

# 废弃烟头衍生多孔碳的制备及其电容吸附去离子电极的盐水淡化性能

徐 城, 李宇焱, 金亦凡, 闫志杰, 张原源, 钱 敏, 林功伟, 龚尚庆  
(华东理工大学理学院物理学系 上海 200237)

**摘要:**利用常压化学气相沉积,以KOH作为活化剂,在500~700℃制备了废弃烟头(WCFs)衍生多孔碳(MMOL/LC)。比表面测试表明,废弃烟头衍生多孔碳的比表面积随着活化温度的升高增加。当活化温度为700℃时,废弃烟头衍生多孔碳(MMOL/LC700)呈现微孔主导结构(孔径<2 nm),表面积为928 m<sup>2</sup>/g。利用MMOL/LC700作为电容吸附去离子电极,在初始浓度为5 mmol/L的NaCl盐水溶液中,当MMOL/LC700正负电极两端电压为1.2 V时,电极表现出8.66 mg/g的离子吸附能力。MMOL/LC700较初始废弃烟头具有约4.9%(质量分数,下同)的碳产量,X射线光电子能谱分析表明MMOL/LC700具有92.87%的高碳含量。较低活化温度(700℃)时KOH蒸汽压较低,有利于环境保护。

**关键词:**常压化学气相沉积;废弃烟头;微孔碳;电容吸附去离子

**中图分类号:**X705, TQ352.4

**文献标志码:**A

碳材料由于含量大、成本低、导电性好、不易发生法拉第反应等优点,近年来被广泛研究用于电容吸附去离子(Capacitive Deionization, CDI)的电极材料<sup>[1-10]</sup>。在双电层(Electrical Double Layer, EDL)结构的CDI装置中,电极材料在外加直流电场作用下进行电化学反应,吸附盐水溶液中的离子;在短路或反向电场的作用下,吸附的离子从电极上脱附<sup>[4-5]</sup>。大量研究表明,碳电极材料的多孔性与电容吸附去离子的性能成正比<sup>[6]</sup>。比表面积为14.2 m<sup>2</sup>/g的石墨烯电极在初始浓度为0.4 mmol/L的NaCl盐水溶液中,当正负电极间施加2.0 V电压,电极的离子吸附能力为1.85 mg/g<sup>[7]</sup>。比表面积为211 m<sup>2</sup>/g的碳管和碳纤维混合物电极在初始浓度为0.6 mmol/L的NaCl盐水溶液中,当正负电极间施加1.2 V电压时,电极的离子吸附能力为3.32 mg/g<sup>[8]</sup>。比表面积为512 m<sup>2</sup>/g的氮掺杂空心碳球电极在初始浓度为8.6 mmol/L的NaCl盐水溶液中,当正负电极间施加1.4 V电压,电

极的离子吸附能力为12.95 mg/g<sup>[9]</sup>。比表面积约为1600 m<sup>2</sup>/g的活性碳在初始浓度为5 mmol/L的NaCl盐水溶液中,当正负电极间施加1.2 V电压,电极的离子吸附能力为6.90 mg/g<sup>[10]</sup>。

纳米碳管的制备通常在高温下使用甲烷、乙炔作为碳源气体,氢气作为还原性气体,危险性气体的使用引入不安全生产因素<sup>[11-12]</sup>。克级以上还原氧化石墨烯的制备主要依赖于对石墨的化学剥落<sup>[13]</sup>。碳纤维主要由聚合物纤维碳化制备而成<sup>[14]</sup>。活性碳的制备主要采用煤和汽油焦的碱性活化工艺<sup>[15-16]</sup>。这些碳材料生产工艺复杂,原料来源于自然资源<sup>[15-17]</sup>。理想的电容吸附去离子电极多孔碳材料的制备需要满足低成本,高产量,安全生产,与现有生产工艺匹配,节约资源等要求。

世界卫生组织报告指出,到2025年全球吸烟人口将达到17亿<sup>[18]</sup>。中国已成为世界上最大的烟草生产国和市场<sup>[19]</sup>。中国有3.5亿烟民,每年增加300万

收稿日期:2020-03-18

基金项目:大学生创新创业训练计划国家级资助项目(201910251087)

作者简介:徐 城(1995—),男,江西南昌人,硕士生,主要研究方向为电容吸附去离子

通信联系人:钱 敏, E-mail: mqian@ecust.edu.cn;林功伟, E-mail: gwlin@ecust.edu.cn;龚尚庆, E-mail: sqgong@ecust.edu.cn

人数,产生了大量的废弃烟头(Waste Cigarette Filters, WCFs)。根据美国非吸烟者权利基金会的一项调查,全世界每年有7.6亿公斤的烟头被丢弃<sup>[20]</sup>。这些废弃烟头主要由醋酸纤维素组成,需要十几年降解,成为主要污染源之一<sup>[21]</sup>。这些废弃烟头造成了严重的环境污染<sup>[22]</sup>,目前还没有有效的解决方法。近年来已经有一些关于利用废弃烟头的研究被报道。废弃烟头具有超疏水性,可用于泄漏石油的清除<sup>[23]</sup>。通过热解过程可将废弃烟头转化为碳<sup>[24]</sup>。活化剂可帮助将废弃烟头生成微孔碳<sup>[25]</sup>。以活化的醋酸纤维素为模板,可制备磁性空心镍纤维<sup>[26]</sup>。活化废弃烟头可用于选择性吸附回收金(III)<sup>[27]</sup>,储氢<sup>[28]</sup>。在惰性气氛中,热解过程将醋酸纤维素纤维转化为多孔碳,孔径大小分布为20–200  $\mu\text{m}$ ,比表面积为262  $\text{m}^2/\text{g}$ <sup>[29]</sup>。利用氨气将废弃烟头热解成多孔碳,改善了废弃烟头衍生多孔碳的比表面积和孔径大小,作为电极材料表现出良好的超级电容器性能<sup>[30]</sup>,然而,氨气是一种有害物质。在本研究中,我们采用常压化学气相沉积,在惰性气氛下,利用KOH作为活化剂将废弃烟头热解活化为微孔和介孔碳(Micro- and meso-porous carbon, MMOL/LC),该多孔碳制备过程与现有的活性炭制备工艺兼容,废弃烟头衍生多孔碳体现出高含碳量,大比表面积,较低的活化温度,研究温度对废弃烟头衍生多孔碳的比表面积和孔径大小的影响,及其作为电容吸附去离子电极的盐水淡化性能。

## 1 实验部分

### 1.1 常压化学气相沉积法制备废弃烟头衍生多孔碳

常压化学气相沉积系统如图1(a)所示。废弃烟

头(图1(b))在60  $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中干燥36 h除去水分,然后浸入5 mol/L KOH溶液中静置24 h。将KOH浸泡的废弃烟头放入烘箱,在50  $^{\circ}\text{C}$ 干燥24 h。将干燥的KOH/废弃烟头放入带盖的镍舟中,放入常压化学气相沉积管进行热解活化。如图1(a)所示,当镍舟放入石英管后,密封石英管两端法兰,关闭进气阀,关闭排气/开腔阀,打开抽气阀门,打开机械泵,腔体气压由真空计探测后将信号传输至气压显示面板显示,将石英管腔体抽真空至低于20 Pa。将机械泵和石英管之间的抽气阀慢慢拧紧关闭,将氩气气路的气体流量计设置冲洗模式引入石英管,同时注意观察气压显示面板,约1 min左右此石英管腔体压力刚好接近1 atm。及时打开排气阀,腔体内氩气通过特氟龙管排出约1 min。用一杯去离子水检查出气口是否有气泡排出。将气体流量调节至约80 sccm,使少量氩气由出气口排出,通过去离子水确认观察到气泡排出。抽气阀拧紧后,可停止机械泵。氩气流量在整个高温热解活化及冷却过程中保持不变。

热解活化温度设置为500、600、700  $^{\circ}\text{C}$ ,各持续2 h。当温度超过700  $^{\circ}\text{C}$ 时,废弃烟头在碱性环境下的碳化产物甚至会从有盖的镍舟中气化排出,镍舟内只剩下碱性白色粉末。热解活化后,镍舟内得到黑色固态混合物,如图1(c)所示。将去离子水注入镍舟中,得到黑色泥浆,倒入真空过滤器,经去离子水冲洗至pH值为7。在60  $^{\circ}\text{C}$ 干燥24 h,得到黑色碳粉,标记为MMOL/LC500、MMOL/LC600、MMOL/LC700,分别对应500、600、700  $^{\circ}\text{C}$ 的热解活化温度。

### 1.2 废弃烟头衍生多孔碳材料表征

采用场发射扫描电子显微镜(SEM, FEI NOVANano SEM450)和拉曼光谱仪(Renishaw inVia,

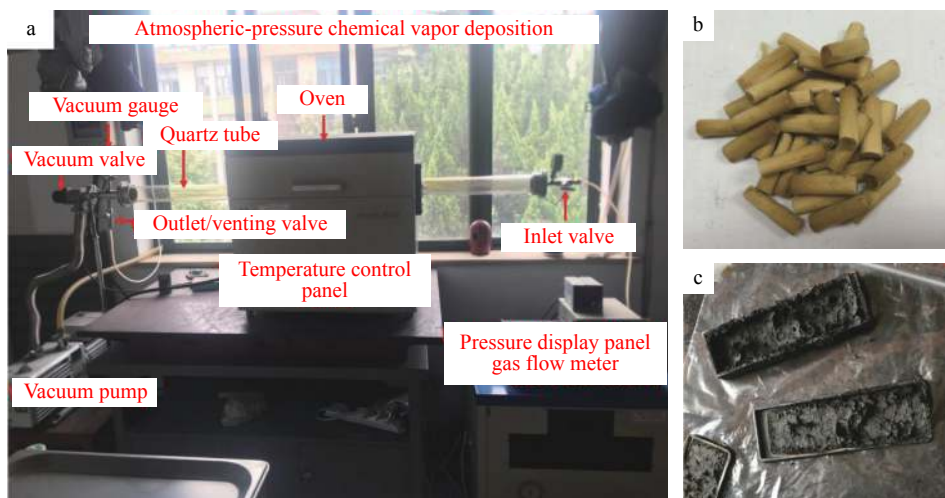


图1 常压化学气相沉积系统(a)、废弃烟头(b)和600  $^{\circ}\text{C}$ 热解活化KOH/废弃烟头后生成的黑色固态混合物(c)

Fig. 1 Atmosphere-pressure chemical vapor deposition system (a), Photo of waste cigarette filters (b) and Photo of black mixture in nickel boat after pyrolysis of KOH/WCFs at 600  $^{\circ}\text{C}$  (c)

激发波长 514 nm)对烟头衍生多孔碳的表面形貌和碳结构进行表征。采用 X 射线光电子能谱仪 (XPS, Thermal Scientific ESCALAB 250Xi)对烟头衍生多孔碳进行表面化学成分表征。采用 ASAP 2020 全自动比表面积及孔分析仪 (Micrometitics, Norcross, GA)在 77 K 进行氮气物理吸附,对废弃烟头衍生多孔碳进行比表面测试 (Brunauer-Emmol/Lett-Teller, BET),孔径大小分布由密度泛函理论 (Density Functional Theory, DFT) 推导。

### 1.3 电极电容吸附去离子的盐水淡化特性测试

将 80%(质量分数,下同)废弃烟头衍生多孔碳粉、10%导电粉 (Super P)、10% 聚合物黏合剂 (5% PVA, 95% 去离子水)在玛瑙研钵中充分研磨混合,得到均匀分散的悬浊液。制备电容吸附去离子电极的方法是将悬浮液均匀涂敷在石墨纸上,50 °C 干燥 10 h,70 °C 真空干燥 3 h。电极的离子吸附能力测试使用一个连续循环的装置,电极放置在自制的测试单元中<sup>[31-32]</sup>。用于电容吸附去离子的废弃烟头衍生多孔碳电极尺寸为 6 cm × 6 cm,中间有一个 2 cm × 2 cm 的通孔。MMOL/LC500、MMOL/LC600、MMOL/LC700 电极的废弃烟头多孔碳质量分别为 253.6、255.2、261.6 mg。在电容吸附去离子的过程中,正负电极在 1.2 V 偏置电压下,多孔碳电极材料吸附盐水溶液中的离子,使得溶液的电导率迅速下降,30 min 后溶液的电导率逐渐接近恒定值。为了实现电极的再生,正负多孔碳电极被短接,盐水溶液的导电性先迅速增加,然后逐渐接近初始值。NaCl 盐水溶液的离子浓度与电导率之间的关系在之前的实验中进行了标定<sup>[7]</sup>。体积为 100 mL,初始浓度为 5 mmol/L NaCl 盐水溶液以 100 mL/min 的流速不断泵入及泵出电极所在的测试单元进行循环流动,NaCl 盐水溶液的体积和温度保持在 100 mL 和 298 K,用电导仪实时监测测试单元出口处 NaCl 盐水溶液的浓度。

离子吸附能力 ( $\Gamma$ ) (单位为  $\text{mg g}^{-1}$ ) 由式 (1) 定义<sup>[31]</sup>:

$$\Gamma = (\rho_0 - \rho_e) \times V/m \quad (1)$$

式中,  $\rho_0$  和  $\rho_e$  分别为 NaCl 盐水溶液的初始浓度和最终浓度 (单位为  $\text{mg/L}$ )。  $V$  是 NaCl 盐水溶液的体积 (单位为 L),  $m$  是烟头衍生多孔碳电极的质量 (单位为 g)。

电荷效率由式 (2) 定义<sup>[31]</sup>:

$$\Lambda = \Gamma \times F/\Sigma \quad (2)$$

式中  $\Gamma$  (单位为  $\text{mol/g}$ ) 为离子吸附能力,  $F$  为法拉第常数 96485 C/mol,  $\Sigma$  (单位为 C/g) 为电流积分得到的

电荷量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 废弃烟头衍生多孔碳的形貌、碳结构、化学成分

图 2(a)~(d) 分别为 WCFs、MMOL/LC500、MMOL/LC600、MMOL/LC700 的扫描电镜图像。图 2(a) 插图中低倍数电镜图像表明废弃烟头为数百微米长的聚合物纤维结构。图 2(a) 中高倍数废弃烟头电镜图像显示出宽 30  $\mu\text{m}$  的聚合物纤维形貌。废弃烟头经过高温 KOH 热解活化,图 2(b)~(d) 中的废弃烟头衍生多孔碳均显示出片状结构。

图 3 示出了 WCFs、MMOL/LC500、MMOL/LC600、MMOL/LC700 的拉曼光谱。其中, WCFs 的拉曼光谱没有表现出明显的碳峰, MMOL/LC500、MMOL/LC600、MMOL/LC700 的拉曼光谱显示出清晰的 D 和 G 波段, 峰值分别在 1 350 和 1 580  $\text{cm}^{-1}$  附近。D 波段体现无序化  $\text{sp}^2$  碳, G 波段体现石墨化  $\text{sp}^2$  碳对应的  $\text{E}_{2g}$  振动模式<sup>[33-34]</sup>。WCFs 热解后 MMOL/LCs 的 D 和 G 波段的出现表明废弃烟头聚合物被碳化。MMOL/LC500、MMOL/LC600、MMOL/LC700 的 D 峰与 G 峰的强度比值 ( $I_D/I_G$ ) 分别为 0.74、0.77、0.90, 体现废弃烟头衍生多孔碳的无序性随活化温度升高增加<sup>[35]</sup>。

MMOL/LC500、MMOL/LC600、MMOL/LC700 的 X 射线光电子能谱如图 4(a) 所示, 表 1 列出了从 X 射线光电子能谱测试中体现的样品表面化学元素成分。MMOL/LCs 中没有检测到钾元素, 说明样品用去离子水清洗得较为纯净。MMOL/LC700 的碳含量高为达 92.87 at%, 表明 MMOL/LC700 是一种碳含量较高的碳源。随着温度从 500 °C 升高到 700 °C, MMOL/LCs 中的碳含量逐渐增加, 说明较高温度有利于废弃烟头充分碳化。随着活化温度从 500 °C 升高到 700 °C, MMOL/LCs 的氮含量由 1.03 at% 降低到 0.72 at%, 如图 4(b) 中 N 1s 于 400 eV 处的高分辨率 X 射线光电子能谱所示。MMOL/LCs 的氮含量随着热解活化温度升高而逐渐降低, 这是由于 HCN 等挥发性含氮化合物的生成<sup>[35]</sup>。烟头成分醋酸纤维素不含氮元素, 在吸烟过程中, 烟丝中含氮成分如尼古丁等通过烟头过滤, 在废弃烟头中残留了少量氮元素, 如表 1 所示。

### 2.2 多孔性分析

WCFMMOL/LC500MMOL/LC600MMOL/LC700 的氮气吸附脱附测试结果如表 2 所示。WCF 显示出 1.4  $\text{m}^2/\text{g}$  的低比表面积。WCF 在高温下经 KOH 活化

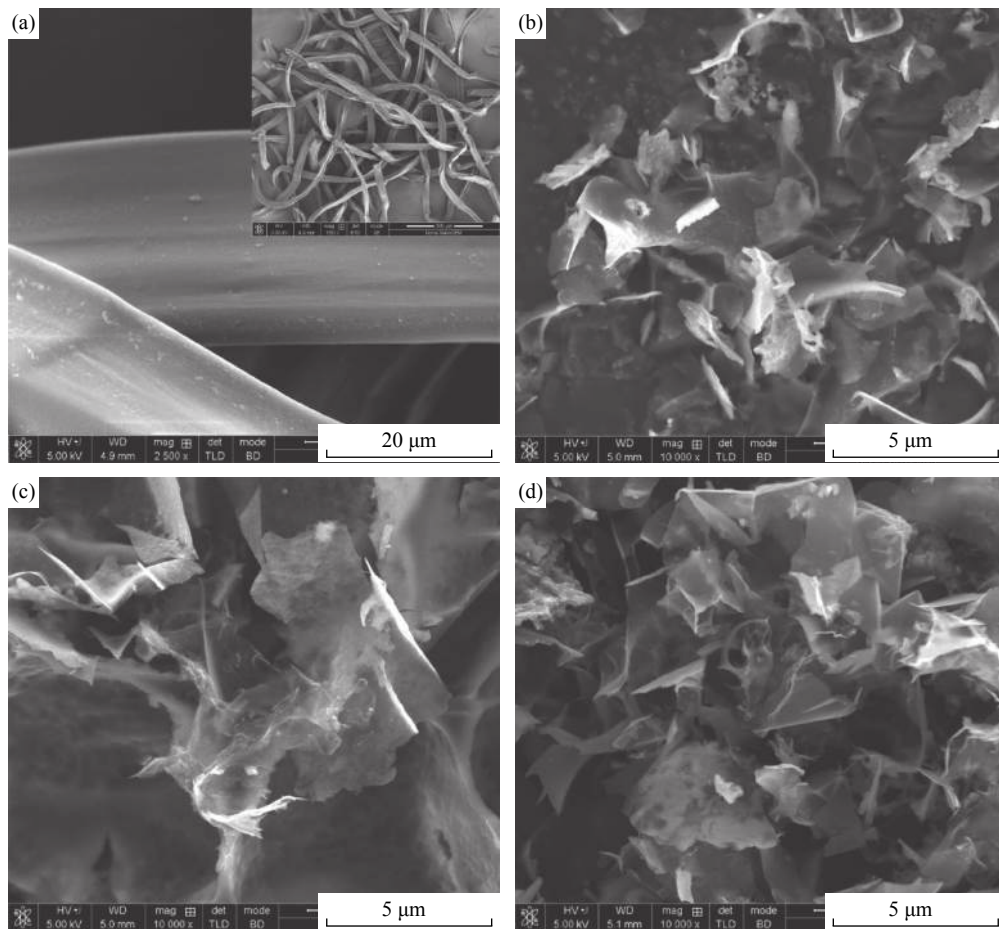


图 2 WCFs (a), MMOL/LC500 (b), MMOL/LC600 (c) 和 MMOL/LC700(d) 的扫描电镜图像

Fig. 2 SEM images of WCFs (a), MMOL/LC500 (b), MMOL/LC600 (c) and MMOL/LC700 (d)

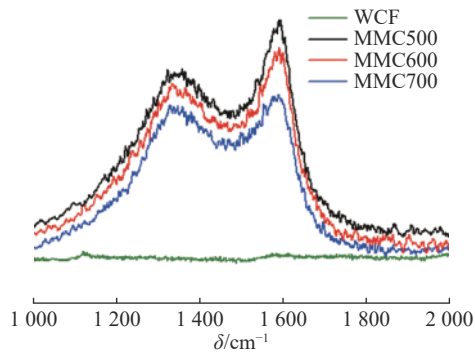


图 3 WCF、MMOL/LC500、MMOL/LC600、MMOL/LC700 的拉曼光谱

Fig. 3 Raman spectra of WCF, MMOL/LC500, MMOL/LC600, and MMOL/LC700

后, MMOL/LC700 的总表面积为  $928 \text{ m}^2/\text{g}$ , 其中微孔成分为  $828 \text{ m}^2/\text{g}$ 、介孔成分为  $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 。较低活化温度下废弃烟头衍生多孔碳的比表面积较小, MMOL/LC500 的总比表面积为  $351 \text{ m}^2/\text{g}$ , 微孔成分为  $265 \text{ m}^2/\text{g}$ 、介孔成分为  $86 \text{ m}^2/\text{g}$ 。MMOL/LC500、MMOL/LC600、MMOL/LC700 的总孔隙容量分别为  $0.25$ 、 $0.46$ 、 $0.48 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。在  $600$  和  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  时, 微孔容

量 (MMOL/LC600 和 MMOL/LC700 分别为  $0.30$  和  $0.34 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) 大于介孔容量 (MMOL/LC600 和 MMOL/LC700 分别为  $0.16$  和  $0.14 \text{ cm}^3/\text{g}$ ); 在  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  时, 微孔容量 ( $0.11 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) 小于介孔容量 ( $0.14 \text{ cm}^3/\text{g}$ )。MMOL/LC500、MMOL/LC600、MMOL/LC700 的平均孔径随着活化温度升高而减小, 分别为  $2.88$ 、 $2.13$ 、 $2.09 \text{ nm}$ 。图 5 显示出不同温度下 KOH 活化废弃烟头衍生多孔碳的氮气吸附脱附等温线、差分孔隙容量与孔径分布关系、积分孔隙容量与孔径分布关系。图 5(b) 中孔隙容量与孔径分布关系体现出废弃烟头衍生多孔碳的孔径分布, 表明尺寸小于  $2 \text{ nm}$  的微孔为 MMOL/LC600 和 MMOL/LC700 的主要成分。从图 5(b)、(c) 的差分 and 积分孔径分布可以看出, MMOL/LCs 的微孔孔径成分从  $0.5 \text{ nm}$  处开始增大。

### 2.3 废弃烟头衍生多孔碳作为电容吸附去离子电极的盐水淡化性能

图 6 示出了 MMOL/LC500、MMOL/LC600、MMOL/LC700 电极在  $100 \text{ mL NaCl}$  盐水溶液中进行电容吸附去离子 (CDI) 测试的结果。图 6(a)~6(c) 为吸附

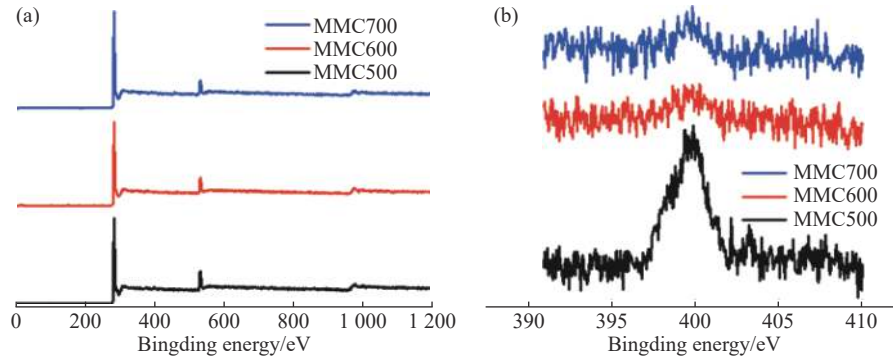


图 4 MMOL/LC500、MMOL/LC600、MMOL/LC700 的 XPS (a); MMOL/LC500、MMOL/LC600、MMOL/LC700 的 N 1s 高分辨率 XPS(b)

Fig. 4 Low-resolution and high-resolution XPS spectra of MMOL/LC500, MMOL/LC600, and MMOL/LC700

表 1 废弃烟头衍生多孔碳的元素成分

Table 1 Elemental concentrations of MMOL/LCs

Sample	w/%		
	C	O	N
MMOL/LC500	88.95	10.02	1.03
MMOL/LC600	91.08	8.45	0.47
MMOL/LC700	92.87	6.41	0.72

过程中 MMOL/LCs 电极的离子吸附能力和电流。正负电极加直流电压后, NaCl 盐水溶液的电导率先迅速下降, 然后接近一个恒定值, 表明电极对盐水中离子吸附接近饱和。如图 6(a) 所示, MMOL/LC700 电极的离子吸附能力在 MMOL/LCs 中最高, 当电压为 1.0、1.2、1.4 V, 离子吸附能力为 5.70、8.66、12.67 mg/g。如图 6(b) 所示, MMOL/LC600 电极在 1.0、1.2、1.4 V 时电吸附能力分别为 4.61、7.33、10.06 mg/g。如图 6(c) 所示, MMOL/LC500 电极在 1.0、1.2、1.4 V 时电吸附能力分别为 2.25、6.55、9.24 mg/g。如图 6(d) 所示, MMOL/LCs 电极的离子吸附能力随直流电压的增加而增大。如图 6(e) 所示, 在 1.4 V 时, MMOL/LC500、MMOL/LC600、MMOL/LC700 的电荷效率分别为 30.13%、29.43%、50.54%, 其中 MMOL/LC700 电极的电荷效率最高。如图 6(f) 所示, 能量消耗随着直流电压的增加而增大。能量消耗由 QU 所

得, 其中电荷 Q 为电流随时间的积分, 单位为 C, 电压 U 单位为 V。较高的离子吸附能力消耗更多的能量, 如图 6(d) 和 6(f) 所示。与 MMOL/LC500 和 MMOL/LC600 相比, MMOL/LC700 电极具有最高的电容吸附去离子性能, 由公式 (2) 可知, 在 1.4 V 时电吸附容量为 12.67 mg/g, 功耗最低为 14.64 J, 电荷效率最高为 50.54%。

废弃烟头衍生多孔碳的多孔性与其作为电极的电容吸附去离子能力成正比, 如表 2 和图 6(d) 所示。MMOL/LC500、MMOL/LC600、MMOL/LC700 的比表面积分别为 351、860、928  $\text{m}^2/\text{g}$ , 孔隙容量分别为 0.25、0.46、0.48  $\text{cm}^3/\text{g}$ , 在初始浓度为 5 mmol/L 的 NaCl 盐水溶液中, 当正负电极之间电压为 1.2 V, 电极的离子吸附能力分别为 6.55、7.33、8.66 mg/g, 当正负电极之间电压为 1.4 V, 电极的离子吸附能力分别为 9.24、10.06、12.67 mg/g。温度对 MMOL/LCs 微孔结构有较大影响, 如表 2, WCF 孔隙容量极低, 微孔成分为零。与 MMOL/LC500 相比, 温度使 MMOL/LC700 的比表面积和孔隙容量分别增加了 2.64 和 1.92 倍。温度对微孔结构的活化作用强于介孔结构, MMOL/LC500 的微孔/介孔比表面积比例 ( $S_{\text{micropore}}/S_{\text{mesopore}}$ ) 为 3.1, 微孔/介孔孔隙容量比例 ( $V_{\text{micropore}}/V_{\text{mesopore}}$ ) 为 0.8; MMOL/LC600 分别为 5.7 和 1.9; MMOL/LC700 分别为 8.3 和 2.4。图 5(b) 中的孔

表 2 WCF、MMOL/LC500、MMOL/LC600、MMOL/LC700 的比表面积和孔隙性

Table 2 Surface area and porosity of WCF, MMOL/LC500, MMOL/LC600 and MMOL/LC700

Materials	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{micropore}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{mesopore}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{total pore}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{micropore}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{mesopore}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$D_{\text{average}}/\text{nm}$
WCF	1.4	0.5	0.9	0.005	0.000	0.005	14.59
MMOL/LC500	351	265	86	0.25	0.11	0.14	2.88
MMOL/LC600	860	732	128	0.46	0.30	0.16	2.13
MMOL/LC700	928	828	100	0.48	0.34	0.14	2.09

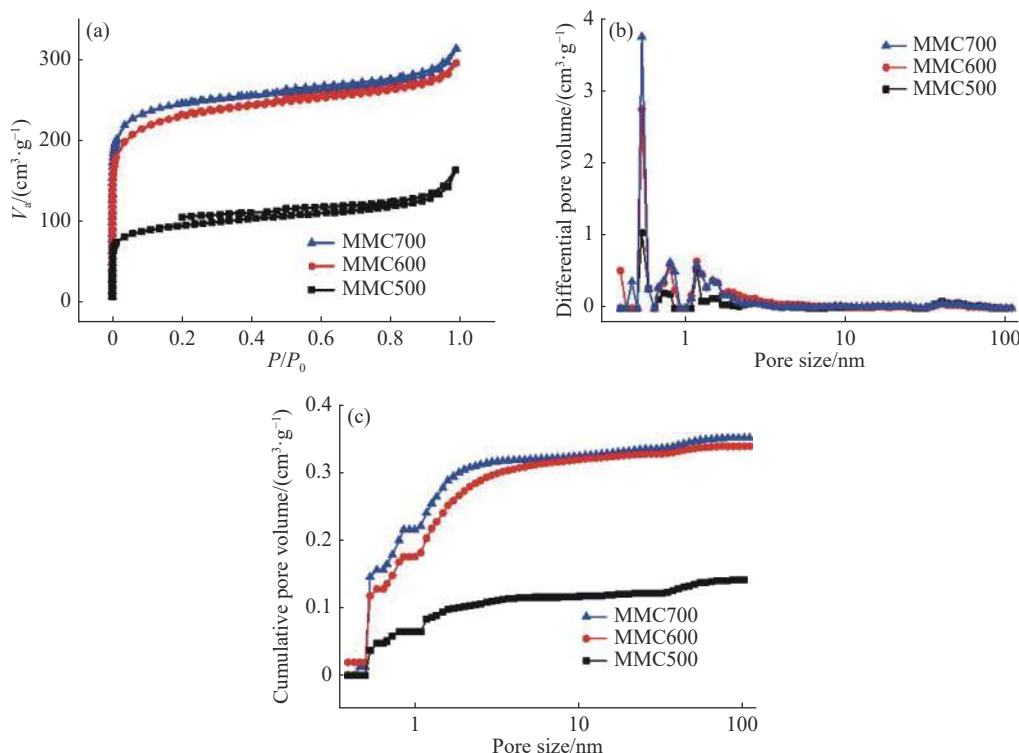


图 5 MMOL/LC500、MMOL/LC600、MMOL/LC700 的氮气吸附脱附等温线 (a); 差分孔隙容量与孔径分布关系 (b) 和积分孔隙容量与孔径分布关系 (c)

Fig. 5  $N_2$  adsorption-desorption isotherm (a); differential (b) and cumulative pore volume versus pore size (c) of MMOL/LC500, MMOL/LC600, and MMOL/LC700

径分布揭示了小于 2 nm 微孔主导的多孔碳结构。孔隙容量的微孔成分 (<2 nm) 随着温度从 500~700 °C 显著增加, 而介孔成分 (2~100 nm) 保持稳定, 使得平均孔径从 2.88 下降至 2.09 nm。Na<sup>+</sup>离子半径为 0.117 nm, Na<sup>+</sup>水合离子半径为 0.358 nm; Cl<sup>-</sup>离子半径为 0.164 nm, Cl<sup>-</sup>离子水合离子半径为 0.332 nm<sup>[36]</sup>, 以微孔结构主导的废弃烟头衍生碳材料有利于离子的吸附。

废弃烟头 (WCFs) 是最常见的垃圾之一, 每年约有 5.6 万亿烟头被丢弃。废弃烟头的主要成分醋酸纤维素, 在自然环境中难以降解, 漂向海洋, 对环境和食物链造成污染和干扰<sup>[22]</sup>。本研究采用常压化学气相沉积方法, 使用 KOH 作为活化剂, 与现有煤和汽油焦炭<sup>[15-16]</sup> 为原料生产多孔碳的工艺相兼容, 实现了较低热解活化温度 700 °C。由于 700 °C 下 KOH 的蒸汽压小于 1 Torr<sup>[37]</sup>, 降低了 KOH 蒸汽的排放有利于环保。10.0 g 废弃烟头 (每个约 100 mg) 吸收了 100 mL 5 mol/L KOH 溶液, 经过高温活化、去离子水清洗、烘干, 得到约 494 mg MMOL/LC700 粉末。MMOL/LC700 的产碳率约为初始废弃烟头的 4.9%, 与废弃烟头直接碳化 (不含 KOH) 的产碳率相近 (~5.0%)。本研究利用常压化学气相沉积制

备的废弃烟头衍生多孔碳 MMOL/LC700 体现出良好的比表面积 928 m<sup>2</sup>/g, 孔隙容量 0.48 cm<sup>3</sup>/g, 碳含量 92.87%, 电极显示出较好的离子吸附能力, 在初始浓度为 5 mmol/L 的 NaCl 盐水溶液中, 当正负电极之间电压为 1.2、1.4 V, 电极的离子吸附能力为 8.66、12.67 mg/g。因此, 本工作报道了一种简单、实用、环保的废弃烟头衍生多孔碳的制备方法, 用于电容吸附去离子电极体现出较好的盐水淡化能力, 提出了一种废弃烟头的利用方法。

### 3 结论

本研究利用常压化学气相沉积, 以 KOH 为活化剂, 对废弃烟头进行高温热解活化, 成功制备了微孔结构为主导的多孔碳材料。700 °C 时, MMOL/LC700 比表面积为 928 m<sup>2</sup>/g, 孔隙容量为 0.48 cm<sup>3</sup>/g, 碳含量为 92.87 at%。将废弃烟头衍生多孔碳涂敷在石墨片衬底上作为电容吸附去离子电极, 当正负电极之间电压为 1.2 V, 在初始浓度为 5 mmol/L 的 NaCl 盐水溶液中, 电极的离子吸附能力为 8.66 mg/g。该研究提出了一种将废弃烟头转化为多孔碳的简单制备方法, 在盐水淡化领域体现出应用潜力。

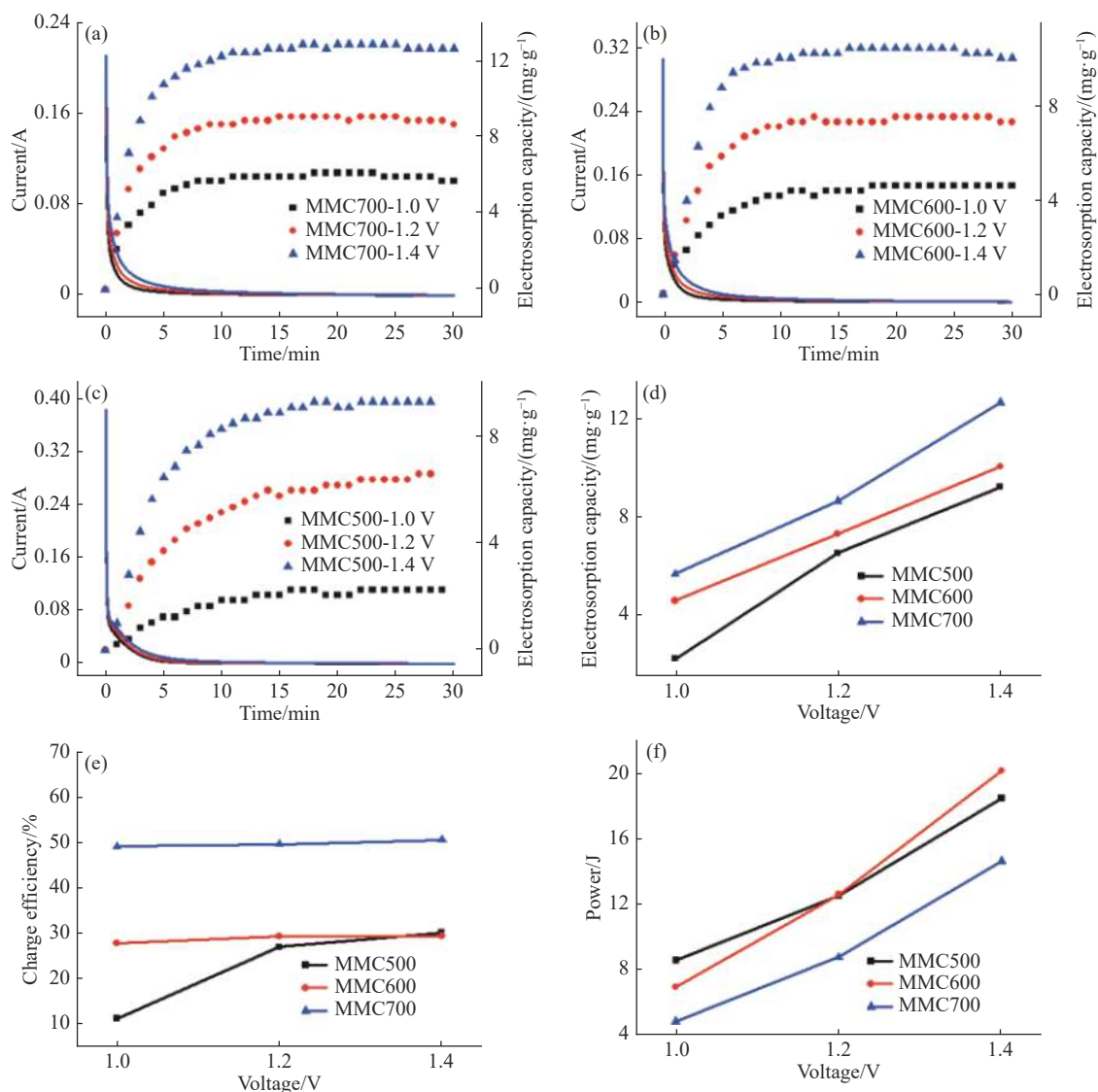


图6 MMOL/LC500 (a)、MMOL/LC600 (b) 和 MMOL/LC700 (c) 电极在不同电压下的离子吸附能力和电流曲线; (d) 离子吸附能力、(e) 电荷效率、(f) 能量消耗随电压的变化

Fig. 6 Electroadsorption capacity and current of MMOL/LC500 (a); MMOL/LC600 (b); MMOL/LC700 CDI electrodes at different potential voltages (c); electroadsorption capacity versus potential voltage (d) and (e) charge efficiency versus potential voltage, (f) energy consumption versus potential voltage

### 参考文献:

- [ 1 ] LIU Y, NIE C Y, LIU X J, *et al.* Review on carbon-based composite materials for capacitive deionization[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(20): 15 205-15 225.
- [ 2 ] JIA B, ZOU L. Wettability and its influence on graphene nanosheets as electrode material for capacitive deionization[J]. *Chemical Physics Letters*, 2012, 548: 23-28.
- [ 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: 2 296-2 319.
- [ 4 ] GAO Y, PAN L, LI H, *et al.* Electroadsorption behavior of cations with carbon nanotubes and carbon nanofibres composite film electrodes[J]. *Thin Solid Films*, 2009, 517(5): 1 616-1 619.
- [ 5 ] WAND M, XU X, TANG J, *et al.* High performance capacitive deionization electrodes based on ultrathin nitrogen-doped carbon/graphene nano-sandwiches[J]. *Chemical Comm/Lunications*, 2017, 53(78): 10 784-10 787.
- [ 6 ] PORADA S, BORCHARDT L, OSCHATZ M, *et al.* Direct prediction of desalination performance of porous carbon electrodes for capacitive deionization[J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(12): 3 700-3 712.
- [ 7 ] LI H, LU T, PAN L, *et al.* Electroadsorption behavior of graphene in NaCl solutions[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19(37): 6 773-6 779.
- [ 8 ] WAND X Z, LI M G, CHEN Y W, *et al.* Electroadsorption of

- ions from aqueous solutions with carbon nanotubes and nanofibers composite film electrodes[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 89(5): 053127.
- [9] ZHAO S, YAN T, WANG H, *et al.* High capacity and high rate capability of nitrogen-doped porous hollow carbon spheres for capacitive deionization[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 369: 460.
- [10] PORADA S, WEINSTEIN L, DASH R, *et al.* Water desalination using capacitive deionization with microporous carbon electrodes[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(3): 1 194-1 199.
- [11] ZHANG R F, ZHANG Y Y, WEI F. Horizontally aligned carbon nanotube arrays: growth mechanism, controlled synthesis, characterization, properties and application[J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(12): 3 661-3 715.
- [12] GAO Y, ZHOU Y S, XIONG W, *et al.* Controlled growth of carbon nanotubes on electrodes under different bias polarity[J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 95(14): 143117.
- [13] PEI S F, CHENG H M. The reduction of graphene oxide[J]. *Carbon*, 2012, 50(9): 3 210-3 228.
- [14] CHEN Y Z, YUE M B, HUANG Z H, *et al.* Electrospun carbon nanofiber networks from phenolic resin for capacitive deionization[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 252: 30-37.
- [15] VILLAR I, ROLDAN S, RUIZ V, *et al.* Capacitive deionization of NaCl solutions with modified activated carbon electrodes[J]. *Energy & Fuels*, 2010, 24(6): 3 329-3 333.
- [16] KAWANO T, KUBOTA M, ONYANGO M S, *et al.* Preparation of activated carbon from petroleum coke by KOH chemical activation for adsorption heat pump[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2008, 28(8-9): 865-871.
- [17] LIU P, WANG H, YAN T, *et al.* Grafting sulfonic and amine functional groups on 3D graphene for improved capacitive deionization[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(14): 5 303-5 313.
- [18] World Health Organization[EB/OL]. 2004. [http://www.who.int/tobacco/commol/Lunications/events/wntd/2004/tobaccofacts\\_nations/en/](http://www.who.int/tobacco/commol/Lunications/events/wntd/2004/tobaccofacts_nations/en/)
- [19] MACKAY J, ERIKSEN M, SHAFHEY O. The tobacco atlas[R]. 2nd edn, Atlanta: American Cancer Society, 2006.
- [20] Cigarette butt waste. American Nonsmokers' Rights Foundation[EB/OL]. 2015. <http://www.nosmoke.org/learnmore.php?id=731>
- [21] NOVOTNY T E, BIALOUS S A, BURT L, *et al.* The environmental and health impacts of tobacco agriculture, cigarette manufacture and consumption[J]. *Bulletin of the World Health Organization*, 2015, 93(12): 877-880.
- [22] SLAUGHTER E, GERSBERG R M, WATANABE K, *et al.* Toxicity of cigarette butts, and their chemical components, to marine and freshwater fish[J]. *Tobacco Control*, 2011, 20(6): i25.
- [23] OU J, WAN B, WANG F, *et al.* Superhydrophobic fibers from cigarette filters for oil spill cleanup[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(50): 44 469-44 474.
- [24] SOLTANI S M, YAZDI S K, HOSSEINI S. Effects of pyrolysis conditions on the porous structure construction of mesoporous charred carbon from used cigarette filters[J]. *Applied Nanoscience*, 2014, 4(5): 551-569.
- [25] WANG Q, LIAN P, WANG B, *et al.* Red Phosphorus Encapsulated in porous carbon derived from cigarette filter solid waste as a promising anode material for lithium-ion batteries[J]. *Ionics*, 2018, 24(11): 3 393-3 403.
- [26] ZENG C, LI P, ZHANG L. Preparation of magnetic nickel hollow fibers with a trilobe structure using cellulose acetate fibers as templates[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 266: 214-218.
- [27] YANG J, KUBOTA F, BABA Y, *et al.* Application of cellulose acetate to the selective adsorption and recovery of Au(111)[J]. *Carbonhydrate Polymers*, 2014, 111: 768-774.
- [28] BLANKENSHIP T S, MOKAYA R. Cigarette butt-derived carbons have ultra-high surface area and unprecedented hydrogen storage capacity[J]. *Energy & Environmental Science*, 2017, 10(12): 2 552-2 562.
- [29] POLARZ S, SMARSLY B, SCHATTKA J H. Hierarchical porous carbon structures from cellulose acetate fibers[J]. *Chemical of Materials*, 2002, 14(7): 2 940-2 945.
- [30] LEE M, KIM G P, HYEON D S, *et al.* Preparation of energy storage material derived from a used cigarette filter for a supercapacitor electrode[J]. *Nanotechnology*, 2014, 25(34): 345601.
- [31] XU X T, WANG M, LIU Y, *et al.* Metal-organic framework-engaged formation of a hierarchical hybrid with carbon nanotube inserted porous carbon polyhedra for highly efficient capacitive deionization[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(15): 5 467-5 473.
- [32] WANG M, HOU S, LIU Y, *et al.* Capacitive neutralization deionization with flow electrodes[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 216: 211-218.
- [33] 王森, 王永香, 李金霞. 三维石墨烯宏观体的制备及超级电容性能[J]. *华东理工大学学报(自然科学版)*, 2019, 45(3): 382-387.
- [34] WANG J, ZHU M, OUTLAW R A, *et al.* Synthesis of carbon nanosheets by inductively coupled radio-frequency plasma enhanced chemical vapor deposition[J]. *Carbon*, 2004, 42(14): 2 867-2 872.
- [35] LIU Y, XU X T, WANG M, *et al.* Metal-organic framework-derived porous carbon polyhedra for highly efficient capacitive deionization[J]. *Chemical Commol/Lunications*, 2015, 51(60): 12 020-12 023.
- [36] VOLKOV A G, PAULA S, DEAMER D W. Two mechan-



isms of permeation of small neutral molecules and hydrates ions across phospholipid bilayers[J]. [Bioelectrochemistry and Bioenergetics](#), 1997, 42: 153-160.

[37] STULL D R. Vapor pressure of pure substances. Organic and inorganic compounds[J]. [Industrial and Engineering Chemistry](#), 1947, 39(4): 517-540.

## Porous Carbon Derived from Wasted Cigarette Filters for Water Desalination based on Capacitive Deionization

XU Cheng, LI Yuhan, JIN Yifan, YAN Zhijie, ZHANG Yuanyuan, QIAN Min, LIN Gongwei, GONG Shangqing  
(Department of Physics, School of Science, East China University of Science and Technology,  
Shanghai 200237 People's Republic of China)

**Abstract:** Porous carbon derived from wasted cigarette filters (WCFs) were synthesized using an atmospheric-pressure chemical vapor deposition, using KOH as activator at 500-700 °C. Brunauer-Emmoll/Lett-Teller test showed that the surface area of porous carbon derived from WCFs increased with activation temperature. Micro- and meso-porous carbon (MMOL/LC) derived from WCFs at 700 °C (MMOL/LC700) exhibited a micro-pore dominant structure (pore size <2 nm), with a surface area of 928 m<sup>2</sup>/g. MMOL/LC700 powder was made into electrodes for capacitive deionization and, with an initial NaCl concentration of 5 mmol/L, the MMOL/LC700 electrode showed an ion adsorption capacity of 8.66 mg/g upon a bias of 1.2 V. MMOL/LC700 showed a carbon yield of 4.9% from its original WCFs. XPS showed that MMOL/LC700 contains a carbon content of 92.87%. 700 °C is a relative low activation temperature which provides a low vapor pression of KOH, benefiting the environment. This work suggests a facile method of converting WCFs into porous carbon, and its application in water desalination based on capacitive deionization.

**Key words:** atmospheric-pressure chemical vapor deposition; wasted cigarette filters; micro-porous carbon; capacitive deionization