

硕士学位论文

**硼掺杂金刚石薄膜电极的制备及其在有机污水处理中的应用**

**Preparation of boron doped diamond coated electrode and its application in organic wastewater treatment**

学科专业 材料科学与工程

研究方向 材料学

作者姓名 周博

指导教师 余志明教授

中南大学

2016 年 5 月

中图分类号 O484  
UDC 31

学校代码 10533  
学位类别 学术学位

## 硕士学位论文

### 硼掺杂金刚石薄膜电极的制备及其在有机污水处理中的应用

### Preparation of boron doped diamond coated electrode and its application in organic wastewater treatment

作者姓名：周博  
学科专业：材料科学与工程  
研究方向：材料学  
学院（系、所）：材料科学与工程学院  
指导教师：余志明教授  
副指导教师：魏秋平副教授

论文答辩日期\_\_\_\_\_ 答辩委员会主席\_\_\_\_\_

中南大学  
2016年5月

## 学位论文原创性声明

本人郑重声明，所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除了论文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得中南大学或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我共同工作的同志对本研究所作的贡献均已在论文中作了明确的说明。

申请学位论文与资料若有不实之处，本人承担一切相关责任。

作者签名：\_\_\_\_\_ 日期：\_\_\_\_\_年\_\_\_月\_\_\_日

## 学位论文版权使用授权书

本学位论文作者和指导教师完全了解中南大学有关保留、使用学位论文的规定：即学校有权保留并向国家有关部门或机构送交学位论文的复印件和电子版；本人允许本学位论文被查阅和借阅；学校可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用复印、缩印或其它手段保存和汇编本学位论文。

保密论文待解密后适应本声明。

作者签名：\_\_\_\_\_

导师签名\_\_\_\_\_

日期：\_\_\_\_\_年\_\_\_月\_\_\_日

日期：\_\_\_\_\_年\_\_\_月\_\_\_日

## 硼掺杂金刚石薄膜电极的制备及其在有机污水处理中的应用

**摘要:** 硼掺杂金刚石(Boron doped diamond, BDD)电极有很宽的电化学窗口, 极低的背景电流, 良好的导电性, 良好的机械性能, 低的吸附性能, 以及良好的化学、电学惰性。由于上述性质, BDD 电极在有机污水处理领域有着极为广阔的应用前景。

本文选用甲烷( $\text{CH}_4$ )和氢气( $\text{H}_2$ )为气源, 乙硼烷( $\text{B}_2\text{H}_6$ )为硼源, 采用热丝化学气相沉积(Hot filament chemical vapor deposition, HFCVD)方法, 在金属基底铌(Nb)上制备了 BDD 薄膜, 并进行了 BDD 电极应用于污水处理的基础研究。

首先本文研究了掺硼浓度和沉积时间对 BDD 薄膜的影响, 运用扫描电子显微镜, 拉曼光谱和循环伏安法分析了这两个因素对 BDD 薄膜表面形貌, 金刚石质量, 应力状态, 生长速率, 电化学性能的影响。并优化了制备 BDD 电极的工艺参数。本文中选取基底温度  $750^\circ\text{C}$ , 压强 3.5 kPa,  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  比为 1%,  $\text{B}_2\text{H}_6/\text{CH}_4$  比为 1%, 沉积时间 6 h 为优化的沉积参数, 制备用于污水处理的 BDD 薄膜。

随后, 本文用制备的 BDD 薄膜电极进行了污水处理实验。在 BDD 电化学氧化处理垃圾渗滤液浓缩液的实验中, 以化学需氧量(COD)和氨氮(AN)为指标, 研究了最优降解条件。在电流密度为  $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 初始 pH 为 5.16, 流速  $6 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$  的条件下, 经 6 h 降解, COD 和 AN 的移除率分别达到了 87.5% 和 74.06%, 能耗为  $223.2 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$ 。随后对比了处理前后的 BDD 电极, 发现处理后的 BDD 电极基本维持了处理之前电极的良好金刚石品质和电化学性质。另外, 在 BDD 电极处理活性染料 KN-R 模拟废水实验中, 废水的色度去除率可以在 6 h 处理后可以达到 95.6%。

本文共计图 33 张, 表 5 个, 参考文献 82 篇。

**关键词:** 硼掺杂金刚石; 电化学; 污水处理; 垃圾渗滤液浓缩液

**分类号:** TB43, O848



## Preparation of boron doped diamond coated electrode and its application in organic wastewater treatment

**Abstract:** Boron doped diamond (BDD) possesses a number of excellent properties, including wide potential window, extremely low background current, low absorption, good conductivity, good mechanical properties, chemical inertness and electrochemical inertness. Thus, BDD is a promising candidate for organic wastewater treatment.

In this paper, BDD films were deposited on Nb substrate by hot filament chemical vapor deposition (HFCVD) technique. The mixture of methane ( $\text{CH}_4$ ) and hydrogen ( $\text{H}_2$ ) was used as the gas source, diborane ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ) carried by  $\text{H}_2$  was fed for boron addition. Then, the basic study of wastewater treatment using BDD anodes was conducted.

Firstly, the influence of boron doping concentration and deposition time on BDD were studied. Scanning electronic microscopy, Raman spectrum and Cyclic voltammetry were used to investigate the effects of boron doping concentration and deposition time on surface morphology, diamond quality, stress state, linear growth rate and electrochemical properties. The optimal deposition parameters of BDD for wastewater treatment were as follow,  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  1%,  $\text{B}_2\text{H}_6/\text{CH}_4$  1%, substrate temperature  $750\text{ }^\circ\text{C}$ , reactor pressure 3.5 kPa, deposition time 6 h.

Then, wastewater treatment experiments were carried out. The effects of degradation conditions on electrochemical oxidation of landfill leachate concentrates on BDD anodes were investigated. The optimal conditions were determined by measuring Chemical oxygen demand(COD) and Ammonian nitrogen(AN). Under the optimal conditions that current density of  $50\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , pH 5.16, flow velocity of  $6\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ , 87.5% COD and 74.06% AN were removed with energy consumption of  $223.2\text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$  after 6 h electrolysis. The comparison of BDD electrodes before and after wastewater treatment was made. Results showed that the BDD after electrolysis maintained good diamond quality and electrochemical properties. Furthermore, in the electrochemical oxidation experiment of reactive dye KN-R simulated wastewater, the color removal could reach to

95.6% after 6 h treatment.

Keywords: Boron doped diamond; electrochemistry; wastewater treatment;  
landfill leachate concentrates

Classification: TB43; O8

# 目录

摘要 .....	I
Abstract .....	III
1 绪论 .....	1
1.1 课题的研究背景 .....	1
1.2 有机废水处理的研究进展 .....	2
1.2.1 传统的废水处理方法 .....	2
1.2.2 电化学氧化法 .....	3
1.3 BDD 电极的研究现状 .....	6
1.3.1 BDD 电极的电化学性能 .....	6
1.3.2 BDD 电极的应用 .....	6
1.3.3 BDD 电极在污水处理中的研究现状 .....	8
1.4 本文的研究内容 .....	14
2 实验材料和实验方法 .....	16
2.1 实验材料、试剂和设备 .....	16
2.2 BDD 电极的制备 .....	17
2.2.1 HFCVD 原理 .....	17
2.2.2 HFCVD 沉积系统 .....	19
2.2.3 BDD 电极制备过程 .....	20
2.3 BDD 电极的性能表征 .....	23
2.3.1 扫描电子显微镜 .....	23
2.3.2 拉曼光谱仪 .....	24
2.3.3 电化学测试 .....	25
2.3.4 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析 .....	26
2.4 电化学污水降解实验 .....	26
2.4.1 污水处理装置 .....	26
2.4.2 实验步骤 .....	27
2.5 污水水质检测分析 .....	27
2.5.1 化学需氧量检测 .....	27
2.5.2 氨氮值检测 .....	28

2.5.3 紫外可见吸收光谱 .....	29
3 铌基 BDD 薄膜的制备和性能表征 .....	30
3.1 BDD 薄膜性能的影响因素 .....	30
3.2 掺硼浓度对 BDD 薄膜的影响.....	31
3.2.1 BDD 表面形貌分析 .....	31
3.2.2 BDD 拉曼光谱分析 .....	32
3.2.3 BDD 电势窗口和背景电流 .....	33
3.2.4 BDD 反应动力学和可逆性 .....	35
3.3 沉积时间对 BDD 薄膜的影响.....	36
3.3.1 不同沉积时间的 BDD 表面形貌.....	36
3.3.2 不同沉积时间的 BDD 的截面 SEM 图.....	37
3.3.3 不同沉积时间的拉曼光谱.....	39
3.3.4 不同沉积时间的循环伏安曲线.....	39
3.4 薄膜均匀性表征.....	40
3.4.1 BDD 薄膜不同位置的表面形貌 .....	40
3.4.2 BDD 薄膜不同位置的拉曼光谱 .....	41
3.4.3 BDD 薄膜不同位置的膜面电阻 .....	42
3.5 本章小结.....	43
4 BDD 薄膜电极污水处理实验 .....	44
4.1 垃圾渗滤液浓缩液的处理.....	44
4.1.1 垃圾渗滤液浓缩液简介 .....	44
4.1.2 电流密度对降解的影响 .....	44
4.1.3 初始 pH 值对降解的影响.....	46
4.1.4 蠕动泵流速对降解的影响.....	47
4.1.5 阴极材料对降解的影响.....	48
4.1.6 污水颜色变化情况 .....	48
4.1.7 运行能耗估算.....	49
4.2 处理前后 BDD 电极的对比.....	50
4.2.1 BDD 电极表面形貌对比 .....	50
4.2.2 BDD 拉曼光谱分析 .....	51
4.2.3 BDD 循环伏安曲线 .....	53
4.2.4 BDD 的 X 射线光电子能谱 .....	52

---

4.3 模拟染料废水的处理.....	52
4.3.1 活性艳兰 KN-R 染料简介.....	52
4.3.2 紫外-可见吸收光谱和色度去除率.....	53
4.4 本章小结.....	56
5 总结与展望 .....	57
5.1 总结.....	57
5.2 展望.....	57
附录：缩写词一览表 .....	58
参考文献 .....	59
攻读学位期间主要的研究成果 .....	64
致谢 .....	65

# 1 绪论

## 1.1 课题的研究背景

当今时代，水质污染及其治理是一个备受瞩目的全球性焦点。2006年3月，第四届“世界水资源论坛”在墨西哥召开<sup>[1]</sup>，报告提出工业化、城市化和集约农业的进程导致水资源受到了极大的污染。日均垃圾倾倒量达到了200万吨，包括生活垃圾、工业污染物和农业废物等。2012年3月于法国召开的第六届世界水资源论坛中提出，目前不能享用洁净的饮用水的人数达到了20亿，每一年有数以百万的人由于水质污染而得病，甚至死亡。

就我国来说，我国是一个典型的资源型缺水和水质型缺水的国家。资源型缺水是指年人均水资源量小于 $1700\text{ m}^3$ ，而我国该指标还不到世界平均水平的1/4。水质型缺水是指水质达不到国家规定的饮用水水质标准，从而导致缺水。除了由于自然情况导致的缺水，水质污染导致的缺水日益严重。

《中国环境公报 2014》<sup>[2]</sup>中报道了我国一些水域的污染情况，I、II、III、IV、V、劣V类水质断面分别占3.4%、30.4%、29.3%、20.9%、6.8%、9.2%，主要污染指标为化学需氧量(Chemical oxygen demand, COD)、总磷和五日生化需氧量(Five-day biochemical oxygen demand, BOD<sub>5</sub>)。

在水资源保护治理中，有机废水对环境造成的污染是异常严重的。实际的有机废水有以下特征<sup>[3]</sup>：

- 1.有机污染物浓度高。
- 2.成分复杂。
- 3.色度高，有异味。
- 4.有机污染物结构复杂，极难降解。
- 5.具有强酸强碱性。有机工业废水往往具有强酸性或强碱性。

面对严峻的水污染现状，控制和减少污水的排放非常重要，与此同时，污水处理技术的开发和应用也成为关键点。近年来，如何有效处理废水中难降解的有机化合物引起了各国研究学者的高度关注。在实际应用方面，寻求高效、经济、方便、环保的水污染治理方法也已成为研究者面临的主要课题。

## 1.2 有机废水处理的研究进展

### 1.2.1 传统的废水处理方法

#### 1.2.1.1 物理法

物理法包括一切依靠物理作用来去除污水中污染物的方法。常见的有萃取、吸附、沉淀、过滤、蒸发浓缩和膜分离等<sup>[4]</sup>。这些方法尽管操作简便，成本低廉，然而其效果却不够理想。物理法通常运用在有机废水的预处理阶段，用来除去废水中颗粒较大的物质，或者提高污水的可生化性，从而提升后续处理的效率。

溶剂萃取法是指用溶解度很低的有机溶剂和废水混合，非极性有机污染物将被萃取，随后，对萃取剂进行移除的方法。萃取法操作简单，适合有回收价值的有机污染物的处理。但此法也有其缺陷，比如它仅限于非极性有机物，萃取物和剩余的污水必须经过后续降解，另外，二次污染也可能由于有机溶剂而引发。

吸附法一般是利用吸附剂（具有吸附性的多孔物质）吸附污水中的有机物而使之去除的方法。在有机废水降解中，常用的吸附剂有大孔树脂和活性炭，其主要缺点是再生困难、费用高。

浓缩法是针对那些溶解度小的污染物，蒸发污水中的水分，将污染物浓缩分离。浓缩法简单易行，工艺成熟，并可以实现有用物质的部分回收，适合于盐有机废水和制药废水的处理。该方法的缺点是能耗较高。

#### 1.1.1.2 化学法

化学法指依赖化学作用去除废水中溶解态的污染物，或通过化学反应使污染物转化。化学法主要包括酸碱中和、化学沉淀、氧化还原、臭氧处理、混凝处理、等。

沉淀处理法是向污水中加入化学试剂，与污染物发生化学反应，生成不溶于水的化合物而沉淀析出，达到污水处理的目的。此法用到的化学试剂被称为沉淀剂，石灰是常用的沉积剂。

化学法的优点是操作简便、自动控制程度高、回收利用方便等，它能对多种污染物有效地去除。其缺点是，在使用时需要额外添加化学试剂，有可能造成二次污染，而且向废水中所投加的化学试剂也增加了工艺成本。

### 1.1.1.3 生物法

生物处理法是指借助微生物氧化分解或者吸附有机物的特性,调节外界条件,使其生长、繁殖加速,加速污水中污染物的无机化进程,从而移除的方法。主要有好氧生物处理法和厌氧生物处理法两类。前者是指在有氧条件下,好氧微生物进行生物代谢,将有机物污染物氧化分解的方法。活性污泥法、生物膜法是两个主要的方法。厌氧生物处理法是利用厌氧细菌在缺氧或无氧条件下把有机污染物转变为简单物质的方法。生物处理法具有消耗少、效率高、成本低、易操作和二次污染非常小等优点,广泛应用于有机污水处理。但是该法在处理高浓度、难降解的污水时效果出色,因为污染物浓度过高会抑制微生物的生长繁殖。

综上所述,传统的水处理方法各有利弊,将它们单独或者联合使用,可以对常规的工业废水或生活废水起到降解、净化的作用。但是对于一些有机物浓度较高,剧毒或者难生物降解的有机污水,传统的水处理方法已经达不到处理要求。于是,探索快速有效、方便简单的污水处理方法已然变为一个急需解决的问题。

## 1.2.2 电化学氧化法

### 1.2.2.1 电化学氧化法的原理和特点

电化学氧化法(Electrochemical oxidation, EO)是指依赖于电化学反应,生成羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )等一系列氧化性很强的物质,氧化有机污染物,使之转化为无毒中间产物,甚至完全矿化为水和二氧化碳<sup>[5]</sup>的技术。

直接氧化和间接氧化是该方法的两种形式。直接氧化是指污染物在电极表面直接被氧化或还原而被移除,直接氧化可以发生在阳极或者阴极。阳极上污染物一般发生氧化反应而被移除,阴极上污染物一般发生还原反应,重金属回收过程一般发生在阴极上。

间接氧化值通过电化学反应生成的中间产物,一般具有强氧化性(主要包括 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{O}_3$ 、 $\text{Cl}_2$ 等),来间接氧化污染物,使污染物分解或者去除。

EO法的优点列举如下<sup>[6]</sup>:

(1)电化学氧化的“试剂”是电子,是一种洁净的反应物,而且氧化剂在此过程中不必添加,故无二次污染。

(2)常温常压下即可完成,无需额外条件。

(3)设备简单,占地面积小,容易操作,并且易于实现自动化。

(4)可以通过调整电压、电流、电解质等参数,来保证出水水质的稳定。

(5)只需低压电源,成本较低,而且化学药剂使用量很小。

### 1.2.2.2 电化学氧化电极材料

在电化学氧化技术中，电极材料成为该技术在废水处理中的一个核心问题。由于电极材料的限制，该技术在废水处理中的一些实际问题，比如电极成本较高，电流效率较低，过程的能量消耗比较高，这些问题都抑制了其工业化的发展。

关于这些棘手的问题，近年来，世界各地的研究者从电极材料的角度切入，大力研究了适合于各种不同废水处理的电极。此外，研究者还探求了电极的制备工艺和污水降解的初始条件，这些研究都推动了电化学氧化技术的进一步发展。

总之，适合电化学氧化技术的电极必须具备以下条件：析氧电位较高、导电性良好、表面催化活性高、耐腐蚀性好、稳定性好、良好的机械性能、价格比较便宜等。到目前为止，主要用于电化学污水处理的电极有：

#### (1)金属电极

金属电极在污水处理领域已经被广泛报道。按反应机理，可以分为两类。第一类是可溶性阳极，主要有 Fe、Al 等。这些电极在电解过程中阳极发生溶解，比如 Fe 电极，阳极反应生成  $\text{Fe}^{2+}$ ，阴极反应生成  $\text{H}_2\text{O}_2$ ， $\text{Fe}^{2+}$ 和  $\text{H}_2\text{O}_2$  就构成了 Fenton 体系。 $\text{H}_2\text{O}_2$  在  $\text{Fe}^{2+}$ 的催化下，分解产生具有强氧化性的 $\cdot\text{OH}$ ，从而间接氧化有机污染物，同时， $\text{Fe}^{2+}$ 氧化为  $\text{Fe}^{3+}$ 产生混凝沉淀，可以去除大量有机物。

另一类是贵金属电极，比如 Pt、Au 等等，这类电极具有良好的导电性，极高的电催化活性，而且具有抗氧化、耐腐蚀等优点。这类电极可以使水分子在电极表面直接分解为  $\cdot\text{OH}$  等强氧化性的中间产物，从而使有机物发生间接氧化而被降解。

该电极在污水处理中最大的阻碍就是钝化问题，电极表面易钝化成膜，而极大地降低电极活性。而且，作为电化学氧化过程中的阳极时，金属电极本身易失电子发生溶解，进入溶液，这样不但会导致阳极损耗，同时向污水中引入了新的金属杂质。另外，贵金属电极往往价格昂贵，废水处理效率也较低，不能满足实际废水处理的要求。

#### (2)传统的碳素电极

碳素电极是应用于污水处理领域最早的电极。其中，石墨电极是应用最广并且范围最广的电极。19 世纪末，人造石墨被的成功制备拉开了石墨电极时代的序幕。石墨电极的优点有：导电导热性好、耐蚀性好，并且还有密度低、易于加工、价格低廉等优点。但是石墨电极在较大电流密度或在强氧化性的酸或盐溶液中电解时，容易发生损耗，有可能生成 CO 和  $\text{CO}_2$ ，甚至造成电极剥落。另外，石墨电极的析氧电位较低，氧气析出的副反应将伴随着有机物的氧化降解，导致电流效率较低<sup>[7]</sup>。以碳纤维为基体的多孔碳电极具有良好的化学惰性，高的比表面积，良好的吸附性能。然而优异的吸附能会阻碍中间产物的扩散，致使其在电

极表面囤积，导致电极的污染失活。

### (3)金属氧化物电极

金属氧化物电极一般是指在金属基底上沉积金属（或复合金属）氧化物膜的电极<sup>[8]</sup>。其中 Ti 基金属氧化物电极的研究比较深入广泛，一般将这一电极体系称形稳阳极（Dimensionally stable anode, DSA）。选择 Ti 作为基体的原因有以下几点：钛合金的拉伸强度可以达到 700-1200 MPa，比强度非常大；钛表面易形成氧化膜，该氧化膜非常致密，决定了其耐蚀性非常好；Ti 表面易于制备多孔材料，并且其表面易于修饰一些催化性物质；另外钛合金价格相对其它合金比较便宜。DSA 电极导电性很好、电催化活性较高、其电极稳定性也比较好<sup>[9]</sup>，以下几种金属氧化物电极被广泛研究，Ti/IrO<sub>2</sub>，Ti/MnO<sub>2</sub>，Ti/PbO<sub>2</sub>，Ti/RuO<sub>2</sub>，Ti/SnO<sub>2</sub>，Ti/Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 等，其中研究较深入的是 Ti/PbO<sub>2</sub> 和 Ti/SnO<sub>2</sub> 电极，这两种的电极的电催化性能也比较好。DSA 电极的制备方法主要有电沉积、刷涂法、阳极电氧化法、溶胶-凝胶法、化学气相沉积和物理气相沉积。DSA 电极也存在一些亟待完善的缺陷，比如 Ti/PbO<sub>2</sub> 电极在使用中铅离子容易溶解到溶液中造成污染，Ti/SnO<sub>2</sub> 电极的使用寿命较短。为了解决这个问题，研究者尝试制备中间层，或者掺入一些元素，来提高膜基结合力，从而延长电极寿命。

### (4)硼掺杂金刚石薄膜电极

本征金刚石导电性非常差，是一种绝缘体。研究者在人工合成金刚石薄膜的时候，向金刚石薄膜内掺入一定量的硼元素，制备成硼掺杂金刚石(Boron doped diamond, BDD)薄膜，可以使其电阻率下降至 0.01~100 Ω·cm，且不会影响金刚石其他的优异性能。与传统电极相比，BDD 薄膜电极具有窗口宽、背景电流小、电化学稳定性好、机械性能好、耐腐蚀性强、导电性好等诸多优势<sup>[10]</sup>。近些年，BDD 薄膜电极在电化学合成、和电化学降解有机废水、电分析等方面被广泛探索与应用。

## 1.2.2.3 电化学氧化电极材料存在的问题

在有机废水的电化学降解过程中，电极起到了关键作用，决定了这一工艺的效果和效率。其工艺的重中之重就是探索制备性能优秀的电极材料。目前，电化学氧化降解污水中采用的电极材料主要存在以下几点问题<sup>[11]</sup>：

(1) 析氧电位不高。在电化学降解过程中，最大的副反应就是氧气的析出。如果电极的析氧电位不高，则在有机物的氧化过程中将伴随大量氧气析出，从而使电流效率降低。电势范围为 1.2 V~2 V 时，有机污染物可以被氧化，而常用的玻碳电极、铂电极、金属氧化物涂层电极的析氧电位都在 1.5 V 左右，导致很多有机污染物无法被高效降解。

(2)催化活性不高。电催化的本质就是提高电极/电解液界面上电荷转移的速率。电极材料对反应速率和反应选择性有明显影响,电极材料可以对反应活化能,或者改变双电层结构从而对影响反应速率。高的催化活性直观反应在较高的氧化电流和较低的氧化电位,这是衡量电极材料的重要指标。

(3)使用寿命不长。使用寿命制约着传统碳素电极、金属电极和金属氧化电极。用于污水处理的电极的失效形式有涂层溶解、涂层剥落、涂层表面吸附钝化、基体溶解氧化等。而决定电极使用寿命的主要因素主要有涂层或薄膜和基体的结合力,稳定性,耐腐蚀性,耐电冲击性能等。

(4)导电性不好。电极的电阻增加会导致能耗增加,或者电流效率不高。研究者一般在薄膜中掺入导电性良好的元素,来提高其导电性。

由于上述问题,使得在用电化学氧化法处理污水时,电流效率较低、处理效果不佳、反应速率较慢、处理工艺成本较高,进而限制了电化学氧化处理污水的工业应用。我们应当全面考虑上述因素,寻求综合性能优异的电极材料,解决电化学氧化法在污水处理中的瓶颈问题。

## 1.3 BDD 电极的研究现状

### 1.3.1 BDD 电极的电化学性能

BDD 电极表现出许多与传统电极不同的性能<sup>[12]</sup>,包括:1)极宽的电势窗口。高质量的 BDD 电极析氢和析氧电位分别为 $-1.25\text{ V}$ 和 $+2.3\text{ V}$ (vs. SHE),电势窗口可以超过 $3\text{ V}$ ,相比而言,Pt 电极的电势窗口只有 $1.8\text{ V}$ 左右,石墨电极只有 $2.2\text{ V}$ 左右。2)腐蚀稳定性。BDD 电极即使在酸性氟化物、酸性氯化物等环境中,长时间循环使用时,BDD 电极可以保持稳定。3)惰性表面和强的抗钝化特性。BDD 电极在铁氰化物体系中进行连续 2 周的扫描,其伏安响应表现得非常之稳定。4)极低的双电层电容和背景电流。

### 1.3.2 BDD 电极的应用

#### 1.3.2.1 电化学合成

电化学合成有诸多相对于化学反应合成的优势<sup>[13]</sup>,比如:1)反应通过电子来推动,而不需要添加化学试剂,降低了成本,同时也避免了二次污染。2)电化学过程反应条件可以精确控制。3)一些氧化还原反应物,比如 $\text{Cl}_2$ , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ,

等, 在电化学过程中可以自动生产, 从而减少了反应步骤。4)不需要调节电压来保护一些基团, 就能发生选择性合成转变。尽管有这些优势, 电化学合成的工业化道路并不平坦, 主要是由于电极对的性能和稳定性不能达到要求。由于具有上述的诸多优点, BDD 非常适合有机和无机合成。BDD 电极能高效合成如  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_8^{4-}$ 、 $\text{MnO}_4^-$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{O}_3$  等强氧化性物质, 如  $\text{Ag}^+/\text{Ag}^{2+}$ 、 $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ 、 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  等金属氧化还原离子。Comninellis et al.<sup>[14]</sup> 研究了过二硫酸的电化学合成, 发现在高电势情况下, 析氧副反应非常剧烈, 而且生成了过一硫酸 (卡罗酸)。Saha et al.<sup>[15]</sup> 研究了用 BDD 电极合成过氧碳酸的方法, 并发现合成效率依赖于电流密度和电解质浓度。

### 1.3.2.2 污水处理

电化学高级氧化技术在污水处理的应用已被广泛研究, 探寻一种高稳定性、高催化活性的电极材料是其研究热点。很多电极材料都有其致命的缺陷阻碍了其工业化应用, 如石墨电极析氧电位不高, 玻碳电极表面易被污染而失活,  $\text{IrO}_2$  电极对于有机物的氧化存在选择性,  $\text{PbO}_2$  电极在服役过程中会释放有毒物质,  $\text{SnO}_2$  电极寿命不长。近些年来, 研究中心转向了 BDD 电极。研究者发现, BDD 电极对很多有机污染物如苯酚、氯酚、2-萘酚、苯甲酸等有很好的处理效果。关于 BDD 的降解机理也有很多报道, Gandini et al.<sup>[16]</sup> 发现 BDD 电极表面并不能提供有机物吸附的活性位置, 也对脂肪醇的直接氧化没有催化活性。Canizares et al.<sup>[17]</sup> 发现 BDD 析氧电位可以达到 2.3V (vs. SCE), 有机物在水分解电位之前在 BDD 上可以进行直接氧化, 但是有机污染物在 BDD 上的氧化的最主要的途径是通过强氧化性的中间产物作为媒介的间接氧化。Comninellis et al.<sup>[18]</sup> 提出了 BDD 电极的间接氧化机理和动力学模型, 发现电流效率受初始污染物浓度和电流密度的影响。朱秀萍等人<sup>[19]</sup> 发现 BDD 电极对有机污染物良好的处理效果并不是因为 BDD 电极产生的  $\cdot\text{OH}$  数量多于其他电极, 而是因为 BDD 电极可以促进自由态的  $\cdot\text{OH}$  生成, 而吸附态的  $\cdot\text{OH}$  易于相互结合发生析氧副反应。

### 1.3.2.3 电化学检测

BDD 电极具有极小的背景电流、很宽的电势窗口、良好的耐蚀性、表面惰性等特点, 这些性质使其在电化学检测中有光明的应用前景。在 BDD 电极上, 简单的电流测定即可检测有机物的成分, 而且在微量化合物成分探测方面表现出很高的灵敏性和可重复性。BDD 电极借助流动注射技术, 已被应用于有机物, 药物和生物分子的检测分析, 例如, 聚胺、二硫化物、叠氮化合物、磺胺类药物、

等。BDD 电极还能用于多种痕量有毒金属离子的电分析测试。

#### 1.3.2.4 生物传感器

BDD 具有非常好的生物相容性。因为 BDD 是金刚石（碳）材料，而且在使用过程中不会释放有毒物质，人类身体也含有大量的碳元素，故排异反应的可能性很小。另外 BDD 有化学惰性，不易于人体内其他物质反应。所以，BDD 电极非常适用于生物传感器方面。此外，金刚石的表面终端对其电化学性能影响很大，关于金刚石表面修饰并用于传感器领域的研究也越来越多。目前在 BDD 电极表面的共价修饰主要有以下几个思路：与羟基集团、碳基集团反应；氢终端与氧终端、氯终端、氟终端的转变；高温真空退火或紫外辐射后，改变 C-C 键合，在纯金刚石表面催化发生烯烃的环加成反应；在电化学催化或光化学催化作用下，发生自由基间的反应，使得漆酶分子与电极表面可以恰当连接，还可用作生物燃料电池。

#### 1.3.3 BDD 电极在污水处理中的研究现状

BDD 电极可以降解有机污染物，这些污染物是常规的电极很难降解的。下面按污水类别对近些年来国内外 BDD 电极在电化学污水处理中应用的研究情况和实验结果简要叙述。

##### 1.3.3.1 染料废水

吉林大学化学学院孙见蕊<sup>[20]</sup>运用 MPCVD 法制备了 Ti 为基体的 BDD 电极，进行了对茜素红的降解实验。该染料是一种典型的蒽醌化合物，可溶于水，并在酸碱指示剂和染料中应用较广，COD 值高，常被作为染料废水的代表。实验表明，茜素红氧化受传质控制，在 BDD 上是直接氧化的，色度和 COD 可以同时移除，而且中间产物的量极少，这也表明 BDD 电极可以高效降解染料废水。

土耳其安那多鲁大学 Yusuf Yavuza 和 Reza Shahbazi<sup>[21]</sup>采用 BDD 电极于双极流动塔反应器中处理了纺织工业中常见的含活性黑 5 染料废水。这类染料废水通常具有大量悬浮粒子，高的 pH、盐度、COD 浓度。试验考察了流动速率、支持电解质 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浓度、溶液 pH 值、电流密度、染料浓度对色度去除率的影响。结果表明，电流密度 1 mA/cm<sup>2</sup>，自然 pH，流动速率 100 ml/min，Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浓度 0.02 mol/L 的最优条件下，可以在给定时间内达到 97% 的色度去除率，51% COD 去除率和 29.3% TOC 去除率。

意大利罗马大学的 Elisabetta Petrucci 和 Daniele Montanar<sup>[22]</sup>用 BDD 电极处理了取自典型活性染色过程并经过漂白和软化主要含活性蓝 19 的混合染料废水。实验研究了碳酸盐、温度、电流密度等对降解效率的影响。结果表明,碳酸盐浓度对色度去除有反作用,氯化物和添加剂对色度去除有促进效果,完全矿化只存在于特定温度下,脱色过程主要通过电致活性氯为媒介的间接氧化,而 COD、TOC 的去除是通过 BDD 表面产生的羟基自由基的直接氧化。

希腊克里特理工大学 Eleni Tsantaki 等<sup>[23]</sup>用 BDD 电极处理了取自纺织染坊的含有 17 种染料和其他辅助无机物多组分染料废水。研究了电流密度、电解质浓度、初始溶液 pH、温度等处理参数对处理效率 (TOC、COD、色度) 的影响。180 分钟后可以达到 85% 的矿化率和完全脱色。而且降解效果在高电解质浓度和低 pH 值时最好,单位质量 COD 去除所需能耗在低电流密度时较低,在高电流密度下能耗因为副反应而造成不必要的浪费。

西班牙巴萨罗那大学 Abdellatif El-Ghenymy 等<sup>[24]</sup>用 BDD 电极在分别在有、无隔膜电解槽反应器中处理了橙黄 G 偶氮染料。0.52 mmol/L 的染料在两种电解槽中都能被完全脱色,在电流密度高时脱色更快。在有隔膜的电解槽中,电流密度  $\geq 66.7 \text{ mAcm}^{-2}$  时,完全矿化可在 330 min 内完成,而在无隔膜的电解槽中,矿化时间在电流密度  $150 \text{ mAcm}^{-2}$  时需要 420 min,在染料浓度为 6.34 mmol/L 时亦是如此。矿化电流效率在低电流密度和高染料含量时较高。染料去除遵循伪一级动力学过程,而且芳香族副产物被快速去除而不会累积。

巴西北里约格朗德联邦大学 Aline Maria Sales Solano 等<sup>[25]</sup>用 BDD 电极处理了雷马素红 BR 和诺威克隆蓝 C-D 的染料废水,并处理了巴西纺织工业排放的实际污水。实验表明,过氧化硫酸氢盐和活性氯可以提高色度和 COD 去除率。然而处理实际废水时,为了防止有机氯化物的形成,NaCl 的量有一个上限。

巴西圣保罗大学 Willyam R.P. Barros 等<sup>[26]</sup>用电化学方法和超声辅助电化学方法处理了稀碱溶液中的萘属植物染料 (一种在造纸、纺织、食品、饮料、医药行业普遍存在的染料,有些甚至被划分为内分泌干扰物)。实验结果表明,超声处理对于萘属植物染料的脱色收效甚微,电化学方法 (ECh) 和超声电化学法 (SECh) 对于染料在  $50 \text{ mAcm}^{-2}$  电流密度下,在 90 min 内达到 90-95% 的去除率。染料的去 除遵循伪一级动力学过程,SECh 反应更快,证明了一种空穴过程和电化学系统的协同效应。总有机碳去除率方面:电流密度  $35 \text{ mAcm}^{-2}$  时,ECh 达到 85% 而 SECh 达到 90%; 电流密度  $50 \text{ mAcm}^{-2}$  时,ECh 达到 96% 而 SECh 达到 98%。

巴西圣卡洛斯大学 José M. Aquino 等<sup>[27]</sup>在压滤器反应器中用 Nb/BDD 或者 Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> 为阳极,在不同电流密度、温度下处理了实际纺织废水。最佳实验

条件是：电流密度  $j=5 \text{ mAcm}^{-2}$ ，温度  $55^\circ\text{C}$  以达到最佳的流体动力学条件。另外，添加氯离子将显著增加脱色效率，在单位体积电量为  $2 \text{ KAhm}^{-3}$  时，能达到超过 90% 污水相对吸收率。Nb/BDD 对污水实际处理时只需  $7 \text{ KAhm}^{-3}$ ，能耗为  $30 \text{ KWhm}^{-3}$ 。

巴西北里奥格兰德联邦大学 J.H. Bezerra Rocha 等<sup>[28]</sup>用 BDD 电极和 Pt/Ti 电极处理了诺威克隆黄 C-RG 染料废水。实验表明，Pt/Ti 电极对色度的去除效果很好（100% 色度去除率），原因是偶氮染料团的断裂，BDD 电极对色度去除和有机物去除效果都理想（95% 色度去除率，大于 87% 的有机物去除率），原因是染料在其化学结构的不同部分都能断裂。最后研究了卤素在析氧反应伴随着电化学燃烧和电催化机制等方面的作用。

伊朗伊斯兰自由大学 Behrouz Vahid 等<sup>[29]</sup>设计了一个循环模式的光辅助电化学系统来降解含酸性蓝 92 的偶氮染料废液。实验结果表明，光分解法、电化学氧化、光辅助电化学氧化三种方法在 45 min 后降解率分别为 27.98%、37.65% 和 95.86%。降解效率随着电流和流动速率的增加而增加，随初始染料浓度升高而降低，pH 的最优化值为 6。120 min 的光辅助电化学氧化后，TOC 去除率可以达到 93.24%。

### 1.3.3.2 石油焦化废水

天津理工大学电子信息与通信工程学院沈锋英、常明等<sup>[30]</sup>在  $55 \times 55$  的 Ta 片上运用 CVD 方法制备了 BDD 电极，采用循环电解法处理了中原油田采油六厂的石油污水，原始污水 COD 为  $1200 \text{ mg/L}$ 。实验研究了电解时间，槽电压，电极间距对 COD 移除率的影响，结果表明槽电压 8V，电极间距 2 mm，经过 5h 电解废水的 COD 移除率达到了 93.9%，并且做了阴极替换实验，最后对 COD 降解机理做了分析。

南京航空航天大学机电学院陈兴峰、戴军之等<sup>[31]</sup>在 EACVD 金刚石膜沉积系统上制备出了 BDD 厚膜电极，处理了石油焦化废水和药厂废水，并从降解过程中 COD 的变化，污水处理过程中颜色变化，处理前后电极 SEM 照片的角度与  $\text{IrO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$  钛涂层电极进行了对比。

北京大学的朱秀萍等<sup>[32]</sup>用 BDD 电极降解了取自山西焦化厂的经生物降解的焦化废水。在实验条件为电流密度  $20\text{-}60 \text{ mA/cm}^2$ ，pH 3-11，温度  $20\text{-}60^\circ\text{C}$  的情况下，可以完全矿化有机废水，过剩的氨氮键在 pH 位碱性范围时完全去除，并且与其他电极相比，BDD 在 TOC、氨氮键去除率方面效率更高。达到国家排放标准时 BDD 阳极系统的能耗 ( $64 \text{ KWhkgCOD}^{-1}$ ) 仅为  $\text{SnO}_2$  和  $\text{PbO}_2$  阳极的 60%。此外，深入研究表明，有机物在 BDD 阳极上的降解主要是通过羟基自由基的间

接氧化过程。

突尼斯 Sfax 大学 Boutheina Gargouri 等<sup>[33]</sup>用 Ta/PbO<sub>2</sub> 阳极和 BDD 阳极处理了取自突尼斯国家石油公司石油勘探工厂的石油废水。两种电极分别处理废水 11 小时和 7 小时后, COD 去除率达到 85%和 96%, BDD 电极在去除石油碳水化合物时表现出高的氧化率和低能耗。电化学氧化将是一种高效低耗的处理高浓度石油工业废水的方法。

巴西北里奥格兰德州立大学 André Jailson Cabral da Silva 等<sup>[34]</sup>用 BDD 阳极和 Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 电极在流动反应器中处理了三种石油化工业排放的典型废水。结果表明, BDD 电极 TOC、COD 去除率更高, 而且 Cl<sup>-</sup>浓度将提高电化学产生的强氧化剂, 来促进降解效率。

巴西圣卡洛斯大学 R.B.A.Souza 等<sup>[35]</sup>用 BDD 电极流动反应器处理了实际炼油厂的含酚废水。实验表明, 电流效率和能耗强烈依赖于电流密度和流动速率, 尽管 100%的电流效率可以再某些条件下达到, 但降低能耗以达到实际处理大量废水的要求需要优化电流密度到合适的值。此外, 试验中 Nb/BDD 电极在 300 h 电解后出现明显点蚀。

### 1.3.3.3 医药废水

郑州大学水利与环境学院于鲁翼, 郑州大学环境政策规划评价研究中心的孔德芳等<sup>[36]</sup>采用瑞士 CSEM 公司研制开发的(清华大学提供)的 BDD 电极(直径 100 mm, p-Si 基体上采用 HFCVD 方法制备, 厚度约 1.03 μm, 电阻率 1~10 Ωcm), 在自制的电解槽中, 处理了取自郑州医院的医用废水。实验研究了电流密度、消毒时间及 Cl<sup>-</sup>浓度对粪大肠杆菌去除率的影响。结果表明, 医疗废水中 Cl<sup>-</sup>浓度达到 200 mg/L 以上, 消毒接触时间 ≥ 9 s, 出水即可满足 GB18466-2005《医疗机构水污染物排放标准》粪大肠杆菌数均不得超过 500 MPN/L。

葡萄牙贝拉地区大学 L. Ciríaco 等<sup>[37]</sup>用 BDD 电极和 Ti/Pt/PbO<sub>2</sub> 电极降解了含布洛芬的医药废水。布洛芬是一种用来消炎镇痛退热的非处方药, 被视为最为重要的医药污染物之一。实验表明, 两种电极都对布洛芬有良好的处理效果, COD 去除率在 60-95%, TOC 去除率在 48%-92%, BDD 处理效果更佳。两种电极在 20 mA/cm<sup>2</sup>时表现出的电流效率和矿化电流效率相似, 但在 30 mA/cm<sup>2</sup>时 BDD 明显较大。另外, BDD 电极燃烧效率在较低电流密度时略高于 Ti/Pt/PbO<sub>2</sub> 电极, 在 30 mA/cm<sup>2</sup>时燃烧效率几乎都能达到 100%。

西班牙埃斯特雷马杜拉大学 Joaquín R. Domínguez 等<sup>[38]</sup>在恒流模式下用 BDD 电极处理了含酪洛芬(一种典型的内分泌干扰化合物)的废水。实验研究了电流、pH、支持电解质浓度、溶液流速等因素对降解的影响, 其中电流影响最

大。能使酪洛芬 100%去除的最优化条件是 pH 3.99、 $Q_v=1.42 \text{ cm}^3/\text{min}$ 、电流密度为  $235 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 、支持电解质浓度为  $0.5 \text{ mol}/\text{L}$ 。

瑞士基础科学 Chloe Indermuhle 和西班牙哈恩大学 José Robles 等<sup>[39]</sup>用电化学氧化 (CDEO) 和超声电化学氧化 (CDSEO) 处理了含咖啡因的废水。实验表明, 在低浓度时, 去除效率随电流密度增加而显著增加, 此外, 咖啡因的去除比 TOC 的去除更快, 证实了中间产物的产生。在氯介质中, 咖啡因去除效率更高, 但会出现更多中间产物。液相色谱和质谱分析仪对中间产物的表征结果表明咖啡因的超声电化学氧化遵循高级氧化过程相似的机制。

巴西圣保罗大学 Rafael Machado Reis 等<sup>[40]</sup>用 Ti-BDD 为阳极的流反应器处理了含安乃近的废水。安乃近在  $\geq 4.0 \text{ V}$  的条件下, 在 120 min 内完全降解, 总有机碳的最高去除率在施加电压  $5.0 \text{ V}$ 、电解质流速  $300 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$  条件下, 2 h 可以达到 52%, 8 h 可以达到 95.2%。

西班牙埃斯特雷马杜拉大学 Teresa González 等<sup>[41]</sup>用 BDD 电极在恒流模式下处理了甲氧苄氨嘧啶抗生素废水。实验发现, 电流密度是影响甲氧苄氨嘧啶抗生素的最重要的因素, 其次是盐浓度和 pH。100%降解的最优实验条件是 pH 为 3、流动速率为  $1.25 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ 、电流密度是  $207 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 、支持电解质浓度时  $0.49 \text{ mol}/\text{L}$ 。

南京农业大学 Chunyong Zhang 等<sup>[42]</sup>用 BDD 电极处理了溴化乙锭废水。溴化乙锭是一种高灵敏度荧光染色剂, 也是生物医院实验室大量排放的 DNA 插入污染物。结果表明, 溴化乙锭的降解遵循伪一级反应, 由质量传递过程控制。在相同条件下和  $\text{PbO}_2$  电极的对比表明, BDD 技术是一种优秀的溴化乙锭处理技术。

巴西戈亚斯联邦大学 Kamila P. de Amorim 等<sup>[43]</sup>用装有 BDD 电极的压滤电化学反应器同时处理了含两种抗生素 (磺胺甲恶唑、甲氧苄氨嘧啶) 的废水。在最优化条件电流密度  $36 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 、 $\text{pH}=5.0$ 、流速  $5.0 \text{ L}/\text{min}$  下, 3 小时后两种抗生素降解率可达 90%。

巴西蒂拉登特斯大学 Eliane Bezerra Cavalcanti 等<sup>[44]</sup>用 Pt 电极和 BDD 电极处理了奥美拉唑 (一种常见胃药)。实验表明, 在电致  $\text{H}_2\text{O}_2$  消耗量为  $18 \text{ Ah}/\text{L}$ , 电流密度  $100 \text{ mA}/\text{cm}^2$  时总有机碳去除率为 78%, 但 Pt 电极处理效率很低。增加电流密度将加速降解过程, 但会降低矿化电流效率。

西班牙巴萨罗那大学 Abdellatif El-Ghenymy<sup>[45]</sup>在 BDD 电极为阳极的隔膜电解槽中降解了抗生素磺胺甲嘧啶。 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液浓度为  $0.5 \text{ mol}/\text{L}$ , pH 为 3.0, 电流密度  $\geq 66.6 \text{ mA}/\text{cm}^2$  时,  $193 \text{ mg}/\text{dm}^3$  的药品溶液矿化率可以达到 98%。实现同样矿化量在无隔膜的电解槽中电流密度需要  $\geq 100 \text{ mA}/\text{cm}^2$ , 但降解率果和降解效率更低。此外, 提高药品废液浓度, 降低电流密度可以提高矿化电流效率。

巴西圣卡洛斯大学 Juliana R. Steter 等<sup>[46]</sup>研究了尼泊金甲酯的在 BDD 电极上的电化学氧化路径。降解过程根据实验条件和的矿化率不同,受电子转移控制,抑或受质量传递控制。浓度变化对电极时间的函数表明,降解过程遵守伪一级反应定律。

#### 1.3.3.4 农药废水

上海交通大学环境科学与工程学院刑剑飞<sup>[47]</sup>以 Ta-BDD 电极为阳极, Ti 板为阴极制备了模块化掺硼金刚石薄膜电极废水处理装置,处理了江苏某农药厂五类典型的难降解有机废水, COD 去除率均达到 80%以上。同时,废水 AN 值去除率达到 90%以上,表观上,废水从酱色降解为无色。

巴西圣保罗大学的 S.A. Alves 等<sup>[48]</sup>研究了不同掺硼量(5000 ppm~30000 ppm)的 Ti-BDD 阳极对除草剂丁噻隆的降解。所有的阳极对丁噻隆的降解都遵循类似的伪一级反应动力学过程,反应常数为  $3.2 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ,最大矿化效率达到了 80%。高压液相测谱和紫外分光光度计检测发现所有电极降解丁噻隆时有类似的中间产物,离子色谱表明增加电流密度会导致硝酸根离子的增加,所有电极在电流密度  $\geq 150 \text{ mA/cm}^2$  时,都能形成硝酸根离子。此外,低掺硼量(5000 ppm)的 BDD 薄膜在降解丁噻隆时效率比高掺硼量的 BDD 薄膜效果更佳。

巴西传感材料实验室和巴西国家太空署 G.S. Cordeiro, 圣保罗大学 R.S. Rocha 等<sup>[49]</sup>采用 Ti-BDD 阳极在流动反应器中处理了丙溴磷(有机磷杀虫剂)废水。在沉积时间 7 h,反应器流速  $300 \text{ Lh}^{-1}$  的最佳条件下,在 120 min 内,超过 95%的丙溴磷被降解, TOC 去除率达到 87%。

突尼斯斯法克斯大学 Youssef Samet 等<sup>[50]</sup>用 BDD 电极为阳极,石墨碳棒为阴极处理了毒死蜱杀虫剂废液。结果表明毒死蜱的降解取决于初始浓度、电量密度、温度。COD 降解遵循伪一级反应过程,受质量传递过程控制。COD 去除率在电流密度不超过  $20 \text{ mAcm}^{-2}$  随电流密度增加而增加,随后下降。最佳条件为,初始 COD=456 mg/L,电流密度  $20 \text{ mAcm}^{-2}$ ,温度  $70^\circ\text{C}$ 。

台湾国立屏东科技大学 Te-San Chen 等<sup>[51]</sup>用 BDD 电极处理了 N, N-二乙基-3-甲基苯甲酰胺(DEET)废水,并与 Pt 电极和  $\text{PbO}_2$  电极进行了比较。DEET 在 BDD 上的电化学氧化是不可逆过程,降解效果随电流密度增大而增大,受温度影响不大。实验在  $0.75 \text{ A/cm}^2$ ,  $50^\circ\text{C}$  条件下处理了城市废水处理站二次废水、地下水、河水、DEET 标准工业废水。TOC 去除率排序为:城市废水处理站二次废水 > 地下水  $\approx$  河水 > DEET 标准工业废水。

巴西圣保罗大学 Suellen A. Alves 等<sup>[52]</sup>用 Ti/BDD 电极处理了杀虫剂甲基对硫磷。实验表明,电流密度  $100 \text{ mAcm}^{-2}$  时在 180 min 之后去除率达到了 81.2%。

巴西圣卡洛斯大学 F.L.Souza 等<sup>[53]</sup>研究了 BDD 电极对灭草烟(一种除草剂)的降解。由于此电化学过程是受质量传递控制,最大电流效率在低电流密度时得到,能完全降解的灭烟草范围在 4.6~100 mg/L。实验发现灭烟草在 BDD 电极上最终电化学氧化产物是甲酸、乙酸、异丁酸。

### 1.3.3.5 炸药废水

西南科技大学材料科学与工程学院周杰、陈百利<sup>[54]</sup>采用自制的 BDD 电极电化学降解了高浓度二硝基重氮酚废水,结果表明:电流密度为 20 mA/cm<sup>2</sup>时,电流效率高;使用 KCl 为电解质时,电解效果显著,且浓度为 2.0 g/L 时,电解效果最优。

清华大学李学敏、汪家道、刘峰斌<sup>[55]</sup>在直径 100 mm 的 p-Si 基片上采用 HFCVD 方法沉积了厚度约 1.27 μm,电阻率 < 0.1 Ω cm<sup>2</sup> 的 BDD 薄膜。采用循环流动的方法,处理了炸药废水。炸药废水取自某化工厂的实际工业废水,含有较高浓度 AlCl<sub>3</sub>、二苯胺及副产物和苯胺, COD 大约在 12000 mg/L。实验结果表明, j 越大, COD 去除率和 ICE 越大,二苯胺会因为电解而聚合, COD 可以通过沉淀快速减小。

## 1.4 本文的研究内容

综上所述, BDD 电极具有良好的导电性、宽的电势窗口、极小的背景电流、高的化学和电化学稳定性、好的抗腐蚀性能、优良的力学性能等特点,是一种在电化学氧化处理污水领域极有应用前景的电极材料。BDD 电极在污水处理中应用的研究是一个前沿的交叉学科课题,涉及材料学科,同时也与目前极受关注的环保问题相关,必将有着非常诱人的应用前景。本文主要进行了 BDD 电极在电化学污水处理中应用的基础研究,在金属铌(Nb)基体上用 HFCVD 法制备了 BDD 薄膜,并优化了制备工艺的参数,获得了高质量的 BDD 薄膜,随后通过 BDD 电化学氧化降解几种难降解污水的试验,检验了 BDD 电极用于污水处理的效果,为 BDD 电极污水处理工业化提供可靠的实验理论依据。

详细地说,本文的主要内容:

第一章简要介绍了课题的背景,有机废水的处理方法,电化学氧化法及其电极材料,重点介绍了 BDD 电极的电化学性能及其在污水处理中的研究进展,指出 BDD 电极是一种性能优异,具有巨大应用潜力的新型电极材料。

第二章主要介绍了 HFCVD 工作原理、BDD 的制备和表征、电化学氧化法降

解污水实验、污水水质的表征和以上环节所用到的设备、仪器和原料。

第三章主要介绍了制备参数(如硼掺杂浓度和沉积时间)对 BDD 表面形貌、质量、电化学性能等方面的影响,最终得到了高质量的 BDD 薄膜。

第四章主要介绍了 BDD 电极的污水处理实验,包括对垃圾渗滤液浓缩液和染料废水的处理,通过检测 COD、AN、色度等指标评估了 BDD 电极的污水处理效果。

## 2 实验材料和实验方法

### 2.1 实验材料、试剂和设备

表 2-1 为本文用到的主要实验材料和试剂，表 2-2 为用到的主要实验仪器和设备。

表 2-1 实验材料和试剂

试剂与材料	纯度和型号	生产厂家
乙醇	分析纯 AR	天津恒星化学试剂制造有限公司
丙酮	分析纯 AR	上海凌峰化学试剂有限公司
氢气	纯度 $\geq 99.999\%$	长沙鑫湘气体化工有限责任公司
甲烷	纯度 $\geq 99.999\%$	北京普莱克斯实用气体有限公司
乙硼烷	5%B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , 余下 H <sub>2</sub>	佛山市华特气体有限公司
铌片	含量 $> 99.95\%$	宝鸡市益豪金属材料有限公司
铂片	纯度 99.99%	武汉高仕睿联科技有限公司
导电银浆	DB2016	武汉双键开姆密封材料有限公司
AB 型环氧树脂胶	-	广东爱必达胶粘剂有限公司
98%浓硫酸	优级纯 GR	株洲星空化玻有限公司
铁氰化钾	优级纯 GR	天津光复精细化工研究所
氢氧化钠	分析纯 AR	西陇化工股份有限公司
硫酸银	分析纯 AR	广州市金珠江化学有限公司
硫酸汞	分析纯 AR	贵州省铜仁化学试剂厂
重铬酸钾	分析纯 AR	天津光复科技发展有限公司
试亚铁灵	分析纯 AR	上海麦克林生化科技有限公司
酒石酸钾钠	分析纯 AR	上海埃彼化学试剂有限公司
氢氧化钾	分析纯 AR	西陇化工股份有限公司
碘化钾	分析纯 AR	广州迪鑫多科学仪器有限公司
碘化汞	分析纯 AR	福州市友邦化工科技有限公司

表 2-2 实验仪器和设备

仪器与设备	型号	生产厂家
HFCVD 沉积设备	-	瑞典皇家工学院
电化学工作站	CHI660e	上海辰华仪器有限公司
实验室超纯水器	UPT-I-10T	长沙艾克赛普仪器设备有限公司
紫外-可见分光光度计	UV-2600	日本岛津公司
微波闭式消解仪	GZ-WXJ-III	长春乐镭科技有限公司
电子天平	CP513	奥豪斯仪器有限公司
溶解氧测定仪	JPBJ-608	雷磁-上海仪电科学仪器有限公司
精密 pH 计	PHSJ-4A	雷磁-上海仪电科学仪器有限公司

表 2-2 实验仪器和设备 (续)

电导率仪	DDS-307A	上海佑科仪器公司
直流稳压电源	RXN-305D	兆信电子仪器有限公司
拉曼光谱仪	LabRAM HR800	法国 Horiba JobinYvon 公司
扫描电子显微镜	Nova NanoSEM 230	荷兰 FEI 公司
超声波清洗器	KQ218	昆山市超声仪器有限公司
蠕动泵	KCP-C	卡川尔流体科技有限公司

## 2.2 BDD 电极的制备

### 2.2.1 HFCVD 原理

金刚石和石墨是碳在自然界的两种存在形式,自由能差非常低,但两者之间反应势垒非常高,所以两者之间的转变十分困难。由图 2-1 可知,CVD 金刚石是在石墨为稳定相,但金刚石为亚稳相的区域,所以低温低压化学气相沉积金刚石薄膜的过程是于热力学非平衡状态下进行的,而金刚石和石墨的化学为非常接近,在该区域沉积时,两者都能生产。所以,为了得到高纯度的金刚石,需要抑制石墨相的生长,这也成为 CVD 金刚石沉积工艺的关键点之一。

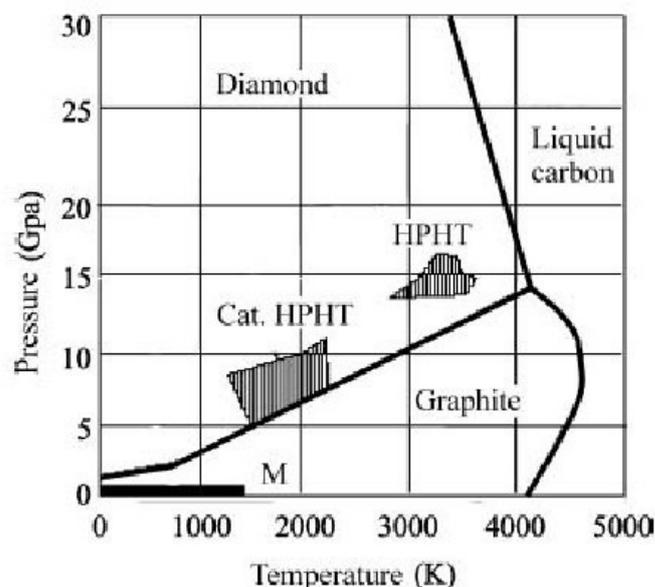


图 2-1 碳的相图

CVD 沉积金刚石的基本过程可以简单分为四个阶段: 1) 碳源和氢气经过高温热解或者等离子体作用后,分解为碳、氢原子和其它活性游离基团; 2) 这些基团与基底结合形成一层很薄的碳化物中间层; 3) 碳原子在中间层上形成金刚石晶核; 4) 晶核在一定的条件下长大为金刚石薄膜。HFCVD 法制备金刚石薄膜

的过程如图 2-2 所示。

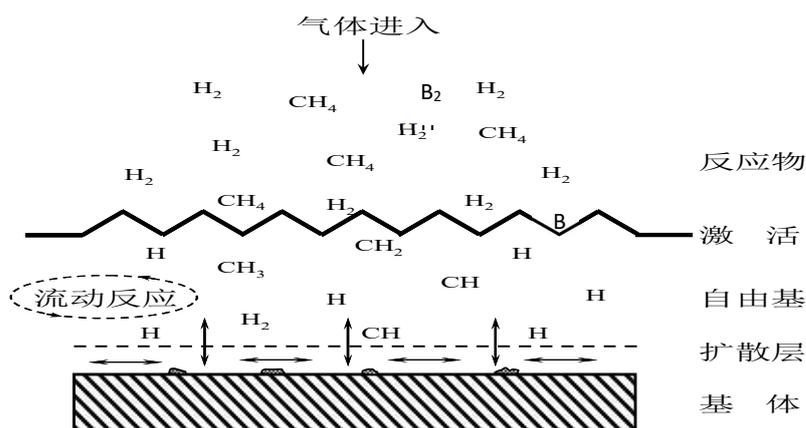


图 2-2 气体在化学气相沉积过程中的反应过程

在 HFCVD 沉积金刚石过程中，热丝的高温可以激活氢分子，产生充足的活性氢原子。这些原子态的氢不仅可以稳定金刚石表面的“悬挂键”，还可以有效地刻蚀石墨相，纯化金刚石薄膜，因为活性原子态氢能对非金刚石相进行快速的刻蚀，而对于金刚石相，其刻蚀速率相对缓慢。

关于 CVD 金刚石的生长机制，研究者从实验现象、动力学和热力学等方面建立了很多金刚石的生长模型，比较著名的有：王季陶等人提出的非平衡热力学反应耦合模型<sup>[56]</sup>，B.V.Spitsyn 提出的原子氢择优腐蚀模型<sup>[57]</sup>，M.Sommer 提出的准平衡模型<sup>[58]</sup>等，这些模型虽然没法完全诠释金刚石的生长机制，但是它们都分别从不同方面阐述了 CVD 金刚石膜的生长机理，对于探究金刚石的生长规律具有重要指导意义。

### 2.2.2 HFCVD 沉积系统

本实验采用的设备是由瑞典皇家工学院设计制造，如图 2-3 是其实物图和示意图。该系统由以下几个部分构成：真空系统、气路系统、热丝加热系统、温度压力测试系统、冷却水系统。

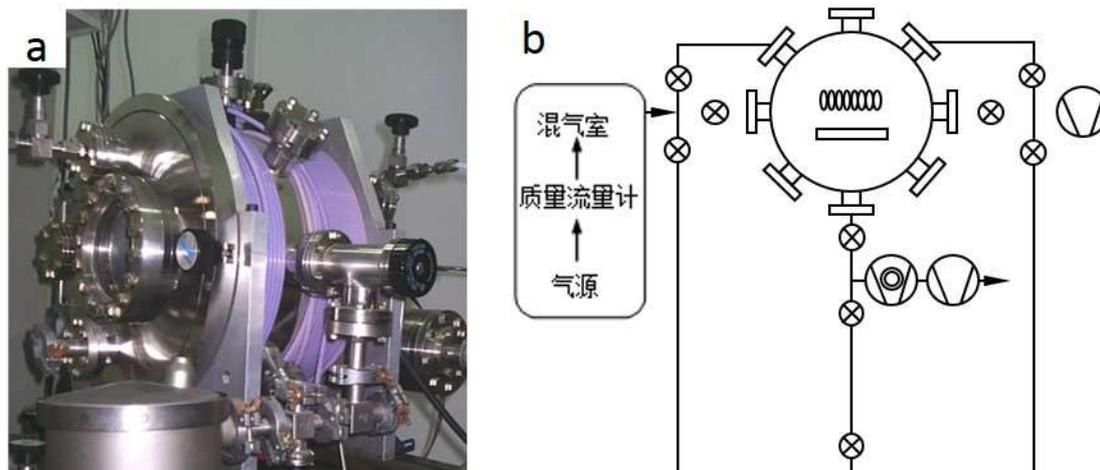


图 2-3 化学气相沉积系统 (a)设备实物图, (b)设备示意图

实验采用 D08-3C/ZM 型流量计来控制反应气源的流量，气体流量比通过调节流量计旋钮来调控，待反应气体在混气室混合均匀后，打开混气阀使混合气体进入反应腔。反应腔是一个尺寸为  $\Phi 300 \text{ mm} \times H240 \text{ mm}$  的超高真空的且带观察窗口的不锈钢圆柱形腔体，与各种气、电、液的供给管道相连。ZXZ-4B 型旋片式真空泵和电磁阀来进行抽气工作，调节反应腔外的控制阀来调节压强，压强值显示在 ZDY--1 真空计上。通过调节加载于灯丝两端的电压、电流值以及灯丝距基台的距离来控制样品表面的温度。实验所选择的灯丝是钨丝，热丝通过钨电极和水冷铜框架相连。灯丝温度可通过 WGG2-323 型光学高温计测定，基体温度由基台上镍铬-镍硅热电偶测量。

### 2.2.3 BDD 电极制备过程

#### 2.2.3.1 基底预处理

基底材料是影响 BDD 成核、生长、形貌和结构的关键因素之一，选择基底材料的原则有：1) 基底材料表面易生成该材料的碳化物；2) 基底材料的热膨胀系数和晶体结构与金刚石接近；3) 基底材料导电性良好，机械性能好，耐腐蚀性能好。本文中 choice 铌 (Nb) 作为 BDD 的基底材料，因为 Nb 具有良好的导电性、机械性能、化学惰性和电化学惰性，并且 Nb 和 C 的热膨胀系数相差不大，可以得到结合良好的薄膜材料。金属 Nb 的性质如表 2-3 所示。

表 2-3 金属铌 (Nb) 的性质

原子序数	41
晶体结构	BCC
晶格常数 (m)	$3.294 \times 10^{-19}$
密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	$8.57 \text{g}/\text{cm}^3$
导热率(20~100°C)/ $\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$	54.34
线膨胀系数( $\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ )	7.1
莫氏硬度	6
电阻率 (20°C) / $\Omega \cdot \text{cm}$	$13.2 \times 10^{-6}$
沸点 ( $^\circ\text{C}$ )	4840
熔点 ( $^\circ\text{C}$ )	$2470 \pm 10$

在薄膜沉积之前，对基底进行预处理的过程如下：

1) 切割试样：考虑到真空腔体积和热丝辐射范围，并尽量得到均匀的 BDD 薄膜，本文中将 Nb 板通过线切割的方式切成  $20 \times 15 \times 1 \text{ mm}$  的小 Nb 片作为基底使用。

2) 表面研磨：按顺序用 200#、400#、600#、800# 的金相砂纸打磨 Nb 基体表面。

3) 丙酮清洗：将 Nb 片置于丙酮中超声清洗 10 min，之后冲洗表面。

4) 增强形核处理：将 Nb 片置于金刚石粉和丙酮的混合悬浊液中，超声种晶 20 min，随后用去离子水冲洗表面。

5) 乙醇清洗：将 Nb 片置于乙醇中超声清洗 10 min，之后用去离子水冲洗表面，吹干备用。

### 2.2.3.2 灯丝预处理

本实验所采用的灯丝是  $\phi 0.38 \text{ mm}$  的钨丝，绕灯丝使其为螺旋状，一共 10 圈，绕丝的目的是灯丝烧开后可以使金刚石沉积面积更大，同时沉积过程中不容易变形，使基底均匀受热。

在制备薄膜前需要碳化预处理灯丝，其主要因素有以下几点：1) 钨丝在超过  $2000 \text{ }^\circ\text{C}$  时大量蒸发，有可能污染金刚石膜，碳化可以使热丝表面形成一层碳化物保护层；2) 灯丝碳化过程中灯丝严重变形，导致温度场变化。灯丝碳化可以提高样品的均匀性和重复性；3) 灯丝在碳化过程中电阻变化较大，导致热丝

表面电子发射不稳定，不利于基底表面金刚石形核、生长。

本文中对灯丝碳化预处理的条件是 2%CH<sub>4</sub> 浓度，3.5 kPa 的气体压强、2400 °C 左右的灯丝温度。

### 2.2.3.3 BDD 薄膜的沉积

将预处理好的基底放入沉积室内，调整好热丝和基底的距离，将沉积室抽真空，按预定的 C/H 比例通入 H<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub>，预定的 B/C 比例通入溶于 H<sub>2</sub> 的 B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 气体，达到设定的气体流量比时，打开电源，调节通过热丝的电流给热丝加热到预设温度，并调节沉积室内气压至预设值，开始沉积金刚石薄膜。达到预定的沉积时间后，按一定的速率开始降温，同时关闭 CH<sub>4</sub> 和 B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 气瓶，仅通入 H<sub>2</sub>，刻蚀非金刚石相。

### 2.2.3.4 BDD 电极的封装

BDD 电极封装过程如下：

1) 打磨表面：为了去除 Nb 基底表面的油污和氧化物薄膜，在细砂纸上对 Nb 片除了金刚石沉积面之外的表面进行打磨

2) 导线粘接：将铜线铺展与 Nb 片未沉积金刚石的面，用银粉导电胶粘结铜导线和 BDD 样品背面，放置约 2 小时，等待其充分凝固粘合

3) 绝缘封装：把绝缘的 AB 型环氧树脂混合后，涂覆在 BDD 电极除了金刚石沉积面之外的表面。

4) 检测封装效果：大概 6 h 之后，绝缘胶的强度将达到最大值，用万用表来检测封装效果

整个封装过程如图 2-4 所示。

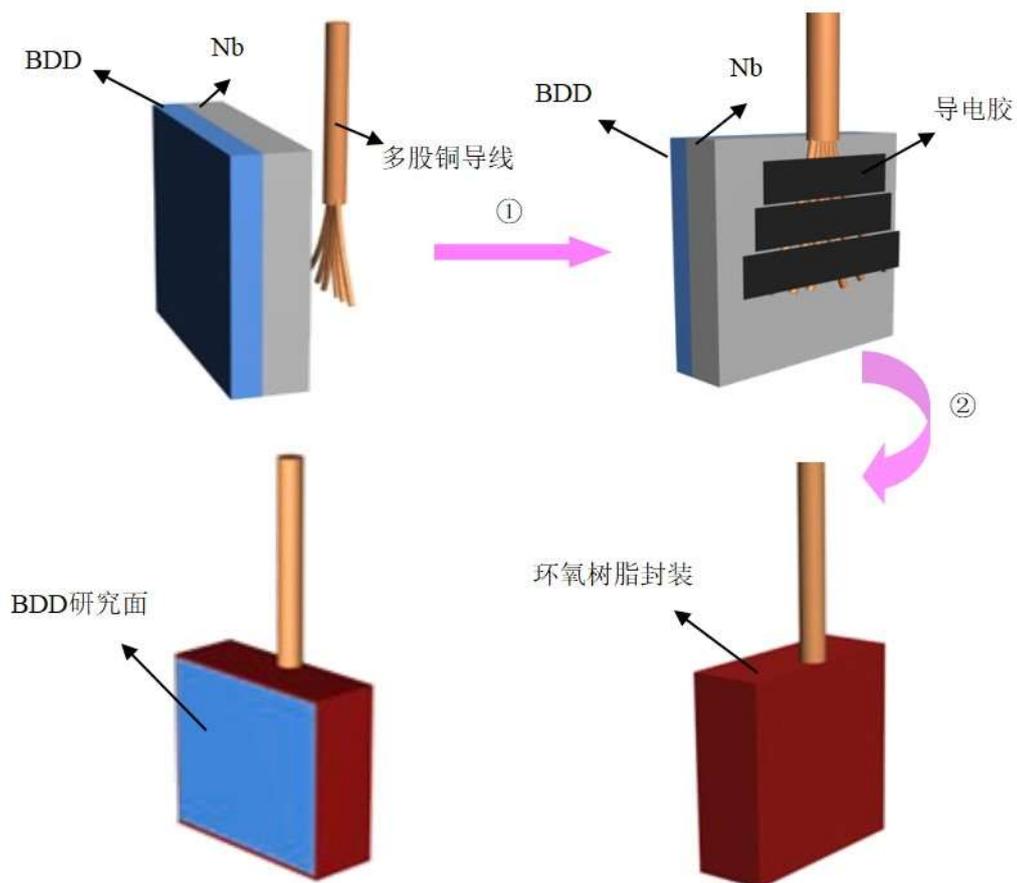


图 2-4 BDD/Nb 电极封装过程图解

## 2.3 BDD 电极的性能表征

### 2.3.1 扫描电子显微镜

扫描电子显微镜 (SEM) 的工作原理是：入射电子束经过多级电磁透镜汇聚成极细的电子束，随后在样品的表面进行扫描，与之相互作用产生 X 射线、二次电子、背散射电子、荧光等信号，相应的检测器把交互作用区产生的信号收集起来，放大并转换为某种调制信号，最终在屏幕上显示出反映试样表面形貌的图像。其实物图及示意图如图 2-5 所示。

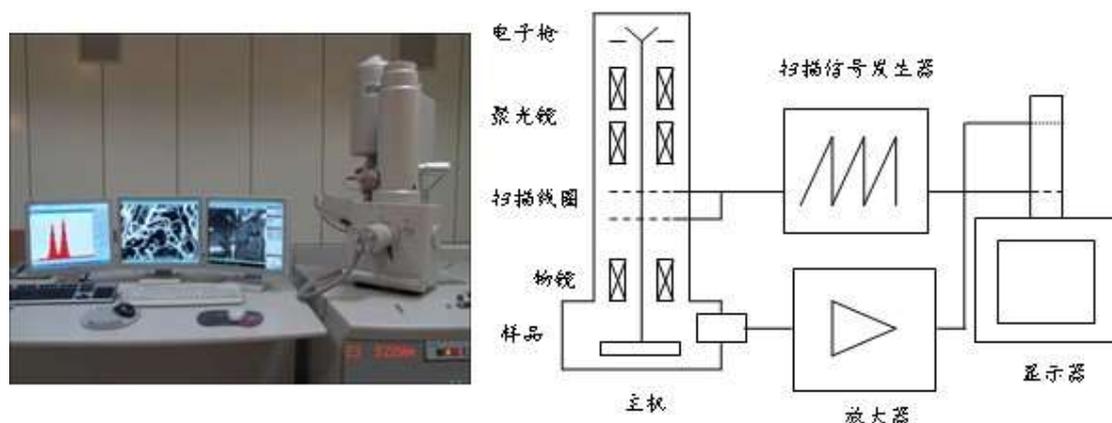


图 2-5 扫描电子显微镜实物图和示意图

通过扫描电子显微镜可以直观地获得所制备薄膜的晶粒尺寸大小、分布、晶粒内的缺陷、晶界及外延界面的完整性、位错及是否含有裂纹孔洞等。另外扫描薄膜的截面可以观察到金刚石的晶粒生长方向及薄膜厚度。

另外，在 SEM 装置上，附加安装上波谱仪（WDX）或者能谱仪（EDX）后，能够对试样表面进行微区的元素分析。

### 2.3.2 拉曼光谱仪

拉曼光谱的原理简单来说就是一束光射入物质时，有吸收光、透射光和散射光。其中非弹性散射是指散射光与入射光的频率不同的散射，而拉曼光谱即源于非弹性散射。拉曼光谱的谱线是相对于激发光频率的移动，反映的是晶格振动的特征频率，用于分子或晶体的振动谱测量和研究。由于分子和晶格中的原子间结合键的键长、键角不同，因此每一种具有自己特定结构的物质都具有一个或多个本征拉曼频率。

此外拉曼光谱对于碳材料的结构非常敏感。不同的碳键合方式和晶格振动频率会有不同的拉曼光谱，因此，拉曼光谱广泛应用于碳材料的表征。本实验用到的拉曼光谱仪的型号是 LabRAM HR800，采用的激光光源是波长为 488nm 的氩离子激光，功率为  $2.4 \times 10^{-3} \text{ W}$ ，光谱重复性  $\leq \pm 200 \text{ mm}^{-1}$ 。其实物图与示意图如图 2-6 所示。

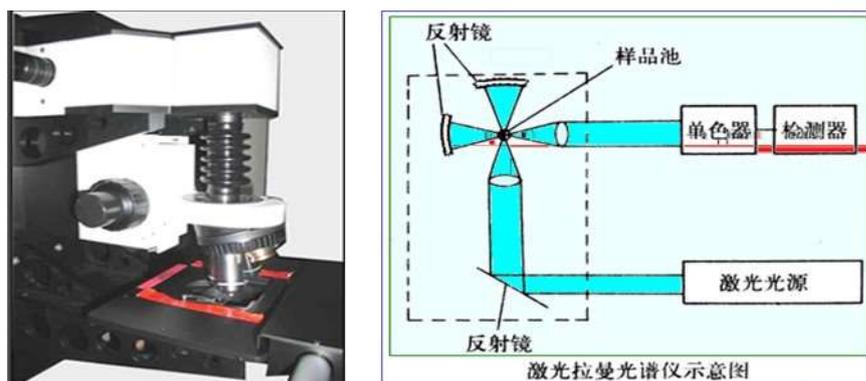


图 2-6 激光拉曼光谱仪实物图和示意图

### 2.3.3 电化学测试

传统的三电极体系包括工作电极、辅助电极和参比电极，本文中的电化学性能测试都是借助三电极体系在电化学工作站中进行的。

工作电极 WE (working electrode): 该电极上发生的反应将是所研究的反应，WE 要求表面的化学惰性，与电解质不发生化学、物理反应，电极表面均一、平滑。

辅助电极 CE (counter electrode): 和 WE 构成极化回路，与 WE 相比，应有大的表面积，使外部所加的极化主要作用于 WE 上；电阻小，不易极化。

参比电极 RE (reference electrode): RE 的电势的近似于理想不发生极化的电极，RE 中没有电流通过，RE 和 WE 构成测量回路，来测量 WE 的电势（相对于 RE）。一般是可逆电极，电极电位符合能斯特方程，交换电流密度比较大。图 2-7 为电化学工作站的实物图和示意图。

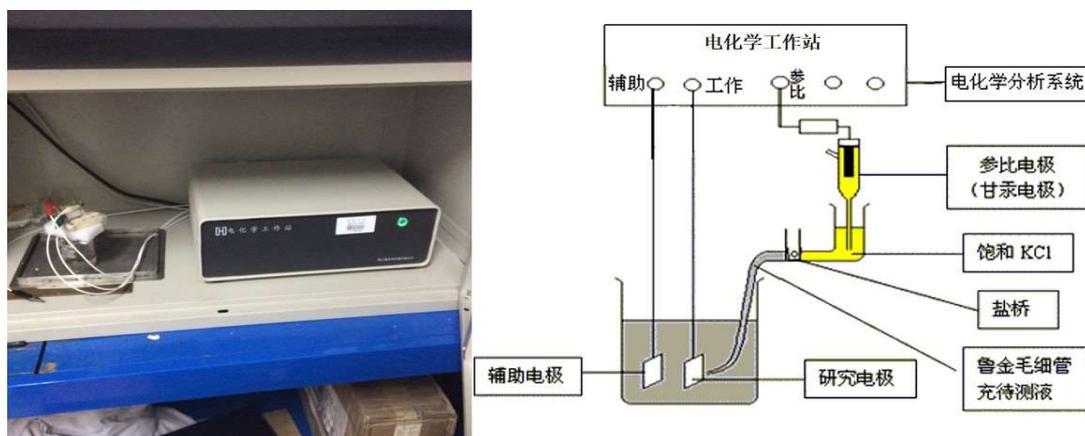


图 2-7 电化学工作站的实物图和示意图

### 2.3.4 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析

X 射线光子的能量在 1000~1500 eV 之间, 不仅可使分子的价电子电离而且也可以把内层电子激发出来, 内层电子的能级受分子环境的影响很小, 同一原子的内层电子结合能在不同分子中相差很小, 故它是特征的。用 X 射线去辐射样品, 使原子或分子的内层电子或价电子受激发射出来, 测量光电子的能量, 以光电子的动能/束缚能 binding energy, ( $E_b = h\nu$  光能量 -  $E_k$  动能 -  $w$  功函数) 为横坐标, 相对强度 (脉冲/s) 为纵坐标可做出光电子能谱图。从而获得试样表面大约 12nm 范围内的有关信息。常用来分析样品表面元素和元素质量、化学状态、一个或多个电子态的键能、电子态密度等。XPS 也是和俄歇电子能谱技术 (AES) 常常配合使用的分析技术。

本文中采用的是英国 Thermo Fisher-VG Scientific 公司生产的 ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪。最佳能量分辨率:  $\cong 0.45\text{eV}$ (XPS); 最佳灵敏度:  $\cong 1000000\text{cps}$ ( $0.6\text{eV Ag3d5/2}$ ); 最佳空间分辨率:  $\cong 3\ \mu\text{m}$  (快速平行成像); 分析室最佳真空度: 优于  $5 \times 10^{-10}\ \text{mbar}$ ; 快速进样室最佳真空度: 优于  $7 \times 10^{-9}\ \text{mbar}$ 。图 2-8 为 X 射线光电子能谱仪的实物图和示意图。

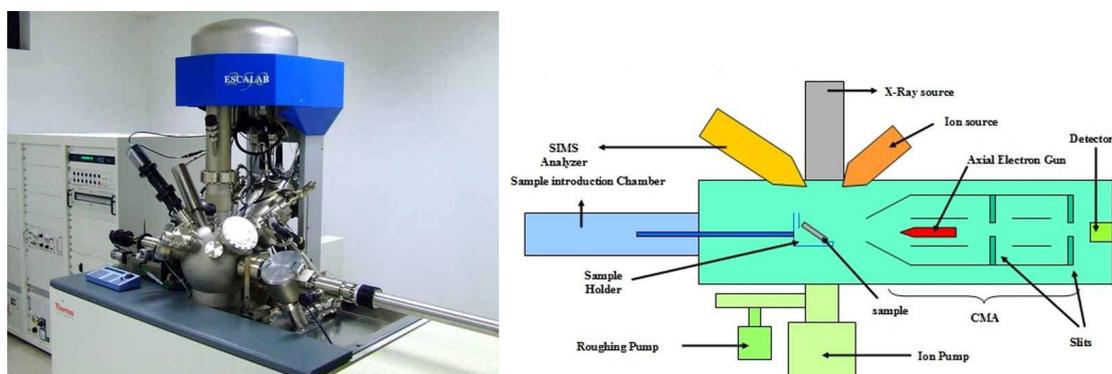


图 2-8 X 射线光电子能谱仪器实物图和示意图

## 2.4 电化学污水降解实验

### 2.4.1 污水处理装置

图 2-9 是污水处理装置实物图和示意图。

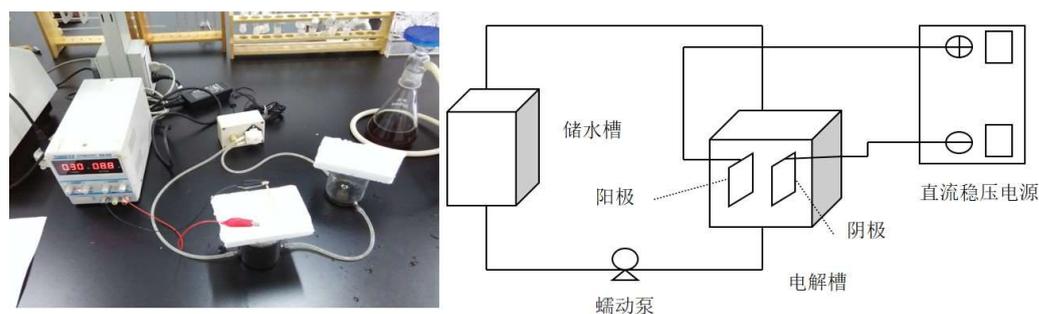


图 2-9 污水处理装置的实物图和示意图

### 2.4.2 实验步骤

- 1) 将电极 (BDD 电极为阳极, 304 不锈钢电极为阴极) 安装到污水处理系统中, 本文中所有实验阴极、阳极间距都设为 2 cm。
- 2) 将待处理污水倒入电解烧杯中, 打开蠕动泵, 调节到设定的流速。
- 3) 打开电源开关, 调至恒流模式, 调节电流到预定的电流值, 对污水进行电解。
- 4) 电解过程中, 每隔 60 min 取样 5 ml 于 250 ml 容量瓶, 并稀释至 250 ml (稀释 50 倍), 以备后续检测分析, 对颜色有变化的污水, 用相机拍照, 记录污水颜色变化情况。
- 5) 对取样的污水进行水质分析。

## 2.5 污水水质检测分析

### 2.5.1 化学需氧量检测

化学需氧量 (Chemical oxygen demand, COD) 是指在某特定情况下用强氧化剂来氧化水中的还原性物质, 其过程消耗氧化剂相对应的氧的量 ( $\text{mg}/\text{dm}^{-3}$ ), 反映了水体中还原性污染物质的综合指标。COD 能大致反应水体中有机物的浓度, 测量水体 COD 的值对于水质检测有重要意义。

COD、BOD 和 TOC 是环境监测的三个主要参数, 在三者之间, 测定 COD 比 BOD 简单, 比测定 TOC 所需的仪器简单, 因此, COD 经常被选取为表征有机污染的关键指标。

现在, 关于 COD 的检测手段主要集中于以下两个点, 一是消解手段, 二是检测方式。

本文中 COD 的检测方法是微波消解重铬酸钾滴定法。在消解之后, 以试亚

铁灵为指示剂，用硫酸亚铁氨滴定过量的重铬酸钾。图 2-10 为微波闭式消解仪的实物图。



图 2-10 微波闭式消解仪的实物图

具体的实验步骤如下：

1) 取 5 ml 已被稀释的污水样品于微波消解罐中，加入 1g 硫酸汞( $\text{HgSO}_4$ )，5 ml 重铬酸钾( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ )和 5 ml 硫酸银( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ )于消解罐中。 $\text{HgSO}_4$ 起屏蔽剂的作用，屏蔽 Cl 的干扰； $\text{K}_2\text{CrO}_4$ 是消解液的主要部分，用于氧化污水中的有机物； $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ 是催化剂，可以催化加速反应。

2) 将消解罐置于微波闭式消解仪中，根据样品数量调节消解时间。

3) 消解结束，待消解罐冷却后，将混合液转移到锥形瓶中，滴入 2~3 滴苯基代邻氨基苯甲酸指示剂，用硫酸亚铁铵标准液滴定，溶液从橙红色渐渐变为黄色、蓝绿色，直至变为红褐色即为滴定终点。

### 2.5.2 氨氮值检测

氨氮 (Ammonia nitrogen, AN) 是指水中以游离氨 ( $\text{NH}_3$ ) 和铵离子 ( $\text{NH}_4^+$ ) 形式存在的氮，氨氮中毒分为慢性氨氮中毒危害和急性氨氮中毒危害。本文中测定 AN 的方法是纳氏试剂分光光度法，使用到的设备是紫外可见分光光度计，实物图如 2-11 所示。试剂和碘化汞可以生成胶体物，在波长 410~425nm 范围内吸收非常剧烈，氨氮含量与其色度成正比，一般可在波长 410~425nm 范围内测其吸光即可测其量。

本文中测定 AN 的方法是纳氏试剂分光光度法，使用到的设备是紫外可见分光光度计，实物图如 2-11 所示。纳氏试剂分光光度法的原理是碘化汞和碘化钾的碱性溶液与氨反应生成淡红棕色胶态化合物，在波长 410~425nm 范围内强烈

吸收，其色度与氨氮含量成正比，通常可在波长 410~425nm 范围内测其吸光就可以计算其含量。



图 2-11 紫外-可见分光光度计实物图

具体实验过程为：

- 1) 取 5 ml 污水样品加入 50 ml 比色管中，用电化学高纯水稀释至 50 ml；
- 2) 加入 1 ml 酒石酸钾钠和 1.5 ml 纳氏试剂，混匀后放置 15 min；
- 3) 于 420 nm 波长下，用 1 cm 比色皿，测定吸光度。

### 2.5.3 紫外可见吸收光谱

紫外可见吸收光谱是由于价电子的跃迁而产生的分子光谱。不同的结构会导致吸收光谱中不同的位置存在一定强度的吸收峰。根据峰位置及其强度可以大致推断被测物的结构、组成。

该方法进行定量分析的理论基础是著名的朗伯-比尔定律，其表达式为  $A=\lg(1/T)=Kbc$ ，其中 A、T、K、c 和 b 分别是吸光度、透射比、摩尔吸收系数、吸光物质的浓度和吸收层厚度。该定律简单地描述了吸光度 A 与吸光物质的浓度 c 和吸收层厚度 b 之间的比例关系。

分子中生色基团及助色基团可以决定物质的紫外吸收光谱，所以可以用来分析污水色度变化情况。紫外可见光谱吸光度最大处对应的波长称为最大吸收波长  $\lambda_{\max}$ ，我们通过  $\lambda_{\max}$  对应的吸光度的变化率来表征污水的色度去除率。

### 3 铌基 BDD 薄膜的制备和性能表征

#### 3.1 BDD 薄膜性能的影响因素

在 HFCVD 制备 BDD 薄膜的过程中,影响薄膜性能的因素主要有以下几点:

1) HFCVD 工艺中,热丝的温度(功率)和灯丝-基底距离都将影响最终的基底温度,基底温度会直接影响金刚石晶粒形核、生长时的温度。

一方面,根据碳的相图可知,金刚石在低温低压条件是非稳定相,其形核生长速率远小于石墨相,结果是金刚石在形核生长过程中将有大量的石墨等非金刚石相生成,影响金刚石的纯度。

另一方面,太高的基底温度会对薄膜造成负面影响,比如诱发一些特定取向的晶粒优先生长,从而影响晶粒尺寸分布的均匀性,或者导致较大的表面粗糙度;此外,如果基底温度过高,在降温时,由于基底和薄膜热膨胀系数的不同,会引起非常大的热应力,有可能引起薄膜剥落;另外,高温的影响体现在薄膜组织结构方面,同时其性能也受影响,另外,在高温情况,金刚石也有气化倾向。

我们之前研究了基体温度对金刚石薄膜的影响<sup>[59]</sup>,分别在 600°C、700°C、800°C 和 900°C 沉积了金刚石薄膜。实验结果表明,基底温度较低时(600°C),晶粒尺寸细小,非金刚石相存在于薄膜中较多,碳化物过渡相在薄膜和基底间很少存在。温度过高时(900°C),晶粒将变得很大,而且结合力也会随之变差。综合考虑,温度在 700°C 和 800°C 之间时,薄膜质量比较高,于是后续实验沉积时的基底温度设定为 750°C。

2) CH<sub>4</sub> 浓度:金刚石的化学气相沉积过程中,甲烷、乙炔和丙酮是最常见的碳源。本文中的碳源为 CH<sub>4</sub> 气体,碳源的浓度用甲烷(CH<sub>4</sub>)和氢气(H<sub>2</sub>)的体积比表示。

CH<sub>4</sub> 的浓度对于 BDD 薄膜的形核生长有着非同寻常的影响,具体而言,CH<sub>4</sub> 浓度左右着金刚石薄膜的形核率、生长率和金刚石质量。通常,当 CH<sub>4</sub> 浓度非常小时,在热丝的高温作用下,将得不到足够的活性碳氢基团,这将抑制金刚石的形核密度,最终将很难得到致密而连续的薄膜;当 CH<sub>4</sub> 浓度不断增加时,薄膜的形核密度将大大提高,其生长速率也将不断增加。

但是,CH<sub>4</sub> 浓度到一定极限后不能继续增加,如果继续增加 CH<sub>4</sub> 的浓度,活性碳原子的浓度将非常高,导致活性氢浓度不足,活性氢将无法充分刻蚀非金刚石相,导致金刚石质量下降。

我们之前研究过 CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> 体积比分别为 0.5%、1% 和 2% 时沉积的金刚石薄膜

的各项性能<sup>[59]</sup>。结果表明, CH<sub>4</sub> 浓度过低时, 薄膜致密性很差, 晶粒细小, 孔洞很多, 碳原子主要形成碳化物过渡层; CH<sub>4</sub> 浓度过高时, 晶粒尺寸分布不均, 石墨相非常多。因此, 我们将 CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> 体积比设定为 1%。

### 3) 沉积气压:

沉积气压是指腔体内所有反应气体的总压强, 文本中包括 CH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub> 和 B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>。沉积过程是一个动态平衡过程, 反应气体不断从气瓶中补给, 同时机械泵不断抽气, 调节进气、出气的量则能控制腔体内压强。沉积气压也有重要的意义, 它影响着高温裂解的活性基团的分布、自由程等属性, 而这些都对金刚石的形核生长有着极大的影响<sup>[60]</sup>。于是, 沉积气压的选择将决定最终得到的薄膜的质量。

我们之前研究过沉积气压分别为 1.8 kPa、3.5 kPa、5.5 kPa 和 7.5 kPa 时, 沉积金刚石薄膜的效果。结果表明, 金刚石薄膜的质量并不因为沉积气压的改变而发生质变。但沉积气压的增大, 金刚石成核密度不断上升, 晶粒尺寸有减小的趋势, 同时中间层 (NbC、Nb<sub>2</sub>C) 的含量将减小。当沉积气压增加到较大值的时候, 晶粒分布均匀性下降, 出现二次形核, 并且可以观测到很多晶体缺陷。综合来说, 本文中的沉积气压将选择 3.5 kPa。

### 4) 沉积时间:

我们之前研究过沉积时间对金刚石薄膜平均线生长速率的影响<sup>[59]</sup>。结果显示, 沉积时间为 2 h 的薄膜较薄, 粗略计算平均线生长速率, 沉积时间较短时, 薄膜线生长速率很慢, 当沉积时间延长到 6 h 左右时, 将得到较高的线生长速率, 沉积时间继续增加, 线生长速率提升不明显, 基本维持不变。这可以用形核理论来解释, 薄膜沉积初期, 金刚石形核处于孕育期, 一旦在 Nb 基上形成了一层完整致密的金刚石薄膜, 同质生长导致生长速率快速增加。

### 5) 掺硼浓度:

本文中采用在线气体掺杂的方式将 B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 气体直接混入生长金刚石膜的气氛中实现掺杂。研究气氛中掺硼浓度对 BDD 薄膜的制备意义重大, 决定着制备的 BDD 电极在污水处理中的表现。

## 3.2 掺硼浓度对 BDD 薄膜的影响

### 3.2.1 BDD 表面形貌分析

图 3-1 是甲烷氢气体积比例 1%、基底温度 750 °C、沉积气压 3.5 kPa、沉积 6 h 所得不同硼掺杂浓度的 BDD 薄膜的 SEM 图。由图 3-1(a) 可知, 当硼烷甲烷体积比 CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> 为 1% 时, 晶粒分布致密均匀, 晶粒尺寸约为 2~4 μm, 晶粒刻面清晰, 晶界清晰。当硼烷甲烷体积比 2% 时, 晶粒分布均匀致密, 尺寸略微减小,

取向趋向一致, 并且可以观察到大量的板条状孪晶, 如图 3-1 (b) 所示。当硼烷甲烷体积比继续增加到 3% 时, 晶粒尺寸显著减小, 大部分晶粒尺寸在  $1\sim 2\ \mu\text{m}$  的范围, 晶粒尺寸均匀性下降, 如图 3-1(c) 所示。当硼烷甲烷体积比增加到 4% 时, 晶粒出现团聚, 晶粒刻面相对较为模糊, 如图 3-1(d) 所示。

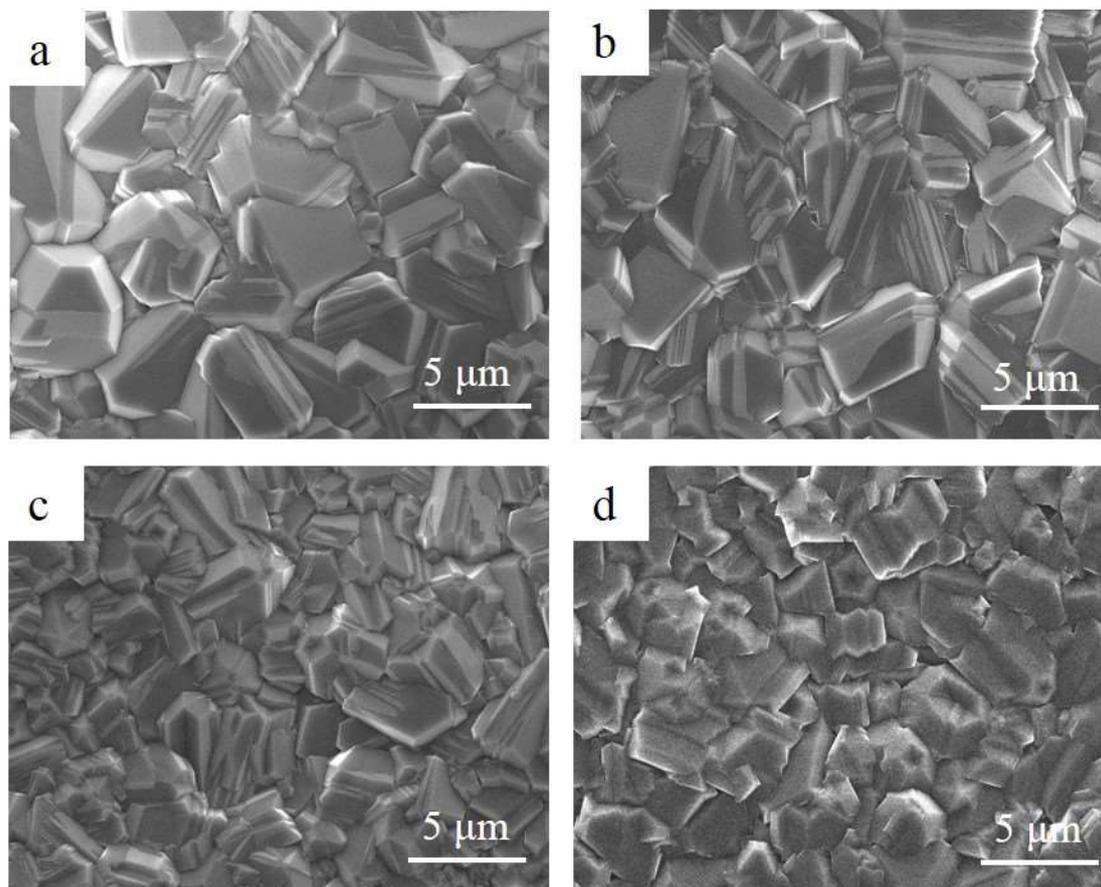


图 3-1 不同掺硼浓度的 BDD 薄膜的表面形貌  
硼烷甲烷比例(a)1%; (b) 2%; (c)3%; (d) 4% 放大倍数:  $\times 5000$

由图 3-1 可知, 掺硼浓度的不断增加会致使 BDD 薄膜晶粒有变小的趋势, 并且 BDD 晶粒尺寸均匀性下降, 晶粒刻面开始模糊, 晶形也开始变得不完整。同时, 这些缺陷会破坏晶形完整性, 也导致薄膜质量下降。

### 3.2.2 BDD 拉曼光谱分析

图 3-2 所示为甲烷氢气比例 1%、基底温度  $750\ ^\circ\text{C}$ 、沉积压强  $3.5\ \text{kPa}$ 、沉积 6 h 的拉曼光谱图。

从整体上看, 所有 BDD 的拉曼光谱都在  $1332\ \text{cm}^{-1}$  附近出现了峰, 此峰为金

刚石的一阶拉曼特征峰，并且该峰不同程度地向高波数段偏移，表明薄膜处于压应力状态<sup>[61]</sup>。在  $1350\text{ cm}^{-1}$  和  $1580\text{ cm}^{-1}$  附近没有出现明显的峰或凸起，表明非金刚石相含量很低，金刚石质量很高。此外，在波数为  $500\text{ cm}^{-1}$  和  $1200\text{ cm}^{-1}$  附近开始出现宽峰，这是由于的硼的掺入而引起的离散声子态和连续电子态之间的 Fano 效应<sup>[62]</sup> 导致的。

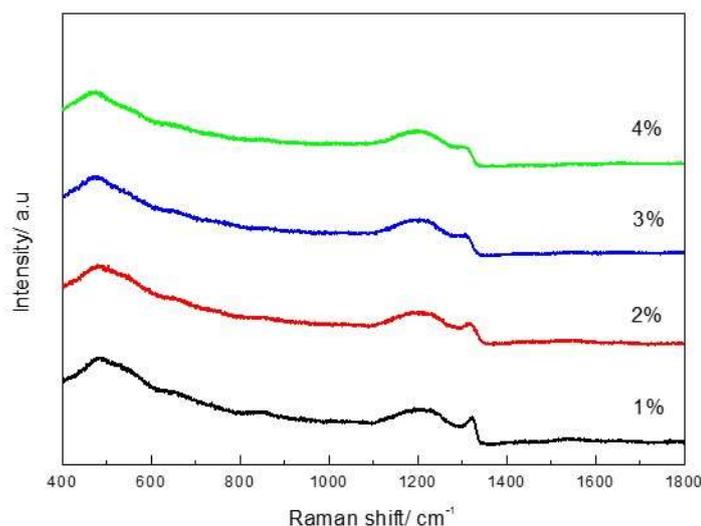


图 3-2 不同掺硼浓度的 BDD 薄膜的拉曼光谱

比较四条不同硼掺杂浓度的金刚石薄膜的拉曼图，当掺硼量不断增加时，金刚石特征峰（ $1332\text{ cm}^{-1}$  附近）的强度不断下降，并且开始宽化，同时位置逐渐偏离  $1332\text{ cm}^{-1}$ ，向低波数移动。其主要原因是由于掺杂导致金刚石晶粒尺寸下降、晶界增多，造成应力松弛致使 BDD 薄膜压应力下降造成的，另外，BDD 薄膜中非金刚石相增加，富集于晶界处，也有利于应力松弛。此外， $500\text{ cm}^{-1}$  附近的宽峰的位置也随着掺硼浓度的增加而向低波数移动，这也是因为 fano 效应引起的。

### 3.2.3 BDD 电势窗口和背景电流

图 3-3 是甲烷氢气体积比例 1%、基底温度  $750^{\circ}\text{C}$ 、沉积气压  $3.5\text{ kPa}$ 、沉积 6 h 所得不同硼掺杂浓度的 BDD 在  $1\text{ M H}_2\text{SO}_4$  溶液中的循环伏安曲线 (Cyclic voltammetry, CV)，由图可知各个电极在  $1\text{ M H}_2\text{SO}_4$  溶液中的电势窗口和背景电流，详细的数值见表 3-1。

当电极上不存在氧化还原反应的时候，由于电极本身或者溶液电阻导致的经过电极的电流被称为背景电流。如果背景电流很小的话，电解过程中电极和溶液电阻消耗的电能就很少，大部分的电流都用于有机物的氧化降解，于是，污水处

理的电流效率就会很高。

由图 3-3 和表 3-1 可知, 本文中的 4 个 BDD/Nb 电极都具有较宽的电势窗口, 而且电势窗口随着硼掺杂浓度的增加而减小。B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>:CH<sub>4</sub> 为 1% 的 BDD 电极电势窗口最大, 达到了 3.49 V, 而 4% 的 BDD 电极电势窗口最小, 为 1.74 V。BDD 电极的析氧电位也随着掺硼浓度的增加而减小, 1% 的 BDD 析氧电位达到了 2.55 V, 而 4% 的电极仅有 1.74 V。

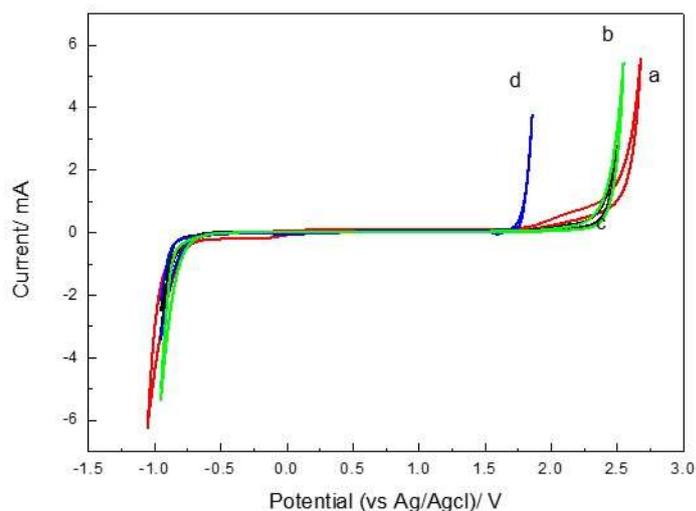


图 3-3 不同掺硼浓度的 BDD 薄膜电极 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的循环伏安曲线  
硼烷甲烷比例(a)1%; (b) 2%; (c)3%; (d) 4%

表 3-1 不同掺硼浓度的 BDD 薄膜的析氢电位、析氧电位、电势窗口和背景电流

B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> :CH <sub>4</sub> 体积比	1%	2%	3%	4%
析氧电位 /V	2.55	2.45	2.40	1.74
析氢电位 /V	-0.94	-0.88	-0.87	-0.89
电势窗口 /V	3.49	3.33	3.27	2.63
背景电流 / $\mu$ A/cm <sup>2</sup>	20.0	4.7	10.3	13.7

有机污染物在 BDD 电极氧化降解的过程中, 会伴随着析氧为主的副反应。电极表面的氧化反应会根据氧化电位的大小差异而先后进行。水解反应和有机物的氧化是相互竞争的反应, 水解的进行将降低污染物氧化的电流效率<sup>[63]</sup>。一般来说, 大多数有机物的氧化电位一般小于 2V, 因此, 1%、2%和 3%的电极都是很适合用作污水处理的电极, 理论上, 绝大多数有机污染物可以在这些 BDD 电极上实现直接氧化降解。

由图 3-3 和表 3-1 可知, BDD/Nb 电极在酸性介质中背景电流非常小, 都在 10<sup>-5</sup> A 以下, 而且在很宽的电势范围内保持稳定。这表明 BDD/Nb 电极用于污水

处理时，电极和溶液电阻消耗的电能消耗很低，电流效率非常高。

### 3.2.4 BDD 反应动力学和可逆性

电极反应可逆性的判断主要是看循环伏安图是否上下对称，峰电流之比  $|i_{pa}/i_{pc}|$  是否等于 1，另外，峰电位之差  $\Delta E_p \approx 59 / \text{nmV}$  [64]。

电极反应的控制步骤也可以通过循环伏安曲线来判断，如果峰电流密度和扫速的均方根成正比，即为扩散控制的传质过程。若峰电流密度和扫速呈现正比，即为吸附控制过程。

含有  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  的体系是常用的来测量金刚石电极上反应可逆性和动力学过程的体系 [65]。

图 3-4 为 1%、2%、3% 和 4% 硼掺杂浓度的 BDD 电极以 20 mV/s、50 mV/s、100 mV/s 和 200 mV/s 的扫描速率在 1 mM  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + 0.1 \text{ M KCl}$  溶液中得到的循环伏安图。由图可知，4 个 BDD 电极在不同的扫描速率下，氧化峰和还原峰的峰形基本对称，阳极峰电流与阴极峰电流的比值也接近 1，说明其准可逆性良好。

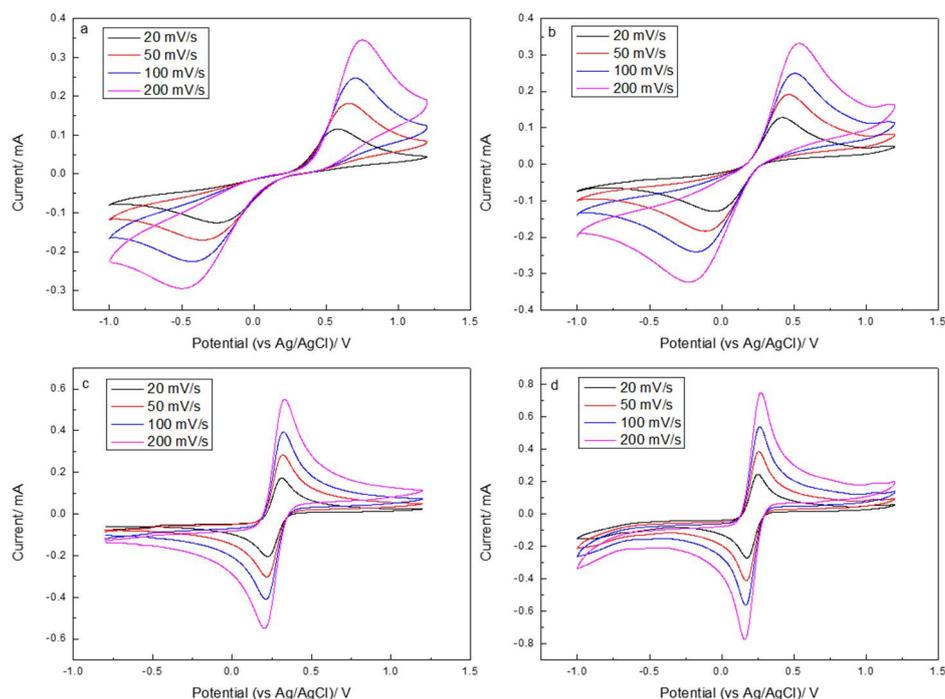


图 3-4 不同掺硼浓度的 BDD 薄膜的在 1 mM  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + 0.1 \text{ M KCl}$  溶液中的 CV 图  
硼烷甲烷比例(a)1%; (b) 2%; (c)3%; (d) 4%

图 3-5 是图 3-4 中循环伏安曲线阳极、阴极峰电流和扫描速率的关系。由图可知，4 个 BDD 电极的在  $K_3Fe(CN)_6+0.1M$  KCl 溶液中的循环伏安曲线的氧化、还原峰电流都和扫速  $V$  的均方根有着良好的线性关系，这表明 BDD 上的电极反应是受扩散控制的质量传递过程。

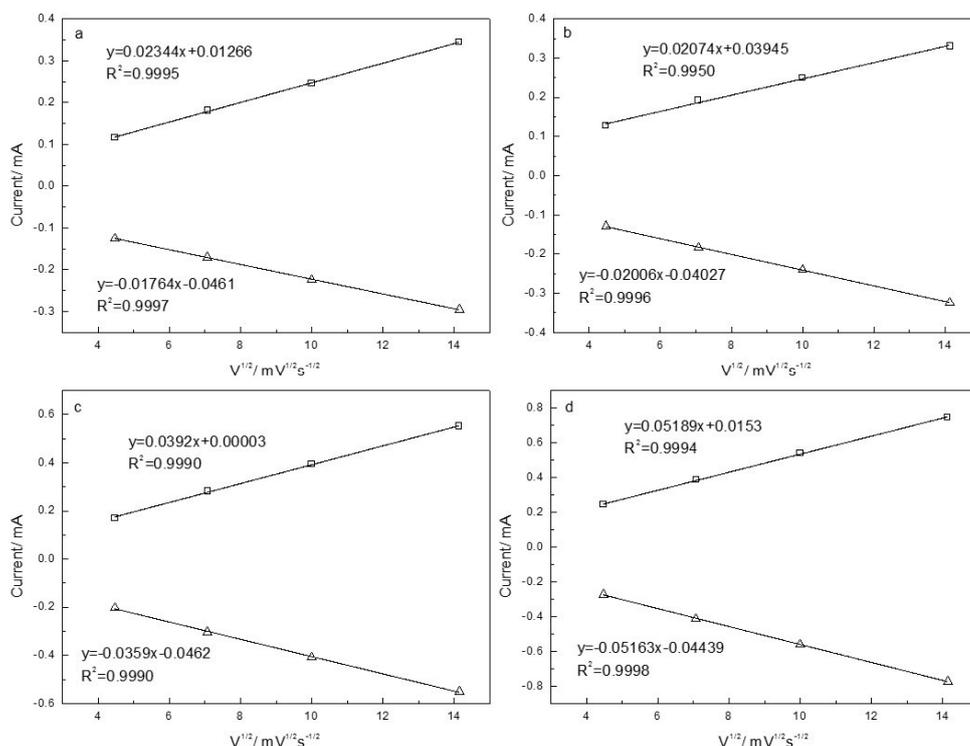


图 3-5 不同掺硼浓度的 BDD 薄膜的在  $1\text{ mM } K_3Fe(CN)_6+0.1\text{ M KCl}$  溶液中的 CV 图的峰电流和扫描速率的平方根的关系  
 硼甲烷比例(a)1%; (b) 2%; (c)3%; (d) 4%

### 3.3 沉积时间对 BDD 薄膜的影响

#### 3.3.1 不同沉积时间的 BDD 表面形貌

图 3-6 是甲烷氢气体积比例 1%、基底温度  $750^\circ\text{C}$ 、沉积气压  $3.5\text{ kPa}$ 、 $B_2H_6$ 、 $CH_4$  体积比 1%、沉积 3 h、6 h 和 9 h 的 BDD 薄膜的 SEM 图。由图可知，沉积时间 3 h 的 BDD 薄膜晶粒均匀致密，尺寸大约为  $1\sim 2\ \mu\text{m}$ ，这个阶段主要是金刚石晶粒的形核阶段，晶粒形核速率大于晶粒生长速率，晶粒尺寸普遍较小，晶界较多。沉积时间 6 h 的 BDD 薄膜晶粒尺寸明显增加，大约在  $2\sim 4\ \mu\text{m}$ ，晶粒分布均匀，刻面清晰，这个阶段，金刚石晶粒开始在同质基体上形核生长，生长速

率增加，晶粒增大。沉积时间为 9 h 的 BDD 薄膜晶粒尺寸分布不均匀，局部晶粒显著长大，刻面略微模糊，这个阶段金刚石晶粒开始二次形核，还有少数晶粒异常长大，生长速率明显大于其他晶粒，导致晶粒分布不均匀。

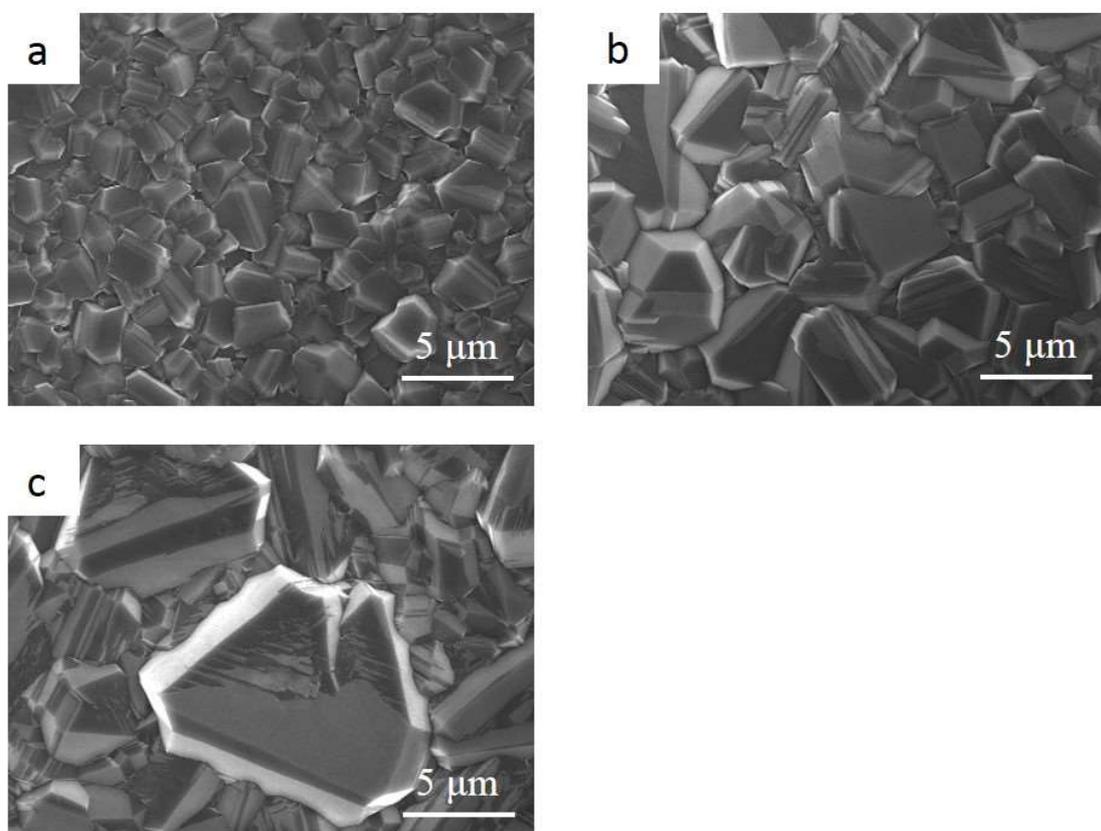


图 3-6 不同沉积时间的 BDD 薄膜的表面形貌  
沉积时间(a)3 h; (b)6 h; (c)9 h

### 3.3.2 不同沉积时间的 BDD 的截面 SEM 图

图 3-7 是甲烷氢气体积比例 1%、基底温度 750℃、沉积气压 3.5 kPa、 $B_2H_6:CH_4$  体积比 1%、沉积 3 h、6 h 和 9 h 的 BDD 薄膜的中心处的截面 SEM 图。由图可知，沉积时间较短（3 h）时，BDD 薄膜厚度较薄，大约为 900 nm。沉积时间达到 6 h 时，BDD 薄膜厚度明显显著增加，大约为 2.4 μm。当制备时间提高到 9 h 时，薄膜厚度增加到 3.2 μm 左右。

这个结果也和不同沉积时间的 BDD 表面形貌相一致。沉积时间较短时(0~3 h)，金刚石晶核形核需要经历很长一段时间的孕育期，晶粒沿截面方向生长的时间相对较短，线生长速率也较小(300 nm/h)。沉积时间较长时(3~6 h)，同样也要经过晶核的孕育期，但是在孕育期之后，又有大量金刚石晶粒在金刚石表面上

形核生长，这时候的生长速度比在异质上形核生长速度要快很多，所以沉积 6 h 的 BDD 薄膜厚度显著增加，其线生长速度最大，约达到 400 nm/h。沉积继续增加时，厚度继续增加，但是薄膜线生长速度略微下降(约 356 nm/h)，这可能由于误差造成的，因为灯丝的热辐射场存在不均匀性，导致薄膜不同位置厚度不均，而且拍照取点时也会存在误差。所以设定沉积时间时，应综合考虑金刚石的纯度、薄膜厚度、线生长速率等因素，这样既能节约成本，又能制备高质量的金刚石薄膜。

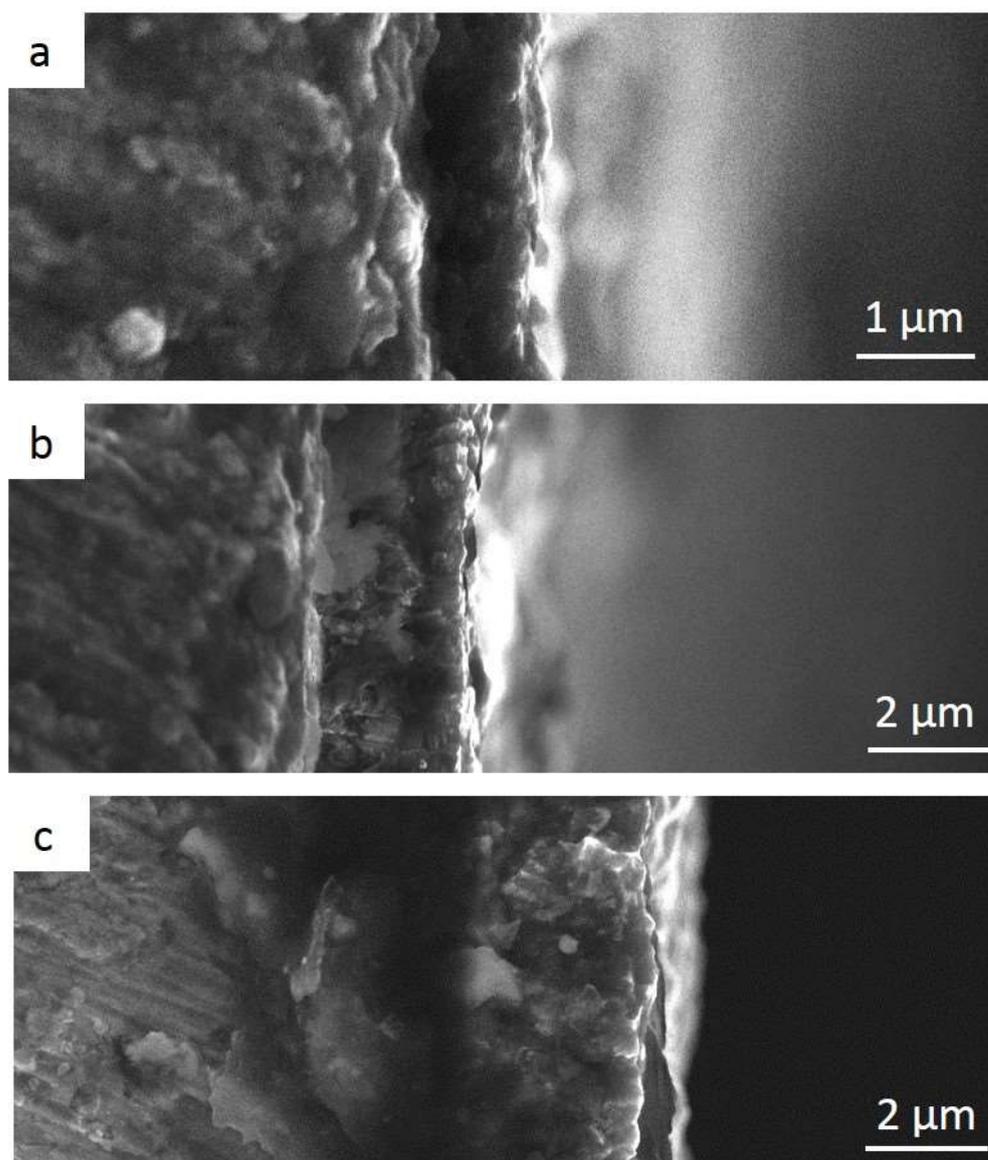


图 3-8 不同沉积时间的 BDD 薄膜的截面 SEM 图  
沉积时间(a)3 h; (b)6 h; (c)9 h

### 3.3.3 不同沉积时间的拉曼光谱

图 3-8 是甲烷氢气体积比例 1%、基底温度 750℃、沉积气压 3.5 kPa、 $B_2H_6:CH_4$  体积比 1%、沉积 3 h、6 h 和 9 h 的 BDD 薄膜的拉曼光谱。

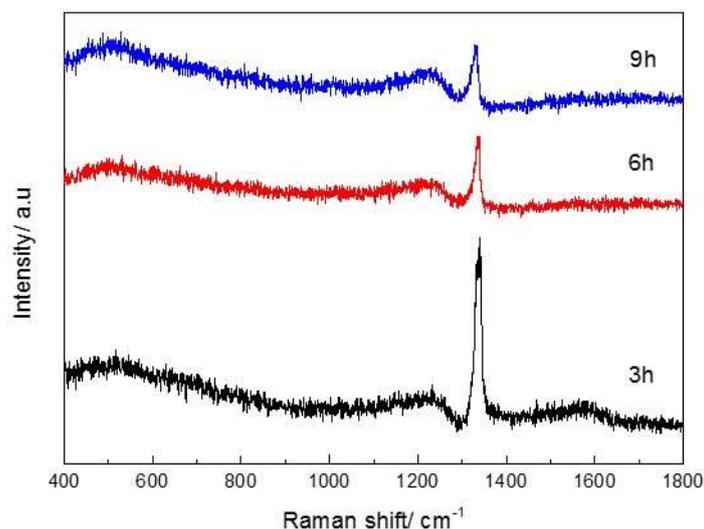


图 3-8 不同沉积时间的 BDD 薄膜的拉曼光谱  
沉积时间(a)3 h; (b)6 h; (c)9 h

由图可知，三条光谱都是典型的 BDD 薄膜的拉曼光谱，在  $1332\text{ cm}^{-1}$  附近有尖锐的金刚石一阶特征峰，在  $500\text{ cm}^{-1}$  和  $1200\text{ cm}^{-1}$  附近有由于 fano 效应（硼掺杂导致）引起的宽峰。比较三条光谱可知，沉积时间 3 h 的 BDD 的拉曼光谱在  $1580\text{ cm}^{-1}$  附近有一个明显的馒头峰，此峰为石墨相的 G 峰，而沉积时间为 6 h 和 9 h 的 BDD 的拉曼光谱在此处却没有明显的凸起，这说明  $sp^2$  相的含量会随着沉积时间的增加而减小。另外， $1332\text{ cm}^{-1}$  处的金刚石峰的位置随着沉积时间的增加而向低波数偏移，这表明金刚石压应力逐渐减小，而且沉积时间为 6 h 的 BDD 薄膜的金刚石峰对称性最好，表明了其金刚石质量很高。

### 3.3.4 不同沉积时间的循环伏安曲线

图 3-9 是甲烷氢气体积比例 1%、基底温度 750℃、沉积气压 3.5 kPa、 $B_2H_6:CH_4$  体积比 1%、沉积 3 h、6 h 和 9 h 的 BDD 薄膜电极在  $1\text{ M H}_2\text{SO}_4$  中的循环伏安曲线。由图可知，3 个 BDD 电极都具有较宽的电势窗口，析氧电位都在 2 V 以上，皆可以满足电化学污水处理的基本要求。相对而言，沉积时间为 6 h 和 9 h 的 BDD 薄膜电极的电化学窗口更宽，这主要是因为其  $sp^3$  相含量较高，而表面的  $sp^3$ -C 原子构造<sup>[66]</sup>与金刚石薄膜的电势窗口有很大的关联。

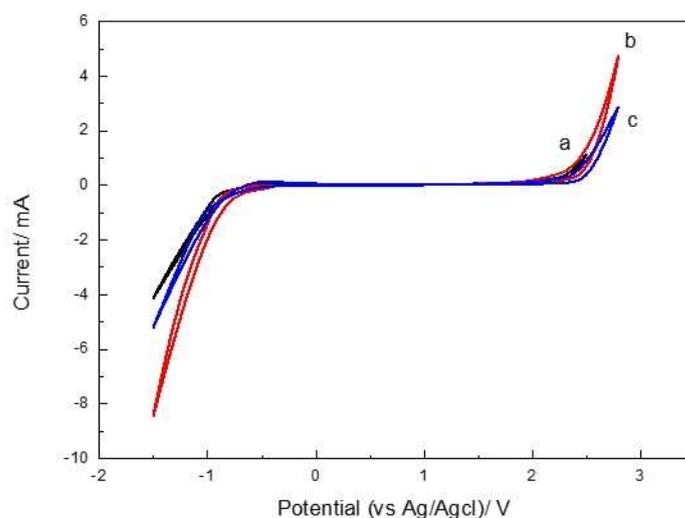


图 3-9 不同沉积时间的 BDD 薄膜电极的在 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的循环伏安曲线  
沉积时间(a)3 h; (b)6 h; (c)9 h

### 3.4 薄膜均匀性表征

用于污水处理的 BDD 电极如果可以具有更大的表面积, 则有可能表现出更高的处理效率和更强的处理能力, 然而在制备时也存在更多的问题。最主要的就是薄膜均匀性问题, 薄膜均匀性关系到整个薄膜的完整性, 从而影响电极的质量和使用寿命<sup>[67]</sup>。性质不均匀的薄膜在使用过程中容易发生电流集中、应力集中等现象, 从而导致 BDD 薄膜的不连续而产生微孔、凸起, 最终引起薄膜剥落。所以, 沉积大面积、均匀、性质优异的 BDD 薄膜是 BDD 薄膜电极污水处理工业化的前提。

#### 3.4.1 BDD 薄膜不同位置的表面形貌

为了考察了 BDD 薄膜的均匀性, 在甲烷氢气体积比例 1%、基底温度 750 °C、沉积气压 3.5 kPa、B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>:CH<sub>4</sub> 体积比 1%、沉积 6 h 的样品表面不同位置取三个点 a、b、c 进行研究。其中 a 处于样品表面中心位置, b、c 分别位于两边, 三个位置的示意图和 SEM 图如图 3-10 所示。

从图中可知, BDD 薄膜中心位置 a 处晶粒分布均匀致密, 刻面清晰。位置 b 和 c 处的晶粒取向分布和 a 处很相似, 晶粒尺寸略有减小, 并且晶粒尺寸均匀性下降。HFCVD 过程中灯丝沿 ac 方向放置, 故薄膜中心位置温度场最均匀, 而且温度稍高, 所以 a 处晶粒尺寸分布均匀性最好, 且晶粒较大。整体来说, BDD 薄

膜的表面形貌均匀性满足电化学降解污水的基本要求。

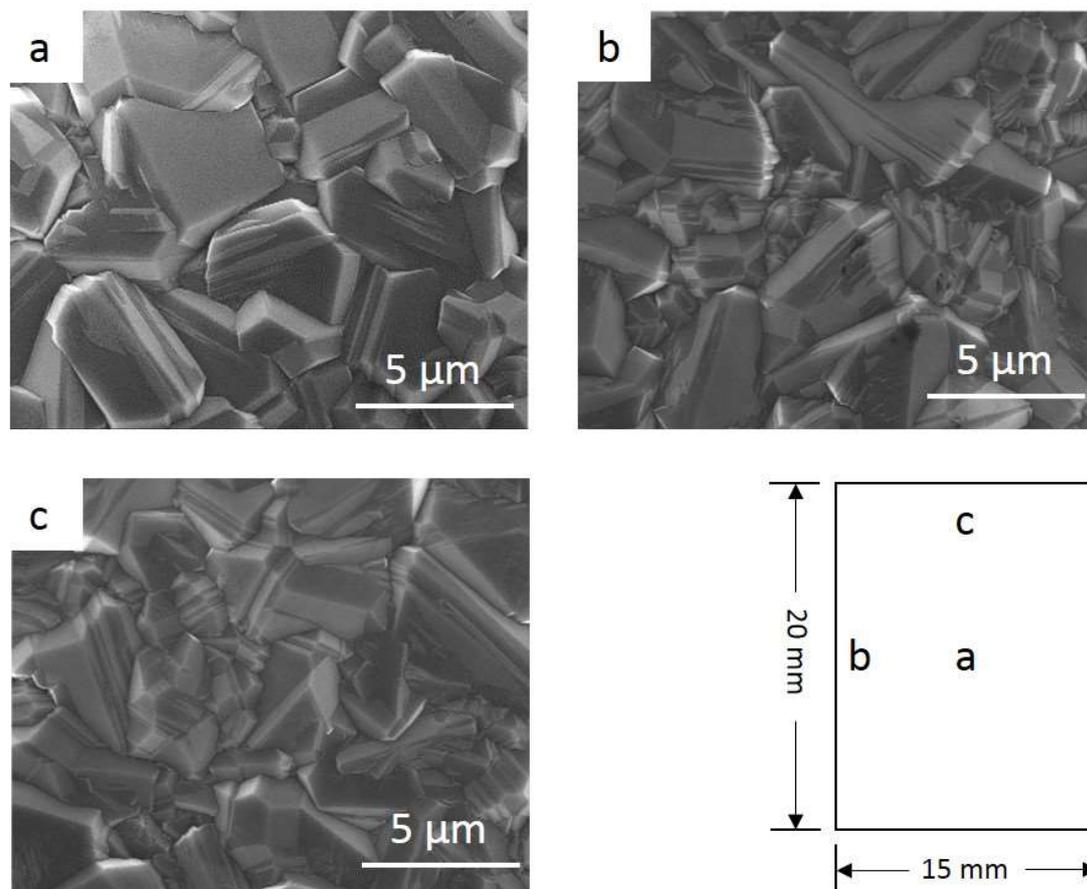


图 3-10 BDD 薄膜不同位置的表面形貌  
(a)a 处; (b)b 处(c)c 处

### 3.4.2 BDD 薄膜不同位置的拉曼光谱

图 3-11 为甲烷氢气体积比例 1%、基底温度 750 °C、沉积气压 3.5 kPa、 $B_2H_6:CH_4$  体积比 1%、沉积 6 h 的样品的不同位置的拉曼光谱。

由图可知 BDD 薄膜中心位置 a 处的拉曼光谱有尖锐的金刚石峰，在  $1350\text{ cm}^{-1}$  和  $1580\text{ cm}^{-1}$  附近都没有明显的峰或凸起，表明中心部分  $sp^3$  含量非常高，金刚石质量很高。而边缘 b、c 处拉曼光谱均在  $1580\text{ cm}^{-1}$  处出现了小宽峰，这表明 b、c 处均有石墨等  $sp^2$  相，金刚石质量有所下降。这种不均匀性是由于样品的各个位置离灯丝的距离不同，或者灯丝在沉积过程中变形，导致的温度场分布变化造成的。

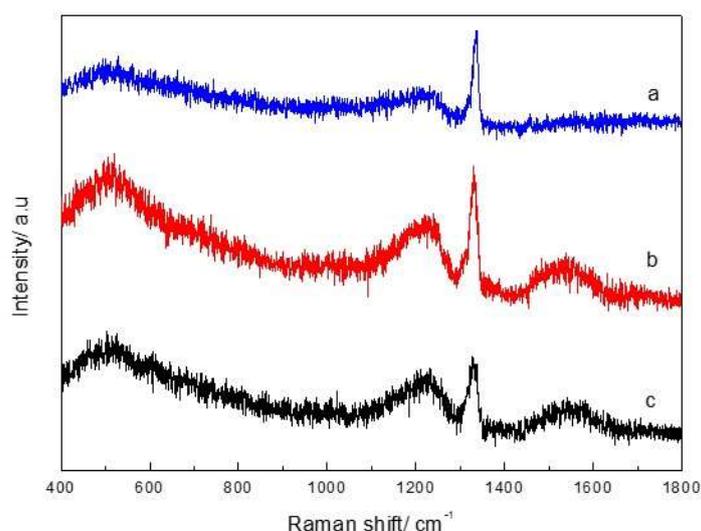


图 3-10 BDD 薄膜不同位置的拉曼光谱

### 3.4.3 BDD 薄膜不同位置的膜面电阻

甲烷氢气体积比例 1%、基底温度 750 °C、沉积气压 3.5 kPa、 $B_2H_6:CH_4$  体积比 1%、沉积 6 h 的样品的膜面电阻，来分析其均匀性。

具体测量方法是在 BDD 薄膜上 a、b、c 三处取 5 对相距 1 cm 的两点，用万用表测定两点之间的电阻，并取平均值，即为该 BDD 薄膜的膜面电阻，结果如表 3-2 所示。

表 3-2 BDD 电极不同位置的膜面电阻

位置	次数					平均值
	1	2	3	4	5	
a	89.1	95.8	83.5	112.0	99.3	95.9
b	25.6	27.1	19.9	31.6	27.8	26.4
c	35.8	33.1	41.5	45.7	31.6	37.5

由表可知，BDD 薄膜的膜面电阻均在同一数量级，远小于本征金刚石的电阻率，这体现了 BDD 薄膜良好的电导特性。此外，薄膜中心位置的膜面电阻要高于边缘，这主要是因为薄膜中心金刚石质量相对较高， $sp^3$  相含量相对较多， $sp^2$  相含量较低。整体而言，制备的 BDD 薄膜均匀性能够满足电解的基本要求，但其均匀性还有待提高。

### 3.5 本章小结

(1) 掺硼浓度对 BDD 薄膜的表面形貌影响很大。具体来说, 硼烷浓度为 1% 时, 金刚石晶粒均匀致密, 刻面清晰。随着掺硼浓度的增加, 晶粒尺寸有变小的趋势, 尺寸分布均匀性也开始下降。当掺硼浓度很高 (4%) 时, 晶粒出现无序堆叠, 晶粒刻面变得不清晰, 晶界也开始模糊。

(2) 掺硼浓度引起了 BDD 薄膜拉曼光谱的一些变化。随着硼掺杂浓度的增加,  $1332\text{ cm}^{-1}$  附近的金刚石特征峰强度逐渐降低, 并且开始宽化, 金刚石质量下降。峰的位置逐渐偏离  $1332\text{ cm}^{-1}$ , 向低波数移动, 此外,  $500\text{ cm}^{-1}$  附近的宽峰的位置也随着掺硼浓度的增加而向低波数移动, 这些变化都是由于硼掺杂的 fano 效应引起的。

(3) 掺硼浓度对 BDD 薄膜电极的电势窗口有很大影响。随着硼掺杂浓度的增加, BDD 电极的析氧电位有降低的趋势。BDD 电极的背景电流都非常低, 均小于  $10^{-5}\text{ A}$ 。整体来说, BDD 电极确实具有较宽的电势窗口和非常低的背景电流。

(4) BDD 电极反应具有良好的准可逆性, 而且在不同扫描速率下, 峰电流和扫描速度的平方根成线性关系, 说明 BDD 电极反应过程是有扩散控制的传质过程。另外, 随着掺硼浓度的增加, 峰电流有增大的趋势,  $\Delta E_p$  有减小的趋势。

(5) 沉积时间对 BDD 的表面形貌、厚度、电化学指标、金刚石的纯度质量有显著的影响。实验结果说明, 沉积时间延长, 金刚石晶粒尺寸增大, 薄膜厚度增大, 金刚石质量也随之优化, 电化学窗口也变宽。

(6) BDD 薄膜不同位置的拉曼光谱和膜面电阻有微小差异, 中心位置的薄膜质量更好。总体来说, 制备的 BDD 薄膜的均匀性较为良好, 能满足电解的基本要求。

(7) 综合考虑电化学窗口、金刚石质量、晶粒的均匀性和致密性、厚度、线生长速率等因素, 本文选取  $\text{B}_2\text{H}_6:\text{CH}_4$  体积比 1%, 沉积时间 6 h, 为 BDD 薄膜的制备参数。

## 4 BDD 薄膜电极污水处理实验

### 4.1 垃圾渗滤液浓缩液的处理

#### 4.1.1 垃圾渗滤液浓缩液简介

垃圾渗滤液是一种非常成分复杂的污水,一般含有有机污染物、重金属、氨、氯化物和一些难降解的有毒物质,对人体和环境都有极为严重的负面影响<sup>[68]</sup>。目前,普遍的处理方法是生物处理和膜分离相结合的方法。在膜分离的过程中,膜截流产生的废水,即为垃圾渗滤液浓缩液。由于前面的方法已经移除了绝大部分可降解的有机污染物,剩下的废水极难处理,具体表现在  $BOD_5/COD$  的值相当低,而且难降解物质(如腐殖酸、富里酸等)含量非常高<sup>[69]</sup>。传统的方法是将浓缩液回流至垃圾填埋场,这导致了垃圾渗滤液  $COD$  和  $AN$  的上升,并且对膜分离系统的过滤膜的使用寿命<sup>[70]</sup>。所以,本文尝试用 BDD 电极电化学氧化方法来处理这种极难降解的污水。

本文用到的垃圾渗滤液浓缩液取自湘潭市双马垃圾填埋场的垃圾渗滤液处理厂。垃圾渗滤液在经过双级硝化/反硝化处理 and 超滤、蝶式反渗透过滤系统之后,我们将垃圾渗滤液浓缩液收集,保存在冰箱中,并调节温度恒定在  $4^{\circ}C$ ,保持其性质不发生变化。垃圾渗滤液浓缩液的各项性能如表 4-1 所示。

表 4-1 本文中处理的垃圾渗滤浓缩液的理化特征

Property	Mean value ( $\pm SD^a$ )
Chemical oxygen demand ( $mg L^{-1}$ )	$3778.56 \pm 42.91$
Ammonia nitrogen ( $mg L^{-1}$ )	$791.52 \pm 29.47$
Biochemical oxygen demands ( $mg L^{-1}$ )	$201.06 \pm 19.36$
Dissolved oxygen ( $mg L^{-1}$ )	$1.37 \pm 0.06$
Total nitrogen ( $mg L^{-1}$ )	$3560 \pm 56.57$
Total phosphorus ( $mg L^{-1}$ )	$23.9 \pm 1.27$
pH	$5.16 \pm 0.12$
Conductivity ( $mS cm^{-1}$ )	$40.16 \pm 0.25$

<sup>a</sup> SD, standard deviation.

#### 4.1.2 电流密度对降解的影响

本文研究了不同电流密度对降解的影响,电流密度分别为  $20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,  $50$

$\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  和  $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。图 4 为原始 pH 值 (5.16) 的污水在蠕动泵流动速率为  $6 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ ，不同电流密度条件下，COD 和 AN 在 6 h 降解过程中的变化情况。

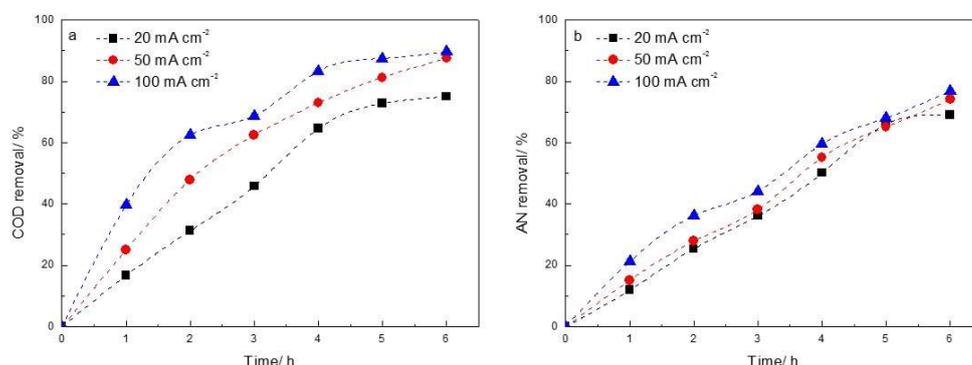


图 4-1 电流密度对 COD(a)和 AN(b)移除率的影响

由图 4-1a 可知，所有的 COD 降解曲线都有类似的趋势。即在开始阶段，COD 显著下降，随后，降解速率渐渐平缓。例如，COD 移除率在  $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  的电流密度下，最后一个小时仅从 87.5% 增加到 89.6%。这个结果也和文献报道的电解模型非常吻合<sup>[71]</sup>。即在降解初期，外加电流密度  $j_{\text{appl}}$  小于极限电流密度  $j_{\text{lim}}$ ，电解过程是受电流控制，外加电流全部用于有机物的直接氧化，电流效率非常高，COD 降解遵循公式 4-1 的规律(COD<sub>0</sub>和 COD<sub>t</sub> 分别是在降解前和降解到 t 时刻样品的 COD 值， $K_m$  是传质系数，A 是电极面积，V 是被处理污水的体积)；随着反应进行， $j_{\text{appl}}$  逐渐大于  $j_{\text{lim}}$ ，电解过程由传质控制，诸如析氧等副反应开始出现，导致电流效率降低，COD 移除率也变为指数型增长，如公式 4-2 所示。

$$\text{COD}(t) = \text{COD}_0(1 - AK_m t/V) \quad (4-1)$$

$$\text{COD}(t) = \text{COD}_0 \exp(-AK_m t/V) \quad (4-2)$$

另外，COD 的移除率随着电流密度的增加而增加，这是因为电子转移速率和水分解产生羟基自由基 ( $\cdot\text{OH}$ ) 的速率都会随着电流密度的增加而增加。但是当电流密度从  $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  增加到  $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  时，COD 移除率增加不是很明显，在 6h 降解后， $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  电流密度下的 COD 移除率仅仅比  $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  增加了 2.1%。这主要是由于传质极限的存在，或者是由于电解后期氯化物的产生会抑制  $\cdot\text{OH}$  氧化有机污染物的反应<sup>[72, 73]</sup>。

AN 的移除也有类似的规律，但是不同电流密度之间的差别没有 COD 移除率那么明显。整体来说，在前 4 个小时，AN 的移除率比 COD 低，而在电解的

后续阶段，AN 的移除率比 COD 高。这主要是因为低 COD 浓度时，AN 的间接氧化将会因为强氧化性氯的存在而显著加剧<sup>[74]</sup>。

图 4-2 为电流密度对瞬时电流效率(Instantaneous current efficiency, ICE)的影响，ICE 指发生某电化学反应消耗的电量占总电量的百分比，是评价电化学生工艺过程优劣的重要因素之一。ICE 在实际计算中常用 COD 法，如下式所示：

$$ICE = (COD_0 - COD_t)FV/8I\Delta t \quad (4-3)$$

$COD_0$  和  $COD_t$  分别是在降解前和降解到  $t$  时刻样品的 COD 值( $g \cdot L^{-1}$ )  $I$  是外加电流 (A),  $F$  法拉第常数 ( $96487 C \cdot mol^{-1}$ ),  $V$  是被处理污水的体积 (L)。

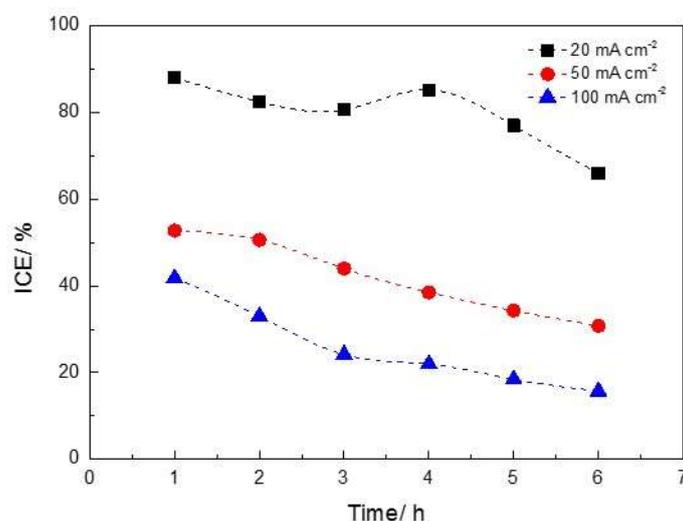


图 4-2 电流密度对降解过程中 ICE 的影响

由图 4-2 可知 ICE 随着降解时间的增加而逐渐降低，这是由于控制步骤由电流控制逐渐变为了传质控制，副反应随之增加，ICE 因此下降。另外，电流密度较大时，ICE 的值较小，这是由于高的电流密度不可避免地导致阳极极化加速，而且会产生过量的 $\cdot OH$ ，这些 $\cdot OH$ 并没有参加有机污染物的氧化，而是被析氧等副反应消耗。

综合考虑降效率和 ICE， $50 mA \cdot cm^{-2}$  被选择为本文中较为合适的电流密度。

#### 4.1.3 初始 pH 值对降解的影响

图 4-3 是在  $50 mA \cdot cm^{-2}$  电流密度，蠕动泵流速  $6 L \cdot h^{-1}$ ，不同初始 pH 值条件下 COD 和 AN 的降解曲线。由图 6 可知，COD 和 AN 的移除在碱性条件下都会

被不同程度的抑制，酸性条件是最有利于有机污染物的移除。这主要是因为 pH 值对活性氯和·OH 的形成影响很大，而 AN 和 COD 的移除主要是依赖以它们为媒介的间接氧化。具体来说，酸性条件下， $CO_3^{2-}$  和  $HCO_3^-$  含量都将下降，而这两种物质被视为·OH 的吞噬者<sup>[75]</sup>，因此，COD 的移除率在酸性条件下会有所增加。而 AN 的降解过程中，活性氯化物会从阳极扩散而发生歧化反应，在 pH 高于 7.5 时，次氯酸根离子 ( $OCl^-$ ) 是主要的产物，pH 低于 7.5 时，次氯酸 ( $HOCl$ ) 是主要产物。 $OCl^-$  和  $HOCl$  的相对分布和 AN 的降解有很大关系，氧化性更强的  $HOCl$  对于 AN 的降解起到了关键的作用<sup>[76]</sup>，所以，在酸性条件下，AN 的移除率也比较高。

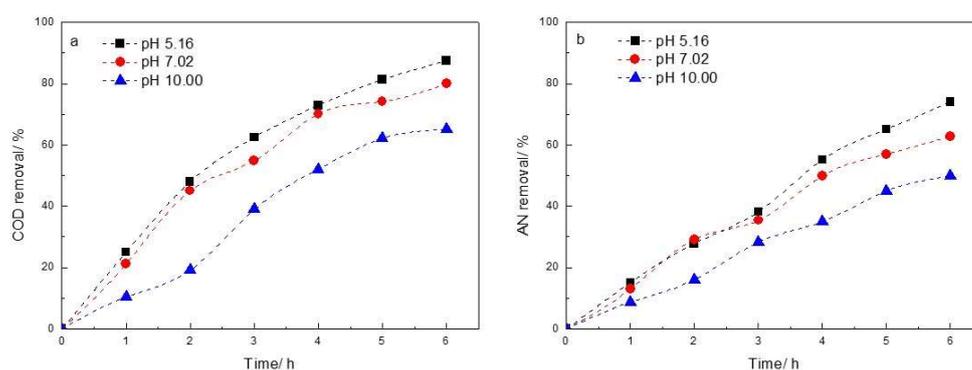
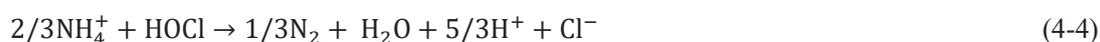


图 4-3 初始 pH 值对 COD(a)和 AN(b)移除率的影响

#### 4.1.4 蠕动泵流速对降解的影响

图 4-4 是在  $50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  电流密度，初始 pH 值为 5.16 时，蠕动泵流速分别为  $2 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ 、 $4 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$  和  $6 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$  条件下 COD 和 AN 的降解曲线。由图可知，蠕动泵流动速率在本文中并不是一个对降解影响很大的因素，具体来说，6 h 电解后，在流速为  $2 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ 、 $4 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$  和  $6 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$  时，COD 的移除率分别为 81.38%、84.98% 和 87.5%；AN 的移除率分别为 64.28%、73.56% 和 77.12%。理论上，电解不能在很低的流速下进行，其一是因为流速很低时，电解液滞留时间很长，有可能导致电解槽温度上升，甚至在高电流密度下发生沸腾<sup>[21]</sup>；另外，低流速会抑制电解过程中气体的析出，这不利于溶液的混合和传质过程<sup>[77]</sup>。所以， $6 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ （蠕动泵最大

流速) 被选择为最佳的流动速率。

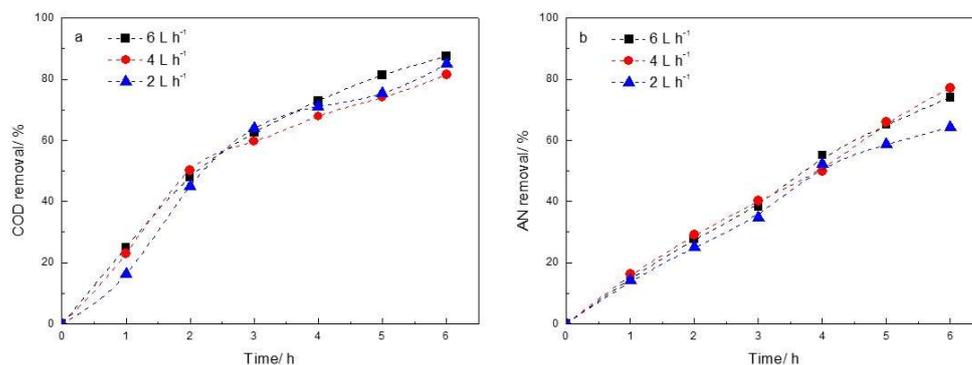


图 4-4 蠕动泵流速对 COD(a)和 AN(b)移除率的影响

#### 4.1.5 阴极材料对降解的影响

图 4-5 是在  $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  电流密度, 初始 pH 值为 5.16 时, 蠕动泵流速为  $6 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ , 阴极材料分别为不锈钢电极和 BDD 电极时 COD 和 AN 的降解曲线。由图可知, 阴极材料对降解没有明显的影响, 当 BDD 电极作为阴极时, 降解效率稍有提高。这是因为 BDD 电极由于弱吸附性而提供了更多的活性位置用于降解。但是不锈钢电极的导电性优于 BDD 电极, 而且成本更低。综合考虑, 不锈钢电极作为阴极材料更具优越性。

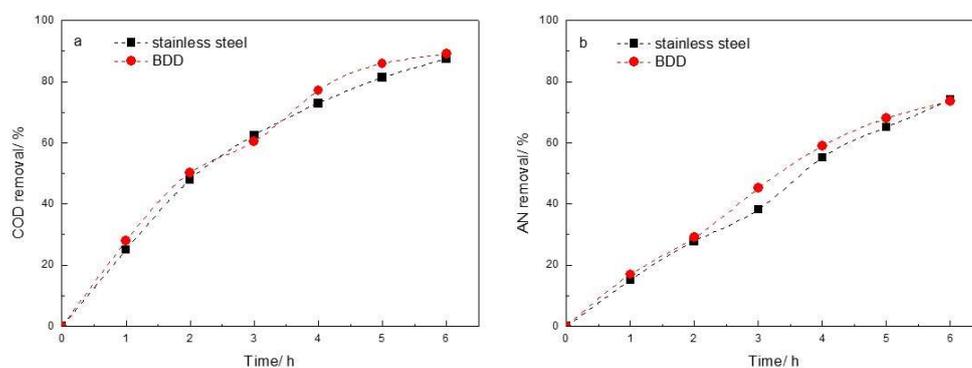


图 4-5 阴极材料对 COD(a)和 AN(b)移除率的影响

#### 4.1.6 污水颜色变化情况

图 4-6 是电解过程中每隔 1 h 取样的样品的颜色变化情况。由图可知, 原始的垃圾渗滤液浓缩液呈深红褐色, 随着降解的进行, 颜色逐渐变浅, 2 h 后颜色开始变为黄褐色, 3 h 后颜色变为淡黄色, 当电解到 5 h 之后, 色度进一步降低,

透明度进一步升高, 电解到 6 h 时, 样品颜色基本变为透明无色。这个结果也和 COD 和 AN 的降解情况很吻合, 说明 BDD 电化学氧化过程中, 污水中某些有机生色基团 (如碳碳双键, 乙烯基, 羰基, 醛基, 羧基, 偶氮基, 亚硝基等) 或者助色基团 (如含有孤对 p 电子的羟基、氨基、二甲胺基) 被降解<sup>[21]</sup>, 被分解为小分子结构, 甚至被完全矿化为二氧化碳和水。



图 4-6 降解过程污水色度变化  
瓶身编号数字代表处理时间 (h)

#### 4.1.7 运行能耗估算

能耗也是污水处理工艺中需要考虑的一个重要的因素。能耗的估算根据下式进行。

$$E_c = UIt/60V \quad (4-6)$$

式中,  $U$  是外加电压 (V),  $I$  外加电流 (A),  $t$  降解时间 (min),  $V$  是被处理污水的体积。

图 4-7 是初始 pH 值为 5.16, 蠕动泵流速为  $6\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ , 不同电流密度下降解 6 h 时的 ICE 和能耗。由图可知, 电流密度  $50\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  时, 能耗为  $223.2\text{kWh}\cdot\text{m}^{-3}$ , 远低于  $100\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  时消耗的  $619.2\text{kWh}\cdot\text{m}^{-3}$ , 但是 ICE 在  $100\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  最低, 仅为 15.75%, 综合考虑降解效率、能耗和电流效率, 再次说明适中的电流密度 ( $50\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) 更适于污水降解的实际应用。

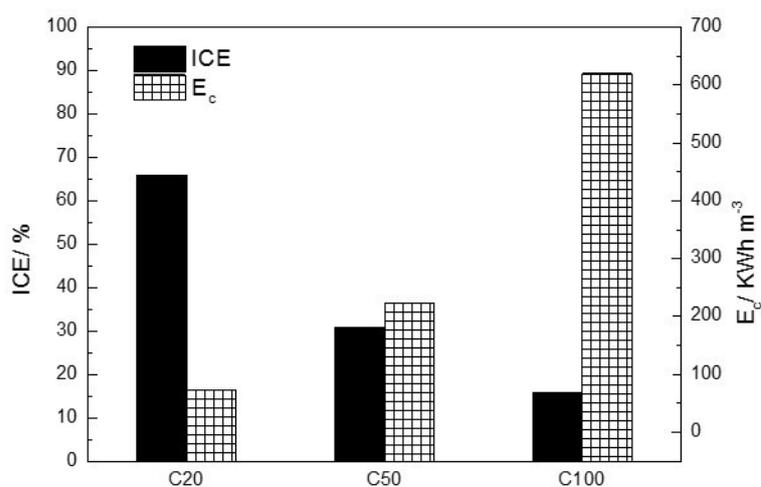


图 4-7 不同电流密度在降解 6 h 时的 ICE 和能耗

C20, C50, C100 分别代表电流密度为  $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  和  $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$

## 4.2 处理前后 BDD 电极的对比

### 4.2.1 BDD 电极表面形貌对比

图 4-8a 和 b 分别是电解 6 h 前后的 BDD 电极的表面形貌图。从图中可知, 经过 6 h 电解之后的 BDD 表面晶形完整, 没有明显的微孔和剥落, 但是, 可以明显地看到有圆球状物质吸附在 BDD 表面, 而且晶粒刻面变得模糊不清。这有可能是在电解过程中, 小分子的有机污染物在电流作用下发生团聚, 在电极表面吸附。这种吸附可能是因为憎水的有机化合物取代电极表面吸附的极性水分子而吸附于电极表面, 这些有机化合物一般是醇类、酮类、胺类、羧酸类和一些含苯环等共轭双键的有机分子。

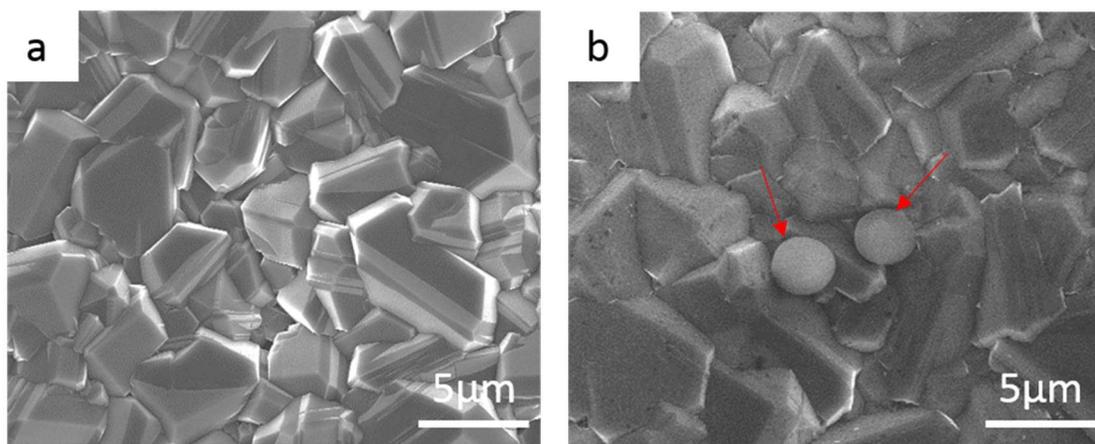


图 4-8 污水处理前后 BDD 的表面形貌  
(a)处理前; (b)处理后

#### 4.2.2 BDD 拉曼光谱分析

图 4-9 是处理前后 BDD 的拉曼光谱。由图可知, 处理前后的 BDD 薄膜的拉曼光谱没有明显的变化,  $1332\text{ cm}^{-1}$  附近依然存在尖锐的金刚石峰, 处理后的 BDD 金刚石峰略微向低波数偏移, 说明其压应力得到了一定程度的释放, 这主要是因为一些小分子吸附物或者吸附于晶界的杂质有利于应力松弛。另外, 其他位置没有新增一些宽峰或凸起, 这说明处理前后的 BDD 电极金刚石质量良好而且稳定。

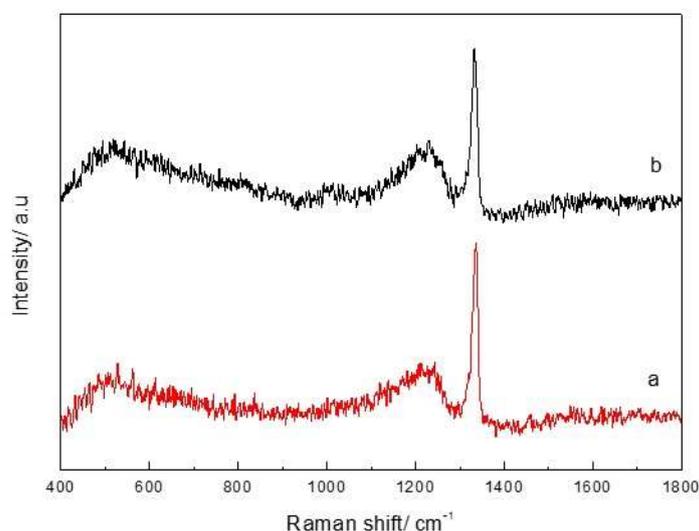


图 4-9 污水处理前后 BDD 的拉曼光谱  
(a)处理前; (b)处理后

## 4.2.4 BDD 的 X 射线光电子能谱

图 4-11 是处理前后的 BDD 的 XPS 图谱, 结合元素结合能可以判断 BDD 薄膜中的元素种类及其价态。从图中可知, 处理前的 BDD 薄膜主要含有 C、O、W 等, 其中 C 含量非常高, 表现出良好的金刚石质量, O 元素可能是因为薄膜表面吸附、氧化造成的, 而 W 则是在 HFCVD 过程中, 钨热丝挥发造成极少量 W 扩散到 BDD 表面。

处理后的 BDD 薄膜主要有 C、O、N、W、Na、Cl 等元素, N 元素的原子质量达到了 3%以上, 这可能是因为垃圾渗滤液浓缩液中 AN 值高, 造成一些含 N 的降解中间产物或者有机小分子团吸附于 BDD 电极表面, 故 SEM 图中的球形吸附物很有可能就是含 N 的有机分子团。另外, W 可能来自热丝的少量蒸发, Na、Cl 则可能是因为电极在电解过程中被污染造成的。

总而言之, 处理后的 BDD 薄膜基本上维持了处理之前 BDD 的良好金刚石品质和电化学性质, 只是在局部地方出现了吸附物, 总体来说对 BDD 电极的继续使用不会造成太大影响, 这也体现了 BDD 电极良好的稳定性。

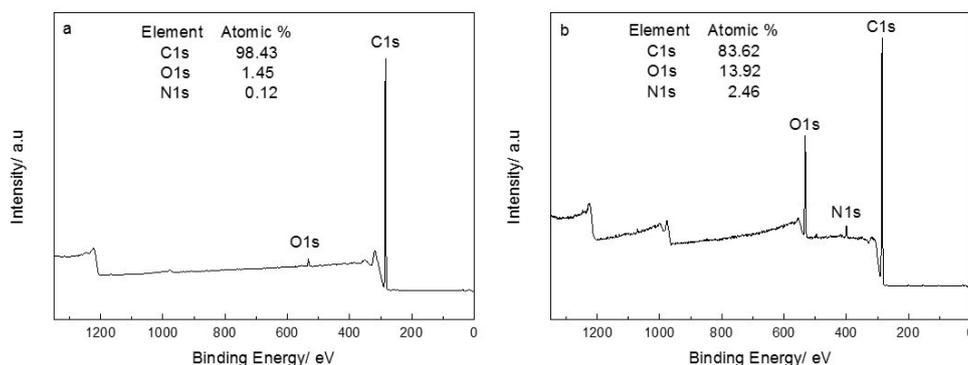


图 4-11 污水处理前后 BDD 薄膜表面 XPS 图谱  
(a)处理前; (b)处理后

## 4.3 模拟染料废水的处理

### 4.3.1 活性艳兰 KN-R 染料简介

染料废水是一类难处理的工业废水, 其主要特点是有机物浓度高、色度大、化学稳定性好。活性艳兰 KN-R 属于蒽醌型染料, 常用于棉、黏胶纤维染色。其结构式见图 4-12。本文处理的模拟染料废水配比为  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  活性艳兰 KN-R+0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 电流密度为  $50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , pH 值为原始溶液 pH 值, 蠕动泵流速为 6

$\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ 。

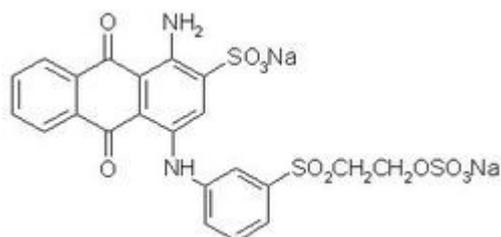


图 4-12 活性艳兰 KN-R 的化学结构式

### 4.2.3 BDD 循环伏安曲线

图 4-10 是处理前后的 BDD 在  $1\text{ M H}_2\text{SO}_4$  中的循环伏安曲线。由图可知，处理前的 BDD 电极电势窗口达到了  $3.5\text{ V}$  左右，析氧电位大约为  $2.5\text{ V}$  左右。处理之后，BDD 析氧电位增大到  $2.69\text{ V}$ ，这可能是由于 BDD 电极在电解之后变成了氧终端，氧终端表面的 C-O 结构使得其具有一定的亲水性，从而使水解反应更易于发生<sup>[78]</sup>，而 $\cdot\text{OH}$  是伴随水解反应产生的，所以氧终端有利于有机物的氧化降解，故其析氧电位略有增加。另外，处理后的循环伏安曲线噪声有所增大，这是由于电极表面吸附的小分子有机物，从而影响了 BDD 表面的电化学信号。

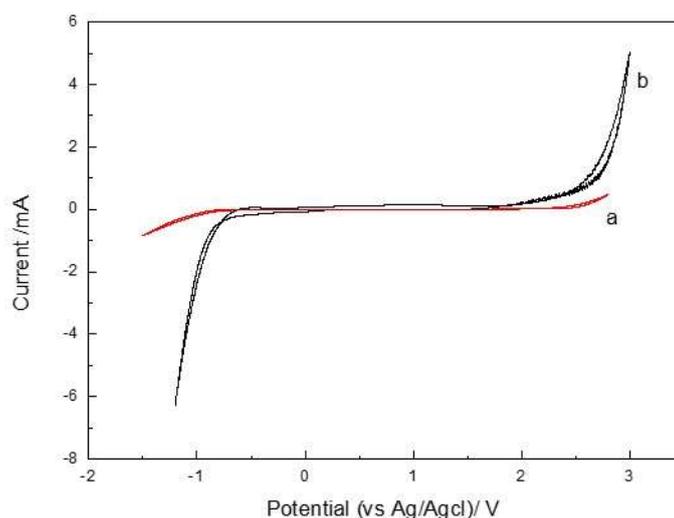


图 4-10 污水处理前后 BDD 电极在  $1\text{ M H}_2\text{SO}_4$  溶液中的循环伏安曲线  
(a)处理前; (b)处理后

### 4.3.2 紫外-可见吸收光谱和色度去除率

本文采用紫外-可见分光光度计测定降解过程中每隔  $1\text{ h}$  的污水的紫外-可见

吸收光谱，并根据  $\lambda_{\max}=594 \text{ nm}$  处的吸光度，通过下式估算污水的色度去除率。

$$\% \text{Color removal} = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \quad (4-7)$$

$A_0$  和  $A_t$  分别是初始时刻和  $t$  时刻特征波长处的吸光度。

图 4-12 是污水降解过程的紫外-可见吸收光谱，图 4-13 是降解过程中色度去除率的变化，图 4-14 是污水颜色变化的实物图。

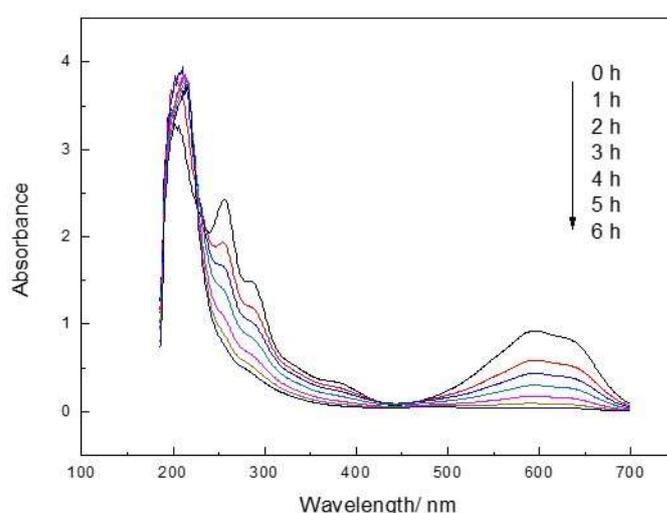


图 4-12 染料废水降解过程中的紫外-可见吸收光谱

由图 4-12 可知，在  $594 \text{ nm}$  处的吸光度随着降解时间逐渐下降，表面活性艳兰 KN-R 的分子结构受到了  $\cdot\text{OH}$  等强氧化剂的攻击，不断被氧化降解。另外，光谱  $256 \text{ nm}$  和  $284 \text{ nm}$  附近的吸收峰随时间不断降低，这分别代表 KN-R 中的苯环的开环反应和  $\text{C}=\text{O}$  的降解。在  $214 \text{ nm}$  附近的峰随时间不断增加而且发生红移，这可能是降解中间产物随时间不断增多，而且种类也发生了变化。

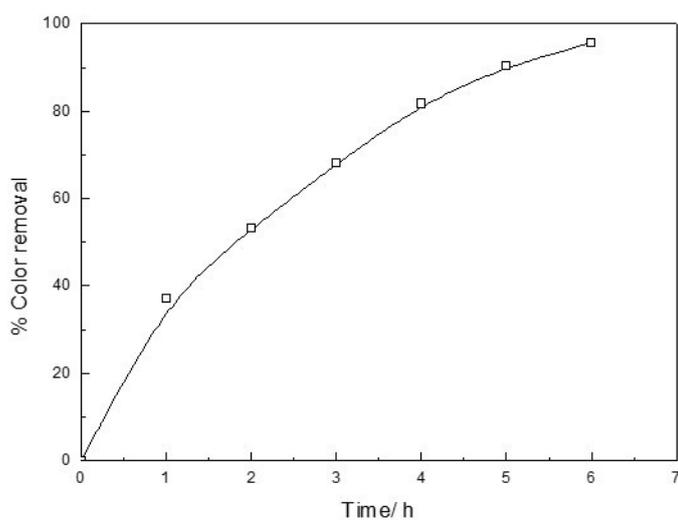


图 4-13 染料废水降解过程中的色度移除率

由图 4-13 可知，活性艳兰 KN-R 的降解也符合一阶动力学规律，在开始阶段色度去除速率很快，随降解时间的延长，色度去除速率降低，在 6 h 降解之后，色度去除率达到了 95.6%。

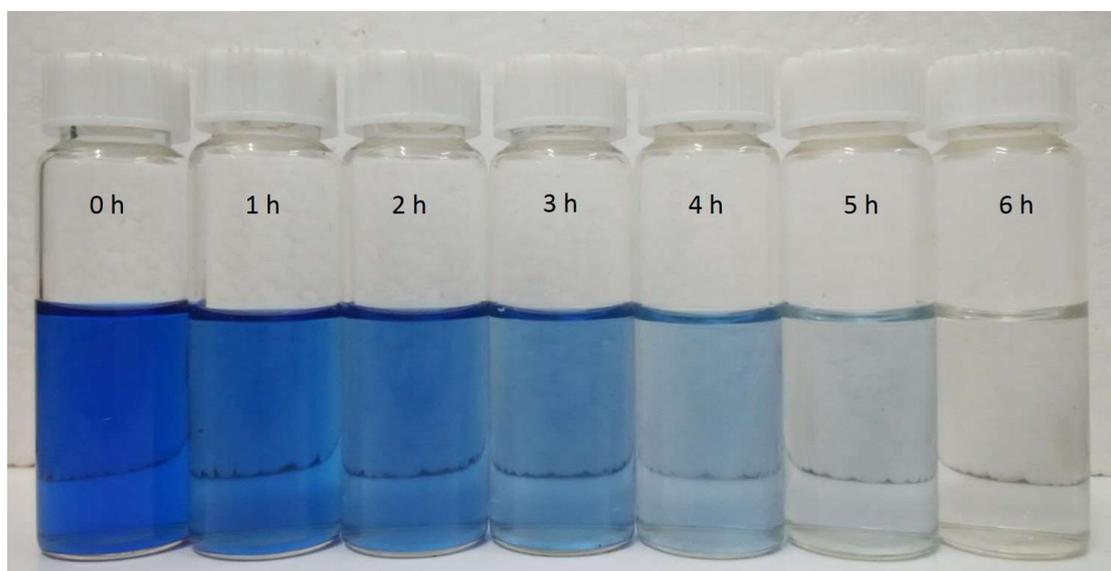


图 4-14 染料废水颜色变化的实物图  
瓶身编号数字代表处理时间

## 4.4 本章小结

(1) 垃圾渗滤液浓缩液是一种极难处理的污水, 其 COD、AN 很高,  $BOD_5/COD$  值极低, 基本无法被生物降解。本文采用 BDD 电极电化学氧化法处理了垃圾渗滤液浓缩液, 并且研究了不同的运行参数对降解的影响。结果表明, 电流密度和酸性 pH 环境有利于垃圾渗滤液浓缩液的降解, 蠕动泵流动速率和阴极材料对降解影响不大。在本文的最佳降解参数下, 即电流密度为  $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 初始 pH 为 5.16, 流速  $6 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ , 经过 6 h 的降解, COD 和 AN 的移除率分别达到了 87.5% 和 74.06%, 能耗为  $223.2 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$ 。

(2) 本文中将污水处理 6 h 前后的 BDD 电极进行了对比, 发现降解后的 BDD 电极表面晶形完整, 没有微孔和裂纹, 但是局部出现了球状吸附物, 金刚石质量基本保持不变。BDD 电极电势窗口基本保持不变, 其析氧电位稍有增加。通过 XPS 分析, 吸附物很有可能是含 N 的有机小分子团。总之, BDD 电极的稳定性良好, 可用于处理极为复杂的有机废水。

(3) 染料废水具有有机物浓度高、色度大、化学稳定性好等特点, 是一类难处理的工业废水。本文处理了含活性艳兰 KN-R 的模拟染料废水, 结果表明, 在 6h 处理之后, 其色度去除率可以达到 95.6%, 再次证明了 BDD 电极污水处理的可行性和广泛的适应性, 为 BDD 电极污水处理工业化提供了实验基础。

## 5 总结与展望

### 5.1 总结

本文采用 HFCVD 的方法,以甲烷和氢气为反应气体,乙硼烷作为硼源,在 Nb 基底上制备了 BDD 薄膜。研究了硼掺杂浓度和沉积时间对 BDD 薄膜的影响,优化了制备 BDD 薄膜的工艺参数。随后,采用 BDD 电化学氧化法进行了模拟污水和实际污水的降解实验。得到的主要结论有:

(1) 甲烷氢气比例 1%、基底温度 750°C、沉积气压 3.5 kPa、硼烷甲烷比 1%、沉积 6 h 所得到的 BDD 薄膜具有较好的综合性能。具体来说,晶粒尺寸约为 2~4  $\mu\text{m}$ ,晶粒分布均匀致密,刻面清晰。金刚石质量很高,sp<sup>2</sup>相含量较低。电化学窗口宽达约 3.5 V,背景电流在  $1\times 10^{-5}$  A 以下。

(2) BDD 电化学氧化法是一种有效的处理垃圾渗滤液浓缩液的工艺。在本文中最优工艺参数下(即电流密度为 50 mA·cm<sup>-2</sup>,初始 pH 为 5.16,流速 6 L·h<sup>-1</sup>),经过 6 h 的降解,COD 和 AN 的移除率分别达到了 87.5% 和 74.06%,能耗为 223.2 kWh·m<sup>-3</sup>。另外,BDD 电化学氧化法也能有效处理活性染料废水,活性艳兰 KN-R 模拟染料废水在 6 h 降解后,其色度去除率可以达到 95.6%。

### 5.2 展望

本文从材料制备表征和污水处理两个方面研究了 BDD 电极在污水处理方面的可行性。根据上述结论,之后的工作可在以下几个方面展开:

(1) 本文中 HFCVD 法制备的 BDD 薄膜均匀性还有待提高。可以考虑采用更大的沉积设备和辐射范围更广的灯丝来制备大面积 BDD 薄膜,以提高其在使用过程中稳定性。

(2) 可以考虑 BDD 薄膜内部因素对于污水降解效率的影响。诸如晶粒尺寸、取向、内应力、厚度、表面粗糙度、表面终端类型、基底表面粗糙度等因素都有可能对降解效果和电极寿命产生影响。

(3) BDD 电化学氧化过程初期的降解效率和 ICE 相对于中后期都比较高,所以可以考虑将 BDD 电解作为预处理工艺和其他工艺相结合,从而提高整个过程的效率同时节约成本。

(4) 本文中污水处理实验都是在简易的处理系统中进行,今后可以考虑制成 BDD 污水处理器件,进一步推动 BDD 电化学污水处理的工业化。

## 附录：缩写词一览表

缩写	全称
BDD	Boron doped diamond
HFCVD	Hot filament chemical vapor deposition
MPCVD	Microwave plasma enhanced chemical vapor deposition
EACVD	Electron assisted chemical vapor deposition
DSA	Dimensional stable anode
EO	Electrochemical oxidation
COD	Chemical oxygen demand
AN	Ammonian nitrogen
BOD	Biochemical oxygen demand
SHE	Standard hydrogen electrode
SCE	Saturated calomel electrode
SEM	Scanning electronic microscopy
TOC	Total organic carbon
WDX	Wavelength dispersive X-ray spectroscopy
EDX	Energy dispersive X-Ray spectroscopy
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy
AES	Auger electron spectroscopy
WE	Working electrode
RE	Reference electrode
$E_c$	Energy consumption
CE	Counter electrode
ICE	Instantaneous current efficiency

## 参考文献

- [1] 侯春梅, 张志强, 迟秀丽. 《联合国世界水资源开发报告》呼吁加强水资源综合管理 [J]. 地球科学进展, 2006, 21(11): 1211-4.
- [2] 《中国环保产业》编辑部. 环境保护部发布《2014 中国环境状况公报》 [J]. 中国环保产业, 2015, 6): 20-.
- [3] 王萍, 郭麦平, 王理想, et al. 高浓度有机废水处理研究方法研究 [J]. 绿色科技, 2012, 3): 172-4.
- [4] 丛锦华, 赵海霞. 物理化学法处理高浓度有机废水 [J]. 化工环保, 1997, 2): 90-5.
- [5] 陈德强. 高级氧化法处理难降解有机废水研究进展 [J]. 环境保护科学, 2005, 31(6): 20-3.
- [6] Chen G. Electrochemical technologies in wastewater treatment [J]. Separation & Purification Technology, 2004, 38(1): 11-41.
- [7] 李天成, 朱慎林. 电催化氧化技术处理苯酚废水研究 [J]. 电化学, 2005, 11(1): 101-4.
- [8] 孙德智. 环境工程中的高级氧化技术 [M]. 化学工业出版社环境科学与工程出版中心, 2002.
- [9] 孔德生, 吕文华, 冯媛媛, et al. DSA 电极电催化性能研究及尚待深入探究的几个问题 [J]. 化学进展, 2009, 6): 1107-17.
- [10] Panizza M, Michaud P A, Cerisola G, et al. Electrochemical treatment of wastewaters containing organic pollutants on boron-doped diamond electrodes: Prediction of specific energy consumption and required electrode area [J]. Electrochemistry Communications, 2001, 3(7): 336-9.
- [11] 宋曰海, 魏刚, 熊蓉春. 废水处理用催化电极的研究与应用 [J]. 水处理技术, 2006, 32(12): 4-9.
- [12] Panizza M, Cerisola G. Application of diamond electrodes to electrochemical processes [J]. Electrochimica Acta, 2005, 51(2): 191-9.
- [13] Pletcher D. Industrial electrochemistry [M]. Chapman and Hall, 1990.
- [14] Serrano K, Michaud P A, Comninellis C, et al. Electrochemical preparation of peroxodisulfuric acid using boron doped diamond thin film electrodes [J]. Electrochimica Acta, 2002, 48(4): 431-6.
- [15] Saha M S, Furuta T, Nishiki Y. Conversion of carbon dioxide to peroxy carbonate at boron-doped diamond electrode [J]. Electrochemistry Communications, 2004, 6(2): 201-4.
- [16] Gandini D, Mahé E, Michaud P A, et al. Oxidation of carboxylic acids at boron-doped diamond electrodes for wastewater treatment [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2000, 30(12): 1345-50.
- [17] Cañizares P, Garcíagómez J, J. Lobato A, et al. Electrochemical Oxidation of Aqueous Carboxylic Acid Wastes Using Diamond Thin-Film Electrodes [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2003, 42(5): 956-62.
- [18] Comninellis C. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment [J]. Electrochimica Acta, 1994, 39(11-12): 1857-62.
- [19] Zhu X, Tong M, Shi S, et al. Essential Explanation of the Strong Mineralization Performance of Boron-Doped Diamond Electrodes [J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(13): 4914-20.
- [20] 孙见蕊. 钛基掺硼金刚石薄膜电极的制备、性质及其在废水处理中的应用 [D]; 吉林大学, 2012.
- [21] Yavuz Y, Shahbazi R. Anodic oxidation of Reactive Black 5 dye using boron doped diamond anodes in a bipolar trickle tower reactor [J]. Separation & Purification Technology, 2012, 85(6): 130-6.
- [22] Petrucci E, Montanaro D. Anodic oxidation of a simulated effluent containing Reactive Blue 19 on a boron-doped diamond electrode [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 174(2-3): 612-8.

- [23] Tsantaki E, Velegraki T, Katsaounis A, et al. Anodic oxidation of textile dyehouse effluents on boron-doped diamond electrode [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, s 207–208(12): 91-6.
- [24] El-Ghenymy A, Centellas F, Garrido J A, et al. Decolorization and mineralization of Orange G azo dye solutions by anodic oxidation with a boron-doped diamond anode in divided and undivided tank reactors [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 130(130): 568-76.
- [25] Solano A M S, Araújo C K C D, Melo J V D, et al. Decontamination of real textile industrial effluent by strong oxidant species electrogenerated on diamond electrode: Viability and disadvantages of this electrochemical technology [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2013, s 130–131(112-20).
- [26] Barros W R P, Steter J R, Lanza M R V, et al. Degradation of amaranth dye in alkaline medium by ultrasonic cavitation coupled with electrochemical oxidation using a boron-doped diamond anode [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 143(10): 180-7.
- [27] Aquino J M, Pereira G F, Rocha-Filho R C, et al. Electrochemical degradation of a real textile effluent using boron-doped diamond or  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> as anode [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 192(3): 1275–82.
- [28] Rocha J H B, Gomes M M S, Santos E V D, et al. Electrochemical degradation of Novacron Yellow C-RG using boron-doped diamond and platinum anodes: Direct and Indirect oxidation [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 419–26.
- [29] Vahid B, Khataee A. Photoassisted electrochemical recirculation system with boron-doped diamond anode and carbon nanotubes containing cathode for degradation of a model azo dye [J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 88(2): 614-20.
- [30] 沈锋英, 常明, 陈琦, et al. 金刚石膜电极电化学氧化石油污水的研究 [J]. *天津理工大学学报*, 2008, 24(4): 35-8.
- [31] 陈兴峰, 戴军之, 黄铭敏, et al. 掺硼金刚石厚膜电极污水处理实验研究 [J]. *机械制造与自动化*, 2008, 37(4): 12-4.
- [32] Zhu X, Ni J, Peng L. Advanced treatment of biologically pretreated coking wastewater by electrochemical oxidation using boron-doped diamond electrodes [J]. *Water Research*, 2009, 43(43): 4347-55.
- [33] Gargouri B, Gargouri O D, Gargouri B, et al. Application of electrochemical technology for removing petroleum hydrocarbons from produced water using lead dioxide and boron-doped diamond electrodes [J]. *Chemosphere*, 2014, 117c(1): 309–15.
- [34] Silva A J C D, Santos E V D, Martínez-Huitle C A, et al. Electrochemical treatment of fresh, brine and saline produced water generated by petrochemical industry using Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and BDD in flow reactor [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 233(47-55).
- [35] Souza R, Ruotolo L a M. Electrochemical treatment of oil refinery effluent using boron-doped diamond anodes [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2013, 1(3): 544-51.
- [36] 于鲁冀, 孔德芳, 王震, et al. 掺硼金刚石膜电极处理医院废水的研究 [J]. *环境科技*, 2013, 26(2): 35-7.
- [37] Ciríaco L, Anjo C, Correia J, et al. Electrochemical degradation of Ibuprofen on Ti/Pt/PbO<sub>2</sub> and Si/BDD electrodes [J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(5): 1464-72.
- [38] Domínguez J R, González T, Palo P, et al. Anodic oxidation of ketoprofen on boron-doped diamond (BDD) electrodes. Role of operative parameters [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 162(3): 1012-8.
- [39] Chloe I, Vidales M J, Martín De, Cristina S, et al. Degradation of caffeine by conductive diamond electrochemical oxidation [J]. *Chemosphere*, 2013, 93(9): 1720-5.

- [40] Reis R M, Baio J a F, Migliorini F L, et al. Degradation of dipyrone in an electrochemical flow-by reactor using anodes of boron-doped diamond (BDD) supported on titanium [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2013, 690(2): 89-95.
- [41] González T, Domínguez J R, Palo P, et al. Development and optimization of the BDD-electrochemical oxidation of the antibiotic trimethoprim in aqueous solution [J]. *Desalination*, 2011, 280(1): 197–202.
- [42] Zhang C, Liu L, Wang J, et al. Electrochemical degradation of ethidium bromide using boron-doped diamond electrode [J]. *Separation & Purification Technology*, 2013, 107(4): 91-101.
- [43] Amorim K P D, Romualdo L L, Andrade L S. Electrochemical degradation of sulfamethoxazole and trimethoprim at boron-doped diamond electrode: Performance, kinetics and reaction pathway [J]. *Separation & Purification Technology*, 2013, 120(319-27).
- [44] Cavalcanti E B, Garcia-Segura S, Centellas F, et al. Electrochemical incineration of omeprazole in neutral aqueous medium using a platinum or boron-doped diamond anode: Degradation kinetics and oxidation products [J]. *Water Research*, 2013, 47(5): 1803-15.
- [45] El-Ghenemy A, Cabot P L, Centellas F, et al. Electrochemical incineration of the antimicrobial sulfamethazine at a boron-doped diamond anode [J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 90(5): 254-64.
- [46] Steter J R, Rocha R S, Dionísio D, et al. Electrochemical oxidation route of methyl paraben on a boron-doped diamond anode [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 117(4): 127-33.
- [47] 邢剑飞. 掺硼金刚石薄膜电极处理难降解废水的研究 [D]; 上海交通大学, 2013.
- [48] Alves S A, Ferreira T C R, Sabatini N S, et al. A comparative study of the electrochemical oxidation of the herbicide tebuthiuron using boron-doped diamond electrodes [J]. *Chemosphere*, 2012, 88(2): 155-60.
- [49] Cordeiro G S, Rocha R S, Valim R B, et al. Degradation of profenofos in an electrochemical flow reactor using boron-doped diamond anodes [J]. *Diamond & Related Materials*, 2013, 32(2): 54-60.
- [50] Samet Y, Agengui L, Abdelhédi R. Electrochemical degradation of chlorpyrifos pesticide in aqueous solutions by anodic oxidation at boron-doped diamond electrodes [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 161(1-2): 167-72.
- [51] Chen T S, Chen P H, Huang K L. Electrochemical degradation of N,N-diethyl-m-toluamide on a boron-doped diamond electrode [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2014, 45(5): 2615-21.
- [52] Alves S A, Ferreira T C R, Migliorini F L, et al. Electrochemical degradation of the insecticide methyl parathion using a boron-doped diamond film anode [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2013, 702(2): 1-7.
- [53] Souza F L, Teodoro T Q, Vasconcelos V M, et al. Electrochemical oxidation of imazapyr with BDD electrode in titanium substrate [J]. *Chemosphere*, 2014, 117(117C): 596-603.
- [54] 周杰, 陈百利. BDD 电极处理高浓度二硝基重氮酚废水研究 [J]. *环境科学与管理*, 2014, 2): 26-8.
- [55] 李学敏, 汪家道, 刘峰斌. 金刚石薄膜电极处理炸药废水的实验研究 [J]. *铜业工程*, 2005, 4): 19-22.
- [56] 王季陶. 金刚石低压气相生长的热力学耦合模型 [M]. 科学出版社, 1998.
- [57] Spitsyn B V. *Crystal Growth under Thermodynamically Metastable Conditions* [M]. Springer US, 1986.
- [58] Sommer M, Mui K, Smith F W. Thermodynamic analysis of the chemical vapor deposition of diamond films [J]. *Solid State Communications*, 1989, 69(7): 775-8.
- [59] 王健. 铌基 CVD 金刚石薄膜的制备、掺杂及其电化学性能的研究 [D]; 中南大学, 2011.

- [60] 袁镇海 戴周. 现代材料表面技术科学 [M]. 冶金工业出版社, 2004.
- [61] Gries T, Vandenbulcke L, Simon P, et al. Stresses in textured and polycrystalline cubic films by Raman spectroscopy: Application to diamond [J]. *Journal of Applied Physics*, 2007, 102(8): 9525-8.
- [62] Li H, Zhang T, Li L, et al. Investigation on crystalline structure, boron distribution, and residual stresses in freestanding boron-doped CVD diamond films [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2010, 312(12-13): 1986-91.
- [63] 赵国华, 李明利, 吴薇薇, et al. 金刚石膜电极对有机污染物的电催化特性 [J]. *环境科学*, 2004, 25(5): 163-7.
- [64] 贾铮. 电化学测量方法 [M]. 化学工业出版社, 2006.
- [65] Fischer A E, Show Y, Swain G M. Electrochemical performance of diamond thin-film electrodes from different commercial sources [J]. *Analytical Chemistry*, 2004, 76(9): 2553-60.
- [66] Tryk D A, Tsunozaki K, Rao T N, et al. Relationships between surface character and electrochemical processes on diamond electrodes: dual roles of surface termination and near-surface hydrogen [J]. *Diamond & Related Materials*, 2001, 10(9): 1804-9.
- [67] 苟立, 刘炼, 冉均国, et al. 大面积金刚石薄膜的均匀性 [J]. *四川大学学报:工程科学版*, 2007, 39(2): 103-6.
- [68] Fernandes A, Pacheco M J, Ciriaco L, et al. Review on the electrochemical processes for the treatment of sanitary landfill leachates: Present and future [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 176-177(183-200).
- [69] Deng Y, Englehardt J D. Electrochemical oxidation for landfill leachate treatment [J]. *Waste Management*, 2007, 27(6): págs. 380-8.
- [70] Bruggen B V D, Lejon L, Vandecasteele C. Reuse, treatment, and discharge of the concentrate of pressure-driven membrane processes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(17): págs. 3733-8.
- [71] Panizza M, Michaud P A, Cerisola G, et al. Anodic oxidation of 2-naphthol at boron-doped diamond electrodes [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2001, 507(1): 206-14.
- [72] Hui Z, Li Y, Wu X, et al. Application of response surface methodology to the treatment landfill leachate in a three-dimensional electrochemical reactor [J]. *Waste Management*, 2010, 30(11): 2096-102.
- [73] Zhang H, Ran X, Wu X, et al. Evaluation of electro-oxidation of biologically treated landfill leachate using response surface methodology [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 188(1-3): 261-8.
- [74] Urriaga A, Ortiz I, Anglada A, et al. Kinetic modeling of the electrochemical removal of ammonium and COD from landfill leachates [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2012, 42(9): 779-86.
- [75] Cossu R, Polcaro A M, Lavagnolo M C, et al. Electrochemical Treatment of Landfill Leachate:65 Oxidation at Ti/PbO<sub>2</sub> and Ti/SnO<sub>2</sub> Anodes [J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32(22): 3570-3.
- [76] Anglada , Urriaga A, Ortiz I, et al. Boron-doped diamond anodic treatment of landfill leachate: Evaluation of operating variables and formation of oxidation by-products [J]. *Water Research*, 2011, 45(2): 828-38.
- [77] Yavuz Y, Savaş Koparal A, ğütveren B. Electrochemical oxidation of Basic Blue 3 dye using a diamond anode: evaluation of colour, COD and toxicity removal [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2011, 86(2): 261-5.
- [78] Brillas E, Baños M, Skoumal M, et al. Degradation of the herbicide 2,4-DP by anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton using platinum and boron-doped diamond anodes [J].

Chemosphere, 2007, 68(2): 199-209.

## 攻读学位期间主要的研究成果

- [1] Bo Zhou, Zhiming Yu, Qiuping Wei, et al. Electrochemical oxidation of biological pretreated and membrane separated landfill leachate concentrates on boron doped diamond anode [J]. Applied Surface Science, 2016, 377(30) 406-15
- [2] Youneng Xie, Jun Zuo, Bo Zhou, et al. Sandblast-free double-etched titanium for dental implants application [J]. Materials Letters, 2016, 176(1): 74-7.
- [3] Jun Zuo, Youneng Xie, Jie Zhang, Qiuping Wei, Bo Zhou, et al. TiN coated stainless steel bracket: Tribological, corrosion resistance, biocompatibility and mechanical performance [J]. Surface and Coatings Technology, 2015, 277(15): 227–33.
- [4] Yijia Wang, Jiaxin Li, Hangyu Long, Hao Luo, Bo Zhou et al. A periodic magnetic field assisted chemical vapor deposition technique to fabricate diamond film with preferred orientation [J]. Surface and Coatings Technology, 2016, 292(25):49-5

## 致谢

首先我要向毕业指导老师余志明教授表示崇高的敬意和衷心的感谢。从2013年9月进入该课题组以来，余老师对我的实验和论文工作倾注了大量的心血，给予了悉心的指导，保证了研究工作和论文的顺利完成。余志明教授为人和蔼，知识渊博，治学严谨，思维活跃，勤奋工作，他的这些品质给我留下了难忘的印象，并将影响我今后的学习工作。余志明教授不仅对论文工作给予悉心指导，还在平时工作、学习、生活等各方面给予了无微不至的关怀和帮助，我将一生难忘。再次向导师表示衷心的感谢！

另外，非常感谢魏秋平老师对我科研工作一如既往的支持和帮助。魏老师为我的实验和论文倾注了大量心血，魏老师极强的科研能力和良好的工作作风都是我一生学习的榜样。

论文工作也得到了中南大学材料科学与工程学院多位老师的热情帮助，如扫描电镜室的徐国富老师和拉曼光谱、电化学实验室谭小平老师等，都对本次实验给予了极大的支持。

课题组成员如龙航宇博士、王菁清硕士、郝诗梦硕士、龙芬硕士、王一佳博士、张雄伟硕士、罗嘉琪硕士、阳泰民硕士等在实验和学习中也给予了大力的帮助与支持，使得实验如期顺利完成。特别感谢魏秋平博士对我的悉心指导，通过和他讨论在试验中遇到的各种问题，使我少走了很多弯路。对各位师长和师弟师妹们在实验过程和生活中的帮助表示衷心的感谢！

最后要特别感谢父母和各位亲戚朋友，他们的关心和支持是我完成硕士学业最大的信心和力量的来源。