

[补充信息]

松针基碳电极的制备及对碱/碱土金属离子的电吸附

黄建成^{1,2,3}, 丁冬^{1,2,3}, 李玉婷¹, 张慧芳^{1,2}, 刘海宁^{1,2},
胡耀强^{1,4}, 叶秀深^{1,2,✉}, 吴志坚^{1,2}

- 1 中国科学院青海盐湖研究所,中国科学院盐湖资源综合高效利用重点实验室,西宁 810008
- 2 青海省盐湖资源化学重点实验室,西宁 810008
- 3 中国科学院大学化学科学学院,北京 100049
- 4 广东海洋大学海洋与气象学院,湛江 524088

[Supplementary Information]

Preparation of Pine Needle Based Carbon Electrode and Its Electrosorption of Alkali/Alkaline Earth Metal Ions

HUANG Jiancheng^{1,2,3}, DING Dong^{1,2,3}, LI Yuting¹, ZHANG Huifang^{1,2}, LIU Haining^{1,2},
HU Yaoqiang^{1,4}, YE Xiushen^{1,2,✉}, WU Zhijian^{1,2}

- 1 Key Laboratory of Comprehensive and Highly Efficient Utilization of Salt Lake Resources, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xi-ning 810008, China
- 2 Key Laboratory of Salt Lake Resources Chemistry of Qinghai Province, Xining 810008, China
- 3 School of Chemical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China
- 4 College of Ocean and Meteorology, Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524088, China

实验试剂与仪器

氯化锂、氯化钠、氯化钾、六水氯化镁、无水氯化钙、氯化铯、醋酸均为分析纯试剂,购自国药集团化学试剂有限公司;氯化铷、氯化铯为分析纯,购自新疆有色金属研究所化工试剂厂;无水乙醇、碳黑、聚偏氟乙烯、N,N-二甲基乙酰胺、亚氯酸钠为分析纯,购自上海麦克林生化科技有限公司。

ICS-1100 离子色谱系统,美国赛默飞世尔科技有限公司;SU-8010 扫描电子显微镜,日本日立公司;JW-BK100 比表面及孔径分析仪,北京精微高博科学技术有限公司;X-Pert PRO X 射线衍射仪,荷兰帕纳科公司;DXR 型拉曼光谱仪,美国赛默飞世尔科技有限公司;CHI604E 电化学工作站,北京华科普天科技有限公司;SK-G10127 真空/气氛管式电炉,天津中环电炉股份有限公司;FD-I-50 冷冻干燥机,北京博医康实验仪器有限公司;DH1715A 直流稳压稳流电源,北京大华电子集团。

松针基碳材料电极的制备

(1) 松针基碳气凝胶的制备

参照文献^[9-10]进行了松针生物碳的制备,制备过程如图 S1 所示,具体步骤如下:

①将松针用去离子水清洗干净,在 80 °C 下干燥后粉碎,装入聚四氟乙烯内衬的水热反应釜中,180 °C 下水热反应 12 h。②将水热后的样品用乙醇和水(体积比为 1:1)混合液洗涤,除去其中的杂质,再用醋酸酸化的亚氯酸钠(质量分数为 1.4%)溶液在 70 °C 下浸泡 5 h,洗涤后加入质量分数为 5% 的 KOH 溶液,在 90 °C 下继续浸泡 3 h,然后用去离子水充分洗涤,90 °C 下干燥。③在 N₂ 气氛中,将干燥好的样品在 900 °C (温度上升速度为 5 °C·min⁻¹) 下碳化 1 h,碳化后的样品先后用盐酸和去离子水充分洗涤至洗涤液的电导率小于 2 μS·cm⁻¹,并在 80 °C 下干燥得到松针生物碳(PN)。

松针经①、②步骤处理后得到的中间样品中，加入三倍质量的 KOH 固体，再加入少量水使 KOH 溶解并与中间样品混合均匀，经 90 °C 干燥后在 N₂ 气氛中进行高温碳化，碳化条件与③相同，得到活化松针生物碳 (APN)。

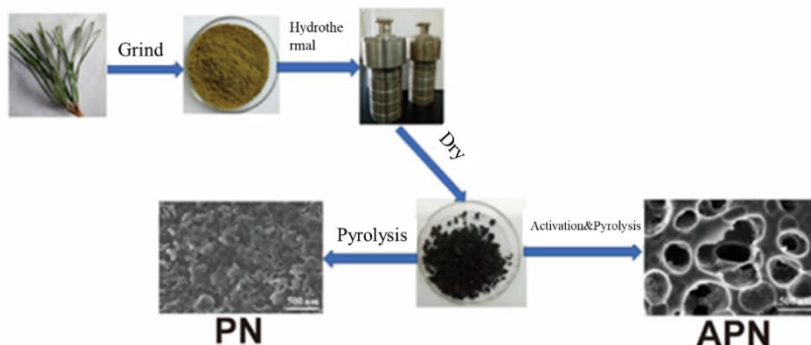


图 S1 PN 和 APN 碳材料制备流程图
Fig. S1 Preparation process of PN and APN

(2) 电极的制备

将 PN 或 APN、碳黑、聚偏氟乙烯按质量比 8:1:1 与 N,N-二甲基乙酰胺混合均匀，喷涂在石墨板上，常压 80 °C 干燥 2 h，然后在真空干燥箱中 80 °C 干燥 2 h，得到 PN 和 APN 电吸附电极。

表征

使用扫描电子显微镜对样品形貌进行表征；采用 X 射线衍射仪和拉曼光谱仪对样品的石墨化程度进行分析；通过比表面积及孔径分析仪对样品进行比表面积及孔径分析；利用电化学工作站测试样品的电化学性能。

电吸附实验

(1) 电吸附装置

吸附过程为静态电吸附过程，吸附装置如图 S2 所示，该装置主要由直流稳压电源、吸附槽、电极、磁力搅拌器等部分组成。其中电极的尺寸为 6 cm×8 cm×0.08 cm，电极之间的间距为 6 mm，吸附过程中保持转子转速为 700 r/min，吸附液体积为 100 mL。

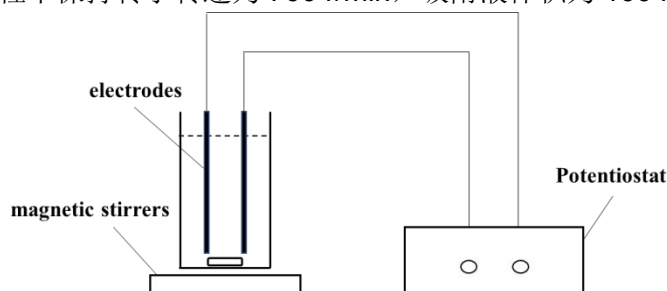


图 S2 电吸附装置图
Fig. S2 Schematic diagram of electroadsorption device

(2) 单组分溶液的电吸附

使用 PN 和 APN 电极分别对 2 mmol/L 100 mL 的 LiCl、NaCl、KCl、RbCl、CsCl、MgCl₂、CaCl₂ 和 SrCl₂ 单组分溶液进行静态电吸附，保持吸附电压为 1.2 V，间隔一定时间取样分析溶液中金属离子的浓度，利用式 (S1) 计算吸附量：

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (S1)$$

式中： q_t 为 t 时刻电极的吸附量 ($\mu\text{mol/g}$)； C_0 、 C_t 为初始溶液的浓度和 t 时刻的浓度 (mmol/L)； V

为溶液的体积 (mL); m 为涂覆层的质量 (g)。

(3) 多组分溶液的电吸附

使用 APN 电极对碱金属氯化物的混合溶液 (LiCl、NaCl、KCl、RbCl、CsCl) 以及碱/碱土金属氯化物混合溶液 (LiCl、NaCl、KCl、RbCl、CsCl、MgCl₂、CaCl₂ 和 SrCl₂) 进行静态电吸附实验, 每种氯化物的初始浓度均为 0.5 mmol/L, 吸附溶液体积为 100 mL, 吸附电压保持在 1.2 V。

(4) 初始浓度对电吸附行为的影响

参照表 S1 考察氯化物混合溶液中金属离子初始浓度对 APN 电极吸附行为的影响, 其他实验条件同上。

表 S1 实验参数 (mmol/L)

Table S1 Experimental parameters (mmol/L)

Ions	Test one	Test two	Test three
Na ⁺	0.5	0.5	0.5
K ⁺	0.5	2	4
Rb ⁺	0.5	0.5	0.5
Cs ⁺	0.5	0.5	0.5

(5) 电压对电吸附的影响

选取 RbCl 溶液, 在其他条件保持一致的条件下, 调节电极电压分别为 0.8 V、1.0 V、1.2 V、1.4 V 和 1.6 V, 考察电压对 APN 电极吸附行为的影响。

(6) 循环再生实验

以 0.5 mmol/L 100 mL 的 RbCl 溶液为吸附液, 吸附电压为 1.2 V, 考察 APN 电极的循环使用性能。电吸附开始后, 每隔 10 min 取样测试, 吸附平衡后, 将电极反接进行脱附, 脱附阶段每间隔 2 min 取样测试, 脱附完成后, 再将电极反接进入下一个循环, 共进行五次吸附-脱附循环实验。