

TiO₂/Ti₃C₂T_x 复合材料的制备及其杂化电容脱盐特性的研究

席文, 李海波

(宁夏大学 光伏材料重点实验室, 宁夏 750021)

摘要: 人口的快速增长和工业经济迅猛发展导致全球淡水资源短缺, 对海水和苦咸水进行淡化是解决淡水资源短缺的有效方法。本工作通过直接煅烧 Ti₃C₂T_x 制备了 TiO₂/Ti₃C₂T_x 复合材料, 并研究了基于 TiO₂/Ti₃C₂T_x 复合电极的杂化电容脱盐特性(Hybrid capacitive deionization, HCDI)。研究表明, 煅烧温度对 TiO₂/Ti₃C₂T_x 的形貌、结构、电化学和脱盐特性有重要影响。以优化后的 TiO₂/Ti₃C₂T_x 作为负极, 酸化活性炭(Active carbon, AC)为正极, 构筑了 HCDI 装置。在恒压模式下, 当工作电压为 1.2 V 时, TiO₂/Ti₃C₂T_x || AC 在初始电导率为 3000 μS·cm⁻¹ 的 NaCl 溶液中的脱盐容量达到 23.8 mg·g⁻¹。经过 20 个循环后容量保持率为 78%。此外, 通过研究 TiO₂/Ti₃C₂T_x 复合电极脱盐前后的形貌和晶相发现在脱盐过程中钠离子嵌入到 Ti₃C₂T_x 的层间。

关键词: TiO₂/Ti₃C₂T_x; 锐钛矿型 TiO₂; 电容去离子; 吸附; 脱盐

中图分类号: O647 **文献标识码:** A

Preparation of TiO₂/Ti₃C₂T_x Composite for Hybrid Capacitive Deionization

XI Wen, LI Haibo

(Ningxia Key Laboratory of Photovoltaic Materials, Ningxia University, Ningxia 750021, China)

Abstract: The shortage of fresh water resources results from the rapid growth of population and industrial development. Desalination of seawater and brackish water is an effective way to alleviate the freshwater crisis. In this work, the TiO₂/Ti₃C₂T_x composites were prepared by directly calcinating Ti₃C₂T_x for hybrid capacitive deionization (HCDI). The results show that the calcination temperature has a significant impact on morphology, structure, electrochemical and desalination behavior of the TiO₂/Ti₃C₂T_x composites. To constitute the full HCDI device, the optimized TiO₂/Ti₃C₂T_x and acid treated activated carbon (AC) was employed as cathode and anode, respectively. In the constant voltage mode, the salt removal capacity of TiO₂/Ti₃C₂T_x || AC reached 23.8 mg·g⁻¹ under the cell voltage of 1.2 V in NaCl solution with an initial conductivity of 3000 μS·cm⁻¹. After 20 cycles, the capacity retention rate remains at 78%. Besides, through exploring the morphology and crystal texture evolution of TiO₂/Ti₃C₂T_x electrodes before and after desalination, it is found that the desalination of TiO₂/Ti₃C₂T_x electrodes may be achieved due to the intercalation of sodium ions into the Ti₃C₂T_x interlayer.

Key words: TiO₂/Ti₃C₂T_x; anatase TiO₂; capacitive deionization; adsorption; desalination

人口的快速增长、环境的持续污染和经济的快速发展将导致全球淡水资源短缺^[1-6], 而海水和苦

收稿日期: 2020-05-08; 收到修改稿日期: 2020-08-25; 网络出版日期: 2020-09-09

基金项目: 国家自然科学基金 (21862016) National Natural Science Foundation of China (21862016)

作者简介: 席文(1994-), 男, 硕士研究生. E-mail: xiwen_1994@yeah.net

XI Wen(1994-), male, Master candidate. E-mail: xiwen_1994@yeah.net

通信作者: 李海波, 副教授. E-mail: lihaibo@nxu.edu.cn

LI Haibo, associate professor. E-mail: lihaibo@nxu.edu.cn

咸水的总量占全球水资源的 97.47%，因此，对海水和苦咸水进行淡化是解决淡水资源危机最有效的方法之一。目前海水淡化方法有反渗透^[7-11]、电渗析^[12-16]、膜蒸馏或分离^[17-19]、热蒸发^[20]等技术。但这些方法存在水回收率低、能耗高和二次污染等缺点^[21-23]。电容脱盐(Capacitive desalination, CDI)是近年新发展起来的一种脱盐方法。CDI 基于双电层理论(Electric Double Layer theory, EDL)，脱盐时，在工作电极两端施加直流电压(<2.0 V)以产生静电场，盐离子在静电场的作用下被吸附并储存在 EDL 中。当电吸附达到饱和时，对电极进行短接即可实现电极再生^[24]。因此，CDI 具有驱动能量低、环保和成本低等优点。根据 CDI 的工作原理，其电吸附量与电极材料的性质紧密相关。早期 CDI 电极主要由碳基材料(活性炭、碳气凝胶、碳纳米管和石墨烯)构成，但是碳基材料电极吸附效率低、传质阻力高且存在本征缺陷所引发的自发吸附，导致 CDI 在高盐水中脱盐容量(<20 mg·g⁻¹)和电荷效率不甚理想。为了提高 CDI 的脱盐性能，Yoon 等^[25]将 Na₄Mn₉O₁₈ 和 AC 分别作为杂化 CDI 系统负极材料和正极材料，结果表明电压 1.2 V 下、在 580 mg·L⁻¹ NaCl 溶液中，该 CDI 系统表现出 31.2 mg·g⁻¹ 的高脱盐容量。Wang 等^[26]将碳纳米管(CNT)/NaMnO₂ 复合材料作为 CDI 电极，结果表明在 500 和 2000 mg·L⁻¹ 的 NaCl 溶液中，脱盐容量分别达到 32.7 和 42.6 mg·g⁻¹。

MXene 是一种二维层状过渡金属碳化物或氮化物，通过刻蚀先驱体 MAX(M_{n+1}AX_n)可获得片层状 MXene。MXene 的一般通式为 M_{n+1}X_nT_x，其中 M 为过渡金属元素，A 为被刻蚀的元素，X 为碳、氮、碳-氮混合，T_x 为表面官能团(-OH、-F 等)，n 为 1、2 或 3^[27-32]。MXene 具有高的比表面积、良好的金属导电性和亲水性等，是储能研究领域的热点材料之一^[27,33-38]。近年来，MXene 也逐渐被应用于 CDI 研究。例如，Srimuk 等^[39]将 MXene 作为 CDI 电极，在 5 mmol/L NaCl 溶液、电压为 1.2 V 条件下，MXene 脱盐容量达到 (13±2) mg·g⁻¹。Bao 等^[40]将多孔 Ti₃C₂T_x 作为 CDI 电极，结果表明多孔 Ti₃C₂T_x 在 10000 mg·L⁻¹ NaCl 溶液中的脱盐容量可达 45 mg·g⁻¹。然而，MXene 具有较大的表面能，其片层之间容易发生聚集和堆叠，严重影响了层间储能特性。研究表明，在 MXene 上负载过渡金属氧化物可显著改善其层间储能特性。TiO₂ 是一种化学性质稳定、环境友好且晶型丰富的过渡金属氧化物，但是，TiO₂ 的导电性较差导致其电化学活性低。理论上可以通过将 TiO₂ 与 MXene 复合，协同各自的特点，从而改善材料整体的电化学性能。此外，TiO₂ 还能起

到隔离 MXene 片层的作用，防止 MXene 的聚集和堆叠，有助于提高材料整体的比表面积，达到改善层间储能的目的。由此可见，TiO₂/MXene 具备了作为高效 CDI 电极的潜力。

本工作以 MXene(Ti₃C₂T_x)为主体材料，通过直接煅烧，在其片层上原位制备了锐钛矿型 TiO₂，构筑了 TiO₂/Ti₃C₂T_x 复合材料。对该复合材料的结构、形貌、结晶度和电化学性能进行了表征并探究了基于此复合材料电极的电容脱盐性能。

1 实验方法

1.1 试剂与仪器

铝粉(Al, 100~200 目(75~150 μm)，国药集团化学试剂有限公司)；氢氟酸(40%，国药集团化学试剂有限公司)；碳化钛粉(TiC，上海阿拉丁生化科技有限公司)；钛粉(Ti，上海阿拉丁生化科技有限公司)。

采用 X 射线衍射仪(XRD, SmartLab)表征材料的晶型结构；采用扫描电子显微镜(SEM, SU-5000)观察样品的形貌；采用高分辨率透射电镜(HRTEM, FEI Talos F-200s)获得样品的晶格条纹、元素分布等信息；采用拉曼光谱(Raman, DXR)获得样品的化学结构等信息；采用全自动氮气吸/脱附仪(JW-BK200C)测试样品的比表面积和孔径分布；采用 X 射线光谱仪(XPS, Kratos AXIS SUPRA)获得样品的元素组成、原子价态等信息；采用电化学工作站(CHI 660D)测试样品的 CV 和 EIS 曲线。

1.2 Ti₃AlC₂ 的制备过程

实验中以 TiC 粉、Ti 粉和 Al 粉为反应原料，三者的摩尔比为： $n(\text{TiC}) : n(\text{Ti}) : n(\text{Al}) = 2 : 1 : 1.4$ 。将三种反应物(TiC、Ti、Al 粉)和无水乙醇倒入 50 mL 烧杯，置于水浴锅中，在 70 °C 下搅拌 2 h。然后，将搅拌好的产物在 40 °C 的烘箱中干燥 4 h，取出并放入 φ 12 mm 的圆形磨具中，在 10 MPa 压力下压成圆片状。之后，将圆片置于 Al₂O₃ 坩埚中后放入管式炉。煅烧过程如图 1 所示，在高纯氩气的保护下

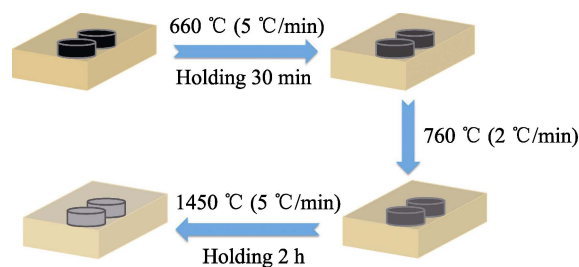


图 1 Ti₃AlC₂ 的煅烧过程

Fig. 1 Calcination process of Ti₃AlC₂

以一定的升温速率加热至设定的烧结温度,保温一段时间。然后随炉冷却至室温,取出样品将其研磨成粉,获得 Ti₃AlC₂。

1.3 TiO₂/Ti₃C₂T_x 复合材料的制备过程

图2展示了 TiO₂/Ti₃C₂T_x 复合材料的合成过程。取 1.0 g Ti₃AlC₂ 粉末倒入 10 mL HF 溶液中并在 40 °C 下搅拌 40 h 以除去 Al 层。用去离子水冲洗分散液多次,再将得到的产物在 70 °C 的真空干燥箱中干燥,制得 Ti₃C₂T_x。

为了制备 TiO₂/Ti₃C₂T_x 复合材料,将上述方法制备的 Ti₃C₂T_x 粉末放入马弗炉中以 5 °C/min 速率分别升温到 350、450 和 550 °C 并保温 4 h,得到的样品分别标记为 TiO₂/Ti₃C₂T_x-350、TiO₂/Ti₃C₂T_x-450 和 TiO₂/Ti₃C₂T_x-550。

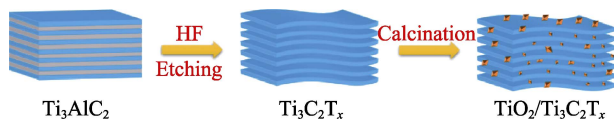


图2 TiO₂/Ti₃C₂T_x 复合材料制备流程图

Fig. 2 Synthesis flowchart of TiO₂/Ti₃C₂T_x composites

1.4 电化学测试

利用电化学工作站采用三电极法在 1 mol/L NaCl 溶液中测试样品的循环伏安曲线(Cyclic Voltammetry, CV)和电化学阻抗谱(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)。三电极的工作电极、参比电极和对电极分别由 TiO₂/Ti₃C₂T_x、Ag/AgCl 和铂丝构成。比电容计算公式(1)如下:

$$C = \frac{\int idV}{vm\Delta V} \quad (1)$$

式中, C 为比容量(F/g), m 为电极活性物质的质量(g), v 为扫描速度(mV/s), i 为电流(A), ΔV 为电压窗口。

1.5 脱盐实验

采用间歇式循环系统进行杂化电容脱盐(HCDI)实验。HCDI 模块由 AC 电极、阳离子交换膜(CEM)、绝缘网、阴离子交换膜(AEM)和 TiO₂/Ti₃C₂T_x 电极构成。阳离子和阴离子分别可以选择性通过 CEM 和 AEM。HCDI 工作电极制备方法如下: 将 AC 或 TiO₂/Ti₃C₂T_x、导电炭黑和聚偏氟乙烯按质量比为 7:1:2 均匀地混合并涂覆到尺寸为 75 mm×75 mm×0.2 mm 的石墨纸上(有效面积为 71 mm×71 mm), 在 80 °C 下烘干备用。脱盐时, 蠕动泵以 40 mL/min 的速度将 NaCl 溶液输入 HCDI 模块。同时, 在 HCDI 模块两侧通过直流电源施加 0.8~1.2 V 的电压。脱盐 60 min 后, 当电导率趋于稳定且电流趋于 0 时在

HCDI 模块两侧施加-0.8 V 的反向电压进行电极再生。根据公式(2)计算 HCDI 的脱盐容量:

$$\Gamma = \frac{(G_0 - G_t)V}{2m} \quad (2)$$

式中, Γ 为脱盐容量(mg/g), G_0 和 G_t 是初始浓度和最终浓度(mg/L), V 是溶液的总体积(L), m 是活性物质的质量(g)。

2 结果与讨论

2.1 材料表征与分析

图 3(A~C)分别显示了 Ti₃AlC₂ 和 Ti₃C₂T_x 的 SEM 照片。Ti₃AlC₂ 具有典型的 MAX 相结构。通过对比图 3(A~B)发现, 前驱体 Ti₃AlC₂ 经过 HF 蚀刻后形成了类手风琴的层状结构, 说明 Al 层被成功刻蚀。需要注意的是, 从图 3(C)可以清晰地观察到 Ti₃C₂T_x 由多个片层堆叠组成, 且片层之间有明显的空隙, 这将有利于盐离子的渗透。图 3(D~F)分别为 TiO₂/Ti₃C₂T_x-350、TiO₂/Ti₃C₂T_x-450 和 TiO₂/Ti₃C₂T_x-550 的 SEM 照片。TiO₂ 在 Ti₃C₂T_x 表面成核并生长, 导致煅烧后其表面变得粗糙。通过对比图 3(D~F)插图可以发现, 随着煅烧温度的升高, TiO₂ 的形貌发生了明显变化。当煅烧温度为 350 °C 时, Ti₃C₂T_x 边缘生长出不规则的 TiO₂ 纳米颗粒, 说明 Ti₃C₂T_x 片氧化程度较低。当煅烧温度为 450 °C 时, Ti₃C₂T_x 边缘和层间的多面体形 TiO₂ 纳米颗粒密度增加, 表明随着煅烧温度升高, Ti₃C₂T_x 的氧化程度和 TiO₂ 的形貌发生了变化。另外, Ti₃C₂T_x 片在此煅烧温度下形貌依然保持较好。观察还发现大量 TiO₂ 纳米颗粒均匀地生长在 Ti₃C₂T_x 片层间和边缘上, 缓解了 Ti₃C₂T_x 片层的堆叠, 有利于复合材料整体比表面积的提高和吸附位点的增加。随着煅烧温度上升到 550 °C 时, 密集的 TiO₂ 颗粒完全包裹了 Ti₃C₂T_x, 说明大部分 Ti₃C₂T_x 已经被氧化并转变为 TiO₂, 且片层结构已经被破坏。图 3(G)展示了 TiO₂/Ti₃C₂T_x-450 的高分辨率透射电镜照片, 可以观察到 Ti₃C₂T_x 的(0 $\bar{1}$ 10)晶面(晶面间格为 0.27 nm)和 TiO₂ 的(101)晶面(晶面间格为 0.345 nm)^[41], 表明 TiO₂ 与 Ti₃C₂T_x 结合较好。图 3(H, I)为 TiO₂/Ti₃C₂T_x-450 的高角环形暗场(HAADF)和元素映射图, 表明 Ti、C 和 O 元素分布较均匀。

图 4(A)展示了各样品的 XRD 图谱。Ti₃AlC₂ 在 $2\theta = 9.5^\circ$ 、 19.1° 、 39.0° 、 41.8° 和 60.2° 出现的衍射峰分别对应于 Ti₃AlC₂ 的(002)、(101)、(104)、(105)和(110)晶面(PDF#97-015-3266)。此外, Ti₃AlC₂ 在 $2\theta = 35.9^\circ$ 、 41.7° 、 60.4° 和 72.4° 处的衍射峰, 分别对应

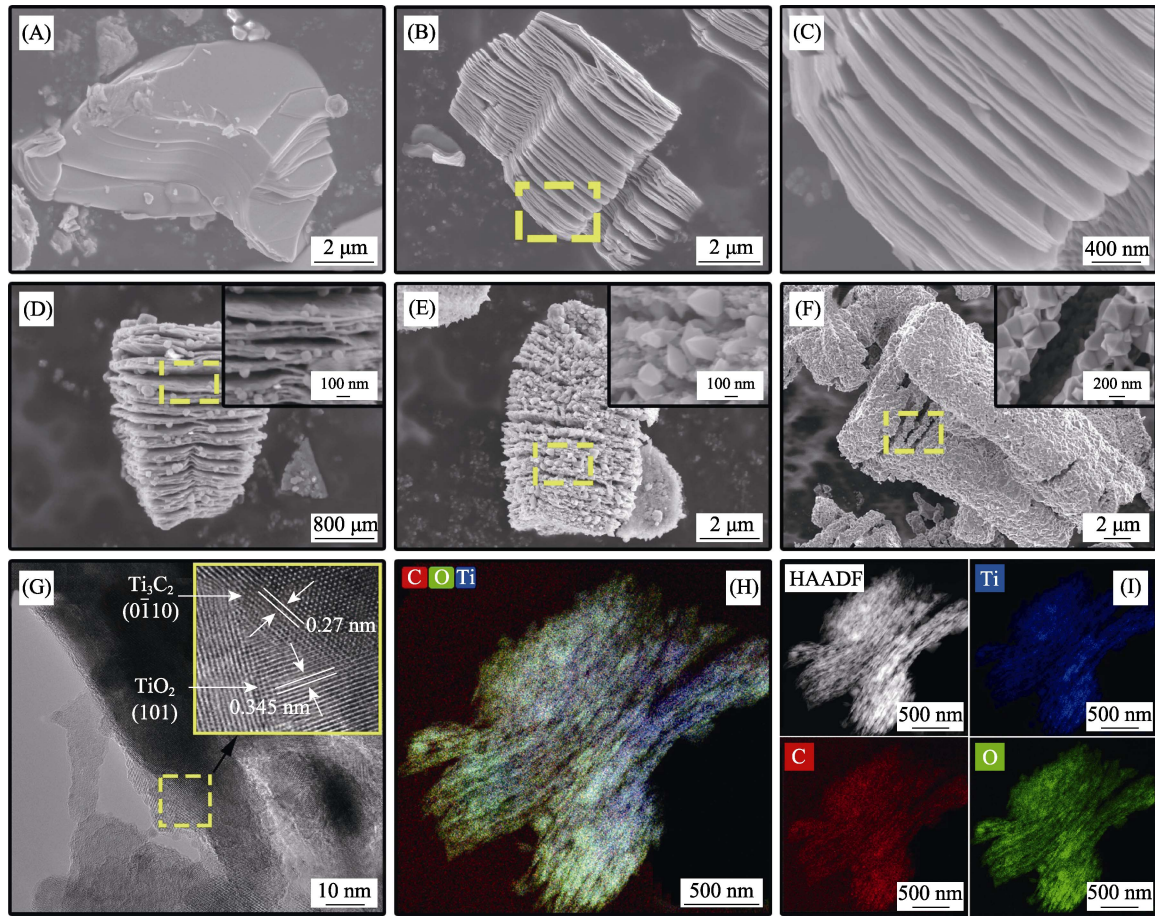


图 3 Ti_3AlC_2 (A), $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (B, C), $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -350(D), $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -450(E)和 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -550(F)的 SEM 照片, $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -450 的 HRTEM 照片(G)和元素分布图像(H, I)

Fig. 3 SEM images of Ti_3AlC_2 (A), $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (B, C), $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -350(D), $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -450(E) and $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -550(F), HRTEM (G) and elemental mapping(H, I) of $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -450

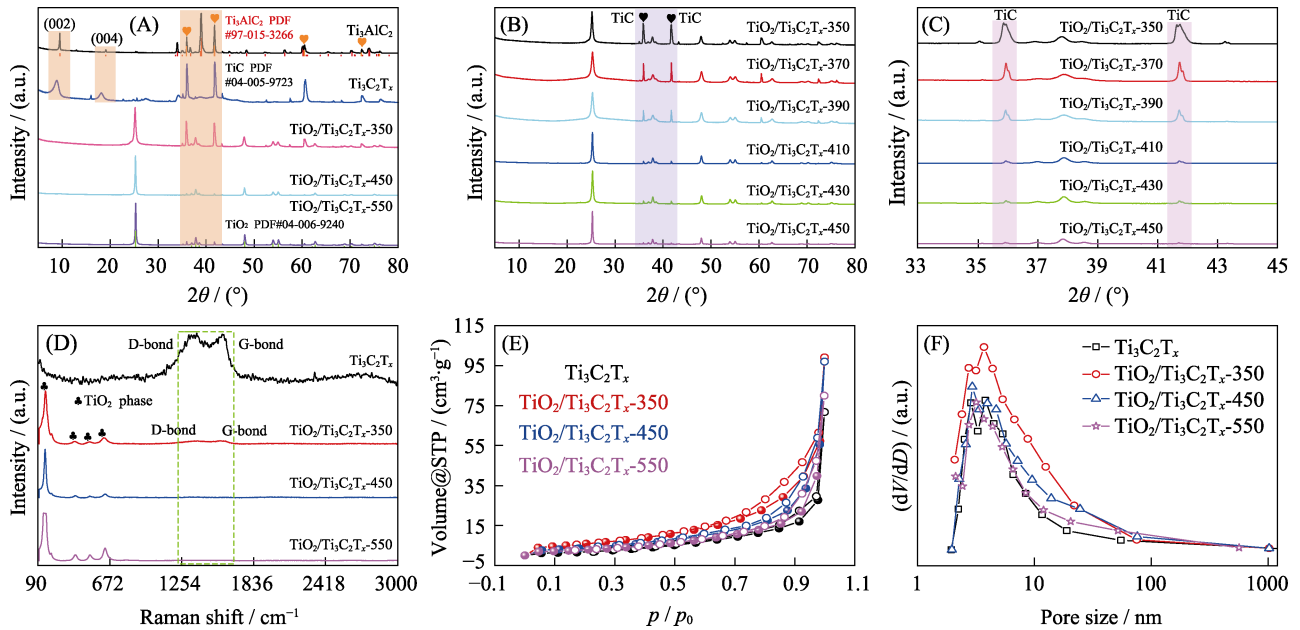
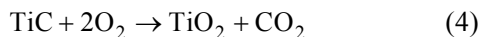


图 4 各样品的 XRD 图谱(A), 不同温度煅烧样品的 XRD(B, C)、拉曼光谱(D)、 N_2 吸脱附等温曲线(E)和孔径分布图(F)

Fig. 4 XRD patterns (A) of various samples, XRD patterns (B, C) of $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ calcined at different temperatures, Raman spectra (D), N_2 adsorption-desorption isotherms (E) and pore size distributions (F) of various samples (A) Ti_3AlC_2 , $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -350, $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -450 and $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -550; (B-D) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ and $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -350, $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -450 and $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -550

于 TiC 的(111)、(200)、(220)和(311)晶面(PDF#04-005-9723)(如图 4(A)中心形符号标注),说明前驱体 Ti₃AlC₂ 中存在部分 TiC 杂质。利用 HF 刻蚀 Ti₃AlC₂, Ti₃AlC₂ 在 $2\theta = 39.0^\circ$ 处的衍射峰消失,说明 Al 层被成功刻蚀。另外, Ti₃AlC₂ 的(002)和(004)面衍射峰所对应的 $2\theta = 9.5^\circ$ 和 $2\theta = 19.1^\circ$ 分别减小至 8.9° 和 18.2° ,说明层间距增加, Ti₃AlC₂ 转变为 Ti₃C₂T_x。对 TiO₂/Ti₃C₂T_x-350 而言, Ti₃C₂T_x 在 $2\theta = 9.5^\circ$ 和 19.1° 处的特征峰消失。同时,在 $2\theta = 25.3^\circ$ 、 38.6° 和 48.0° 出现锐钛矿型 TiO₂ 特征峰(PDF#04-006-9240),说明部分 Ti₃C₂T_x 逐渐转变为锐钛矿型 TiO₂。当煅烧温度升高至 450 和 550 °C 时, TiO₂/Ti₃C₂T_x-450 和 TiO₂/Ti₃C₂T_x-550 中锐钛矿型 TiO₂ 特征峰均没有太大变化,但 TiC 的特征峰几乎消失,说明 TiC 也全部转变为锐钛矿型 TiO₂。根据 XRD 结果, Ti₃C₂T_x 在煅烧过程中的反应方程式为:



利用 XRD 图谱进一步探索了 TiC 转变为 TiO₂ 的临界转变温度。图 4(B)显示了在 350~450 °C 范围内以 20 °C 温差煅烧 Ti₃C₂T_x 获得复合材料的 XRD 图谱。从图中明显看到,在 350 和 370 °C 煅烧后 TiC 衍射峰强度不变。随着煅烧温度升高到 390、410、430 和 450 °C 时, TiC 衍射峰强度逐渐减小。放大 $2\theta = 33^\circ \sim 45^\circ$ 范围 XRD 图谱可以更清楚地看到(图 4(C)),当煅烧温度达到 390 °C 以上时, TiC 衍射峰强度逐渐减小,说明 TiC 转变为 TiO₂ 的临界转变温度在 390 °C。图 4(D)是 Ti₃C₂T_x、TiO₂/Ti₃C₂T_x-350、TiO₂/Ti₃C₂T_x-450 和 TiO₂/Ti₃C₂T_x-550 的拉曼光谱图。位于 1358 和 1597 cm⁻¹ 的两个峰对应碳的 D 和 G 峰,分别表明 C 原子晶格中的缺陷和 sp² 杂化的平面内拉伸振动。拉曼光谱图未出现对应的 Ti₃C₂T_x 特征峰,这可能是由于所制备的 Ti₃C₂T_x 纯度较低,表面覆盖有大量 TiC 导致 Ti₃C₂T_x 拉曼特征峰太弱而无法探测到。当煅烧温度升高到 350 °C 时, D 和 G 的衍射峰强度逐渐减弱,可归因于 TiC 和 Ti₃C₂T_x 中的 C 被氧化为 CO₂。与此同时,位于 144、393、512 和 633 cm⁻¹ 处出现了归属于锐钛矿型 TiO₂ 的特征峰,说明部分 Ti₃C₂T_x 被氧化为 TiO₂。当煅烧温度升高至 450 °C 时, D 峰和 G 峰消失,锐钛矿型 TiO₂ 特征峰依然存在。当煅烧温度为 550 °C 时,位于 393、512 和 633 cm⁻¹ 处的锐钛矿型 TiO₂ 特征峰强度明显增大,说明 Ti₃C₂T_x 的氧化程度增大,锐钛矿型 TiO₂ 的量逐渐增加,这与 SEM 和 XRD 的观察结果一致。为了比较不同样品的比表面积和孔径,

图 4(E, F)展示了基于 Barrett-Joyner-Halenda 方法测试的 N₂ 吸附-脱附等温线和相应的孔径分布。样品的等温吸附-脱附曲线属于典型的 IV 型曲线,表明材料中存在大量微孔和中孔,具体的比表面积和孔径数值如表 1 所示。从表 1 中可以看到, Ti₃C₂T_x 经煅烧后,比表面积和孔体积均有所增加。当煅烧温度为 350 °C 时,比表面积增大,这一方面归因于煅烧过程中产生的 CO₂ 导致大量空隙的出现,另一方面由于煅烧后残留的 TiC 杂质所致。当煅烧温度升高到 450~550 °C 时,比表面积出现下降的趋势,这是由于随着煅烧温度的升高, Ti₃C₂T_x 表面生成大量 TiO₂ 将 Ti₃C₂T_x 片层包裹所致。通过对比分析发现,虽然 TiO₂/Ti₃C₂T_x-350 比表面积较大,但是存在大量 TiC 杂质,影响离子的传输。相对而言, TiO₂/Ti₃C₂T_x-450 没有出现 TiC 杂质且平均孔径较大,可以为盐离子输运提供良好的通道并提高其速率。

表 1 Ti₃C₂T_x、TiO₂/Ti₃C₂T_x-350、TiO₂/Ti₃C₂T_x-450 和 TiO₂/Ti₃C₂T_x-550 的比表面积、平均孔径和孔体积比较
Table 1 Comparison of specific surface areas, pore sizes and pore volumes of Ti₃C₂T_x, TiO₂/Ti₃C₂T_x-350, TiO₂/Ti₃C₂T_x-450 and TiO₂/Ti₃C₂T_x-550

Sample	Specific surface area/(m ² ·g ⁻¹)	Pore size /nm	Pore volume /(cm ³ ·g ⁻¹)
Ti ₃ C ₂ T _x	8.542	51.979	0.111
TiO ₂ -Ti ₃ C ₂ T _x -350	23.227	26.394	0.153
TiO ₂ -Ti ₃ C ₂ T _x -450	14.630	41.005	0.150
TiO ₂ -Ti ₃ C ₂ T _x -550	12.324	40.134	0.124

为了探究煅烧温度与 Ti₃C₂T_x 中各元素价态变化的关系,对样品进行 X 射线光电子能谱表征。如图 5(A)所示,除了 Ti2p 外, O1s 和 C1s 的能谱强度变化明显。随着煅烧温度的升高, O1s 的能谱强度明显升高, C1s 的能谱强度明显降低,说明 Ti₃C₂T_x 成功转化为锐钛矿型 TiO₂ 并伴随有 CO₂ 的产生。图 5(B)为 Ti₃C₂T_x、TiO₂/Ti₃C₂T_x-350、TiO₂/Ti₃C₂T_x-450、TiO₂/Ti₃C₂T_x-550 的 Ti2p 图谱。对于 TiO₂/Ti₃C₂T_x-350 而言,位于 454.9 和 455.7 eV 的 Ti-C 键(2p_{3/2})和 Ti²⁺(2p_{3/2})特征峰消失,在 458.6 和 464.7 eV 分别出现了 TiO₂(2p_{3/2})和 TiO₂(2p_{1/2})特征峰,表明 Ti-C 键断裂和 Ti 被氧化为 TiO₂。当煅烧温度升高到 450 °C 和 550 °C 时,只存在 TiO₂(2p_{3/2})和 TiO₂(2p_{1/2})两个主峰,说明 Ti₃C₂T_x 已经完全氧化。另外,从图 5(C)中可以得到 Ti₃C₂T_x 中存在 C-Ti-T_x、C-C 和 CH_x/CO,但是煅烧之后,只有 C-C 键被保留,再次说明 Ti-C 键在煅烧过程中被打破。从图 5(D)中可以看出,350 °C 煅烧后还存在 C-Ti-O_x 键和 C-Ti-(OH)_x 键,说明 Ti-C

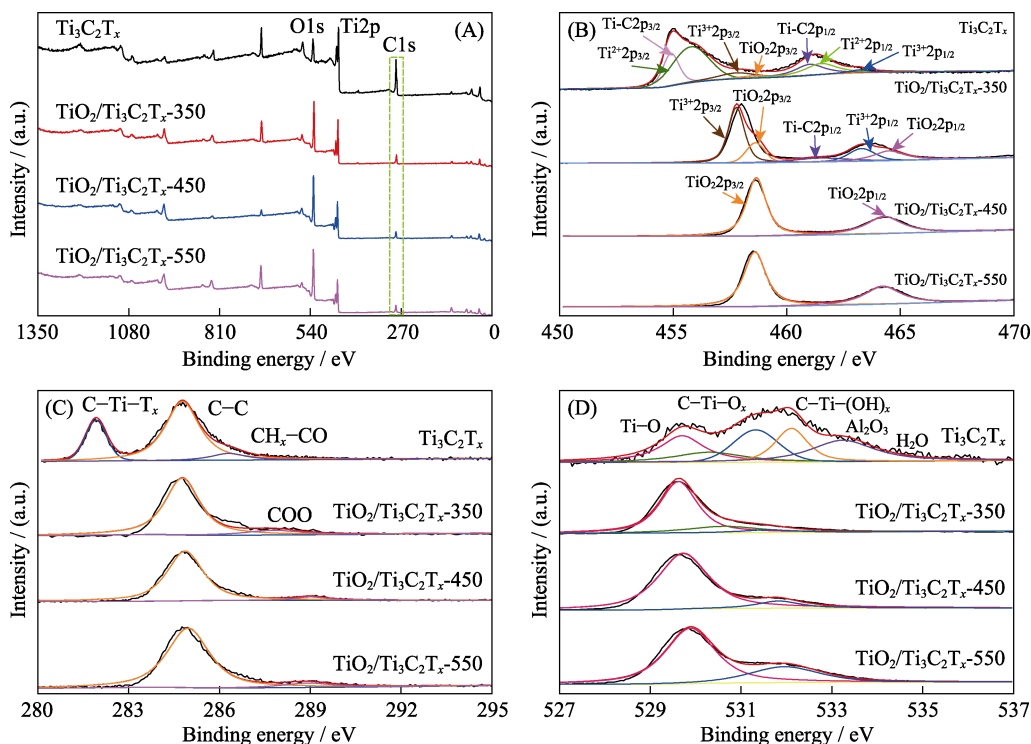


图 5 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x-350$, $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x-450$ 和 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x-550$ 的 XPS 图谱
Fig. 5 XPS spectra of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x-350$, $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x-450$ and $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x-550$
(A) XPS survey spectra; (B) Ti2p; (C) C1s; (D) O1s

键并未完全断裂。随着煅烧温度的升高, 样品主要以 Ti-O 键为主, 产物中 TiO_2 含量增加, 与其他表征结果一致。此外, 从图 5(D)中还可以看出, 前驱体 Ti_3AlC_2 在制备过程中 Al 被氧化为 Al_2O_3 导致 Al_2O_3 峰的出现。

2.2 电化学测试

图 6(A)是 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 、 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x-350$ 、 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x-450$ 和 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x-550$ 电极在 1 mol/L NaCl 溶液中以 1 mV/s 扫速测得的 CV 曲线, 可以看到四个样品均存在明显的还原峰。 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x-350$ 的还原峰位于 0.24 V, 而 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 、 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x-450$ 和 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x-550$ 的还原峰位于 0.277 V。从图中还可以发现, 随着煅烧温度升高到 450 和 550 °C 时, 还原峰的位置和强度发生了明显的变化。这可能是由于 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x-450$ 和 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x-550$ 中还存在少量 TiC 颗粒, TiC 颗粒被氧化为 TiO_2 所致。通过公式(1)计算得到 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 、 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x-350$ 、 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x-450$ 和 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x-550$ 电极的比电容分别为 166、164、125 和 115 $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ 。图 6(B)显示了在电流密度为 $0.5\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 、 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x-350$ 、 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x-450$ 和 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x-550$ 电极的恒流充放电曲线 (Galvanostatic charge-discharge, GCD), 从图中可以得到四个样品的 GCD 曲线与图 6(A)的 CV 曲线结果基本一致。图 6(C)和图中插图显示了在 1 mol/L

NaCl 溶液中以 $0.01\sim 10^6$ Hz 的频率测量 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x-350$ 、 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x-450$ 和 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x-550$ 的 EIS 曲线和等效电路图, 样品的 EIS 曲线都呈现出相似的形状, 表明煅烧温度仅影响电阻值发生变化。利用等效电路图拟合实验数据发现 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 、 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x-350$ 、 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x-450$ 和 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x-550$ 的电荷转移电阻(R_{ct})分别为 2.39、4.94、1.13 和 $6.04\ \Omega$, 可见 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x-450$ 具有较小的电荷转移电阻, 有利于盐离子的扩散。

2.3 脱盐测试

图 7(A~B)是 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x-450 \parallel \text{AC}$ HCDI 模块在初始电导率为 $3000\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的 NaCl 溶液中, 电压为 1.2 V 下的电导率和电流变化曲线。经过 60 min 脱盐后, 电导率缓慢下降, 电流也逐渐趋于零。之后, 通过施加 -0.8 V 的电压对电极进行再生, 电导率会逐渐回到初始值。图 7(C)展示了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 、 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x-350$ 和 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x-450$ 电极在初始电导率为 $3000\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的 NaCl 溶液中, 电压为 0.8、1.0 和 1.2 V 条件下的脱盐容量。当电压从 0.8 V 升高到 1.2 V 时, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 、 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x-350$ 和 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x-450$ 电极的脱盐容量分别从 $13\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 增加到 $20\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, $14\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 增加到 $21\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $18\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 增加到 $23.8\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 显然 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x-450$ 在不同电压下都表现出最高的脱盐容量, 说明煅烧过程中

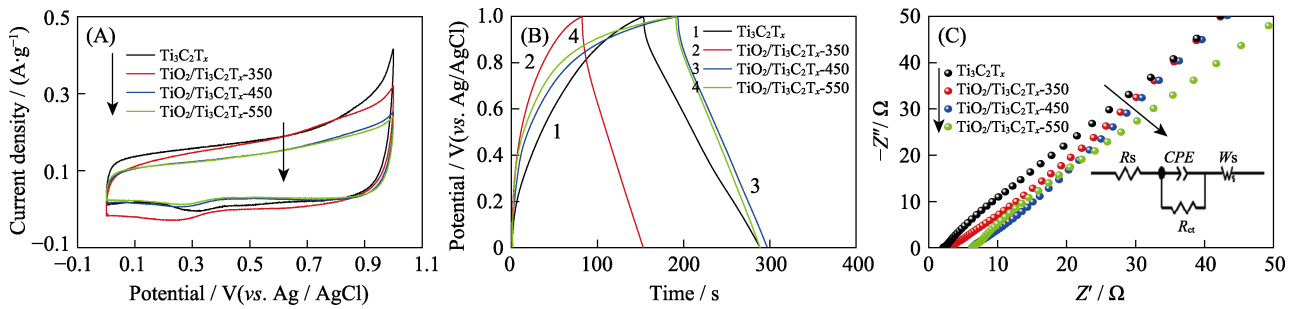


图 6 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x-350$, $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x-450$ 和 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x-550$ 的 CV(A)、GCD(B)和 EIS(C)曲线(内插图为等效电路图)
 Fig. 6 CV curves(A), GCD(B) and EIS(C) of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x-350$, $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x-450$ and $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x-550$ with inset in (C) representing the equivalent circuit

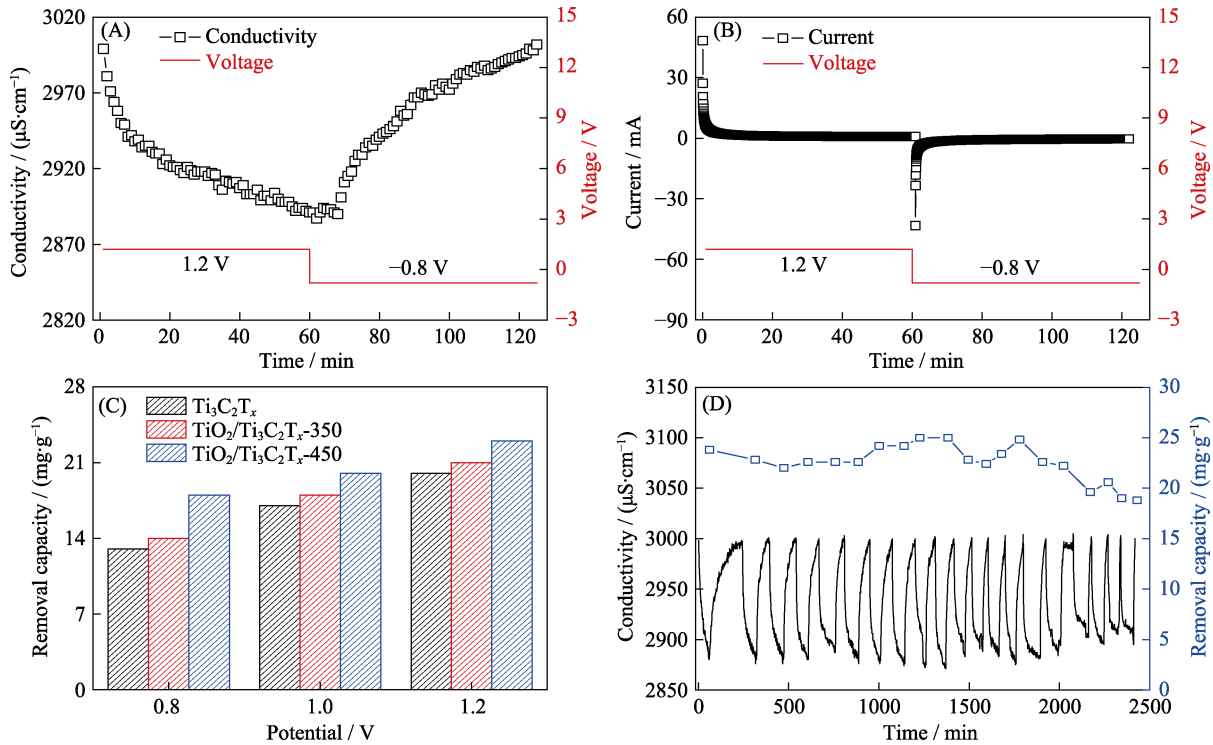


图 7 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x-450 \parallel \text{AC}$ HC DI 装置的脱盐性能

Fig. 7 Desalination performance of $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x-450 \parallel \text{AC}$ device

(A, B) Conductivity and current transient of $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x-450 \parallel \text{AC}$ device in NaCl solution with an initial conductivity of $3000 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ at 1.2 V; (C) Salt removal capacity of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x-350$ and $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x-450$ at various voltages; (D) Regeneration curves of $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x-450 \parallel \text{AC}$ device

生成的 TiO_2 颗粒可能有利于复合材料电容脱盐容量的提高。图 7(D)显示了 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x-450 \parallel \text{AC}$ HC DI 装置在初始电导率为 $3000 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ NaCl 溶液, 电压为 1.2 V 条件下的再生曲线。经过 20 圈后, 脱盐容量从 $23.8 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 下降至 $18.8 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 脱盐容量保持率为 79%。值得注意的是, 经过 11 圈后, 脱盐容量出现上下波动, 这可能是随着循环圈数的增加, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 表面逐步被氧化所致。表 2 比较了各种 CDI 电极材料的脱盐性能, 从中可以看出, 在相同测试条件下, $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x-450$ 复合材料具有较优异的脱盐性能。

图 8(A)展示了 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x-450$ 循环脱盐后的 SEM 照片, 可以观察到脱盐后 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 形貌没有发生

太大变化, 说明脱盐过程对 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 片层结构的影响较小。图 8(B)是图 8(A)的局部放大图, 可以清晰地看到 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 边缘和层间存在大量的 TiO_2 纳米颗粒。与本课题组早期研究^[46]对比发现 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 边缘和层间还存在盐颗粒。图 8(C)是原始 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x-450$ 、脱盐后 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x-450$ 和再生后 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x-450$ 的 XRD 图谱, 结果显示, 三者的特征峰完全一致, 说明脱盐过程中没有产生新的副产物。放大 $2\theta = 34^\circ\sim 44^\circ$ 范围 XRD 图谱(图 8(D))可以发现, 脱盐后和再生后 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的衍射峰分别从 $2\theta=35.20^\circ$ (对应于 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的(102)晶面)减小到 $2\theta=35.18^\circ$ 和 35.14° , 说明钠离子可能是沿 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的(102)晶面嵌入 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, 实现了脱盐。此外, 研究还发现脱盐和再

表 2 各种 CDI 电极材料的脱盐性能比较

Table 2 Comparison of salt removal capacity among various CDI electrodes

Sample	Specific surface area/(m ² ·g ⁻¹)	Initial conductivity/(mg·L ⁻¹)	Voltage/V	Desalination capacity/(mg·g ⁻¹)	Ref.
Pre-conditioned Ti ₃ C ₂ T _x MXene	–	585.0	–1.2 (discharge potential)	9.19	[42]
Ti ₃ C ₂ MXene	6.0	292.5	1.2	13.00	[39]
Ar plasma modified Ti ₃ C ₂ T _x	–	500.0	1.4	26.80	[43]
LiH/HCl-etched Ti ₃ C ₂ T _x MXene	2.1	585.0	1.2	67.70	[44]
Porous Ti ₃ C ₂ T _x MXene	293.0	10000.0	1.2	45.00	[40]
Porous nitrogen-doped MXene sheets (N-Ti ₃ C ₂ T _x)	368.8	5000.0	1.2	43.50±1.70	[45]
TiO ₂ /Ti ₃ C ₂ T _x -450	14.6	1500.0	1.2	22.00	This work

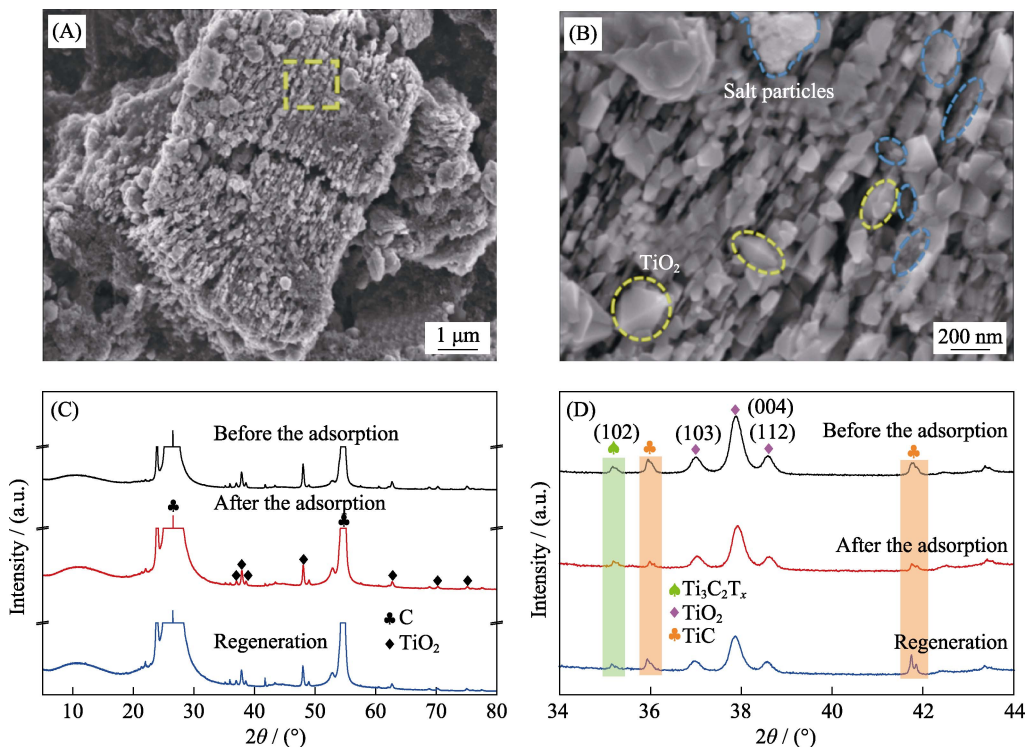


图 8 TiO₂/Ti₃C₂T_x-450 循环 20 圈后的 SEM 照片(A, B), 原始 TiO₂/Ti₃C₂T_x-450、脱盐后 TiO₂/Ti₃C₂T_x-450 和再生后 TiO₂/Ti₃C₂T_x-450 的 XRD 图谱(C, D)

Fig. 8 SEM (A) and the enlarged (B) images of TiO₂/Ti₃C₂T_x-450 after 20 cycling, XRD patterns(C, D) of TiO₂/Ti₃C₂T_x-450 before and after desalting and regeneration (B) Enlarged image of (A); (D) Enlarged image of (C) within 2θ = 34°–44°

生后 TiO₂ 的衍射峰强度逐渐减小, TiC 衍射峰强度有所增加, 这可能是由于 Ti₃C₂T_x 和 TiO₂ 在脱盐过程中碳替代了 TiO₂ 中的氧空位所致。

3 结论

通过一步煅烧法制备了 TiO₂/Ti₃C₂T_x 复合材料。结果表明, 在 450 °C 煅烧得到的 TiO₂/Ti₃C₂T_x 具有良好的形貌结构, 且其比表面积和孔隙体积比纯 Ti₃C₂T_x 有了很大提高。在恒压模式下, 当工作电压为 1.2 V 时, TiO₂/Ti₃C₂T_x || AC 装置在初始电导率为 3000 μS·cm⁻¹ 的 NaCl 溶液中的脱盐容量达到 23.8 mg·g⁻¹。经过 20 个循环后容量保持率达到 78%。

研究表明, TiO₂ 和 Ti₃C₂T_x 的协同作用可以缓解 Ti₃C₂T_x 片层的堆叠, 为盐离子提供尽可能多的活性位点和储存空间, 从而有利于提高脱盐性能。此外, 通过研究脱盐前后 TiO₂/Ti₃C₂T_x 电极形貌和晶相发现脱盐过程中钠离子沿 Ti₃C₂T_x 的(102)晶面嵌入 Ti₃C₂T_x, 促进了脱盐持续进行。

参考文献:

- [1] XU X, TAN H, WANG Z, *et al.* Extraordinary capacitive deionization performance of highly-ordered mesoporous carbon nanopolyhedra for brackish water desalination. *Environmental Science: Nano*, 2019, **6**(3): 981–989.
- [2] SHANNON M A, BOHN P W, ELIMELECH M, *et al.* Science and technology for water purification in the coming decades. *Nature*, 2008, **452**(7185): 301–310.

- [3] LI L, ZHAO J, SUN Y, *et al.* Ionically cross-linked sodium alginate/ κ -carrageenan double-network gel beads with low-swelling, enhanced mechanical properties, and excellent adsorption performance. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **372**: 1091–1103.
- [4] XU X, ALLAH A E, WANG C, *et al.* Capacitive deionization using nitrogen-doped mesostructured carbons for highly efficient brackish water desalination. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **362**: 887–896.
- [5] CUI T, YANG T, XU C Y, *et al.* Assessment of the impact of climate change on flow regime at multiple temporal scales and potential ecological implications in an alpine river. *Stochastic Environmental Research and Risk Assessment*, 2018, **32(6)**: 1849–1866.
- [6] ZHAO F, YUAN Z. H, ZHONG L B, *et al.* Review on electrode materials and Capacitive Deionization (CDI) technology for desalination. *Technology of Water Treatment*, 2016, **42(5)**: 38–44.
- [7] PEÑATE B, GARCÍA-RODRÍGUEZ L. Current trends and future prospects in the design of seawater reverse osmosis desalination technology. *Desalination*, 2012, **284**: 1–8.
- [8] ZHAO D, LEE L Y, ONG S L, *et al.* Electrodialysis reversal for industrial reverse osmosis brine treatment. *Separation and Purification Technology*, 2019, **213**: 339–347.
- [9] LEE K P, ARNOT T C, MATTIA D. A review of reverse osmosis membrane materials for desalination-development to date and future potential. *Journal of Membrane Science*, 2011, **370(1/2)**: 1–22.
- [10] GAO C J, ZHOU Y, LIU L F. Recent development and prospect of seawater reverse osmosis desalination technology. *Journal of Ocean Technology*, 2016, **35(1)**: 1–12.
- [11] ZHOU Y, YU S C, GAO C J. Reverse osmosis composite membrane (I) chemical structure and performance. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 2006, **57(6)**: 1370–1373.
- [12] CHEN Y, YUE M, HUANG Z H, *et al.* Electrospun carbon nanofiber networks from phenolic resin for capacitive deionization. *Chemical Engineering Journal*, 2014, **252**: 30–37.
- [13] TIAN X L, WANG L, CHI B, *et al.* Formation of a tubular assembly by ultrathin Ti_{0.8}Co_{0.2}N nanosheets as efficient oxygen reduction electrocatalysts for hydrogen-/metal-air fuel cells. *ACS Catalysis*, 2018, **8(10)**: 8970–8975.
- [14] GALAMA A H, SAAKES M, BRUNING H, *et al.* Seawater pre-desalination with electrodialysis. *Desalination*, 2014, **342**: 61–69.
- [15] DENG D, AOUAD W, BRAFF W A, *et al.* Water purification by shock electrodialysis: deionization, filtration, separation, and disinfection. *Desalination*, 2015, **357**: 77–83.
- [16] YAN H Y, WANG Y M, JIANG C X, *et al.* Ion exchange membrane electrodialysis for high salinity wastewater “zero liquid discharge”: applications, opportunities and challenges. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2019, **38(328)**: 672–681.
- [17] AN X, LIU Z, HU Y. Amphiphobic surface modification of electrospun nanofibrous membranes for anti-wetting performance in membrane distillation. *Desalination*, 2018, **432**: 23–31.
- [18] LIU L F, ZHOU Y S, XUE J, *et al.* Enhanced antipressure ability through graphene oxide membrane by intercalating g-C₃N₄ nanosheets for water purification. *AIChE Journal*, 2019, **65(10)**: e16699–1–13.
- [19] HOU Q Q, WU Y, ZHOU SH, *et al.* Ultra-tuning of the aperture size in stiffened ZIF-8_m frameworks with mixed-linker strategy for enhanced CO₂/CH₄ separation. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2019, **58(1)**: 327–331.
- [20] AL-MUTAZ I S, WAZEER I. Comparative performance evaluation of conventional multi-effect evaporation desalination processes. *Applied Thermal Engineering*, 2014, **73(1)**: 1194–1203.
- [21] PORADA S, ZHAO R, VAN DER WAL A, *et al.* Review on the science and technology of water desalination by capacitive deionization. *Progress in Materials Science*, 2013, **58(8)**: 1388–1442.
- [22] YAN J J, SHAO S F, WANG J H, *et al.* Improvement of a multi-stage flash seawater desalination system for cogeneration power plants. *Desalination*, 2007, **217(1/2/3)**: 191–202.
- [23] AVLONITIS S A, KOUROUMBAS K, VLACHAKIS N. Energy consumption and membrane replacement cost for seawater RO desalination plants. *Desalination*, 2003, **157(1)**: 151–158.
- [24] WU Y C, YING D W, WANG Y L, *et al.* Capacitive desalination technology and its application in wastewater treatment. *Technology of Water Treatment*, 2019, **45(8)**: 1–15.
- [25] LEE J, KIM S, KIM C, *et al.* Hybrid capacitive deionization to enhance the desalination performance of capacitive techniques. *Energy & Environmental Science*, 2014, **7**: 3683–3689.
- [26] WANG S Y, WANG G, CHE X P, *et al.* Enhancing the capacitive deionization performance of NaMnO₂ by interface engineering and redox-reaction. *Environmental Science: Nano*, 2019, **6**: 2379–2388.
- [27] NAGUIB M, KURTOGLU M, PRESSER V, *et al.* Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti₃AlC₂. *Advanced Materials*, 2011, **23(37)**: 4248–4253.
- [28] ANASORI B, LUKATSKAYA M R, GOGOTSI Y. 2D metal carbides and nitrides (MXenes) for energy storage. *Nature Reviews Materials*, 2017, **2**: 16098.
- [29] NAGUIB M, MOCHALIN V N, BARSOUM M W, *et al.* Two-dimensional materials: 25th anniversary article: MXenes: a new family of two-dimensional materials. *Advanced Materials*, 2014, **26(7)**: 982–982.
- [30] ALHABEB M, MALESKI K, ANASORI B, *et al.* Guidelines for synthesis and processing of two-dimensional titanium carbide (Ti₃C₂T_x MXene). *Chemistry of Materials*, 2017, **29(18)**: 7633–7644.
- [31] DING L, LI L B, LIU Y C, *et al.* Effective ion sieving with Ti₃C₂T_x MXene membranes for production of drinking water from seawater. *Nature Sustainability*, 2020, **3(4)**: 296.
- [32] DING L, XIAO D, LU Z, *et al.* Oppositely charged Ti₃C₂T_x MXene membranes with 2D nanofluidic channels for osmotic energy harvesting. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2020, **59(22)**: 8720–8726.
- [33] GUO J, PENG Q, FU H, *et al.* Heavy-metal adsorption behavior of two-dimensional alkalization-intercalated MXene by first-principles calculations. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, **119(36)**: 20923–20930.
- [34] REN C E, HATZELL K B, ALHABEB M, *et al.* Charge-and size-selective ion sieving through Ti₃C₂T_x MXene membranes. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2015, **6(20)**: 4026–4031.
- [35] TANG Q, ZHOU Z, SHEN P. Are MXenes promising anode materials for Li ion batteries? computational studies on electronic properties and Li storage capability of Ti₃C₂ and Ti₃C₂X₂ (X=F, OH) monolayer. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, **134(40)**: 16909–16916.
- [36] GUO X, ZHANG X, ZHAO S, *et al.* High adsorption capacity of heavy metals on two-dimensional MXenes: an *ab initio* study with molecular dynamics simulation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, **18(1)**: 228–233.
- [37] ANASORI B, XIE Y, BEIDAGHI M, *et al.* Two-dimensional, ordered, double transition metals carbides (MXenes). *ACS Nano*, 2015, **9(10)**: 9507–9516.
- [38] LU ZONG, WEI Y Y, DENG J J, *et al.* Self-crosslinked MXene (Ti₃C₂T_x) membranes with good anti-swelling property for monovalent metal ion exclusion. *ACS Nano*, 2019, **3**: 10535–10544.
- [39] SRIMUK P, KAASIK F, KRÜNER B, *et al.* MXene as a novel intercalation-type pseudocapacitive cathode and anode for capacitive deionization. *Journal of Materials Chemistry*, 2016, **4(47)**: 18265–18271.
- [40] BAO W, TANG X, GUO X, *et al.* Porous cryo-dried MXene for efficient capacitive deionization. *Joule*, 2018, **2(4)**: 778–787.
- [41] LOW J X, ZHANG L Y, TONG T, *et al.* TiO₂/MXene Ti₃C₂ composite with excellent photocatalytic CO₂ reduction activity. *Journal of Catalysis*, 2018, **361**: 255–266.
- [42] AGARTAN L, HANTANASIRISAKUL K, BUCZEK S, *et al.* Influence of operating conditions on the desalination performance of a symmetric pre-conditioned Ti₃C₂T_x-MXene membrane capacitive deionization system. *Desalination*, 2020, **477**: 114267.
- [43] GUO L, WANG X, LEONG Z Y, *et al.* Ar plasma modification of 2D MXene Ti₃C₂T_x nanosheets for efficient capacitive desalination. *Flat. Chem.*, 2018, **8**: 17–24.
- [44] MA J, CHENG Y, WANG L, *et al.* Free-standing Ti₃C₂T_x MXene film as binder-free electrode in capacitive deionization with an ultrahigh desalination capacity. *Chemical Engineering Journal*, 2020, **384**: 123329.
- [45] AMIRI A, CHEN Y, TENG C B, *et al.* Porous nitrogen-doped MXene-based electrodes for capacitive deionization. *Energy Storage Mater.*, 2020, **25**: 731–739.
- [46] XI W, LI H B. Pseudo-capacitive deionization behavior of CuAl-mixed metal. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2020, **6(2)**: 296–302.