第 28卷第 5期
2008年 5月

环 境 科 学 学 报
Acta Scientiae Circumstantiae

Vol 28, No. 5
May, 2008

李智, 张玉先. 2008. 孔径分布和溶液浓度对碳气凝胶电极电吸附除盐性能的影响分析 [J]. 环境科学学报, 28(5): 902 - 905
Li Z, Zhang Y X. 2008. The influence of pore size distribution of carbon aerogel electrodes and solution concentration on electrosorption desalination[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 28(5): 902 - 905

孔径分布和溶液浓度对碳气凝胶电极电吸附除盐性能的影响分析

李智, 张玉先 *

同济大学环境学院, 上海 200092

收稿日期: 2007-04-13 **修回日期**: 2007-07-26 **录用日期**: 2008-02-28

摘要: 在不同进水浓度下, 采用两种比表面积相似但是孔径分布不同的碳气凝胶作为电极进行了一系列电吸附除盐平衡试验. 结果表明, 随着溶液浓度的变化, 不同的孔径分布对碳气凝胶除盐效果影响不一样. 其机理为双电层的存在, 使得碳气凝胶空隙内的双电层扩散层相互叠加; 同时, 根据德拜定律, 碳气凝胶空隙内的双电层扩散层在不同浓度溶液中厚度不同, 从而使得双电层扩散层相互叠加的情况也随浓度变化而变化. 这两种作用共同导致了实验结果. 当溶液浓度为 0.01 mol·L^{-1}时, 选择主要孔径不小于 20nm的碳气凝胶电极; 当溶液浓度为 0.1 mol·L^{-1}时, 应选用主要孔径不小于 10nm的材料; 当溶液浓度为几 mol·L^{-1}时, 则分散层几乎消失, 孔径大小对电吸附性能影响几乎不考虑.

关键词: 碳气凝胶; 电吸附; 双电层; 除盐; 孔径分布; 浓度

文章编号: 0253-2468(2008)05-902-04 **中图分类号**: X703 **文献标识码**: A

The influence of pore size distribution of carbon aerogel electrodes and solution concentration on electrosorption desalination

LI Zhi, ZHANG Yuxian*

College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092

Received 13 April 2007; **received** in revised form 26 July 2007; **accepted** 28 February 2008

Abstract: This paper introduced a series of electrosorption equilibrium experiments to remove ions from aqueous solution of different concentrations, using two kinds of carbon aerogels as the electrodes which possess similar surface areas and different pore size distributions. The results show that the influence of pore size distribution on desalination varies in different solution concentrations. The reason lies in the combination of two mechanisms: the diffuse layers of electric double layers in pores of carbon aerogels overlap each other, and, according to the Debye-Hückel theory, the length of diffuse layers varies with the solution concentration. To improve the ions removal, the aerogel carbon of the main pore size no less than 20 nm can be the best choice when the solution concentration is 0.01mol·L^{-1}, and we should chose the aerogel carbon of the main pore size no less than 10 nm if the solution concentration is about 0.1mol·L^{-1}. The pore size distribution has little effects on the desalination, when the solution concentration increases to several mol·L^{-1}.

Keywords: Carbon aerogel; electrosorption; electric double layers; desalination; pore size distribution; solution concentration

1 引言 (Introduction)

电吸附除盐技术因其节能、无二次污染、维修操作方便、水利用率高等特点已引起业内人士广泛关注 (Arnold *et al*, 1961; Johnson *et al*, 1971; Afkhami *et al*, 2002). 尤其是其能耗少的特点, 在能量短缺的今天, 更引起人们的高度重视. 但因其除盐效果受到电极材料的制约, 故难以进一步推广应用. 碳气凝胶是一种新兴的结构可控的纳米多孔非晶碳素材料 (≤50nm), 具有丰富的空洞、连续的网络结构、高比表面积 (400～1000 m^2·g^{-1})和良好的导电性能 (≤40mΩ·cm), 是理想的水相中电吸附

基金项目: 小城镇环境保护关键技术研究及设备开放基金 (No. 2003BA808A17)

Supported by the Research of the Key Technologies of the Environmental Protection of Small Cities and Towns and the Development of Equipments (No. 2003BA808A17)

作者简介: 李智 (1974—), 男, 博士, E-mail: knight_lizhi@yahoo.com.cn; *通讯作者 (责任作者)

Biography: LI Zhi (1974—), male, Ph. D., E-mail: knight_lizhi@yahoo.com.cn; * **Corresponding author**

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

除盐的多孔电极材料 (Mayer *et al*, 1993; Wang, 1993).

多孔材料的比表面积由其空隙内表面组成,其空隙内表面上的双电层的形成不同于我们通常所熟悉的平板电极双电层.由于碳气凝胶本身的多孔结构和这种空隙双电层的特殊性质,碳气凝胶的孔径分布和溶液浓度将对其双电层的结构和性能产生影响从而影响到其除盐效果.而在此方面的研究甚少.本文将通过一系列平衡试验,就此问题进行分析并给出一定结论.

2 试验材料与方法 (Experimental)

2.1 试验材料

试验采用两种不同孔径分布和不同比表面积的碳气凝胶作为电极.根据同济大学波尔固体实验室所得实验结果,其孔径分布和比表面积如图 1所示,其比表面积分别为 A: 880m^2·g^{-1}、B: 820 m^2·g^{-1}.

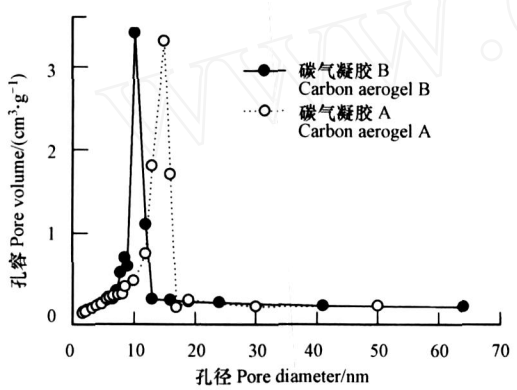

图 1　两种不同碳气凝胶孔径分布图

Fig 1　Pore size distribution of the two carbon aerogels

2.2 试验装置

取碳气凝胶薄片做正负电极吸附材料,钛箔做集电极.碳气凝胶电极通过导电胶体与集电极相连,电极板为 10cm ×6cm,电极间距 0.6cm.集电极外接直流电源,通过水泵造成连续流,水流呈 S形通过电极之间的水流通道 (如图 2所示).用哈希便携式多参数分析仪 (sensIDN 156)对出水的电导率、pH进行检测.根据公式来计算吸附平衡时溶液中的含盐量和去除率 (许保玖, 2000).

$$\lg TDS = 1.006 \lg k - 0.215 \quad (\text{适用范围为 } TDS = 50 \sim 5000 \text{mg·L}^{-1}) \tag{1}$$

式中, TDS为水的总溶解固体 (mg·L^{-1}); k为水的电导率 (μS·cm^{-1})

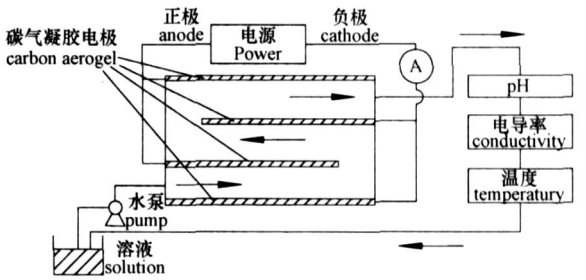

图 2　电吸附除盐装置图

Fig 2　Scheme of the electrosorption desalination experiment

2.3 试验过程

试验在室温 283K情况下进行,水流流量为 10 mL·min^{-1}.因为 NaF溶液中的 Na^+和 F^-在碳材料表面的特性吸附很弱,故采用 NaF溶液作为研究对象,以尽可能消除因为溶液离子特性吸附而产生的对电吸附的影响,从而更清楚地观察到电吸附过程的变化 (Ying *et al*, 2002).在每次试验中,开始时先不加载电压,溶液先在水泵的作用下不断循环往复流经整个水流通道,至装置出水中电导率恒定后,再加载外加电压,直至出水中溶液电导率达到新的平衡点.然后将外加电压减少至 0V,则出水电导率将缓慢升高,电极得到再生.

NaF溶液电吸附过程如图 3所示.在加载外加电压之前电导率有所下降,然后达到一个平衡点 A.此平衡点表示碳气凝胶对水中离子的吸附作用达到平衡.当加上外加电压后,出水溶液电导率明显下降.说明在外加电场作用下,碳气凝胶表面的双电层得到加强从而大量捕获水中的离子.一段时间后,出水中电导率再次达到平衡点 B,说明双电层电

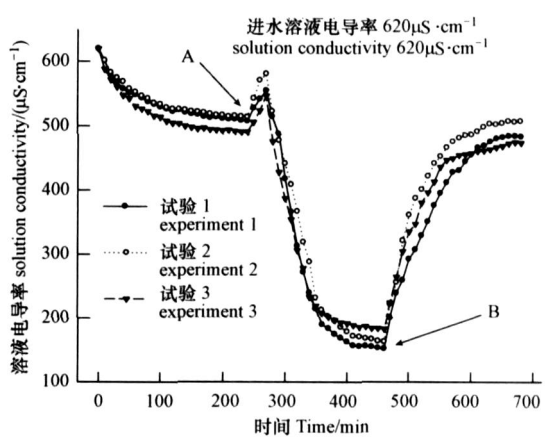

图 3　电吸附平衡试验

Fig 3　Conductivity vs time in electrosorption equilibrium experiments

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

容量达到饱和. B点与 A点溶液含盐量之差就是碳气凝胶电极电吸附所去除的离子量. 移开外加电场,则出水中电导率慢慢增加,直至大约第一次平衡点时的数值,这表明电吸附过程是可逆的. 在同样情况下 3次重复试验,以验证结果可靠性.

3 结果 (Results)

图 4所示为采用不同进水浓度时两种不同碳气凝胶 (A、B)做电极时的对比试验. 从图中可见,虽然两种碳气凝胶总的比表面积差不多,但是在进水溶液浓度略微大于 420mg·L^{-1}处,碳气凝胶 A的除盐效果明显好于 B;当溶液浓度超过 1260 mg·L^{-1}后,随着浓度的增加碳气凝胶 B的除盐效果的增加率大于 A;当浓度达到 4200mg·L^{-1}时,两种碳气凝胶除盐效果趋近相等.

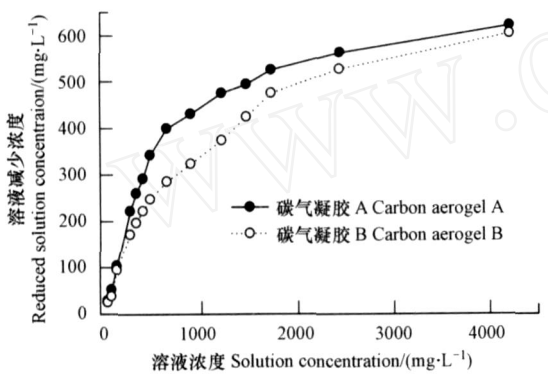

图 4 不同浓度对电吸附除盐效果的影响

Fig 4 Influence of different solution concentrations

4 讨论 (Discussion)

由图 1可见,碳气凝胶 A的孔结构主要由孔径为 10～20nm的微孔组成,而 B则主要由 10nm左右的微孔组成. 其孔径分布的差别和双电层的特性决定了这两种碳气凝胶的处理效果的不同.

4.1 孔径分布的影响效果

在静电力和粒子热运动力的矛盾作用下,电极/溶液界面的双电层由紧密层和分散层两部分组成. 其中,紧密层厚度不超过 1nm,而分散层的厚度则可以根据德拜定律求得. 其中,紧密层厚度不超过 1nm,而分散层的厚度则甚至能达到 100nm (查全性, 2002).

碳气凝胶的比表面积基本在于其空隙内部的内比表面积. 由于碳气凝胶的空隙多为裂隙,故我们可以将一个孔隙简化为由一对电极板组成的类似平板电容器,但是两个电极电板所加电压相同 (如图 5所示). 当两个电极之间的距离足够大时,两电极板中间位置的电位 ψ_m为 0,两个电极之间的双电层相互不干扰. 此时,离子可以自由进入空隙内部. 当两个电极之间的距离 D减少,两个同极电板之间的双电层将会浸润叠加 (Hou *et al*, 2006). 而双电层的叠加使得在位于两个平行电板之间的电场叠加,致使中间位置处的电压 ψ_m升高. 随着 ψ_m的升高,则电子在进入空隙时所受到的斥力将增加. 如图 4b所示,当 D减少到一定程度致使 ψ_m增加到与 ψ_0差别不大的时候,则离子由于斥力太大也无法进入空隙. 有学者认为当孔径小于 2nm时,空隙内的双电层将无法吸附电子 (Yang *et al*, 2001).

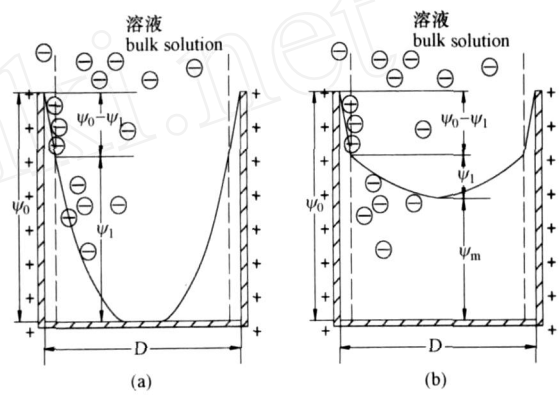

图 5 双电层叠加效果示意图

Fig 5 The overlap of two diffuse layers

同时,ψ_m的升高使得分散层的电压降低 ψ_1减少. 如不考虑电极表面上特性吸附的离子,则双电层中所有电荷均分布在分散层中,根据 GCS模型,对于 z-z价型电解质,双电层的电容量可以表示为 (李荻, 1999):

$$q = \sqrt{8cRT\varepsilon_0\varepsilon_r}\sinh\left(\frac{|z|\psi_1 F}{2RT}\right) \quad (2)$$

式中, q为电极表面电荷密度 (C·m^{-2}); ψ_1为分散层电位差 (V); c为溶液浓度 (mg·L^{-1}); ε_0为真空中的介电常数 (F·m^{-1}); F为 Faraday常量 (C·mol^{-1}); ε_r为实物相的相对介电常数; z为溶液离子电价; R为 Boltzmann常数 (J·K^{-1}); T为温度 (K).

可见,随着 ψ_1的减少双电层电容量也随之减少.

4.2 浓度的影响效果

根据德拜定律 (可用于离子强度为 0.1 mol·L^{-1}以下的单一电解质稀溶液),可以求得双电层分散层的厚度为 (李以圭 等, 2005):

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

$$\frac{1}{k} = \sqrt{\frac{1000D\kappa T}{4\pi N_A e^2 \sum_i c_i z_i^2}} \quad (3)$$

式中, e为质子电荷 (4. 802 ×10^{-10} esu); c_i为物质 i浓度 (mol·L^{-1}); D为介质的相对介电常数; κ为 Boltzmann常数 (J·K^{-1}); z_i为离子 i的电价数; $\frac{1}{k}$为离子氛厚度,即分散层厚度 (cm^{-1}); T为温度 (K); N_A为 Avogadro常数, 6. 02 ×10^{23}mol^{-1}.

离子氛厚度又称为德拜长度,代表分散层的有效厚度,表示分散层中剩余电荷分布的有效范围. 可见,分散层有效厚度与 $\sqrt{c_i}$成反比、与 $\sqrt{T}$成正比,溶液浓度增加或者温度降低,将使得分散层有效厚度减少,从而使得双电层厚度减少. 电极的双电层厚度减少,将会使得它们之间的双电层叠加效果减弱甚至消失. 于是,有些空隙在低浓度溶液中因为孔径小而导致相对电极之间双电层叠加而使得其电吸附性能减弱甚至为 0,但是在高浓度中则可能因为空隙内相对电极的双电层叠加减弱而使得其电吸附性能增强,从而使得整个碳气凝胶的电吸附性能增加. 由于碳气凝胶 B的主要孔径比 A小,所以当溶液浓度增加后部分在低浓度溶液中电吸附性能为 0或者很弱的空隙将恢复其电吸附性能. 所以,在高浓度情况下碳气凝胶 B电吸附除盐效果的增加率将大于 A. 当浓度达到一定层度,分散层厚度减少而使得孔径对电吸附性能影响减弱,从而使得两种比表面积近似的碳气凝胶电吸附除盐性能也近似相等.

根据 Debye-Hückel理论,当溶液浓度为 0. 1 mol·L^{-1}时, Debye长度约为 1nm; 溶液浓度为 0. 01mol·L^{-1}时, Debye长度约为 10nm;溶液浓度为 0. 001 mol·L^{-1}时, Debye长度约为 100nm (Conway *et al*, 2005). 联系双电层叠加的影响,当溶液浓度约为 0. 01 mol·L^{-1}时,孔径为 10～20nm的碳气凝胶 A的孔径基本可以消除双电层叠加带来的影响,使得 A的除盐效果明显高于 B; 当溶液浓度大于 0. 1 mol·L^{-1},孔径约为 10nm的微孔就可以基本消除双电层叠加的影响了,所以,两种碳气凝胶显示出类似的除盐效果; 当溶液浓度为几个 mol·L^{-1},则分散层几乎消失,孔径大小对电吸附性能影响很小,推导结论与试验数据吻合.

5 结论 (Conclusions)

1)当溶液浓度约为 0. 01 mol·L^{-1}时,选择孔径不小于 20nm的碳气凝胶电极; 当溶液浓度约为 0. 1 mol·L^{-1},应选用孔径不小于 10nm的材料;

2)当溶液浓度为几个 mol·L^{-1},则分散层几乎消失,孔径大小对电吸附性能影响很小.

责任作者简介:张玉先 (1945—),男,同济大学环境科学与工程学院博士生导师,教授,研究方向:水处理理论与应用. E-mail: zhangqjk@online. sh. cn.

References:

Afkhami A, Conway, Brain E. 2002. Investigation of removal of Cr (VI), Mo (VI), W (VI), V (IV) and V (V) oxy-ions from industrial waste-waters by adsorption and electrosorption at high-area carbon cloth[J]. J Colloid and Interface Sci, 251: 248—255

Arnold B B, Murphy G W. 1961. Studies on the electrochemistry of carbon and chemically modified carbon surfaces [J]. J Phys Chem, 65(1): 135—138

Conway B E. 2005. Electrochemical Supercapacitors-Scientific Fundamentals and Technological Applications [M]. Bejing: Chemical Industry Press, 148 (in Chinese)

Hou C H, Liang C D, Yiacoumi S, *et al* 2006. Costas Tsouris Electrosorption capacitance of nanostructured carbon-based materials [J]. J of Colloid and Interface Sci, 302(1): 54—61

Hsu P C. 2000. Water Treatment Theories and Principles[M]. Beijing: China Architecture & Building Press, 28 (in Chinese)

Johnson A M, Newman J. 1971. Desalting by means of porous carbon electrodes [J]. J Electrochem Soc, 118(3): 510—517

Li D. 1999. Theories of Electrochemistry [M]. Beijing: Beijing University of Aeronautics & Astronautics Press, 148 (in Chinese)

Li Y G, Lu J F. 2005. Theories of Electrolyte Solution[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 60 (in Chinese)

Mayer S T, Pekala R W, Kaschmitter J L. 1993. The aerocapacitor-an electrochemical double-layer energy-storage device [J]. J Electrochem Soc, 140(2): 446—451

Wang J, Angnes L, Tobias H. 1993. Carbon Aerogel Composite Electrodes [J]. Anal Chem, 65(17): 2300—2303

Yang K L, Ying T Y, Yiacoumi S, *et al* 2001. Electrosorption of ions from aqueous solutions by carbon aerogel: an electrical double-layer model [J]. Langmuir, 17(6): 1961—1969

Ying T Y, Yang K L, Yiacoumi S, *et al* 2002. Costas Tsouris Electrosorption of ions from aqueous solutions by nanostructured carbon aerogel [J]. J of Colloid and Interface Sci, 250 (1): 18—27

Zha Q X. 2002. Theories of Dynamics in Polarization [M]. Bejing: Science Press, 32—34 (in Chinese)

中文参考文献:

Conway B E. 2005. 电化学超级电容器 - 科学原理及技术应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 148

李荻. 1999. 电化学原理 [M]. 北京: 北京北京航空航天大学出版社, 148

李以圭, 陆九芳. 2005. 电解质溶液理论 [M]. 北京: 清华大学出版社, 60

许保玖. 2000. 给水处理理论 [M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 28

查全性. 2002. 电极过程动力学过程导论 [M]. 北京: 科学出版社, 32—34

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net