀。然后,将 ACC 和上述溶液转移到 Teflon 内衬的不锈钢高压釜中,并在  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  下保持 6 h。冷却到室温后,将得到的产物使用去离子水洗涤,并在真空下干燥。得到的产物命名为 NiCoAl-LDHs@ACC。

### 2.2.2 Ar-NiCoAl-LDHs@ACC 的制备

将 NiCoAl-LDHs@ACC 置于等离子体腔体中(介阻挡放电等离子体机, DBD),通入氩气(保持流动速率为  $10 \text{ mL min}^{-1}$ )。用功率为 100 W 的 Ar 等离子体处理 NiCoAl-LDHs@ACC 样品,处理时间分别为 10、20 和 30 min。所得样品分别记为 Ar-NiCoAl-LDHs@ACC-1、Ar-NiCoAl-LDHs@ACC-2 以及 Ar-NiCoAl-LDHs@ACC-3。

### 2.3 材料的表征

使用扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM, Hitachi SU-8 010)并结合能谱仪(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)对样品进行微结构表征。采用场发射透射电子显微镜(Transmission Electron Microscope, TEM, JEOL 2100F, 电压为 220 kV)观察样品的微观结构,分析晶体结构。采用触角测试仪(JC2000D1)检测样品的润湿性。采用比表面积及微孔测试仪(Micromeritics ASAP 2460)测试分析样品的比表面积、孔体积和平均孔径。采用 X 射线衍射(X-ray Diffraction, XRD, D/MAX-2500 VL/PC,  $\text{Cu-K}\alpha$  射线)和 X 射线光电子能谱(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS, ULVAC-PHI PHI-5000 型, X 射线靶采用单色化的  $\text{Al-K}\alpha$ ,  $1486.6 \text{ eV}$ )研究了材料的晶体结构和相组成。根据 XRD 峰位以及布拉格方程计算材料的层间距,计算公式如下:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (1)$$

式中,  $d$  为晶面间距 (nm),  $\theta$  为入射 X 射线与反射晶面的夹角,  $n$  是反射级数,  $\lambda$  是波长 ( $0.15406 \text{ nm}$ )。

### 2.4 电化学测试

在电化学工作站(CHI660)上进行测试,在三电极体系下,以 Ar-NiCoAl-LDHs@ACC 直接作为工作电极,铂电极为对电极, Ag/AgCl 为参比电极,  $1 \text{ mol L}^{-1}$  NaCl 溶液为电解液,进行循环伏安(Cyclic Voltammetry, CV)、恒流充放电(Galvanostatic Charge/Discharge, GCD)、和电化学阻抗(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)测试。比电容 ( $\text{C, F g}^{-1}$ ) 可分别由 CV 曲线以及 GCD 曲线计算

出,计算公式如下:

$$C_1 = \frac{\int idV}{v \times \Delta V \times m} \quad (2)$$

$$C_2 = \frac{I \times t}{m \times \Delta V} \quad (3)$$

式中,  $i$  为响应电流 (A),  $v$  为电位扫描速率 ( $\text{V s}^{-1}$ ),  $\Delta V$  为电压变化 (V),  $I$  为放电过程中施加的电流 (A),  $t$  为放电过程的时间 (s),  $m$  为活性物质质量 (g)。

### 2.5 电容去离子测试

活性炭电极片是将活性物质(活性炭)、导电剂(乙炔黑)以及黏结剂(聚偏氟乙烯)按 8 : 1 : 1 的质量比均匀分散在 NMP 中,并均匀涂覆在  $2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$  的炭布上,并在  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  下真空干燥。Ar-NiCoAl-LDHs@ACC 直接作为除氯电极。

除盐实验是在循环式批处理模式 (Batch-mode, BM) 下将 CDI 模块(包括除氯电极、除钠电极、隔膜)与蠕动泵、直流电源和电导率仪连接。将 60 mL 的 NaCl 溶液以  $50 \text{ mL min}^{-1}$  的速率通过蠕动泵输送到系统中,除盐过程中分别施加 0.8、1.0 和 1.2 V 的电压,脱附过程中施加 0 V 的电压。

除盐容量 (Salt Adsorption Capacity, SAC,  $\text{mg g}^{-1}$ ) 与除盐速率 (Average Salt Adsorption Rate, ASAR,  $\text{mg g}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) 的计算公式如下:

$$SAC = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (4)$$

$$ASAR = \frac{SAC}{t} \quad (5)$$

式中,  $C_0$  和  $C_t$  分别为 NaCl 溶液的初始浓度和平衡浓度 ( $\text{mg L}^{-1}$ )。  $V$  为 NaCl 溶液的体积 (L),  $m$  为电极的活性物质的质量 (g),  $t$  为电吸附时间 (s)。

电荷效率( $\Lambda$ )可由式(6)计算:

$$\Lambda = \frac{SAC \times F \times m}{M \times \int idt} \quad (6)$$

式中,  $F$  为法拉第常数 ( $96485 \text{ C mol}^{-1}$ ),  $i$  为电吸附过程中的电流 (A),  $M$  为氯化钠的摩尔质量 ( $58.5 \text{ g mol}^{-1}$ )。

能量消耗 (Energy Consumption,  $E_{\text{con}}$ ,  $\text{kWh kg}^{-1}$ ) 可由式(7)计算:

$$E_{\text{con}} = \frac{M \times U \int idt}{SAC \times m} \quad (7)$$

式中  $U$  为电吸附过程中所施加的电压 (V)。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 形貌与结构分析

Ar-NiCoAl-LDHs@ACC 材料的制备路线如图 1 所示。首先,采用酸处理的方式处理炭布纤维表面,得到富含氧官能团的活性炭布。接着,通过水热法在活性炭布上原位生长分布均匀的 NiCoAl-LDHs 纳米片阵列,其中 NiCoAl-LDHs 为层间距较大(0.763 nm)的  $\alpha$  相。最后,通过 Ar 等离子体处理得到层间距更大(0.801 nm)的 Ar-NiCoAl-LDHs@ACC。

如图 2a 所示,炭步(CC)是由直径为 8~10  $\mu\text{m}$  的交错的导电纤维编织而成。具有特殊交错网络的 CC 可作为活性物质的生长基底。为了使 NiCoAl-LDHs 能够在炭布上均匀、稳定地生长,对 CC 进行了硝酸活化处理得到了 ACC(图 2b),酸化处理没有改变炭布的形貌。图 2c 显示了 NiCoAl-LDHs 在 ACC 上原位生长的形貌。NiCoAl-LDHs 纳米片在 ACC 上均匀排列并形成阵列,垂直的纳米片暴露出大量可与 NaCl 溶液接触的面积。图 S2 显示了 NiCoAl-LDHs 纳米片的 HRTEM 照片,有 3 个明显的晶格条纹,晶格间距分别为 0.740、0.393 和 0.256 nm,这对应于  $\alpha$  型 NiCoAl-LDHs 晶体的(003)、(006)和(012)晶面。图 2d-f 为 Ar 等离子体处理时间对 NiCoAl-LDHs 的影响。等离子体处理时间为 10 min 时, NiCoAl-LDHs 纳米片没有明显变化。当等离子体处理时间增加至 20 min 时,纳米片厚度稍有减小且部分纳米片轻微卷曲。等离子体处理时间继续延长至 30 min 时,大量纳米片在等离子体的作用下坍塌并粘附在 ACC 表面,纳米片的暴露面积大幅减小。为了探究 NiCoAl-LDHs 在 ACC 上的分布情

况,进行了 EDS 元素分布分析,如图 2g-l 所示。Ni、Co、Al 等元素具有相似的信号轮廓,并在 ACC 上分布均匀,表明 NiCoAl-LDHs 纳米片在 ACC 上均匀排列。

采用 X 射线光电子能谱(XPS)研究炭布酸化前后 C 元素的能态分布,如图 3a 所示。ACC 的 C 1s 高分辨 XPS 光谱可分为 284.5、285.5、289.4 eV 三个峰,分别对应于 C-C/C=C、C-O/C=O 和 HO-C=O<sup>[28]</sup>。可清楚地看出酸化后的炭布 C 1s 中 C-O/C=O 和 HO-C=O 所对应的面积明显增大,这对应于含氧官能团含量的增加,C-O/C=O 含量由 16.46% 增大至 20.42%,HO-C=O 含量由 6.67% 增加至 9.92%。含氧官能团含量的增加表明酸化使 ACC 表面的活性位点增加了,这有利于 LDHs 在 ACC 上的均匀生长,并且能够提高 ACC 的亲水性使其与电解液充分接触<sup>[29-32]</sup>。

为了进一步表征 Ar-NiCoAl-LDHs@ACC 的晶型结构,对所制备材料进行了 XRD 表征(图 3b)。25.44°与 44.68°处的宽峰对应于无定形碳的(002)和(100)晶面<sup>[33]</sup>。NiCoAl-LDHs@ACC 的 XRD 谱图中 11.59°和 34.60°附近处的衍射峰与  $\alpha$  相 LDHs 的 JCPDS 标准卡片的 33-0429 吻合,分别对应于 NiCoAl-LDHs 的(003)和(012)晶面<sup>[34]</sup>,这与 NiCoAl-LDHs 的 HRTEM 晶格条纹中观察到的晶面一致,可以明确 NiCoAl-LDHs 的  $\alpha$  型晶型。其余对应于(006)和(110)等晶面的衍射峰在 XRD 谱图没有明显体现,这是由于高强度炭峰的掩盖。图 3b 右侧图进一步展现了 LDHs 的(003)与(012)晶面处的衍射峰。随着 Ar 等离子体处理时间的延长,(003)处的衍射峰逐渐向低角度偏移并伴随峰强的减弱,层间距从 0 min 时的 0.763 nm

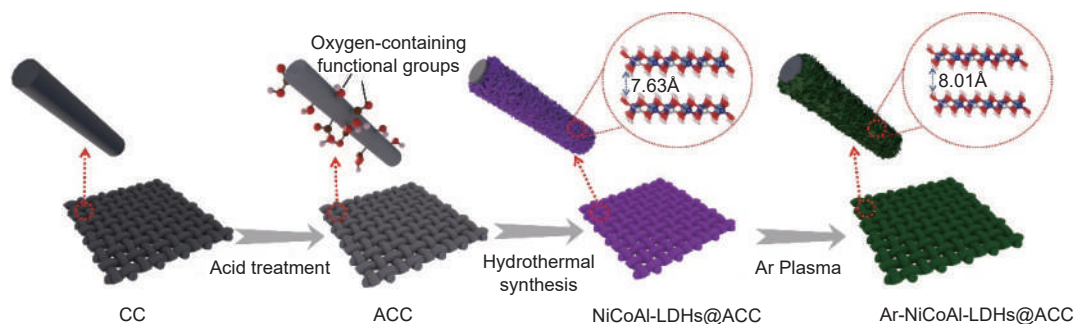


图 1 Ar-NiCoAl-LDHs@ACC 材料的制备示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the preparation of Ar-NiCoAl-LDHs@ACC materials

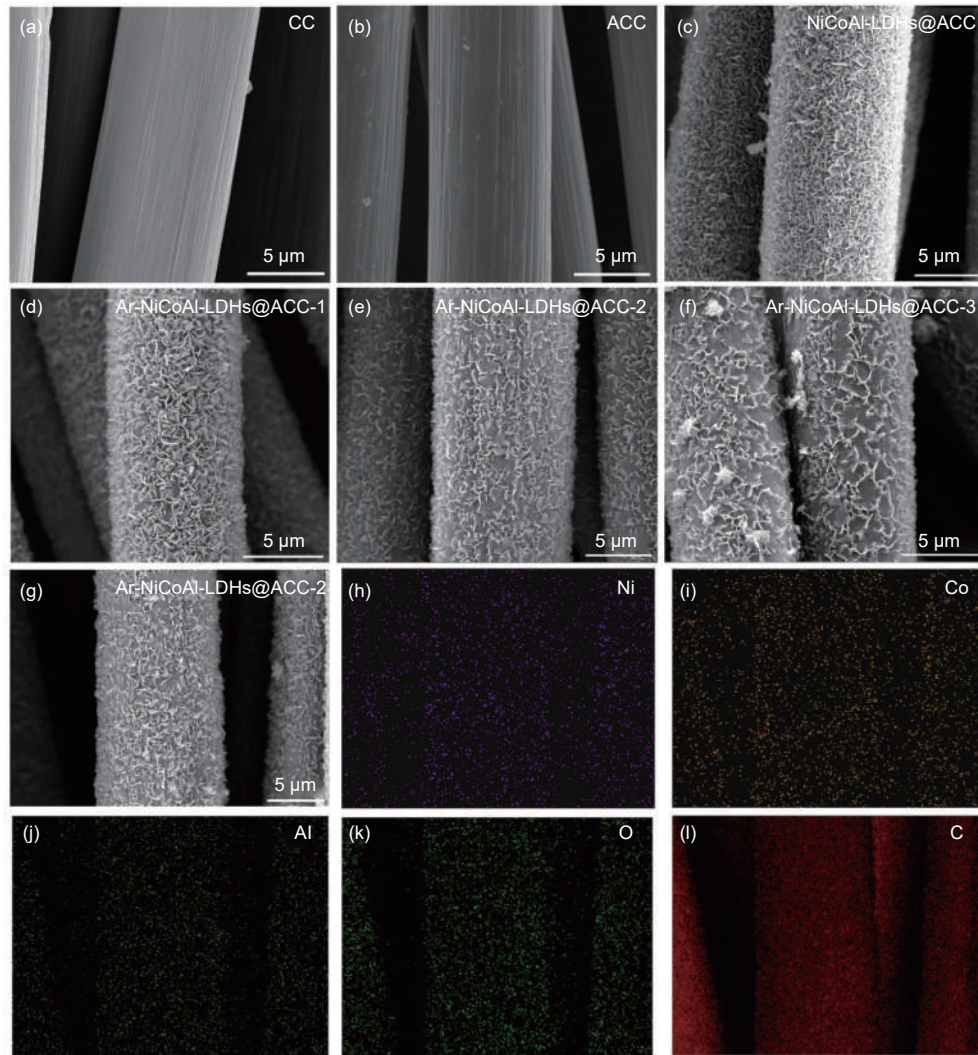


图2 (a) CC, (b) ACC, (c) NiCoAl-LDHs@ACC, (d) Ar-NiCoAl-LDHs@ACC-1, (e) Ar-NiCoAl-LDHs@ACC-2, (f) Ar-NiCoAl-LDHs@ACC-3 的 SEM 照片; (g-l) Ar-NiCoAl-LDHs@ACC-2 的元素分布照片

Fig. 2 SEM images of (a) CC, (b) ACC, (c) NiCoAl-LDHs@ACC, (d) Ar-NiCoAl-LDHs@ACC-1, (e) Ar-NiCoAl-LDHs@ACC-2 and (f) Ar-NiCoAl-LDHs@ACC-3, (g-l) elemental mapping of Ar-NiCoAl-LDHs@ACC-2

增加到 20 min 时的 0.801 nm。但当等离子体处理时间达到 30 min 时, (003) 处的衍射峰相较于 20 min 时向高角度回移, 层间距相应减小至 0.789 nm, 这是长时间的等离子体处理使得纳米片堆积团聚造成的。(012) 晶面处衍射峰的位移变化与 (003) 处类似。在 0~20 min 内, 随着等离子体时间的增加, 衍射峰向小角度偏移, 从 0 min 时的 34.60° 移至 20 min 时的 34.30°。在 30 min 时, (012) 晶面处的衍射峰因纳米片的堆积团聚而回移至 34.48°。扩大的层间距和减弱的峰强表明等离子体可有效处理 NiCoAl-LDHs<sup>[35]</sup>, 使 NiCoAl-LDHs 的可用活性位点增加。

图 4a 是 NiCoAl-LDHs@ACC 与 Ar-NiCoAl-

LDHs@ACC-2 的氮气吸脱附曲线。两者均具有 IV 型等温线, 表明 NiCoAl-LDHs@ACC 与 Ar-NiCoAl-LDHs@ACC-2 均以介孔为主。根据 BET 法测定了这 2 种材料的比表面积, Ar-NiCoAl-LDHs@ACC-2 的比表面积 ( $41.63 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) 明显大于 NiCoAl-LDHs@ACC ( $25.03 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), 较大的比表面积为电化学反应提供了更多位点并缩短了离子迁移路径。图 4b 是 NiCoAl-LDHs@ACC 与 Ar-NiCoAl-LDHs@ACC-2 的孔径分布曲线, 由图可知两者均以介孔为主。根据 BJH 模型拟合分析样品的孔径与孔体积, Ar-NiCoAl-LDHs@ACC-2 的平均孔径 (14.89 nm) 和孔体积 ( $0.16 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) 明显大于 NiCoAl-LDHs@ACC 的平均孔径 (5.63 nm)

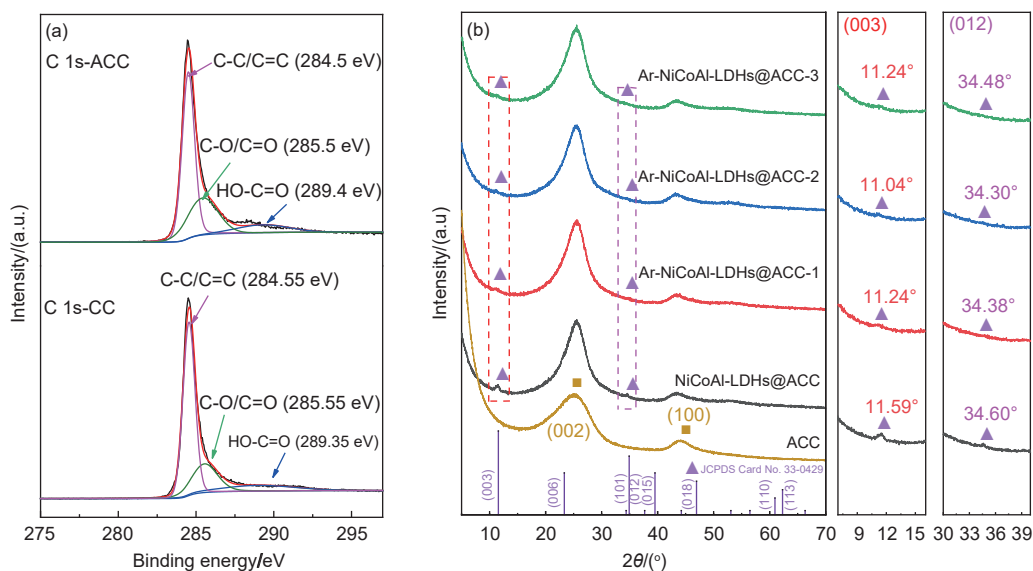


图 3 (a) CC 和 ACC 的 XPS C 1s 谱图, (b) ACC, NiCoAl-LDHs@ACC, Ar-NiCoAl-LDHs@ACC-1, Ar-NiCoAl-LDHs@ACC-2 与 Ar-NiCoAl-LDHs@ACC-3 的 XRD 谱图

Fig. 3 (a) XPS C1s spectra of CC and ACC, (b) XRD patterns of ACC, NiCoAl-LDHs@ACC, Ar-NiCoAl-LDHs@ACC-1, Ar-NiCoAl-LDHs@ACC-2 and Ar-NiCoAl-LDHs@ACC-3

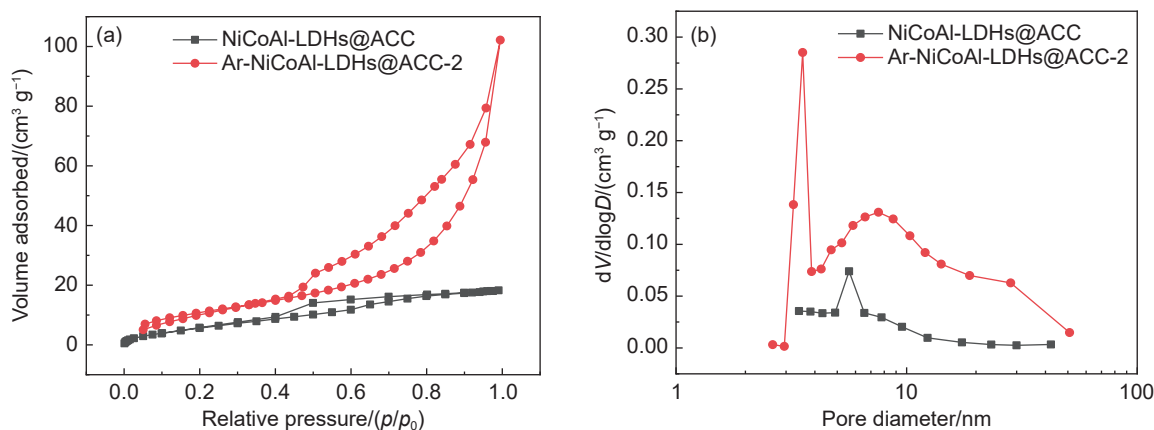


图 4 NiCoAl-LDHs@ACC 与 Ar-NiCoAl-LDHs@ACC-2 的 (a) 氮气吸附/脱附曲线和 (b) 孔径分布曲线

Fig. 4 (a)  $N_2$  adsorption/desorption isotherms and (b) pore size distributions of NiCoAl-LDHs@ACC and Ar-NiCoAl-LDHs@ACC-2

和孔体积 ( $0.022 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ), 平均孔径与孔体积的增大可归因于等离子体处理的影响。在等离子体处理过程中, 等离子体束可能会对 NiCoAl-LDHs 纳米片进行蚀刻, 从而扩大孔径。较大的孔径与孔体积有利于离子的迁移从而提高 CDI 性能。

为了探究 Ar 等离子体处理时间对材料亲水性的影响, 进行了接触角测试。图 5 为不同等离子体处理时间下 Ar-NiCoAl-LDHs@ACC 的接触角。等离子体未处理前的 NiCoAl-LDHs@ACC 的接触角为  $44.92^\circ$ 。随着等离子体处理时间的延长, 接触角逐渐减小, 在 30 min 时接触角低至  $30.51^\circ$ 。接触角的减小表明材料表面亲水性的提

升。优良的亲水性有利于溶液中的离子向 Ar-NiCoAl-LDHs@ACC 材料的迁移和渗透, 从而促进 CDI 性能的提升<sup>[36]</sup>。

### 3.2 电化学性能分析

通过三电极系统测试了 NiCoAl-LDHs@ACC 以及不同等离子体处理时间的 Ar-NiCoAl-LDHs@ACC 电极的电化学性能(图 6)。图 6a 是所有电极在  $5 \text{ mV s}^{-1}$  下的 CV 曲线, 可见所有电极都有一对氧化还原峰, 这对应于与氯离子插脱嵌密切相关的高度可逆的氧化还原反应, 表明了 NiCoAl-LDHs 的法拉第特性, 具有法拉第反应 ( $\text{Co}^{3+} \leftrightarrow \text{Co}^{2+}$ ) 的电荷存储机制<sup>[18]</sup>。随着等离子体处理时

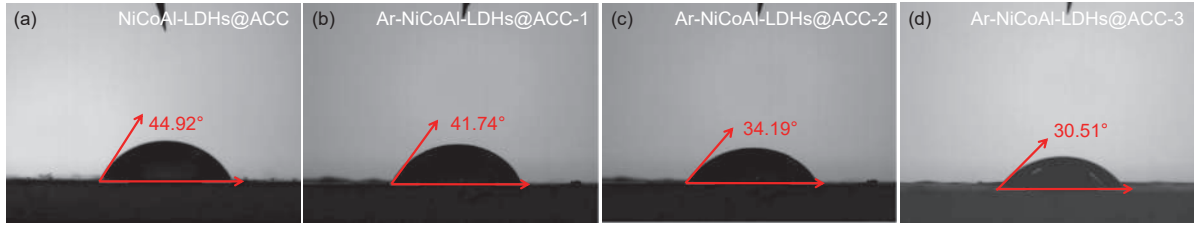


图5 (a) NiCoAl-LDHs@ACC, (b) Ar-NiCoAl-LDHs@ACC-1, (c) Ar-NiCoAl-LDHs@ACC-2, (d) Ar-NiCoAl-LDHs@ACC-3的接触角

Fig. 5 The contact angles of (a) NiCoAl-LDHs@ACC, (b) Ar-NiCoAl-LDHs@ACC-1, (c) Ar-NiCoAl-LDHs@ACC-2 and (d) Ar-NiCoAl-LDHs@ACC-3

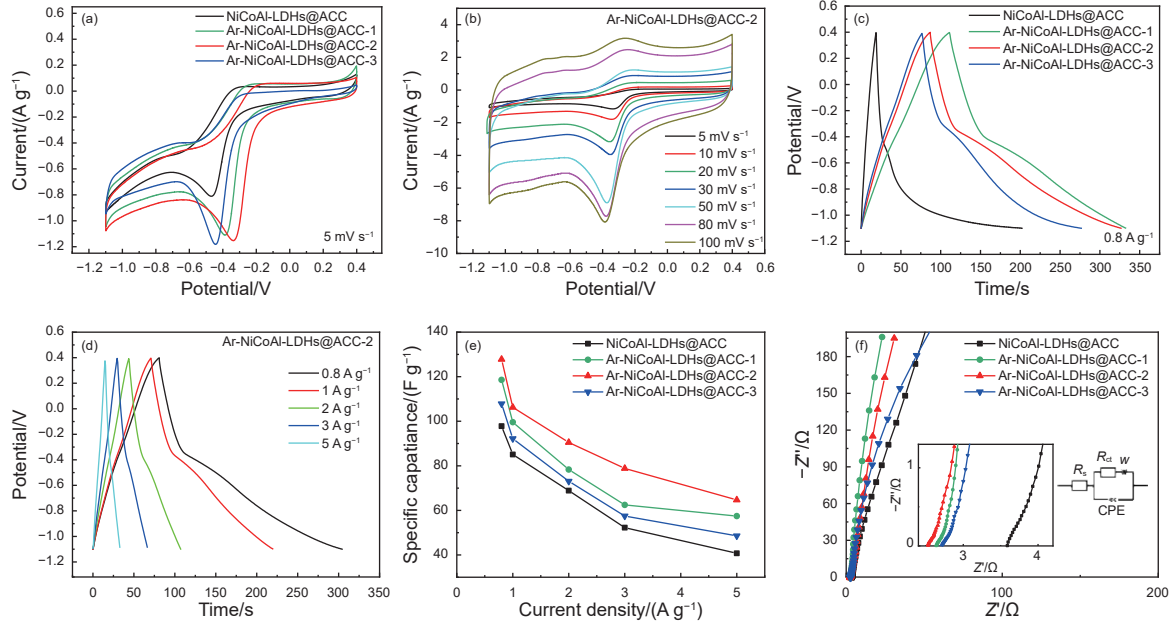


图6 (a) NiCoAl-LDHs@ACC 和 Ar-NiCoAl-LDHs@ACC 在  $5 \text{ mV s}^{-1}$  下的 CV 曲线, (b) Ar-NiCoAl-LDHs@ACC-2 在不同扫描速率下的 CV 曲线, (c) NiCoAl-LDHs@ACC 和 Ar-NiCoAl-LDHs@ACC 在  $0.8 \text{ A g}^{-1}$  下的 GCD 曲线, (d) Ar-NiCoAl-LDHs@ACC-20 min 在不同电流密度下的 GCD 曲线, (e) NiCoAl-LDHs@ACC 和 Ar-NiCoAl-LDHs@ACC 在不同电流密度下的比电容, (f) Ar-NiCoAl-LDHs@ACC 和 Ar-NiCoAl-LDHs@ACC 的 EIS 曲线

Fig. 6 CV curves of (a) NiCoAl-LDHs@ACC and Ar-NiCoAl-LDHs@ACC at  $5 \text{ mV s}^{-1}$ , (b) Ar-NiCoAl-LDHs@ACC-2 at different scanning rates, GCD curves of (c) NiCoAl-LDHs@ACC and Ar-NiCoAl-LDHs@ACC at  $0.8 \text{ A g}^{-1}$ , (d) Ar-NiCoAl-LDHs@ACC-2 at different current densities, (e) the specific capacitances of NiCoAl-LDHs@ACC and Ar-NiCoAl-LDHs@ACC at different current densities, (f) EIS plots of NiCoAl-LDHs@ACC and Ar-NiCoAl-LDHs@ACC

间从 0 min 延长至 30 min, 还原峰向高电位移动并在 20 min 后向低电位回移, 氧化峰和还原峰电位差在 20 min 达到最小, 较小的氧化还原峰电位差有利于电化学反应动力学和可逆性。图 6b 展示了 Ar-NiCoAl-LDHs@ACC-2 电极在不同扫速下的 CV 曲线。不同扫描速率下的 CV 曲线显示出相似的形状, 没有显著变化, 反映了良好的可逆性<sup>[37]</sup>。同时, 氧化还原峰随着扫速的增加向两极移动, 这种现象是由高扫描速率下电极的极化和内阻变化引起的。图 6c 展示了所有电极在  $0.8 \text{ A g}^{-1}$  的电流密度下的 GCD 曲线。所有电极都有较为明显的充放电平台, 充放电平台所在的电压位置与 CV 曲线中的还原峰位置几乎一致,

可以进一步说明 Ar-NiCoAl-LDHs@ACC 电极的法拉第反应电荷存储机制<sup>[38]</sup>。同时, 随着等离子体处理时间的延长, 对应电极的放电时间也逐渐延长, 在 20 min 时达到最大。当等离子体处理时间延长到 30 min 时, 放电时间缩短, 这是因为 30 min 时 NiCoAl-LDHs 纳米片在等离子体的作用下堆叠、团聚在一起, 导致层间距减小以及可接触面积降低。Ar-NiCoAl-LDHs@ACC-2 电极在不同电流密度下的充放电曲线如图 6d 所示。所有曲线均有明显的充放电平台, 且放电时间随着电流密度的增大而减小。图 6e 为不同电极在不同电流密度下的比电容变化。在任一电流密度下, Ar-NiCoAl-LDHs@ACC-2 电极的比电容均最大, 在

0.8 A g<sup>-1</sup> 时可达到 127.79 F g<sup>-1</sup>。同时, 比电容的变化与上述充放电时间的变化一致。在同一电流密度下, 等离子体处理时间在 0 ~ 20 min 之间时, 比电容随等离子体处理时间的延长而增大, 这是因为等离子体处理使得 NiCoAl-LDHs 纳米片的层间距变大并且电导率增强, 因此可以吸附更多离子, 实现离子的快速脱嵌。当等离子体处理时间由 20 min 增加到 30 min 时, 纳米片坍塌堆叠, 层间距反而减小并且可接触面积也降低, 因此比电容下降。图 6f 为不同电极的 EIS 曲线以及等效电路模型。在高频处, 曲线与实轴的交点代表了等效串联电阻( $R_s$ ), 半圆的直径代表了法拉第反应过程中电极/电极液界面的电荷转移电阻( $R_{ct}$ ), 低频区域的斜率代表了电极和电解液间的离子扩散阻抗。很明显, 等离子体处理后, 等效串联电阻和电荷转移电阻均显著降低。基于等效电路图模型,  $R_s$  从 0 min 时的 3.61  $\Omega$  降低到 20 min 时的 2.56  $\Omega$ ,  $R_{ct}$  从 0 min 时的 0.234  $\Omega$  降低到 20 min 时的 0.02  $\Omega$ 。同样的, 等离子体处理后低频区的斜率明显增大。上述电阻的显著降低表明等离子体处理后层间距的扩大使得材料中离子扩散过程更快, 同时改善了亲水性, 使电极与电解液充分接触, 有利于氯离子的快速传输。

### 3.3 CDI 性能分析

选取电化学性能最优的 Ar-NiCoAl-LDHs@ACC-2 作为除氯电极, 与活性炭组装成 HCDI 器件, 并与未进行 Ar 等离子体处理的 NiCoAl-LDHs@ACC 进行对比, 探究等离子体处理对除盐性能的

影响。图 7 显示了循环式批处理模式下的 CDI 除盐测试系统及除盐机理图。60 mL 一定浓度的 NaCl 溶液在蠕动泵的驱使下以 50 mL min<sup>-1</sup> 的流速从 CDI 元件的下方孔洞进入, 从上方孔洞流出, 并在烧杯和 CDI 元件之间循环。直流稳压电源为电极提供稳定的电压并记录电流, 电导率仪用于实时监控溶液的电导率。在电极两端施加一定的正电压后, NaCl 溶液中的 Cl<sup>-</sup> 在电压作用下插入 NiCoAl-LDHs 层间并伴随 Co<sup>2+</sup> 向 Co<sup>3+</sup> 的转变。同时, Na<sup>+</sup> 通过物理吸附被活性炭电极捕获, 从而实现除盐。溶液浓度达到平衡后对电极两端施加 0 V 的电压, Cl<sup>-</sup> 从 NiCoAl-LDHs 层间返回到 NaCl 溶液中, 并且伴随着 Co<sup>3+</sup> 向 Co<sup>2+</sup> 的转变<sup>[39]</sup>。

图 8a 和 d 记录了 Ar-NiCoAl-LDHs@ACC-2//AC 系统和 NiCoAl-LDHs@ACC//AC 系统在 1 000 mg L<sup>-1</sup> 的 NaCl 溶液中的电导率瞬态和电流瞬态。在除盐过程中, NaCl 溶液中的阴阳离子在电压作用下移动到相应电极, 导致溶液的电导率迅速下降。一段时间后电导率下降趋势逐渐减缓, 表明电极几乎达到平衡。电流瞬态的变化显示出与电导率相似的趋势。通过循环式批处理模式研究了 Ar-NiCoAl-LDHs@ACC-2//AC 系统和 NiCoAl-LDHs@ACC//AC 系统在一定条件下, 除盐容量与除盐速率随工作电压和 NaCl 溶液浓度的变化, 如图 8b 和 c 所示。很明显, 在 1 000 mg L<sup>-1</sup> 的 NaCl 溶液中两个系统的除盐容量和除盐速率都随工作电压的升高而增大, 当电压

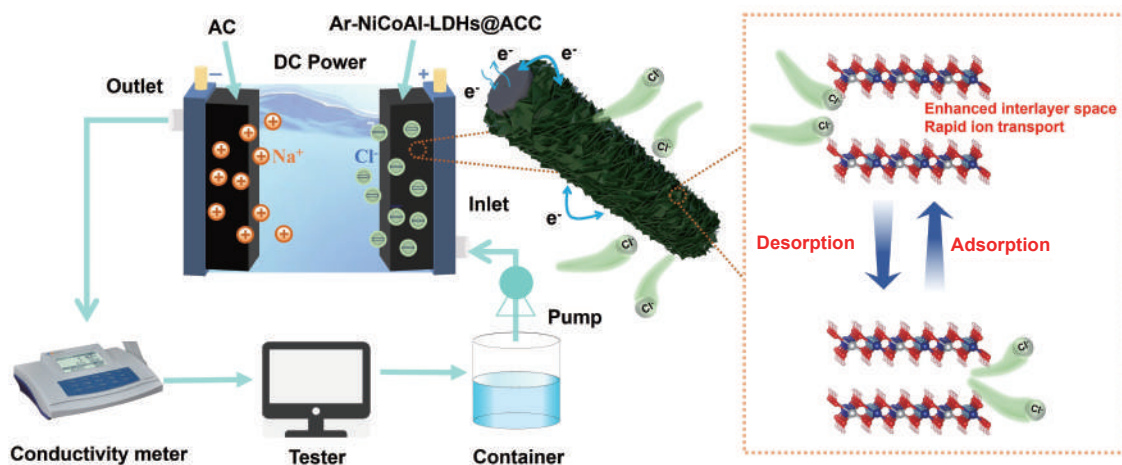


图 7 CDI 测试系统图以及 Ar-NiCoAl-LDHs@ACC 除盐机理示意图

Fig. 7 Schematic diagram of the batch mode of desalination system and the desalination mechanism of the Ar-NiCoAl-LDHs@ACC-2 for electrochemical desalination

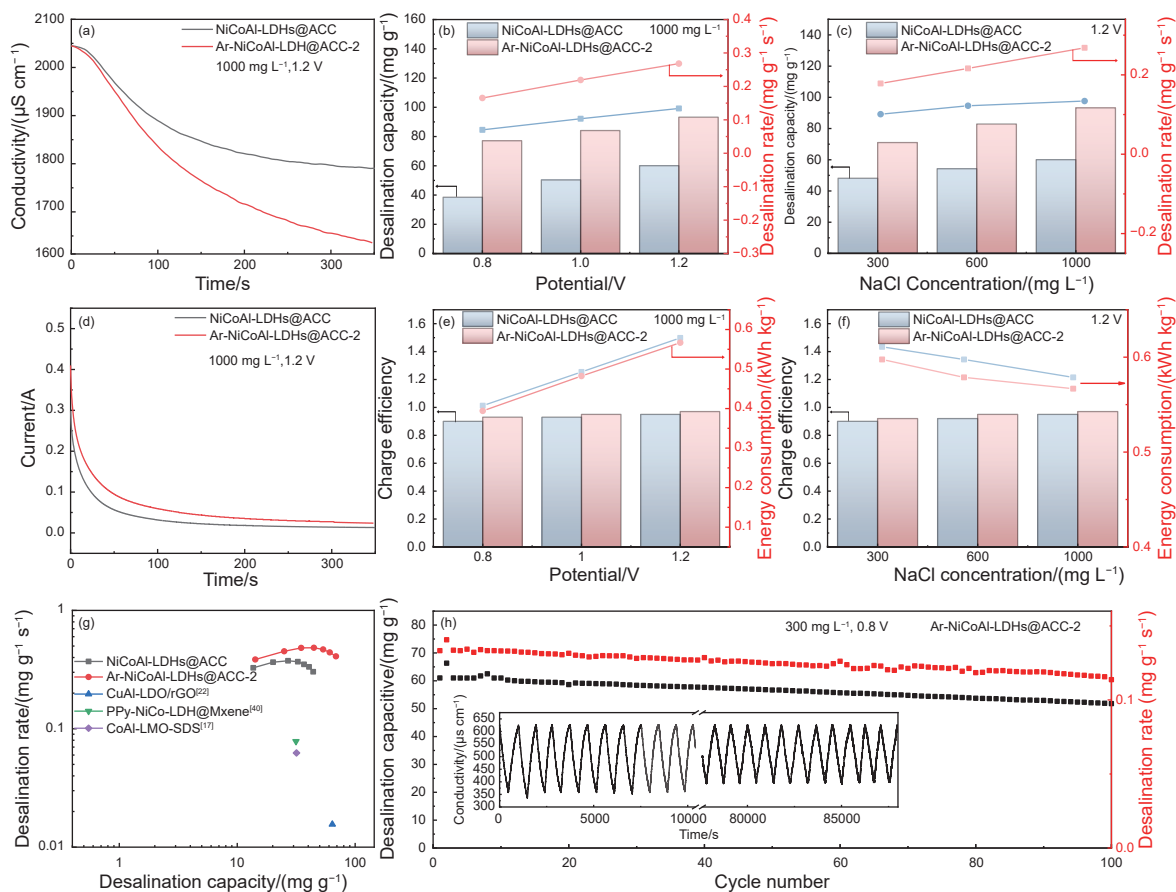


图8 Ar-NiCoAl-LDHs@ACC-2//AC 和 NiCoAl-LDHs@ACC//AC 系统在 (a) 1.2 V 下 1 000 mg L<sup>-1</sup> 的 NaCl 溶液中的电导率瞬态, (b) 1 000 mg L<sup>-1</sup> 的 NaCl 溶液中在不同工作电压下的除盐容量与除盐速率, (c) 1.2 V 的工作电压下在不同 NaCl 溶液浓度中的除盐容量与除盐速率, (d) 1.2 V 下 1 000 mg L<sup>-1</sup> 的 NaCl 溶液中的电流瞬态, (e) 1 000 mg L<sup>-1</sup> 的 NaCl 溶液中在不同工作电压下的电荷效率与能耗, (f) 1.2 V 的工作电压下在不同 NaCl 溶液浓度中的电荷效率与能耗, (g) Ragone 图, (h) Ar-NiCoAl-LDHs@ACC-2//AC 系统在 300 mg L<sup>-1</sup> 的 NaCl 溶液中 1.2 V 下的循环性能图

Fig. 8 (a) Conductivity variation of Ar-NiCoAl-LDHs@ACC-2//AC and NiCoAl-LDHs@ACC//AC at 1.2 V in 1 000 mg L<sup>-1</sup> NaCl solution, the desalination capacity and desalination rate of Ar-NiCoAl-LDHs@ACC-2//AC and NiCoAl-LDHs@ACC//AC at different (b) operational voltages and (c) NaCl concentrations, (d) current variation of Ar-NiCoAl-LDHs@ACC-2//AC and NiCoAl-LDHs@ACC//AC at 1.2 V in 1 000 mg L<sup>-1</sup> NaCl solution, the charge efficiency and energy consumption of Ar-NiCoAl-LDHs@ACC-2//AC and NiCoAl-LDHs@ACC//AC at different (e) operational voltages and (f) NaCl concentrations, (g) Ragone plots between desalination capacity and desalination rate, (h) cycling performance of the Ar-NiCoAl-LDHs@ACC-2//AC

从 0.8 V 增加到 1.2 V 时, Ar-NiCoAl-LDHs@ACC-2//AC 系统和 NiCoAl-LDHs@ACC//AC 系统的除盐容量分别从 77.10 和 38.50 mg g<sup>-1</sup> 增加到 93.26 和 60.02 mg g<sup>-1</sup>。除盐速率也分别从 0.17 和 0.07 mg g<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> 增加到 0.27 和 0.13 mg g<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>。在 1.2 V 的工作电压下两个系统的除盐容量和除盐速率都随 NaCl 溶液浓度的升高而增大, 当 NaCl 溶液浓度从 300 增加到 1 000 mg L<sup>-1</sup> 时, Ar-NiCoAl-LDHs@ACC-2//AC 系统和 NiCoAl-LDHs@ACC//AC 系统的除盐容量分别从 71 和 48.14 mg g<sup>-1</sup> 增加到 93.26 和 60.02 mg g<sup>-1</sup>, 除盐速率也分别从 0.18 和 0.10 mg g<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> 增加到 0.27 和 0.13 mg g<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>。由此可见, 在任一电压和 NaCl 溶液浓度下 Ar-NiCoAl-LDHs@ACC-2//AC 系统的

除盐容量和除盐速率都明显高于 NiCoAl-LDHs@ACC//AC 系统。为了更好地突出 Ar-NiCoAl-LDHs@ACC-2 材料相对于炭材料的优势, 组装了 AC//AC 对称 CDI 器件并进行了循环式批处理模式下的测试, 如图 S3 和 S4 所示。AC//AC 系统在任一条件下的除盐容量和除盐速率均明显小于 Ar-NiCoAl-LDHs@ACC-2//AC 系统。

除了除盐容量和除盐速率外, 电荷效率和能量消耗也是评价电化学去离子性能的重要参数。图 8e 和 f 显示了 Ar-NiCoAl-LDHs@ACC-2//AC 系统和 NiCoAl-LDHs@ACC//AC 系统的电荷效率与能量消耗随工作电压和 NaCl 溶液浓度的变化。在一定浓度的 NaCl 溶液中, 随着工作电压的升高, 两个系统的电荷效率始终保持在 0.8 以

上。能量消耗随着电压的升高而显著上升, Ar-NiCoAl-LDHs@ACC-2//AC 系统和 NiCoAl-LDHs@ACC//AC 系统的能耗从 0.8 V 时的 0.39 和 0.41 kWh kg<sup>-1</sup> 增加到 1.2 V 时的 0.57 和 0.58 kWh kg<sup>-1</sup>。在较高的工作电压下, 除盐性能的增强是以更高的能量消耗为代价的。在同一工作电压下, 随着 NaCl 溶液浓度的升高, 两个系统的电荷效率随之增加, 能量消耗逐渐下降, 在 1 000 mg L<sup>-1</sup> 的浓度下 Ar-NiCoAl-LDHs@ACC-2//AC 的能耗为 0.57 kWh kg<sup>-1</sup>。

电化学去离子 Ragone 图可以直观地反映不同材料的除盐容量与除盐速率, 如图 8g 所示, Ar-NiCoAl-LDHs@ACC-2//AC 系统的 Ragone 曲线最靠近右上角, 表明其除盐性能显著优于未经等离子体处理的 NiCoAl-LDHs@ACC//AC 系统以及其他报道中 LDHs 基复合材料的 CDI 系统<sup>[17,22,40]</sup>。图 8h 显示了 Ar-NiCoAl-LDHs@ACC-2//AC 系统在 300 mg L<sup>-1</sup> 的 NaCl 溶液中以及 0.8 V 工作电压下的循环性能图, 在 100 次循环之后, 除盐容量从 61.01 降低到 51.81 mg g<sup>-1</sup>, 除盐速率从 0.13 降低到 0.11 mg g<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>, 容量和速率保持率达到 85%, 表明其良好的循环稳定性。Ar-NiCoAl-LDHs@ACC-2//AC 的高除盐性能可归因于 Ar-NiCoAl-LDHs@ACC 独特的结构设计。炭布作为基底在避免 NiCoAl-LDHs 纳米片团聚与堆叠的同时提高了电极材料电导率。Ar 等离子体处理进一步扩大了 NiCoAl-LDHs 层间距并改善了亲水性, 为氯离子的嵌入与脱出提供了快速扩散通道以及更多的层间活性位点, 最终展现出优异的除盐性能。

## 4 结论

综上所述, 以表面酸处理后的柔性炭布作为基底, Ar 等离子体技术辅助制备了具有大层间距的 Ar-NiCoAl-LDHs@ACC 除氯电极材料用于电化学去离子。研究了等离子体处理技术及其处理时间对 NiCoAl-LDHs@ACC 材料的物化结构、电化学性能以及电化学去离子性能的影响。结果表明等离子体处理 20 min 的 Ar-NiCoAl-LDHs@ACC-2 材料具有扩大的层间距 (0.801 nm) 以及优异的亲水性。相应地, Ar-NiCoAl-LDHs@ACC-2 展现了更高的电化学性能, 在 0.8 A g<sup>-1</sup> 的电流密度下, 其比电容高达 127.79 F g<sup>-1</sup>。将 Ar-NiCoAl-LDHs@ACC-2 作为电化学去离子器件的除氯电

极与活性炭除钠电极组装 HCDI 器件, 在 1 000 mg L<sup>-1</sup> 的 NaCl 溶液中施加 1.2 V 工作电压下, 除盐容量高达 93.26 mg g<sup>-1</sup>, 除盐速率高达 0.27 mg g<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>。此外, 得益于大层间距、高电导率和亲水性, Ar-NiCoAl-LDHs@ACC-2 电极展现出良好的循环稳定性, 在 300 mg L<sup>-1</sup> 的 NaCl 溶液中施加 0.8 V 工作电压下循环 100 圈后, 其除盐容量率仍保持在 85%。该研究证明层状金属氢氧化物材料是一类具有广阔应用前景的阴离子去除材料, 同时利用等离子体技术辅助制备层状金属氢氧化物也为其他二维材料的优化提供了新思路和指导。

## Data availability statement

The data that support the findings of this study are openly available in Science Data Bank at <https://cstr.cn/31253.11.sciencedb.j00125.00027> and <https://doi.org/10.57760/sciencedb.j00125.00027>.

## 致谢

感谢国家自然科学基金 (22309081)、江苏省自然科学基金 (BK20230320)、江苏省高等学校自然科学基金项目 (22KJB430005) 和广东省能源转换材料与重点实验室项目 (MATEC2023KF006)。

## 参考文献

- [1] Werber J R, Osuji C O, Elimelech M. Materials for next-generation desalination and water purification membranes[J]. *Nature Reviews Materials*, 2016, 1(5): 16018.
- [2] Zeng Z H, Yan L L, Li G H, et al. Development of biochar electrode materials for capacitive deionization: Preparation, performance, regeneration and other challenges[J]. *New Carbon Materials*, 2023, 38(5): 837-860.
- [3] 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.
- [4] Wang S Y, Li Z L, Wang G, et al. Freestanding Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene/Prussian blue analogues films with superior ion uptake for efficient capacitive deionization by a dual pseudocapacitance effect[J]. *ACS Nano*, 2022, 16(1): 1239-1249.
- [5] Gamaethirialalage J G, Singh K, Sahin S, et al. Recent advances in ion selectivity with capacitive deionization[J]. *Energy & Environmental Science*, 2021, 14(3): 1095-1120.
- [6] Inagaki M, Huang Z. Carbon materials for water desalination by

- capacitive deionization[J]. *New Carbon Materials*, 2023, 38(3): 405-431.
- [ 7 ] Zornitta R L, Srimuk P, Lee J, et al. Charge and potential balancing for optimized capacitive deionization using lignin-derived, low-cost activated carbon electrodes[J]. *Chemistry and sustainable chemistry*, 2018, 11(13): 2101-2113.
- [ 8 ] Kumar R, Sen Gupta 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.
- [ 9 ] Wang L, Wang M, Huang Z H, et al. Capacitive deionization of NaCl solutions using carbon nanotube sponge electrodes[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(45): 18295-18299.
- [ 10 ] Li Z, Song B, Wu Z K, et al. 3D porous graphene with ultrahigh surface area for microscale capacitive deionization[J]. *Nano Energy*, 2015, 11: 711-718.
- [ 11 ] Wang H, Edano L, Valentino L, et al. Capacitive deionization using carbon derived from an array of zeolitic-imidazolate frameworks[J]. *Nano Energy*, 2020, 77: 105304.
- [ 12 ] Li Q, Zheng Y, Xiao D J, et al. Faradaic electrodes open a new era for capacitive deionization[J]. *Advanced Science*, 2020, 7(22): 2002213.
- [ 13 ] Sun K G, Tebyetekerwa M, Wang C, et al. Electrocapacitive deionization: mechanisms, electrodes and cell designs[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(18): 2213578.
- [ 14 ] Chang J J, Li Y P, Duan F, et al. Selective removal of chloride ions by bismuth electrode in capacitive deionization[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 240: 116600.
- [ 15 ] Hao Z W, Sun X Q, Cheng J B, et al. Recent progress and challenges in faradic capacitive desalination: From mechanism to performance[J]. *Small*, 2023, 19(33): 2300253.
- [ 16 ] Pan Q F, Zheng F H, Deng D F, et al. Interlayer spacing regulation of NiCo-LDH nanosheets with ultrahigh specific capacity for battery-type supercapacitors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(47): 56692-56703.
- [ 17 ] Wang Y, Pan Q F, Qiao Y X, et al. Layered metal oxide nanosheets with enhanced interlayer space for electrochemical deionization[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(15): 2210871.
- [ 18 ] Zhang Z H, Li H B. Promoting the uptake of chloride ions by ZnCo-Cl layered double hydroxide electrodes for enhanced capacitive deionization[J]. *Environmental Science:Nano*, 2021, 8(7): 1886-1895.
- [ 19 ] Zhang D D, Cao J, Zhang X Y, et al. NiMn layered double hydroxide nanosheets in-situ anchored on  $Ti_3C_2$  MXene via chemical bonds for superior supercapacitors[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 3(6): 5949-5964.
- [ 20 ] Li C Y, Zhang D D, Cao J, et al.  $Ti_3C_2$  MXene-encapsulated NiFe-LDH hybrid anode for high-performance lithium-ion batteries and capacitors[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2021, 4(8): 7821-7828.
- [ 21 ] Wei D, Cao Y Y, Yan L J, et al. Enhanced pseudo-capacitance process in nanoarchitectural layered double hydroxide nanoarrays hollow nanocages for improved capacitive deionization performance[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2023, 15(20): 24427-24436.
- [ 22 ] Xi W, Li H B. Vertically-aligned growth of CuAl-layered double oxides on reduced graphene oxide for hybrid capacitive deionization with superior performance[J]. *Environmental Science-Nano*, 2020, 7(3): 764-772.
- [ 23 ] Lei J J, Xiong Y C, Yu F, et al. Flexible self-supporting CoFe-LDH/MXene film as a chloride ions storage electrode in capacitive deionization[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 437: 135381.
- [ 24 ] Dou S, Tao L, Wang R L, et al. Plasma - assisted synthesis and surface modification of electrode materials for renewable energy[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(21): 1705850.
- [ 25 ] Liu Z J, Zhao Z H, Wang Y Y, et al. In situ exfoliated, edge-rich, oxygen - functionalized graphene from carbon fibers for oxygen electrocatalysis[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(18): 1606207.
- [ 26 ] Chen C, Tao L, Du S Q, et al. Advanced exfoliation strategies for layered double hydroxides and applications in energy conversion and storage[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(14): 1909832.
- [ 27 ] Wang Y Y, Xie C, Zhang Z Y, et al. In situ exfoliated, N-doped, and edge-rich ultrathin layered double hydroxides Nanosheets for oxygen evolution reaction[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 28(4): 1703363.
- [ 28 ] Liu H Z, Ji X L, Guo Z H, et al. A high-current hydrogel generator with engineered mechanoionic asymmetry[J]. *Nature Communications*, 2024, 15(1): 1494-1504.
- [ 29 ] Zhang C J, Wang D, Wang Z, et al. Boosting capacitive deionization performance of commercial carbon fibers cloth via structural regulation based on catalytic-etching effect[J]. *Energy & Environmental Materials*, 2023, 6(1): e12276.
- [ 30 ] Jing C, Dong B Q, Zhang Y X. Chemical modifications of layered double hydroxides in the supercapacitor[J]. *Energy & Environmental Materials*, 2020, 3(3): 346-379.
- [ 31 ] Gao X R, Wang P K, Pan Z H, et al. Recent progress in two - dimensional layered double hydroxides and their derivatives for supercapacitors[J]. *Chemistry and sustainable chemistry*, 2020, 13(6): 1226-1254.
- [ 32 ] Fan X Z, Pang Q Q, Yi S S, et al. Intrinsic-structural-modulated carbon cloth as efficient electrocatalyst for water oxidation[J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2021, 292(5): 120152.
- [ 33 ] Gao X Y, Zhao Y F, Dai K Q, et al. NiCoP nanowire@NiCo-layered double hydroxides nanosheet heterostructure for flexible asymmetric supercapacitors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 384: 123373.
- [ 34 ] Qiu W L, Li G R, Luo D, et al. Hierarchical micro-nanoclusters of bimetallic layered hydroxide polyhedrons as advanced sulfur reservoir for high-performance lithium-sulfur batteries[J]. *Advanced Science*, 2021, 8(7): 2003400.
- [ 35 ] Sun H M, Miao Y L, Wu T, et al. Exfoliation of bimetallic (Ni, Co) carbonate hydroxide nanowires by Ar plasma for enhanced oxygen evolution[J]. *Chemical Communications*, 2020, 56(6): 872-875.

- [ 36 ] Zhai C X, Yuan J H, Wang Y B, et al. Rectorite in flow-electrode capacitive deionization with three-dimensional current collector to achieve cost-effective desalination[J]. *Desalination*, 2024, 573: 117217.
- [ 37 ] Zhang R J, Dong J D, Zhang W, et al. Synergistically coupling of 3D FeNi-LDH arrays with  $Ti_3C_2T_x$ -MXene nanosheets toward superior symmetric supercapacitor[J]. *Nano Energy*, 2022, 91: 106633.
- [ 38 ] Wang H Y, Wei D, He Y J, et al. Carbon nanoarchitectonics with Bi nanoparticle encapsulation for improved electrochemical deionization performance[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(11): 13177-13185.
- [ 39 ] Wang K, Liu Y, Ding Z B, et al. Chloride pre-intercalated CoFe-layered double hydroxide as chloride ion capturing electrode for capacitive deionization[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 433: 133578.
- [ 40 ] Cai Y M, Wang Y, Fang R L, et al. Flexible structural engineering of PPy-NiCo-LDH@Mxene for improved capacitive deionization and efficient hard water softening process[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 280: 119828.