

حذف انتخابی یون با فناوری‌های مبتنی بر دیونیزاسیون خازنی (CDI)

محمد سجاد واعظ زاده

^۱ دانشکده نفت، دانشگاه نفت اهواز، اهواز، ایران.

نام و نشانی ایمیل نویسنده مسئول:

محمد سجاد واعظ زاده

sajjadvaezzadeh77@gmail.com

چکیده

کمبود شدید آب شیرین و آلودگی جهانی باعث حذف انتخابیون های هدف از محلول های دارای اهمیت زیادی برای تصفیه آب و بازیابی منابع می شود. دیونیزاسیون خازنی (CDI) یون ها و مولکول های باردار را از آب با اعمال میدان الکتریکی اعمال شده کم در سراسر الکترودها حذف می کند و به دلیل مصرف انرژی کمتر و پایداری آن توجه زیادی را به خود جلب کرده است. زمینه کاربرد آن در چند سال گذشته گسترش یافته است. در این مقاله، ما یک نمای کلی از وضعیت فعلی حذف انتخابیون در CDI گزارش می کنیم. این مقاله همچنین چشم انداز CDI انتخابی، از جمله نمک زدایی، نرم کردن آب، حذف و بازیابی فلزات سنگین، حذف مواد مغذی، و سایر تکنیک های رایج حذف یون را مورد بحث قرار می دهد. بینش حاصل از این بررسی، اجرای فناوری CDI را نشان می دهد.

واژگان کلیدی: دیونیزاسیون خازنی، حذف یون انتخابی، مواد الکتروده، نمک زدایی، فلزات سنگین.

مقدمه

دیونیزاسیون خازنی (CDI) یک فناوری مبتنی بر الکتروشیمیایی است که اخیراً به دلیل مزایای انرژی کارآمد و دوستدار محیط زیست توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۱،۲]. تحقیقات اولیه در مورد CDI به اواخر دهه ۱۹۶۰ برمی گردد. بلر و همکاران [۳] و آرنولد و همکاران [۴] شروع به مطالعه نمک زدایی آب نمک کرد که در آن زمان غیرمعدنی سازی الکتروشیمیایی آب نام گرفت. در سال ۱۹۶۶، کادل و همکاران [۵] الکترودهایی را با پودر کربن فعال برای نمک زدایی در دستگاه‌های جریان ساخت و مفهوم دیونیزاسیون خازنی (CDI) را معرفی کرد. تا دو دهه گذشته، علاقه آکادمیک به CDI افزایش تصاعدی را نشان می‌داد که منجر به پیشرفت‌های فوق‌العاده شد [۶].

فرآیند CDI شامل دو مرحله جذب و دفع است که به حذف یون می‌رسد. پس از اعمال پتانسیل الکتریکی کوچک (معمولاً کمتر از ۱/۵ ولت برای جلوگیری از الکترولیز آب) بین دو الکتروود، گونه‌های باردار موجود در آب بر روی مواد الکتروود متخلخل جذب می‌شوند و آب شیرین شده تولید می‌کنند. فرآیند دفع به این صورت است که پس از اشباع شدن ظرفیت جذب مواد الکتروود، دو الکتروود اتصال کوتاه یا معکوس می‌شوند و یون‌های جذب شده آزاد می‌شوند و یک جریان آب نمک تولید می‌کنند. جذب و دفع یون را می‌توان به عنوان شارژ و دشارژ خازن در نظر گرفت و مکانیسم جذب یون روی الکتروود را می‌توان با مدل دو لایه الکتریکی (EDL) توضیح داد [۷]. در تئوری، CDI می‌تواند هر موجودی باردار را از آب حذف کند [۸]. برای غلبه بر کمبود شارژ و دشارژ مکرر در طول فرآیند CDI، دیونیزاسیون خازنی الکتروود جریان (FCDI) پیشنهاد شد که از الکتروود روان برای دستیابی به حذف مداوم یون استفاده می‌کند. همانطور که نیاز فنی در حذف یون در مناطق مختلف افزایش می‌یابد، پیکربندی CDI بیشتری از جمله MCDI، FCDI، HCDI و غیره توسعه می‌یابد [۹].

از منظر کاربرد، فناوری CDI برای اولین بار در زمینه نمک‌زدایی مورد استفاده قرار گرفت و در حال حاضر به عنوان یکی از امیدوارکننده‌ترین رویکردها در نظر گرفته می‌شود، زیرا می‌تواند بر کاستی‌های فناوری نمک‌زدایی سنتی، مانند تقاضای انرژی بالا و/یا رسوب غشایی غلبه کند [۱۰،۱۱]. سپس، کاربرد CDI در زمینه‌های مختلف تصفیه آب برای حذف آلاینده‌های یونیزه شده مانند فلزات سنگین و یون‌های سختی گسترش یافت. مطالعات اخیر کاربرد گسترده‌ای از CDI، مانند نرم کردن آب، حذف فلزات سنگین و مواد مغذی، و دیگر تکنیک‌های رایج حذف آنیون را گزارش کرده‌اند. به عنوان مثال، CDI می‌تواند فاضلاب صنایع مختلف مانند معدن، متالورژی، و مدارهای چاپ حاوی یون‌های فلزات سنگین مختلف را تصفیه کند. CDI می‌تواند Ca^{2+} و Mg^{2+} را در زمینه نرم‌کننده آب حذف کند. CDI می‌تواند آب‌های زیرزمینی را که حاوی غلظت‌های بیش از حد نیترات و فلوراید هستند، تصفیه کند.

در حال حاضر، تحقیقات پیشرفته CDI به سرعت در حال توسعه و تکامل فراتر از زمینه‌های مرسوم به برنامه‌های بالقوه جدید برای بازیابی منابع از طریق فناوری CDI است. با توجه به این واقعیت که انواع یون‌های موجود در فاضلاب‌های مختلف بسیار متفاوت است، حذف انتخابی به یکی از حیاتی‌ترین کارکردهای کاربردهای CDI در آینده تبدیل شده است. اگر CDI بتواند به حذف انتخابی یون‌ها دست یابد، زمینه‌های کاربردی آن بیشتر گسترش می‌یابد و مزایای زیست‌محیطی بهتری را می‌توان به دست آورد.

این مقاله یک بررسی جامع از حذف انتخابی یون‌های هدف با استفاده از فناوری‌های مبتنی بر CDI را ارائه می‌کند. مکانیسم انتخابی و وضعیت فعلی جذب یون‌های مختلف انتخابی برای ارائه جهات ممکن برای تحقیقات بعدی در مورد فناوری CDI مورد بحث قرار می‌گیرد.

عوامل اصلی مؤثر بر گزینش یون

ویژگی‌های یونی، یون‌ها به طور انتخابی حذف می‌شوند:

گزینش پذیری یون CDI در محلول‌های چند یونی هنوز به طور واضح مشخص نشده است. خواص یونی مانند شعاع هیدراته و بار یونی بر توالی حذف یون‌های مختلف توسط CDI تاثیر می‌گذارد [۱۲].

به طور کلی گزارش شده است که یون‌های با شعاع هیدراته کوچک‌تر و ظرفیت‌های بالاتر را می‌توان به دلیل همپوشانی EDL به طور مؤثرتر حذف کرد [۱۳-۱۵]. گابلج و همکاران [۱۶] رفتارهای الکتروود جذب الکتروودهای آئروژل کربن را در محلول‌های مختلف مورد مطالعه قرار دادند و گزارش کردند که انتخاب یون بر اساس شعاع هیدراته یونی است و یون‌های تک ظرفیتی با شعاع هیدراته کوچک‌تر در مقایسه با یون‌های چند ظرفیتی با شعاع هیدراته بزرگ‌تر ترجیحاً حذف می‌شوند. با این حال، مطالعات بر روی تحقیقات CDI با استفاده از سیستم‌های چند یونی گاهی اوقات نتایج متناقضی را ارائه می‌دهند.

گائو و همکاران [۱۷] گزارش داد که یون‌های چند ظرفیتی ترجیحاً از محلول آبی جذب می‌شوند (ظرفیت‌های الکتروود جذب به ترتیب زیر: $Fe^{3+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Na^+$)، زیرا کاتیون‌های با بار بزرگ‌تر به راحتی در سطح الکتروود تحت تأثیر میدان الکتریکی جذب می‌شوند. برای کاتیون‌های با بار یکسان، کاتیون‌هایی که شعاع هیدراته کوچک‌تری دارند، به طور مؤثرتری جذب می‌شوند (ظرفیت‌های الکتروود جذب به ترتیب زیر: $Cu^{2+} > Zn^{2+}$)، زیرا کاتیون‌های کوچک‌تر می‌توانند راحت‌تر از منافذ عبور کنند.

یانتینگ لی و همکاران [۱۸] مشاهده کرد که نرخ الکترو جذب رابطه معکوس با شعاع هیدراته‌یونی را نشان می‌دهد. منظور از نرخ الکترو جذب به دنبال $Mg^{2+} > Ca^{2+} > Na^{+} > K^{+}$ محمد موساد و همکاران [۱۹] به همان نتیجه ای رسید که گائو دریافت کرد که گزینش پذیری کاتیون ها از ترتیب $Na^{+} > Mg^{2+} > Ca^{2+} > Fe^{3+}$ پیروی می‌کند.

خو و همکاران [۲۰] گزینش پذیریون ایروژل کربن را بررسی کرد و گزارش کرد که میزانیون‌های جذب شده توسط آئروژل کربن (بر حسب $\mu\text{mol/g}$ آئروژل) در تصفیه آب تولید شده به ترتیب $I (2.6 \times 10^{-6}) > Br (3.6 \times 10^{-6}) > Cl (7.7 \times 10^{-5})$ برای آنیون‌ها افزایش یافته است. در مطالعه آنها، غلظت خوراک نقش مهمتری در جذب یون نسبت به شعاع هیدراته‌یونی ایفا می‌کرد. بینگ و همکاران [۲۱] گزارش داد که ظرفیت جذب آنیون‌ها از ترتیب $Br > Cl$ در غلظت‌های محلول اولیه مشابه پیروی می‌کند.

این به این معنی است که یون‌های با بار بیشتر راحت‌تر جذب می‌شوند. براییون‌هایی که بار یکسانی دارند، گزینش پذیری به طور کامل به شعاع هیدراته وابسته بود.

پارامترهای عملیاتی

ولتاژ اعمال شده

بر اساس اصل CDI، ولتاژ نیروی محرکه ای است که یون‌های موجود در محلول را برای مهاجرت از سطح الکتروود سوق می‌دهد و باعث می‌شود که آنها راندمان نمک زدایی و ظرفیت جذب را تحت تاثیر قرار دهند. تانگ و همکاران [۲۲] یک سیستم CDI را برای حذف غلظت‌های پایین F^{-} در حضور محتوای $NaCl$ توصیف کرد و دریافت که هر چه ولتاژ اعمال شده ($1/2$ ولت) بالاتر باشد، غلظت یون فلوراید در پساب کمتر است. شو یون هوانگ و همکاران [۲۳] دریافتند که عملکرد خازن الکتریکی دو لایه الکتروودهای کربنی را می‌توان در ولتاژ بالاتر ($1/2$ ولت) بهبود بخشید. ظرفیت حذف Cu^{2+} در ولتاژ $50/2$ ، $2/1$ میلی‌گرم بر گرم بود که به طور قابل توجهی بالاتر از $0/0$ ولت ($1/50$ میلی‌گرم بر گرم) بود. کیم و همکاران [۲۴] همچنین نشان داد که راندمان شارژ یک CDI می‌تواند با افزایش ولتاژ تخلیه بهبود یابد. از نظر تئوری، هر چه ولتاژ بیشتر باشد، نیروی الکترواستاتیک قوی‌تر است، اما ولتاژ اعمالی CDI کمتر از $1/5$ ولت کنترل می‌شود، زیرا واکنش‌های جانبی فرادایی مانند الکترولیز آب زمانی رخ می‌دهد که ولتاژ از $1/23$ ولت بیشتر شود. به علاوه، الکترواستاتیک قوی نیروها ممکن است مهاجرت یون‌ها را با تحرک بالا هدایت کنند، بنابراین انتخاب پذیری براییون‌های هدف را کاهش دهند. لی وانگ و همکاران [۲۵] گزارش کردند که افزایش چگالی جریان می‌تواند انتخاب یونی را کاهش دهد. لازم به ذکر است که با توجه به ادبیات قبلی، بین انتخابی و میزان حذف، یک مبادله وجود دارد.

نرخ جریان محلول

به طور کلی، سرعت جریان محلول بزرگ‌تر باعث می‌شود یون‌های بیشتری به سطح الکتروود برسند و بر این اساس، ظرفیت جذب الکتروود سریع‌تر به حالت اشباع می‌رسد. اگر سرعت جریان بیش از حد زیاد باشد، تماس بین سطح الکتروود و یون‌های محلول کافی نیست و در نتیجه ظرفیت جذب و راندمان نمک‌زدایی کاهش می‌یابد. علاوه بر این، اگر دبی محلول کم باشد، منجر به مصرف بیشتر زمان و انرژی می‌شود. اولگا پاستوشوک و همکاران [۲۶] گزارش داد که کاهش جذب الکتروشیمیایی با افزایش سرعت جریان محلول به زمان تماس کم محلول با الکتروودهای داخل CDI نسبت داده می‌شود. هایسکنز و همکاران [۲۷] پدیده مشابهی را پیدا کرد که گزارش داد سرعت جریان بالا راندمان بار را افزایش می‌دهد در حالی که در همان زمان منجر به حذف کلییون کمتر می‌شود.

بنابراین، هنگام استفاده از نرخ جریان محلول برای دستیابی به حذف انتخابی، باید مبادله بین بازده دیونیواسیون و مصرف انرژی در نظر گرفته شود. به طور معمول، اثر منفی نرخ جریان بالا را می‌توان با افزایش اندازه واحد CDI از طریق افزایش مقیاس فیزیکی، به حداقل رساند. به طور کلی، سرعت جریانیکی اثر جزئی بر انتخاب آنیون‌ها و کاتیون‌ها دارد [۲۸].

pH

تعادل یونیزاسیون به شدت تحت تأثیر pH محلول قرار می گیرد. اشکال مولکولیون‌هایی که به الکترولیت‌های ضعیف تعلق دارند به pH محلول بستگی دارد. برای مثال، هنگامی که PH محلول بالاتر از ثابت تفکیک اسید (pKa) اسید هیدروفلوئوریک است، $(HFpKa = 3.2)$ ، F^- گونه غالب است [۲۹].

تیانتینگ پانگ و همکاران [۳۰] اثر گونه‌های مختلف $(Na_2CO_3, NaHCO_3, H_2CO_3)$ ، DIC را بر حذف F^- در سیستم MCDI مورد مطالعه قرار داد. گونه‌های DIC در محلول‌های آبی دارای سه شکل $(CO_3^{2-}, HCO_3^-, H_2CO_3)$ هستند که با pH تغییر می‌کنند. نتایج نشان داد که اشکال مختلف DIC تأثیرات متفاوتی بر حذف F^- دارد. آنها ژو و همکاران [۳۱] گزارش کرد که pH بالا برای حذف انتخابی فسفات مفید نیست، زیرا OH به شدت با PO_4^{3-} رقابت می‌کند تا زمانی که $pH > 7$ جذب شود. چوی و همکاران [۲۸] دریافتند که انتخاب‌پذیری حذف Na^+ و Ca^{2+} در pH خنثی بالاترین میزان است. pH با جذب یون‌های H^+ یا OH^- بر روی سطح الکترودها، پتانسیل‌های الکتریکی (زتا) را تحت تأثیر قرار می‌دهد. به عنوان مثال، در شرایط اسیدی، وجود H^+ بیشتر باعث می‌شود که پتانسیل زتا محافظت شود و در نتیجه نیروی دافعه بین غشای تبادل کاتیونی و کاتیون‌ها کاهش یابد. حذف انتخابیون را می‌توان با تنظیم pH با اشکال مختلف یونی، از جمله حالت خنثی و مرحله باردار، به دست آورد.

ساخت رآکتور CDI

مواد الکترودی

به طور کلی، مواد الکترودی را می‌توان به الکترودی کربن و مواد الکترودی فارادیک تقسیم کرد. به طور معمول، الکترودهای کربن معمولاً ماده انتخابی هستند که در آن یون‌ها در لایه‌های دوگانه الکتریکی (EDL) ذخیره می‌شوند. مواد کربنی متعددی به عنوان مواد الکترودی بالقوه برای CDI مورد مطالعه قرار گرفته‌اند، از جمله کربن فعال (AC) [۳۲]، آتروژل کربن [۳۳، ۳۴]، نانولوله‌های کربنی (CNTs) [۳۵] و کربن مزو متخلخل سفارشی [۳۶].

کربن فعال یکی از پرکاربردترین و مقرون به صرفه‌ترین مواد الکترودی می‌باشد. قیمت آن کم است و سطح ویژه آن می‌تواند به ۱۰۰۰ ~ ۳۵۰۰ مترمربع در گرم برسد. رسانایی کربن مزو متخلخل سفارش داده شده در مقایسه با کربن فعال بهبود یافته است، در نتیجه عملکرد نمک‌زدایی CDI را بهبود می‌بخشد. آتروژل کربنیکی دیگر از مواد رایج الکترودی است که استفاده می‌شود. اینیک سطح ویژه متوسط (حدود ۴۰۰ ~ ۱۱۰۰ متر مربع/گرم) و رسانایی الکتریکی عالی (رسانایی می‌تواند به ۲۵ تا ۱۰۰ سطح/سانتی متر برسد) را نشان می‌دهد [۳۷]. نانولوله‌های کربنی در سال ۱۹۹۱ کشف شد [۳۸]. در اینها، منافذ عمدتاً در سطح بیرونی قرار دارند و تقریباً از تمام سطح خاص می‌توان مستقیماً استفاده کرد و در نتیجه عملکرد CDI عالی را به همراه داشت. کربن مزوپور مرتب شده دارای اندازه‌های منافذ قابل تنظیم و بزرگ، مساحت سطح بالا، فضای مزوپور تک پراکنده مرتب شده و اشکال حفره‌های جایگزین است [۳۹].

از آنجایی که مواد کربنی بار را از طریق EDL سطح ذخیره می‌کنند، با مقدار ذخیره بار محدود هستند. علاوه بر این، آنها گزینش‌پذیری ناکافی را نسبت به یون‌های مختلف نشان می‌دهند. بنابراین، علاقه تحقیقاتی جدید در مورد الکترودهای کربن، استفاده از روش‌های مختلف برای اصلاح مواد سنتی به منظور بهبود ظرفیت جذب آنها است. هاکس و همکاران [۴۰] الکترودهای کربنی با منافذ در مقیاس زیر نانومتری را گزارش کردند که می‌توانند به عنوان یک الکتروژادب برای حذف انتخابی نیترات مورد استفاده قرار گیرند. کاوستوب سینگ و همکاران [۴۱] یک ماده میان‌اندازی به نام هگزاسیانو فروسیانوات وانادیم (VHCF) را به عنوان ماده الکترودی معرفی کرد و ترجیح VHCF را به یون‌های دو ظرفیتی مشاهده کرد. در همین حال، افزودن پوشش‌های تبادل یونی انتخابی بر روی سطح الکترودی کربن نیز یک روش کاربردی برای دستیابی به حذف انتخابیون‌های هدف بود. جون کیم [۴۲] برای دستیابی به حذف انتخابی کلسیم، یک پوشش نانوکامپوزیت انتخابی (CSN) Ca^{2+} روی الکترودی کربن فعال اعمال کرد.

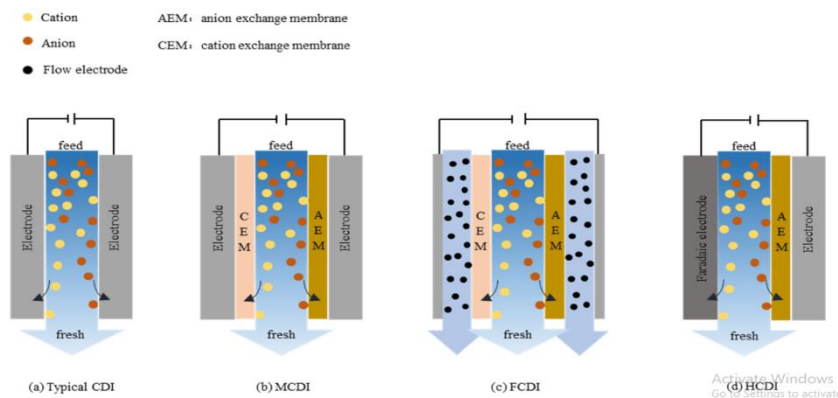
اگرچه مواد مبتنی بر کربن پیشرفت زیادی کرده‌اند، واکنش‌های جانبی اجتناب‌ناپذیر (مانند اکسیداسیون آند کربن [۴۳] و اثر دفع کوپونی [۴۴]) مانع پیشرفت و کاربرد مواد مبتنی بر کربن در نمک‌زدایی آب با غلظت نمک بالا می‌شوند [۴۵].

برای غلبه بر محدودیت‌های CDI در مواد الکترودی مبتنی بر کربن، الکترودهای فارادیک پیشنهاد شده است. مطالعات اخیر نشان داده است که مواد الکترودی فارادیک ظرفیت حذف نمک (بیش از ۴۰ میلی‌گرم در گرم) بسیار بالاتر از مواد کربنی (۱۵ میلی‌گرم بر گرم) دارند [۴۶] و نشان دهنده مزایای مصرف انرژی کم و انتخاب یون هستند. مواد الکترودی فارادیک با تکیه بر واکنش‌های فارادیکیون‌ها را می‌گیرند. یون‌ها به دلیل واکنش‌های ردوکس در محل‌های ساختار کریستالی شبکه ترکیبات میزبان درون یابیوارد یا ذخیره می‌شوند [۴۵]. مواد میان‌پوشانی مانند MXenes [۴۷]، آبی پروس [۴۸] و اکسیدهای منگنز [۴۹] به عنوان مواد الکترودی CDI مورد مطالعه قرار گرفته‌اند و عملکرد خوبی از خود نشان داده‌اند.

تحقیقات کنونی در مورد مواد فاردیک عمدتاً بر حذف یون‌های سدیم و یون‌های کلرید متمرکز است [۵۰]. مطالعات محدود گزارش کردند که مواد الکتروادفک دارای گزینش پذیری خوبی برای کاتیون‌ها مانند Li^+ ، Na^+ ، K^+ بوده و توانایی حذف‌آنیون‌ها (مانند Cl^-) محدودی دارند [۴۵]. بنابراین، غشاهای تبادل یونی برای غلبه بر این محدودیت مورد استفاده قرار گرفته‌اند. لئاندر و ال و همکاران [۵۱] گزارش داد که Li^+ را می‌توان در فاز مکعبی MnO_2 وارد کرد و از محلول‌های آبی با یک واکنش درج لی توپوتاکتیک استخراج کرد. سئونگوان کیم و همکاران [۵۲] انتخاب‌پذیری اکسید منگنز سدیم ($\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$) را برای Na^+ ، K^+ ، Mg^{2+} و Ca^{2+} مورد مطالعه قرار دادند. نتایج گزینش پذیری بالای $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ را برای Na^+ ، نسبت به سایر کاتیون‌ها نشان داد، که بیش از ۱۳ برابر گزینش پذیری بیشتر برای Na^+ نسبت به K^+ و ۶-۸ برابر بیشتر برای Na^+ از Mg^{2+} و Ca^{2+} داشت.

معماری سلولی

تحت شرایط عملیاتی خاص و مواد الکتروادفک، عملکرد حذف انتخابی را می‌توان با بهینه‌سازی ساختارهای سلولی افزایش داد. همانطور که در شکل ۱ نشان داده شده است، یک سلول CDI معمولی از دو جمع‌کننده جریان تشکیل شده است که برای انتقال الکترون و یک کانال فاصله‌دهنده برای انتقال آب خوراک استفاده می‌شود [۶].



شکل ۱- شماتیک از (الف) CDI معمولی، (ب) MCDI، (ج) FCDI، و (د) HCDI.

CDI معمولی عمدتاً از مواد مبتنی بر کربن به عنوان الکتروادفک استفاده می‌کند، که انتخاب‌پذیری را عمدتاً با خواص فیزیکی مختلف یون‌ها یا اصلاح مواد کربنی می‌داند. در دستگاه CDI، تمام بارهای الکتریکی مصرفی برای جذب یون‌های متقابل استفاده نمی‌شود و بخشی از بارها برای دور کردن یون‌های مشابه از سطح الکتروادفک استفاده می‌شود و در نتیجه راندمان جریان بسیار کمتر از مقدار تئوری خواهد بود. به منظور کاهش تأثیر اثر یون مشترک و بهبود توانایی حذف یون، محققان چندین معماری سلولی CDI را برای بهبود عملکرد طراحی کرده‌اند.

دیونیزاسیون خازنی غشایی (MCDI) یک تغییر CDI با قرار دادن غشاهای تبادل یونی (IEMs) در جلوی هر الکتروادفک است. IEMها امکان انتقال ضد یون‌ها و یون‌های دافعه را توسط گروه‌های بار ثابت روی اسکلت غشایی فراهم می‌کنند. مطالعات اخیر نشان می‌دهد که غشاهای می‌توانند در حذف انتخابی یون در CDI مشارکت داشته باشند. دونگ و همکاران [۵۳] تأثیر IEMها را در حذف انتخابی Pb^{2+} توسط CDI مورد مطالعه قرار دادند.

نتایج نشان داد که IEMها حذف انتخابی Pb^{2+} در برابر Ca^{2+} و Mg^{2+} را امکان‌پذیر می‌سازند. اعتقاد بر این است که مکانیسم حذف انتخابی Pb^{2+} فرایند جایگزینی است. میل نسبتاً قوی بین Pb^{2+} و گروه‌های عاملی به Pb^{2+} اجازه می‌دهد تا جایگزین Ca^{2+} و Mg^{2+} شود که زودتر به الکتروادفک می‌رسند. جونگمون چوی و همکاران [۲۸] گزارش داد که یک غشای مبادله پرمنتخ کاتیونی تک ظرفیتی برای حذف انتخابی کاتیون‌های تک ظرفیتی مؤثرتر است و به انرژی کمتری نیاز دارد. M. Bryjak و همکاران [۵۴] گزارش کرد که MCDI با غشاهای انتخاب‌کننده لیتیوم می‌تواند به طور مؤثری به بازیابی لیتیوم دست یابد.

مشکل اصلی CDI و MCDI نیاز به یک مرحله بازسازی اضافی برای حذف یون‌ها از الکتروادهای اشباع شده پس از مرحله نمک‌زدایی است که منجر به اجرای ناپیوسته می‌شود. برای غلبه بر این محدودیت، فرآیند دیونیزاسیون خازنی الکتروادفک جریان (FCDI) ارائه شده است [۵۵]. سیستم‌های FCDI از دو الکتروادفک جریان و غشاهای تبادل یونی ساخته شده‌اند. از آنجایی که الکتروادفک در طول کار خود قابل جریان است، الکتروادفک خارج شده از محفظه الکتروادفک را می‌توان در اثر برخورد در خارج از محفظه الکتروادفک بدون فرآیند دفع جداگانه واجذب

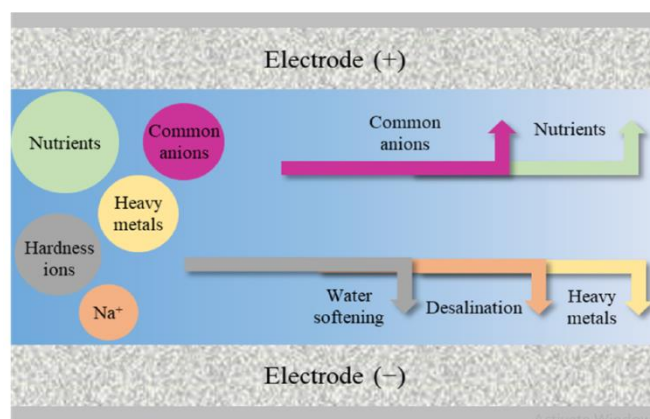
کرد، که به عملیات شارژ-تخلیه پیوسته دست مییابد و راندمان نمک زدایی را به میزان زیادی بهبود می بخشد. با این حال، مطالعات کمی در زمینه حذف یون انتخابی در زمینه FCDI وجود دارد [۵۶]. بیشتر تحقیقات و کاربردها با هدف حذف یونهای نمک از آب ورودی انجام می شوند و مواد الکتروود جریانی که در FCDI استفاده می شوند معمولاً فاقد انتخاب پذیری یون در فرآیند جذب هستند. به منظور حذف و بازیابی یونهای خاص از فاضلاب، نحوه ساخت الکتروودهای جریان با گزینش جذب بالا در تحقیقات آتی حیاتی و چالش برانگیز است و ممکن است به یک کانون تحقیقاتی جدید تبدیل شود.

ترکیبی CDI (HCDI) [۵۷، ۵۸] یک معماری CDI جدید است که از یک الکتروود فارادیک، غشای تبادل آنیون و یک الکتروود کربن تشکیل شده است. در HCDI، کاتیونها توسط الکتروود فارادیک از محلول حذف می شوند، در حالی که آنیونها در EDL تشکیل شده در سطح الکتروود کربن همانطور که در شکل ۱-d نشان داده شده است، نگه داشته می شوند.

حوزه های کاربردی احتمالی CDI

ما به طور سیستماتیک کاربرد احتمالی CDI را همانطور که در شکل ۲ نشان داده شده است، بررسی کردیم:

- (I) نمک زدایی،
- (II) نرم کردن آب (مانند یونهای سختی)،
- (III) حذف و بازیابی فلزات سنگین،
- (IV) مواد مغذی (NO_3^- ، NO_2^- ، و PO_4^{3-}) و
- (V) دیگر آنیونهای رایج (به عنوان مثال، Cl^- ، SO_4^{2-} ، F^- ، Br^-).



شکل ۲- زمینه های کاربردی احتمالی CDI.

نمک زدایی

روشهای نمک زدایی که معمولاً مورد استفاده قرار می گیرند شامل روشهای اسمز معکوس (RO) و جداسازی حرارتی هستند. این تکنیک ها دارای معایبی هستند، از جمله مصرف انرژی بالا و عملکرد پیچیده [۵۹]. دییونیزاسیون خازنی (CDI) یک فرآیند نوظهور و جذاب برای حذف نمک است که پتانسیل تبدیل شدن به جایگزینی برای فناوریهای موجود آب دریا و نمک زدایی آب شور را دارد.

مطالعات اخیر بر توسعه مواد الکتروود متمرکز شده اند، زیرا یکی از اساسی ترین روشها برای دستیابی به ظرفیت نمک زدایی بالاتر و راندمان حذف در CDI است [۶۰]. الکتروود حذف Na^+ از یک الکتروود مبتنی بر کربن به یک الکتروود فارادیک تکامل یافته است و عملکرد نمک زدایی به طور قابل توجهی افزایش یافته است. توسعه الکتروودهای حذف کلر نسبتاً آهسته بوده است. اکثر تحقیقات از کربن فعال، Ag/AgCl ، Bi/BiOCl برای حذف کلر استفاده کردند [۶۱].

خو و همکاران [۶۲] گزارش داد که استفاده از نانو چند وجهی کربنی مزو متخلخل به عنوان مواد الکتروود برای تصفیه آب شور می تواند به ظرفیت نمک زدایی بالای ۱۴.۵۸ میلی گرم بر گرم در گرم دست یابد. زینگتائو ژو و همکاران [۶۳] یک اسفنج گرافن جدید دوپ شده با نیتروژن (NGS) را به عنوان الکتروودهای CDI ساخت. نتایج نشان داد که NGS ظرفیت الکتروود جذب فوق العاده ای ۲۱/۰ میلی گرم بر گرم در محلول نمک طعام ۵۰۰ میلی گرم در لیتر نشان می دهد. مائورو پاستا و همکاران [۶۴] گزارش داد که $\text{Ag}/\text{Na}_2\text{Mn}_5\text{O}_{10}$ که به عنوان الکتروود استفاده می شود، می تواند حذف انتخابی بهتری از NaCl داشته باشد. زمانی که میزان حذف نمک ۲۵ درصد بود، راندمان کولمبی حذف Na^+ و کلر به ترتیب ۴۷ درصد و ۸۷ درصد بود که به طور قابل توجهی بیشتر از سایر یونهای همزیست بودند. چن و همکاران [۶۵] با استفاده از

الکتروُد $\text{BiOCl}/\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ نمک زدایی شد. کلر در الکتروُد BiOCl جذب می شود و Na^+ به صورت شیمیایی در الکتروُد $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ وارد می شود. مین و همکاران [۶۶] گزارش داد که الکتروُد Bi/rGO گزینش پذیری بالایی برای کلر داشت ($\text{Cl}^- > \text{F}^- \gg \text{SO}_4^{2-}$)، و ظرفیت جذب کلر در محلول مخلوط می تواند به $62/59$ میلی گرم بر گرم برسد.

نرم کننده آب

وجود مواد معدنی با سختی در آب مانند Ca^{2+} و Mg^{2+} باعث ایجاد مشکلات پوسته شدن در دیگها و مبدل های حرارتی می شود. روش های مختلفی برای حذف یون های سختی در آب استفاده شده است، از جمله رسوب شیمیایی، نانوفیلتراسیون، الکترو دیالیز و غیره [۶۷]. با این حال، این فرآیندها از مصرف زیاد انرژی و استفاده بیش از حد از مواد شیمیایی رنج می برند. CDI به عنوان یک فرآیند نرم شدن جدید در نظر گرفته شده است.

جون کیم و همکاران [۴۲] یک الکتروُد نانوکامپوزیت انتخابی کلسیم (CSN) ساخت و نشان داد که کاتیون های Na^+ ترجیحاً در EDLها جذب می شوند و بعداً کاتیون های Ca^{2+} جایگزین آن ها می شوند. پدیده های جابجایی مشابهی در مطالعات دیگر [۶۸] نیز مشاهده شد که به آن «انتخاب پذیریون وابسته به زمان» [۶۹] گفته می شود.

به خوبی شناخته شده است که یون های ظرفیت بالاتر با شعاع های هیدراته کوچکتر می توانند به دلیل نیروی الکترواستاتیک قوی تر به طور موثرتری حذف شوند [۷۰]. گزارش شده است که یون منیزیم روند یونیزاسیون مشابهی با یون کلسیم دارد، زیرا منیزیم ظرفیت بار یکسان و شعاع هیدراته مشابه یون کلسیم دارد [۷۱]. بنابراین، الکترو جذب ترجیحی یونی به صورت زیر تخمین زده می شود: $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$ [۷۲].

حذف و بازیابی فلزات سنگین

فلزات سنگین در محیط زیست به دلیل شهرنشینی، صنعتی شدن و فعالیت های کشاورزی شیمیایی در حال افزایش هستند [۷۳]. بیشتر فلزات در سیستم های آبی تجزیه ناپذیر و متحرک هستند و تمایل دارند در بافت های زنده تجمع کنند و باعث بیماری شوند [۷۴]. طبق آژانس حفاظت از محیط زیست ایالات متحده (EPA) و آژانس ثبت مواد سمی و بیماری های وزارت بهداشت و خدمات انسانی ایالات متحده، آرسنیک، سرب و جیوه بالاترین جایگاه را در فهرست مواد خطرناک سمی برای سلامت عمومی دارند [۷۵]. این فلزات سنگین اثرات تجمعی در بدن انسان دارند و حتی پس از قرار گرفتن در معرض مقادیر جزئی، درجات مختلفی را به اندام های انسان آسیب می رسانند [۷۷، ۷۶].

مطالعات قبلی نشان داد که فرآیند CDI می تواند به طور موثری فلزات منفرد (Cu^{2+} [۷۸]، Cr^{3+} [۷۹]، Ni^{2+} [۸۰] و Fe^{3+} [۸۱]) را از محلول های آبی حذف کند. از آنجایی که وجود یون های فلزی متعدد در فاضلاب معمول است، درک رفتار حذف رقابتی این یون ها در CDI مهم است [۸۲].

ژه هوانگ و همکاران [۸۳] زنده ماندن و ترجیح CDI را در حذف یون های کادمیوم، سرب و کروم بررسی کردند و گزارش کردند که حذف کادیوم تا حد زیادی در حضور سرب و کروم مهار می شود، زیرا کروم دارای یک شارژ بالاتر و سرب شعاع هیدرولیکی کمتری داشت. مینلین مائو و همکاران [۸۴] دریافتند که کره های MoO_2/C به عنوان کاتد، راندمان حذف خازنی انتخابی بالای سرب را از سیستم چند جزئی نشان می دهند. کیم و همکاران [۸۵] بازیابی پالادیوم (Pd) از فاضلاب صنعت آبکاری را مورد مطالعه قرار داد و به حذف بسیار رقابتی Pd دست یافت. ستونی کیم و همکاران [۸۶] دریافتند که استفاده از الکتروُد MnO_2/C می تواند به طور موثر یون های لیتیوم را جذب کند. فن و همکاران [۸۷] امکان حذف آرسنیک از آب های زیرزمینی را در حضور یون های متعدد بررسی کرد. نتایج نشان داد که غلظت آرسنیک پس از خروجی به 0.3 میلی گرم در لیتر کاهش یافت.

حذف و بازیابی مواد مغذی

غلظت مواد مغذی (مانند NO_3^- ، NO_2^- و PO_4^{3-}) به تدریج در فاضلاب شهری و کشاورزی به دلیل آلودگی خاک و رودخانه ها ناشی از استفاده بیش از حد از کودها و آلاینده های آلی مختلف افزایش می یابد [۸۹، ۸۸]. یون های نیترات موجود در آب آشامیدنی به عنوان عامل متهموگلوبینی در نوزادان شناخته شده است. EPA [۹۰] حداکثر سطح آلاینده (MCL) را برای NO_3^- ۱۰ میلی گرم در لیتر در آب آشامیدنی با دوز مرجع (RfD) $1/6$ میلی گرم بر کیلوگرم در روز تعیین کرده است. به دلیل استفاده گسترده از ترکیبات بسیار غنی از نیتروژن، NO_2

در محیط به وفور یافت می شود EPA MCL [۹۰] را برای NO_2 ۱ میلی گرم در لیتر در آب آشامیدنی با RfD ۰/۱۶ میلی گرم بر کیلوگرم در روز تنظیم کرده است.

گیاهان آبی مانند جلبک ها می توانند اشکال مختلف نیتروژن را جذب و استفاده کنند و نیتروژن را از طریق تثبیت بیولوژیکی نیتروژن از اتمسفر به دست آورند تا کمبود نیتروژن در محیط رشد را جبران کنند. با این حال، فسفر فقط از طریق محیط آب بدست می آید، بنابراین تکثیر جلبک ها در سیستم های آب شیرین عموماً توسط فسفر کنترل می شود. در این بین فسفر یک منبع تجدید ناپذیر است و حضور آن در طبیعت محدود است [۹۱]. حذف و بازیابی مواد مغذی در فاضلاب می تواند چالش های سیستم های محیطی و نیازهای کود را کاهش دهد و در عین حال کیفیت آب را بهبود بخشد [۹۲].

امروزه چندین فناوری برای حذف مواد مغذی از جمله فرآیندهای RO، شیمیایی و بیولوژیکی به کار گرفته شده است. با این حال، این فناوری ها با مشکلات هزینه های عملیاتی بالا و آلودگی ثانویه روبرو هستند. CDI یک جایگزین امیدوارکننده برای حذف و بازیابی مواد مغذی است، زیرا غلظت گونه های مغذی پس از تیمار ثانویه خیلی بالا نیست. این گونه ها را می توان در صورت قرار گرفتن در میدان الکتریکی کم (معمولاً $1/5 >$ ولت) از هم جدا کرد.

یو جین کیم و همکاران [۹۳] یک الکتروکربن کامپوزیت انتخابی جدید نیترات (NSCCE) ساخت که گزینش پذیری بالایی برای یون های نیترات نشان داد. نتایج نشان داد که جذب یون های نیترات ۱۹ میلی مول بر متر مربع بود که افزایش ۲/۳ برابری نسبت به جذب به دست آمده با استفاده از سیستم MCDI داشت. اولگا پاستوشوک و همکاران [۲۶] کاهش جزئی در راندمان حذف یون های نیترات از ۴۸ به ۳۷ درصد در سیستم چند یونی در مقایسه با سیستم نیترات تک جزئی مشاهده کردند. خو و همکاران [۹۴] بازیابی انتخابی فسفر را با تنظیم پیشرفت شارژ و تخلیه FCDI به دست آورد. یاهونگ بین و همکاران [۹۵] ارائه کرد که FCDI می تواند همزمان نیتروژن و فسفات را از فاضلاب حذف کرده و آنها را به عنوان کنسانتره به طور کارآمد بازیابی کند.

نتیجه گیری

CDI یکی از جدیدترین فناوری های حذف یون است که در سال های اخیر به تدریج توجه مردم را به خود جلب کرده است. حذف انتخابی یون ها سناریوهای کاربردی CDI را به شدت گسترش می دهد. نمک زدایی از آب دریا، زمینه اصلی کاربرد CDI است و همچنین بیشترین تحقیق و توسعه را نیز در این زمینه انجام داده است. علاوه بر این، CDI همچنین عملکرد حذف یون خوبی را در زمینه های نرم کردن آب، حذف فلزات سنگین و حذف عناصر مغذی نشان داد، اما اکثر تحقیقات هنوز در مرحله آزمایشگاهی بودند.

منابع و مراجع

- [1] Masaru, K. Seawater Reverse Osmosis Desalination. *Membranes* 2021, 11, 243.
- [2] Bharath, G., Hai, A., Rambabu, K., Pazhanivel, T., Hasan, S. W. & Banat, F. 2021 Designed assembly of Ni/MAX (Ti₃AlC₂) and porousgraphene-based asymmetric electrodes for capacitive deionization of multivalent ions. *Chemosphere* 266, 129048.
- [3] <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129048>
- [4] Blair, J.; Murphy, G. Electrochemical Demineralization of Water with Porous Electrodes of Large Surface Area. *Saline Watter Convers. Am. Chem. Soc.* 1960, 27, 206–223.
- [5] Arnold, B.B.; Murphy, G.W. Studies on electrochemistry of carbon and chemically modified carbon surfaces. *J. Phys. Chem.* 1961, 65, 135–138.
- [6] Caudle, D.D. Electrochemical demineralization of water with carbon electrodes. *Sci. Rep.* 1966, 4, 7397.
- [7] Dong, Q., Yang, D., Luo, L., He, Q., Cai, F., Cheng, S. & Chen, Y. 2021 Engineering porous biochar for capacitive fluorine removal. *Separation and Purification Technology* 257. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117932>.
- [8] Leon, F.; Ramos, A.; Vaswani, J.; Mendieta, C.; Brito, S. Climate Change Mitigation Strategy through Membranes Replacement and Determination Methodology of Carbon Footprint in Reverse Osmosis RO Desalination Plants for Islands and Isolated Territories. *Water* 2021, 13, 293.
- [9] Elisadiki, J., Jande, Y. A. C., Kibona, T. E. & Machunda, R. L. 2019 Highly porous biomass-based capacitive deionization electrodes for water defluoridation. *Ionics* 26 (5), 2477–2492.
- [10] <https://doi.org/10.1007/s11581-019-03372-z>.
- [11] Gaikwad, M. S. & Balomajumder, C. 2017a Simultaneous electrosorptive removal of chromium(VI) and fluoride ions by capacitive deionization (CDI): multicomponent isotherm modeling and kinetic study. *Separation and Purification Technology* 254, 117561.
- [12] <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.06.017>.
- [13] Gaikwad, M. S. & Balomajumder, C. 2017b Tea waste biomass activated carbon electrode for simultaneous removal of Cr(VI) and fluoride by capacitive deionization. *Chemosphere* 184, 1141–1149.
- [14] <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.06.074>.
- [15] Hegde, R. M., Rego, R. M., Potla, K. M., Kurkuri, M. D. & Kigga, M. 2020 Bio-inspired materials for defluoridation of water: a review. *Chemosphere* 253, 126657. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126657>.
- [16] Huang, Q., Liu, Y., Cai, T. & Xia, X. 2019a Simultaneous removal of heavy metal ions and organic pollutant by BiOBr/Ti₃C₂ nanocomposite. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 375, 201–208.
- [17] Huang, X., Wang, R., Jiao, T., Zou, G., Zhan, F., Yin, J., Zhang, L., Zhou, J. & Peng, Q. 2019b Facile preparation of hierarchical AgNP-loaded MXene/Fe₃O₄/polymer nanocomposites by electrospinning with enhanced catalytic performance for wastewater treatment. *ACS Omega* 4 (1), 1897–1906.
- [18] Ihsanullah, I. 2020 MXenes (two-dimensional metal carbides) as emerging nanomaterials for water purification: progress, challenges and prospects. *Chemical Engineering Journal* 388.
- [19] <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124340>.
- [20] Ikeshoji, T. 2019 Separation of alkali metal ions by intercalation into a Prussian blue electrode. *Journal of the Electrochemical Society* 133 (10), 2108–2109. <https://doi.org/10.1149/1.2108350>.
- [21] Gabelich, C.J.; Tran, T.D.; Suffet, I.H. Electrosorption of inorganic salts from aqueous solution using carbon aerogels. *Environ. Sci. Technol.* 2002, 36, 3010–3019.
- [22] Gao, Y.; Pan, L.K.; Li, H.B.; Zhang, Y.P.; Zhang, Z.J.; Chen, Y.W.; Sun, Z. Electrosorption behavior of cations with carbon nanotubes and carbon nanofibres composite film electrodes. *Thin Solid Film.* 2009, 517, 1616–1619.
- [23] Li, Y.; Stewart, T.C.; Tang, H.L. A comparative study on electrosorptive rates of metal ions in capacitive deionization. *J. Water Process Eng.* 2018, 26, 257–263.
- [24] Mossad, M.; Zou, L. A study of the capacitive deionisation performance under various operational conditions. *J. Hazard. Mater.* 2012, 213, 491–497.
- [25] Xu, P.; Drewes, J.E.; Heil, D.; Wang, G. Treatment of brackish produced water using carbon aerogel-based capacitive deionization technology. *Water Res.* 2008, 42, 2605–2617.
- [26] Ying, T.Y.; Yang, K.L.; Yiacoumi, S.; Tsouris, C. Electrosorption of ions from aqueous solutions by nanostructured carbon aerogel. *J. Colloid Interface Sci.* 2002, 250, 18–27.
- [27] Tang, W.; Kovalsky, P.; Cao, B.; Waite, T.D. Investigation of fluoride removal from low-salinity groundwater by single-pass constant-voltage capacitive deionization. *Water Res.* 2016, 99, 112–121.

- [28] Huang, S.-Y.; Fan, C.-S.; Hou, C.-H. Electro-Enhanced removal of copper ions from aqueous solutions by capacitive deionization. *J. Hazard. Mater.* 2014, 278, 8–15.
- [29] Kim, T.; Dykstra, J.E.; Porada, S.; Van Der Wal, A.; Yoon, J.; Biesheuvel, P.M. Enhanced charge efficiency and reduced energy use in capacitive deionization by increasing the discharge voltage. *J. Colloid Interface Sci.* 2015, 446, 317–326.
- [30] Wang, L.; Lin, S.H. Mechanism of Selective Ion Removal in Membrane Capacitive Deionization for Water Softening. *Environ. Sci. Technol.* 2019, 53, 5797–5804.
- [31] Pastushok, O.; Zhao, F.; Ramasamy, D.L.; Sillanpaa, M. Nitrate removal and recovery by capacitive deionization (CDI). *Chem. Eng. J.* 2019, 375, 121943.
- [32] Huyskens, C.; Helsen, J.; De Haan, A.B. Capacitive deionization for water treatment: Screening of key performance parameters and comparison of performance for different ions. *Desalination* 2013, 328, 8–16.
- [33] Choi, J.; Lee, H.; Hong, S. Capacitive deionization (CDI) integrated with monovalent cation selective membrane for producing divalent cation-rich solution. *Desalination* 2016, 400, 38–46.
- [34] Jiang, S., Wang, H., Xiong, G., Wang, X. & Tan, S. 2018 Removal of nitrate using activated carbon-based electrodes for capacitive deionization. *Water Supply* 18 (6), 2028–2034. <https://doi.org/10.2166/ws.2018.025>.
- [35] Pang, T.; Marken, F.; Zhang, D.; Shen, J. Investigating the role of dissolved inorganic and organic carbon in fluoride removal by membrane capacitive deionization. *Desalination* 2022, 528, 115618.
- [36] Zhu, E.; Hong, X.; Ye, Z.; Hui, K.S.; Hui, K.N. Influence of various experimental parameters on the capacitive removal of phosphate from aqueous solutions using LDHs/AC composite electrodes. *Sep. Purif. Technol.* 2019, 215, 454–462.
- [37] Khandare, D. & Mukherjee, S. 2019 A review of metal oxide nanomaterials for fluoride decontamination from water environment. *Materials Today: Proceedings* 18, 1146–1155. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.06.575>.
- [38] Kumar, P. S., Suganya, S., Srinivas, S., Priyadarshini, S., Karthika, M., Karishma Sri, R., Swetha, V., Naushad, M. & Lichtfouse, E. 2019 Treatment of fluoride-contaminated water. A review. *Environmental Chemistry Letters* 17 (4), 1707–1726. <https://doi.org/10.1007/s10311-019-00906-9>.
- [39] Kumari, U., Mishra, A., Siddiqi, H. & Meikap, B. 2021 Effective defluorination of industrial wastewater by using acid modified alumina in fixed-bed adsorption column: experimental and breakthrough curves analysis. *Journal of Cleaner Production* 279, 123645.
- [40] Kushwaha, R., Bhaskar, D. & Mohan, S. a. D. 2020 An experimental study on some parameters for defluorination using Capacitive Deionization with carbon electrodes. *Journal of the Indian Chemical Society* 97, 368–372.
- [41] Li, Y., Jiang, Y., Wang, T.-J., Zhang, C. & Wang, H. 2017 Performance of fluoride electrosorption using micropore-dominant activated carbon as an electrode. *Separation and Purification Technology* 172, 415–421. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.08.043>.
- [42] Li, Y., Zhang, C., Jiang, Y. & Wang, T. J. 2018 Electrically enhanced adsorption and green regeneration for fluoride removal using Ti(OH)₄-loaded activated carbon electrodes. *Chemosphere* 200, 554–560. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.02.112>.
- [43] Li, D., Wang, S., Wang, G., Li, C., Che, X., Wang, S., Zhang, Y. & Qiu, J. 2019 Facile fabrication of NiCoAl-layered metal oxide/graphene nanosheets for efficient capacitive deionization defluorination. *ACS Applied Materials & Interfaces* 11 (34), 31200–31209. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b10307>.
- [44] Liu, T., Liu, X., Graham, N., Yu, W. & Sun, K. 2020 Two-dimensional MXene incorporated graphene oxide composite membrane with enhanced water purification performance. *Journal of Membrane Science* 593, 117431.
- [45] Hawks, S.A.; Ceron, M.R.; Oyarzun, D.I.; Tuan Anh, P.; Zhan, C.; Loeb, C.K.; Mew, D.; Deinhart, A.; Wood, B.C.; Santiago, J.G.; et al. Using Ultramicroporous Carbon for the Selective Removal of Nitrate with Capacitive Deionization. *Environ. Sci. Technol.* 2019, 53, 10863–10870.
- [46] Singh, K.; Li, G.; Lee, J.; Zuilhof, H.; Mehdi, B.L.; Zornitta, R.L.; De Smet, C.P.M.L. Divalent Ion Selectivity in Capacitive Deionization with Vanadium Hexacyanoferrate: Experiments and Quantum-Chemical Computations. *Adv. Funct. Mater.* 2021, 31, 2105203.
- [47] Kim, J.; Jain, A.; Zuo, K.; Verduzco, R.; Walker, S.; Elimelech, M.; Zhang, Z.; Zhang, X.; Li, Q. Removal of calcium ions from water by selective electrosorption using target-ion specific nanocomposite electrode. *Water Res.* 2019, 160, 445–453.
- [48] Lizneva, D., Yuen, T., Sun, L., Kim, S.-m., Atabekov, I., Munshi, L. B., Epstein, S., New, M. & Zaidi, M. 2018 Emerging concepts in the epidemiology, pathophysiology, and clinical care of osteoporosis across the menopausal transition. *Matrix Biology* 71, 70–81.

- [49] Malago, J., Makoba, E. & Muzuka, A. N. 2017 Fluoride levels in surface and groundwater in Africa: a review. *American Journal of Water Science and Engineering* 3 (1), 1–17. <https://doi.org/10.11648/j.ajwse.20170301.11>.
- [50] Min, X., Zhu, M., He, Y., Wang, Y., Deng, H., Wang, S., Jin, L., Wang, H., Zhang, L. & Chai, L. 2020 Selective removal of Cl(-) and F(-) from complex solution via electrochemistry deionization with bismuth/reduced graphene oxide composite electrode. *Chemosphere* 251, 126319. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126319>.
- [51] Mukherjee, A., Adak, M. K., Upadhyay, S., Khatun, J., Dhak, P., Khawas, S., Ghorai, U. K. & Dhak, D. 2019 Efficient fluoride removal and dye degradation of contaminated water using Fe/Al/Ti oxide nanocomposite. *ACS Omega* 4 (6), 9686–9696. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b00252>.
- [52] Pan, J., Zheng, Y., Ding, J., Gao, C., Van der Bruggen, B. & Shen, J. 2018 Fluoride removal from water by membrane capacitive deionization with a monovalent anion selective membrane. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 57 (20), 7048–7053. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b00929>.
- [53] Park, G., Hong, S. P., Lee, C., Lee, J. & Yoon, J. 2021 Selective fluoride removal in capacitive deionization by reduced graphene oxide/ hydroxyapatite composite electrode. *Journal of Colloid and Interface Science* 581 (Pt A), 396–402. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.07.108>.
- [54] Peng, Q., Liu, L., Luo, Y., Zhang, Y., Tan, W.-F., Liu, F., Suib, S. L. & Qiu, G. 2016 Cadmium removal from aqueous solution by a deionization supercapacitor with a birnessite electrode. *ACS Applied Materials & Interfaces* 8 (50), 34405–34413. <https://doi.org/10.1021/acsmami.6b12224>.
- [55] Podgorski, J. E., Labhasetwar, P., Saha, D. & Berg, M. 2018 Prediction modeling and mapping of groundwater fluoride contamination throughout India. *Environmental Science & Technology* 52 (17), 9889–9898.
- [56] Missoni, L.L.; Marchini, F.; Del Pozo, M.; Calvo, E.J. A LiMn2O4-Polypyrrole System for the Extraction of LiCl from Natural Brine. *J. Electrochem. Soc.* 2016, 163, A1898.
- [57] Kim, S.; Yoon, H.; Shin, D.; Lee, J.; Yoon, J. Electrochemical selective ion separation in capacitive deionization with sodium manganese oxide. *J. Colloid Interface Sci.* 2017, 506, 644–648.
- [58] Dong, Q.; Guo, X.; Huang, X.; Liu, L.; Tallon, R.; Taylor, B.; Chen, J. Selective removal of lead ions through capacitive deionization: Role of ion-exchange membrane. *Chem. Eng. J.* 2019, 361, 1535–1542.
- [59] Bryjak, M.; Siekierka, A.; Kujawski, J.; Smolinska-Kempisty, K.; Kujawski, W. Capacitive Deionization for Selective Extraction of Lithium from Aqueous Solutions. *J. Membr. Sep. Technol.* 2015, 4, 110–115.
- [60] Saleem, M. W. & Kim, W.-S. 2018 Parameter-based performance evaluation and optimization of a capacitive deionization desalination process. *Desalination* 437, 133–143. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2018.02.023>.
- [61] Senoussi, H. & Bouhidel, K.-E. 2018 Feasibility and optimisation of a batch mode capacitive deionization (BM CDI) process for textile cationic dyes (TCD) removal and recovery from industrial wastewaters. *Journal of Cleaner Production* 205, 721–727.
- [62] Shi, W., Zhou, X., Li, J., Meshot, E. R., Taylor, A. D., Hu, S., Kim, J.-H., Elimelech, M. & Plata, D. L. 2018 High-performance capacitive deionization via manganese oxide-coated, vertically aligned carbon nanotubes. *Environmental Science & Technology Letters* 5 (11) 692–700. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.8b00397>.
- [63] Srimuk, P., Kaasik, F., Krüner, B., Tolosa, A., Fleischmann, S., Jäckel, N., Tekeli, M. C., Aslan, M., Suss, M. E. & Presser, V. 2016 MXene as a novel intercalation-type pseudocapacitive cathode and anode for capacitive deionization. *Journal of Materials Chemistry A* 4 (47), 18265–18271.
- [64] Szuplewska, A., Kulpińska, D., Dybko, A., Chudy, M., Jastrzębska, A. M., Olszyna, A. & Brzózka, Z. 2020 Future applications of MXenes in biotechnology, nanomedicine, and sensors. *Trends in Biotechnology* 38 (3), 264–279.
- [65] Tang, W., Kovalsky, P., Cao, B., He, D. & Waite, T. D. 2016a Fluoride removal from brackish groundwaters by constant current capacitive deionization (CDI). *Environmental Science & Technology* 50 (19), 10570–10579. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b03307>.
- [66] Tang, W., Kovalsky, P., Cao, B. & Waite, T. D. 2016b Investigation of fluoride removal from low-salinity groundwater by single-pass constant voltage capacitive deionization. *Water Research* 99, 112–121. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.04.047>.
- [67] Xu, X.; Tan, H.; Wang, Z.; Wang, C.; Pan, L.; Kaneti, Y.V.; Yang, T.; Yamauchi, Y. Extraordinary capacitive deionization performance of highly-ordered mesoporous carbon nano-polyhedra for brackish water desalination. *Environ. Sci. Nano* 2019, 6, 981–989.
- [68] Xu, X.; Sun, Z.; Chua, D.H.; Pan, L. Novel nitrogen doped graphene sponge with ultrahigh capacitive deionization performance. *Sci. Rep.* 2015, 5, 11225

- [70] Pasta, M.; Wessells, C.D.; Cui, Y.; La Mantia, F. A Desalination Battery. *Nano Lett.* 2012, 12, 839–843.
- [71] Chen, F.; Huang, Y.; Guo, L.; Sun, L.; Wang, Y.; Yang, H.Y. Dual-Ions electrochemical deionization: A desalination generator. *Energy Environ. Sci.* 2017, 10, 2081–2089.
- [72] Min, X.; Zhu, M.; He, Y.; Wang, Y.; Deng, H.; Wang, S.; Jin, L.; Wang, H.; Zhang, L.; Chai, L. Selective removal of Cl⁻ and F⁻ from complex solution via electrochemistry deionization with bismuth/reduced graphene oxide composite electrode. *Chemosphere* 2020, 251, 126319.
- [73] Tiwari, A. K., Singh, A. K. & Mahato, M. K. 2017 GIS based evaluation of fluoride contamination and assessment of fluoride exposure dose in groundwater of a district in Uttar Pradesh, India. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal* 23 (1), 56–66.
- [74] Wang, G., Li, D., Wang, S., Zhao, Z., Lv, S. & Qiu, J. 2021 Ternary NiFeMn layered metal oxide (LDO) compounds for capacitive deionization defluoridation: the unique role of Mn. *Separation and Purification Technology* 254. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117667>
- [75] Wu, P., Xia, L., Dai, M., Lin, L. & Song, S. 2016 Electro sorption of fluoride on TiO₂-loaded activated carbon in water. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 502, 66–73. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.05.020>.
- [76] Wu, J.-C., Chen, S. S., Yu, T.-C., Wu, K. C. W. & Hou, C.-H. 2021 Effective electrochemically controlled removal of fluoride ions using electrodeposited polyaniline-carbon nanotube composite electrodes. *Separation and Purification Technology* 254. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117561>.
- [77] Yadav, K. K., Gupta, N., Kumar, V., Khan, S. A. & Kumar, A. 2018 A review of emerging adsorbents and current demand for defluoridation of water: bright future in water sustainability. *Environment International* 111, 80–108. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2017.11.014>.
- [78] Zhang, C. J. & Nicolosi, V. 2019 Graphene and MXene-based transparent conductive electrodes and supercapacitors. *Energy Storage Materials* 16, 102–125.
- [79] Zhang, J., Tang, L., Tang, W., Zhong, Y., Luo, K., Duan, M., Xing, W. & Liang, J. 2020 Removal and recovery of phosphorus from low-strength wastewaters by flow-electrode capacitive deionization. *Separation and Purification Technology* 237. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116322>.
- [80] Zhu, J., Ha, E., Zhao, G., Zhou, Y., Huang, D., Yue, G., Hu, L., Sun, N., Wang, Y., Lee, L. Y. S., Xu, C., Wong, K.-Y., Astruc, D. & Zhao, P. 2017 Recent advance in MXenes: a promising 2D material for catalysis, sensor and chemical adsorption. *Coordination Chemistry Reviews* 352, 306–327. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.09.012>.
- [81] Zou, G., Guo, J., Peng, Q., Zhou, A., Zhang, Q. & Liu, B. 2016 Synthesis of urchin-like rutile titania carbon nanocomposites by iron-facilitated phase transformation of MXene for environmental remediation. *Journal of Materials Chemistry A* 4 (2), 489–499.
- [82] Zuo, K.; Kim, J.; Jain, A.; Wang, T.; Verduzco, R.; Long, M.; Li, Q. Novel Composite Electrodes for Selective Removal of Sulfate by the Capacitive Deionization Process. *Environ. Sci. Technol.* 2018, 52, 9486–9494.
- [83] Chen, X.H.; Deng, W.Y.; Miao, L.W.; Gao, M.; Ao, T.Q.; Chen, W.Q.; Ueyama, T.; Dai, Q.Z. Selectivity adsorption of sulfate by amino-modified activated carbon during capacitive deionization. *Environ. Technol.* 2021; Online ahead of print.
- [84] Park, G.; Hong, S.P.; Lee, C.; Lee, J.; Yoon, J. Selective fluoride removal in capacitive deionization by reduced graphene oxide/hydroxyapatite composite electrode. *J. Colloid Interface Sci.* 2021, 581, 396–402
- [85] Cohen, I.; Shapira, B.; Avraham, E.; Soffer, A.; Aurbach, D. Bromide Ions Specific Removal and Recovery by Electrochemical Desalination. *Environ. Sci. Technol.* 2018, 52, 6275–6281.
- [86] Shin, Y.-U.; Lim, J.; Boo, C.; Hong, S. Improving the feasibility and applicability of flow-electrode capacitive deionization (FCDI): Review of process optimization and energy efficiency. *Desalination* 2021, 502, 114930.
- [87] Zhang, C.; He, D.; Ma, J.; Tang, W.; Waite, T.D. Faradaic reactions in capacitive deionization (CDI)—Problems and possibilities: A review. *Water Res.* 2018, 128, 314–330.
- [88] Elisadiki, J.; King'onde, C.K. Performance of ion intercalation materials in capacitive deionization/electrochemical deionization: A review. *J. Electroanal. Chem.* 2020, 878, 114588.
- [89] Huang, Z.; Lu, L.; Cai, Z.; Ren, Z.J. Individual and competitive removal of heavy metals using capacitive deionization. *J. Hazard. Mater.* 2016, 302, 323–331.
- [90] Mao, M.; Yan, T.; Chen, G.; Zhang, J.; Shi, L.; Zhang, D. Selective Capacitive Removal of Pb²⁺ from Wastewater over Redox-Active Electrodes. *Environ. Sci. Technol.* 2021, 55, 730–737.

- [91] Kim, D.I.; Gwak, G.; Dorji, P.; He, D.; Phuntsho, S.; Hong, S.; Shon, H. Palladium Recovery through Membrane Capacitive Deionization from Metal Plating Wastewater. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2018, 6, 1692–1701.
- [92] Kim, S.; Lee, J.; Kang, J.S.; Jo, K.; Kim, S.; Sung, Y.-E.; Yoon, J. Lithium recovery from brine using a lambda -MnO₂/activated carbon hybrid supercapacitor system. *Chemosphere* 2015, 125, 50–56.
- [93] Fan, C.S.; Liou, S.Y.H.; Hou, C.H. Capacitive deionization of arsenic-contaminated groundwater in a single-pass mode. *Chemosphere* 2017, 184, 924–931.
- [94] Gabrielli, C.; Maurin, G.; Francy-Chausson, H.; Thery, P.; Tran, T.T.M.; Tlili, M. Electrochemical water softening: Principle and application. *Desalination* 2006, 201, 150–163.
- [95] Yoon, H.; Lee, J.; Kim, S.-R.; Kang, J.; Kim, S.; Kim, C.; Yoon, J. Capacitive deionization with Ca-alginate coated-carbon electrode for hardness control. *Desalination* 2016, 392, 46–53.
- [96] EPA. U.S. Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories Tables; Environmental Protection Agency: Washington, DC, USA, 2018.
- [97] Joseph, L.; Jun, B.-M.; Flora, J.R.V.; Park, C.M.; Yoon, Y. Removal of heavy metals from water sources in the developing world using low-cost materials: A review. *Chemosphere* 2019, 229, 142–159.
- [98] Sah, D.; Verma, P.K.; Kumari, K.M.; Lakhani, A. Chemical partitioning of fine particle-bound As, Cd, Cr, Ni, Co, Pb and assessment of associated cancer risk due to inhalation, ingestion and dermal exposure. *Inhal. Toxicol.* 2017, 29, 483–493.
- [99] Kim, Y.-J.; Choi, J.-H. Selective removal of nitrate ion using a novel composite carbon electrode in capacitive deionization. *Water Res.* 2012, 46, 6033–6039.
- [100] Xu, L.; Yu, C.; Tian, S.; Mao, Y.; Zong, Y.; Zhang, X.; Zhang, B.; Zhang, C.; Wu, D. Selective Recovery of Phosphorus from Synthetic Urine Using Flow-Electrode Capacitive Deionization (FCDI)-Based Technology. *ACS ES&T Water* 2021, 1, 175–184.
- [101] Bian, Y.; Chen, X.; Lu, L.; Liang, P.; Ren, Z.J. Concurrent Nitrogen and Phosphorus Recovery Using Flow-Electrode Capacitive Deionization. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2019, 7, 7844–7850.