

微观结构与降解温度对掺硼金刚石薄膜电极 电氧化降解活性橙 X-GN 染料废水的影响

胡靖源^a, 马莉^b, 朱成武^a, 梅瑞琼^a, 李伟^a,
周科朝^b, 余志明^a, 魏秋平^a

(中南大学 a.材料科学与工程学院 b.粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘 要: **目的** 探究电极微观结构与降解温度对掺硼金刚石 (BDD) 薄膜电极电化学降解活性橙 X-GN 染料废水的影响。**方法** 通过 HFCVD 技术, 在钽基体上分别沉积 6、12、18 h 的 BDD 薄膜, 得到 6-BDD/Nb、12-BDD/Nb、18-BDD/Nb 电极, 将三种电极作为阳极, 调控降解温度, 分别对活性橙 X-GN 染料废水进行模拟电化学氧化降解实验。采用扫描电子显微镜、拉曼光谱仪、电化学工作站分析电极性能, 用紫外可见分光光度计测量废水的吸光度。**结果** 随着沉积时间的延长, BDD 薄膜电极表面微观结构改变, 晶粒尺寸、表面粗糙度、掺硼量增加, sp^3/sp^2 相比比例升高。12-BDD/Nb、18-BDD/Nb 电极的有效电极催化活性面积分别是 6-BDD/Nb 电极的 2.6 和 2.8 倍; 常温下的降解效率分别提高 1.3 和 1.5 倍; 能耗分别降低了 10.8 和 22.6 kWh/m³。温度升高, 电极的降解速率加快, 能耗降低且逐渐趋于一致, 最终都低至 5.5 kWh/m³。**结论** 沉积时间增加, 可以改变 BDD 电极微观结构, 提高其电化学和氧化降解性能, 降解温度升高有利于提升电极的降解速率, 并降低能耗。然而升高温度可以有效提升低效电极的降解效率, 但对高效电极作用甚微。

关键词: 掺硼金刚石; 微观结构; 沉积时间; 电化学氧化降解; 活性橙 X-GN

中图分类号: O646 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)11-0017-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.11.003

Effects of Microstructure and Degradation Temperature on Electrochemical Oxidation Degradation of Reactive Orange X-GN Dye Wastewater by Boron Doped Diamond

HU Jing-yuan^a, MA Li^b, ZHU Cheng-wu^a, MEI Rui-qiong^a, LI Wei^a,
ZHOU Ke-chao^b, YU Zhi-ming^a, WEI Qiu-ping^a

(a.School of Materials Science and Engineering, b.State Key Laboratory for Powder
Metallurgy, Central South University, Changsha 410083)

ABSTRACT: The work aims to explore the effects of microstructure and degradation on electrochemical oxidation of Reactive Orange X-GN dye wastewater by boron doped diamond (BDD). The BDD films were respectively deposited on the helium sub-

收稿日期: 2018-08-26; 修订日期: 2018-09-30

Received: 2018-08-26; Revised: 2018-09-30

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2016YEB0301402)

Fund: Supported by the National Key Research and Development Program of China (2016YEB0301402)

作者简介: 胡靖源 (1991—), 男, 硕士, 主要研究方向为掺硼金刚石薄膜用于电化学氧化降解有机废水。

Biography: HU Jing-yuan(1991—), Male, Master, Research focus: boron-doped diamond films for electrochemical oxidation degradation of organic wastewater.

通讯作者: 魏秋平 (1980—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为薄膜材料和表面技术。邮箱: qiupwei@csu.edu.cn

Corresponding author: WEI Qiu-ping (1980—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: thin film materials, surface engineering.
E-mail: qiupwei@csu.edu.cn

strate by HFCVD technology for 6, 12 and 18 hours to obtain 6-BDD/Nb, 12-BDD/Nb, and 18-BDD/Nb electrodes. Then, the three electrodes were used as anodes to simulate the electrochemical oxidative degradation of Reactive Orange X-GN dye wastewater by adjusting the temperature of external degradation, respectively. Electrode performance was analyzed by Scanning Electron Microscope (SEM), Raman spectrometer and electrochemical workstation. The absorbance of wastewater was measured by UV-visible spectrophotometer. As the deposition time prolonged, the surface microstructure of BDD electrodes was changed, but the grain size, surface roughness and boron doped amount were increased, and the sp^3/sp^2 ratio was increased. The effective catalytic active area of 12-BDD/Nb and 18-BDD/Nb electrodes was 2.6 and 2.8 times of that in the 6-BDD/Nb electrode, respectively. At room temperature, the degradation efficiency increased by 1.3 times and 1.5 times respectively, and energy consumption reduced by 10.8 and 22.6 kWh/m³, respectively. With the increase of d temperature, the degradation rate of the electrode was accelerated, the energy consumption was reduced, and the degradation efficiency of the three electrodes tended to be uniform and below 5.5 kWh/m³ ultimately. With the increase of deposition time, the microstructure of BDD electrode has been changed and the electrochemical and oxidative degradation performance of BDD electrode has been improved. Increasing of degradation temperature is conducive to increasing the degradation rate of electrode and reducing the energy consumption. Increasing the temperature is effective to improve the degradation rate of low-efficiency electrodes, but ineffective for high-efficiency electrodes.

KEY WORDS: boron-doped diamond; microstructure; deposition time; electrochemical oxidation degradation; reactive orange X-GN

染料大量应用于印染、医药、化妆品等行业,在领域中产生染料废水。其具有化学需氧量高、色度高、化学稳定强、结构复杂等特点,对生态环境和人类健康有很大破坏性^[1-3]。因此,染料废水的处理是迫在眉睫的问题。传统的染料废水处理包括物理化学法、化学法和生物法^[4-10],但各有不足。物理化学法中膜分离技术的膜材料和设备价格高昂,处理高浓度废水时的时空产率低^[10];常见的化学法是臭氧和次氯酸盐的氧化脱色法,其设备和操作费用高,残留余氯等会产生二次污染,处理效果不够理想^[5];生物法需要占用很大的空间,对某些化学试剂的毒性很敏感,处理周期长等^[4]。

电化学氧化具有无二次污染、适用范围广、处理效果好、易于自动化、简单便捷、与其他技术组合性好等优点,在有机污染物废水降解领域的研究热度日益增加^[11]。其效率受到多方面因素的影响,提高其效率的手段大致可分为两类:一是优化电极的降解条件,包括溶液温度、电流密度、染料浓度、溶液 pH 值、支持电解质浓度等^[12-16];二是提高阳极材料的性能。常用的阳极材料依然存在着一些问题。如石墨电极力学性能差,易吸附失活^[17];贵金属(Pt)电极易钝化,价格昂贵;金属氧化物(SnO_2 、 PbO_2)电极易造成二次污染,使用寿命短^[18]。绝大部分有机污染物的氧化电位在 1.0~2.0 V 之间,BDD 电极凭借其极高的析氧电位和优异的电化学性能,能有效降解各种有机废水。相比于其他阳极材料,相同条件下,BDD 电极具有更高的去除速率和电流效率^[19-23]。但 BDD 电极仍未被市场广泛接受,其根本原因在于现有技术仍难以完全满足市场对经济、高效的要求。因此,如何进一步提高 BDD 电极的降解效率已成为科技工作者的研究重点。

优化 BDD 电极的微观结构(掺硼浓度、 sp^3/sp^2 相比、晶粒尺寸、晶界数量、膜层厚度、膜基界面、表面粗糙度等^[24-27])来提高 BDD 的电催化性能,是提高 BDD 电极降解效率的有效途径。例如,Elena 等人研究发现,提高 BDD 电极中 sp^3 含量和掺硼浓度能够提升降解恩诺沙星的效率^[24]。韩国 Lee 等学者制备的 BDD 纳米线电极的电化学活性面积是平面电极的 3 倍,大幅增加了羟基自由基的时空产率。在相同条件下降解苯酚,当去除率为 80%时,BDD 纳米线电极的能耗不到 BDD 平面电极的 50%^[27]。

笔者团队前期发现,CVD 沉积 BDD 电极时,随着沉积时间的延长,金刚石晶粒尺寸增加,晶界减少,表面粗糙度和 sp^3/sp^2 比值增加,且从形核面到生长面,掺硼浓度不断增加^[28-29]。这表明沉积时间是调控 BDD 电极微观结构的重要参数。印染工艺包括洗涤、漂白、染色等多重工序,需将大量的工业用水加热到 90~130 °C 来满足工序要求。经过印染工艺后排出的废水温度依然会达到 80 °C 以上^[30]。因为实际印染废水并不是常温状态的,所以研究温度对 BDD 电极电氧化有机废水的影响意义重大。

文中采用延长沉积时间的方法调控 BDD 电极表面的微观结构,同时耦合降解温度,来分析 BDD 电极对染料废水电化学氧化降解的影响。

1 实验

1.1 BDD 电极的制备

在尺寸为 2 cm×3 cm 的铌基底上沉积 BDD 薄膜,沉积前,采用砂纸(200、400、600、800 目)依次打磨铌基底表面,然后将处理好的铌基底依次放在丙

酮、无水乙醇中超声振荡 15 min 及金刚石悬浊液中振荡 30 min, 最后去离子水振荡 5 min。采用 HFCVD 技术, 在 $m(\text{H}_2):m(\text{CH}_4):m(\text{B}_2\text{H}_6)=98:2.0:0.2$ 的气氛中(其中硼源是 95% H_2 和 5% B_2H_6 的混合气体), 温度为 850 $^{\circ}\text{C}$, 气压为 3 kPa, 沉积时间分别为 6、12、18 h 的条件下, 沉积 BDD 薄膜, 得到三个 BDD 电极, 分别用 6-BDD/Nb、12-BDD/Nb、18-BDD/Nb 表示。

1.2 仪器

场发射扫描电子显微镜 (SEM) (荷兰 FEI 公司 Nova Nano, SEM 230), 用来表征样品的表面形貌; 拉曼光谱仪(日本 HORIBA 公司生产的 LamRAM HR 800), 用来表征样品薄膜的成分; 电化学工作站(中国上海辰华公司, CHI660E), 用来分析样品的电化学性能。电化学工作站使用三电极体系, 即样品充当工作电极, 铂电极 (10 mm×10 mm) 作为对电极, Ag/AgCl 电极作为参比电极, 选用循环伏安法作为电化学测试方法。

1.3 染料废水的模拟降解实验

降解实验在封闭的烧杯中进行, 将 6-BDD/Nb、

12-BDD/Nb、18-BDD/Nb 电极作为阳极。对活性橙 X-GN 染料废水进行模拟降解实验条件如下: 染料质量浓度为 100 mg/L, 支持电解质为 0.05 mol/L 硫酸钠, 电流为 0.6 A, 搅拌子转速为 200 r/s, 染料废水体积为 500 mL, 降解温度分别为 20、40、60、80 $^{\circ}\text{C}$ 。采用分段取液的方式, 每次取液 5 mL。使用 UV-8000S 紫外可见光分光光度计检测取出废水的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 沉积时间对 BDD 电极表面微观结构的影响

图 1a—c 分别为 6-BDD/Nb、12-BDD/Nb 和 18-BDD/Nb 电极的 SEM 图像, 可以看出, BDD 的电极表面由无序的多晶晶粒组成, 晶粒间未见空隙, 表面金刚石晶粒大小尺寸均匀。随着沉积时间从 6 h 到 12 h, 再到 18 h, 晶粒的尺寸从约 1 μm 增大到约 3 μm , 再到约 5 μm , 刻面逐渐清晰, 晶形逐渐完整, 晶界数量逐渐减少, 表面粗糙度逐渐增加。晶粒尺寸越来越大, 晶界越来越少, 说明延长沉积时间能够有效提高 BDD 薄膜的电催化活性面积^[31]。

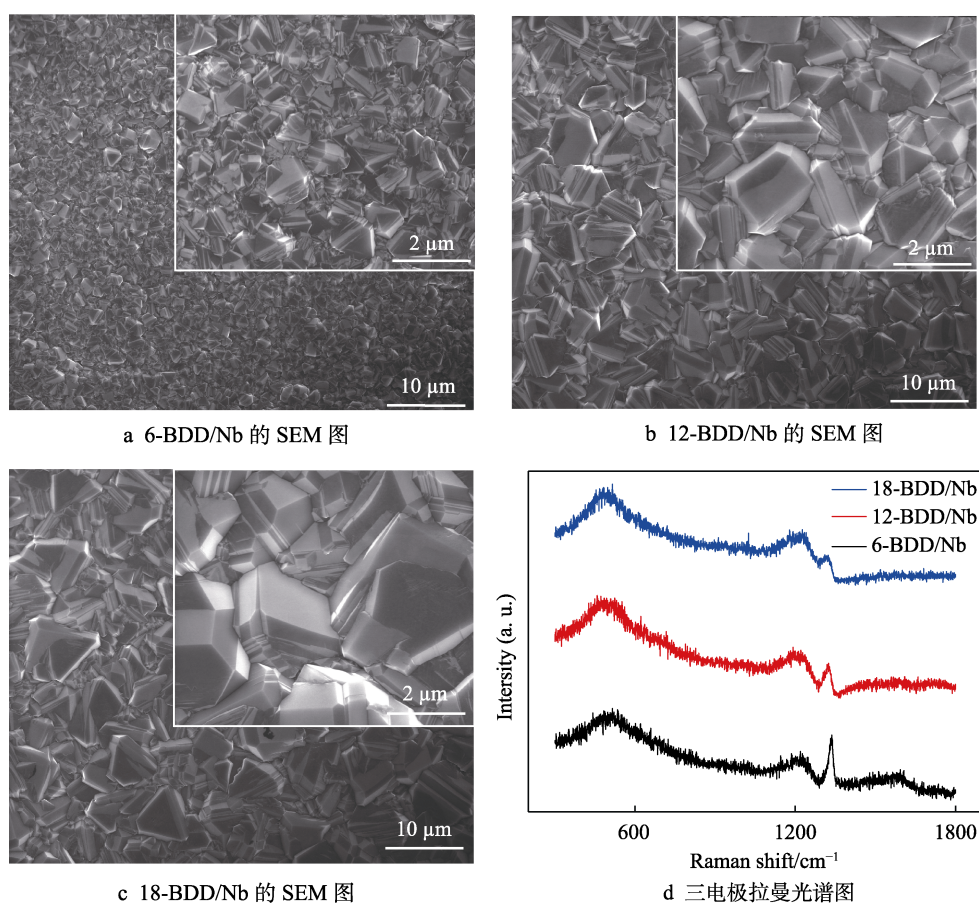


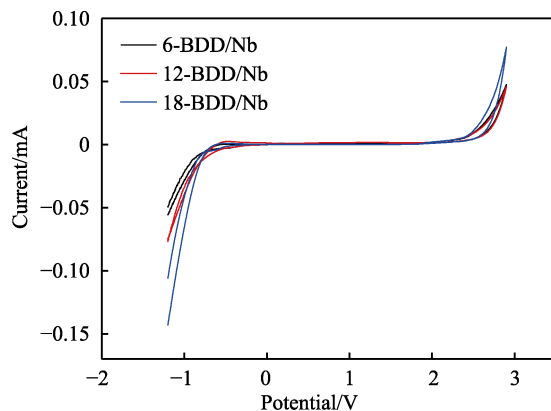
图 1 6-BDD/Nb、12-BDD/Nb、18-BDD/Nb 电极的 SEM 图和拉曼光谱图

Fig.1 SEM images and Raman spectra of 6-BDD/Nb, 12-BDD/Nb and 18-BDD/Nb electrodes: a) SEM image of 6-BDD/Nb; b) SEM image of 12-BDD/Nb; c) SEM image of 18-BDD/Nb; d) Raman spectra of three electrodes

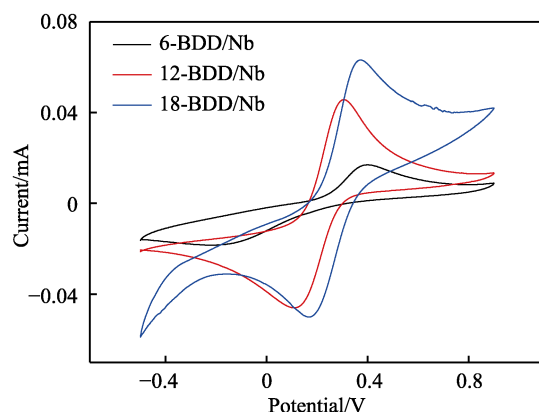
图 1d 为 6-BDD/Nb、12-BDD/Nb 和 18-BDD/Nb 电极的拉曼光谱图,可以看出,三种电极拉曼光谱都在 500 、 1200 cm^{-1} 附近出现了两个明显的宽峰,这是因为在 BDD 薄膜生长过程中,硼掺杂导致了局部无序结构的形成^[32]。 1332 cm^{-1} 处的峰是典型的金刚石特征峰^[31],表明样品具有典型的金刚石结构。但是沉积时间越长, 1332 cm^{-1} 处的峰强越低,这是因为随着沉积时间的延长,从形核面到生长面,掺硼量不断增加,硼的掺杂引起了离散声子态和连续电子态之间的 Fano 效应^[28-29]。 1580 cm^{-1} (G 峰)附近的峰是由无定型 sp^2 碳造成的^[33],随着沉积时间的增加, 1580 cm^{-1} 附近的峰逐渐平缓。这表明样品中石墨相含量逐渐减少,说明 sp^3/sp^2 比值变大,金刚石的质量越来越好。

2.2 BDD 电极表面微观结构对其电化学性能的影响

在电解质溶液为 $1\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$,扫描速率为 50 mV/s 时,三种电极的循环伏安曲线如图 2a 所示。可以看出,三种电极都拥有较宽的电势窗口 ($-0.5\sim 2.3\text{ V}$) 和高的过电势^[34-35]。在电解质溶液为 $0.1\text{ mmol/L K}_3\text{Fe(CN)}_6+0.1\text{ mol/L KCl}$ 混合溶液,扫描速率为 50 mV/s 时,循环伏安曲线如图 2b 所示。可以看出,随着沉积时间的增加,BDD 电极的氧化峰电流逐渐增大,说明电流响应逐渐增强。三种 BDD 电极的电化学参数见表 1,可以看出,随着沉积时间延长,BDD 电极电势窗口略微增大,峰电势差逐渐降低,从 0.60 V 减少到 0.20 V ,说明 18-BDD/Nb 电极表面的电子转移速率更快^[36]。



a $1\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液



b $0.1\text{ mmol/L K}_3\text{Fe(CN)}_6+0.1\text{ mol/L KCl}$ 混合溶液

图 2 三种电极在不同溶液中的循环伏安曲线
Fig.2 Cyclic voltammetry curve of three electrodes in different solutions: a) $1\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ solution; b) mixed solution of $0.1\text{ mmol/L K}_3\text{Fe(CN)}_6+0.1\text{ mol/L KCl}$

表 1 三种 BDD 电极各项电化学参数对比

Tab.1 Comparison of electrochemical parameters of three BDD electrodes

Electrode	Oxygen evolution potential/V	Hydrogen evolution potential/V	Potential window/V	Oxidation peak current/mA	Reduction of peak current/mA	Electric potential difference/V
6-BDD/Nb	2.46	-0.57	3.03	1.70×10^{-2}	-1.91×10^{-2}	0.60
12-BDD/Nb	2.48	-0.59	3.07	4.53×10^{-2}	-4.63×10^{-2}	0.20
18-BDD/Nb	2.48	-0.59	3.07	6.29×10^{-2}	-4.91×10^{-2}	0.20

图 3a—c 分别表示三种电极在各扫速下的循环伏安曲线 (扫速分别为 200 、 100 、 50 mV/s , 电解质溶液为 $0.1\text{ mmol/L K}_3\text{Fe(CN)}_6+0.1\text{ mol/L KCl}$ 混合溶液)。可以看出,随着扫速的增大,氧化峰电流右移,还原峰电流左移,峰电势差逐渐增大。这是由于扫描速率越大,电极需要更大的过电势来实现电子的转移。在各个扫速下,18-BDD/Nb 的氧化峰电流最大,12-BDD/Nb 电极次之,6-BDD/Nb 最小。根据扫速和氧化峰电流的关系,作图 3d,可以看出,三种电极的氧化峰电流都与扫描速率的平方根呈良好的线性关系,表明电极表面的速控过程为扩散传质。基于此种条件下,有效的电极催化活性面积是和氧化峰电流和扫速平方根 ($I_p/\nu^{1/2}$) 成比例的,即有:

$$I_p=(2.69\times 10^5)\times n^{3/2}\times A\times D^{1/2}\times C\times \nu^{1/2} \quad (1)$$

式中: I_p 为氧化峰电流; n 为电子转移数; A 为有效的电极面积; D 为溶液中的扩散系数; C 为电解质浓度; ν 为扫描速率^[27]。

从式 (1) 结合图 3d 可以算出,12-BDD/Nb、18-BDD/Nb 电极的有效电极催化活性面积分别是 6-BDD/Nb 电极的 2.6 和 2.8 倍。这表明,沉积时间越长,电催化活性越大,有效电极催化活性面积越大,电化学性能越好。

2.3 三种电极对活性橙 X-GN 染料废水的模拟降解

上述实验表明,随着沉积时间的延长,BDD 电极的电化学性能越来越好。为了进一步研究这三种电极电化学氧化降解染料废水的性能,对活性橙 X-GN

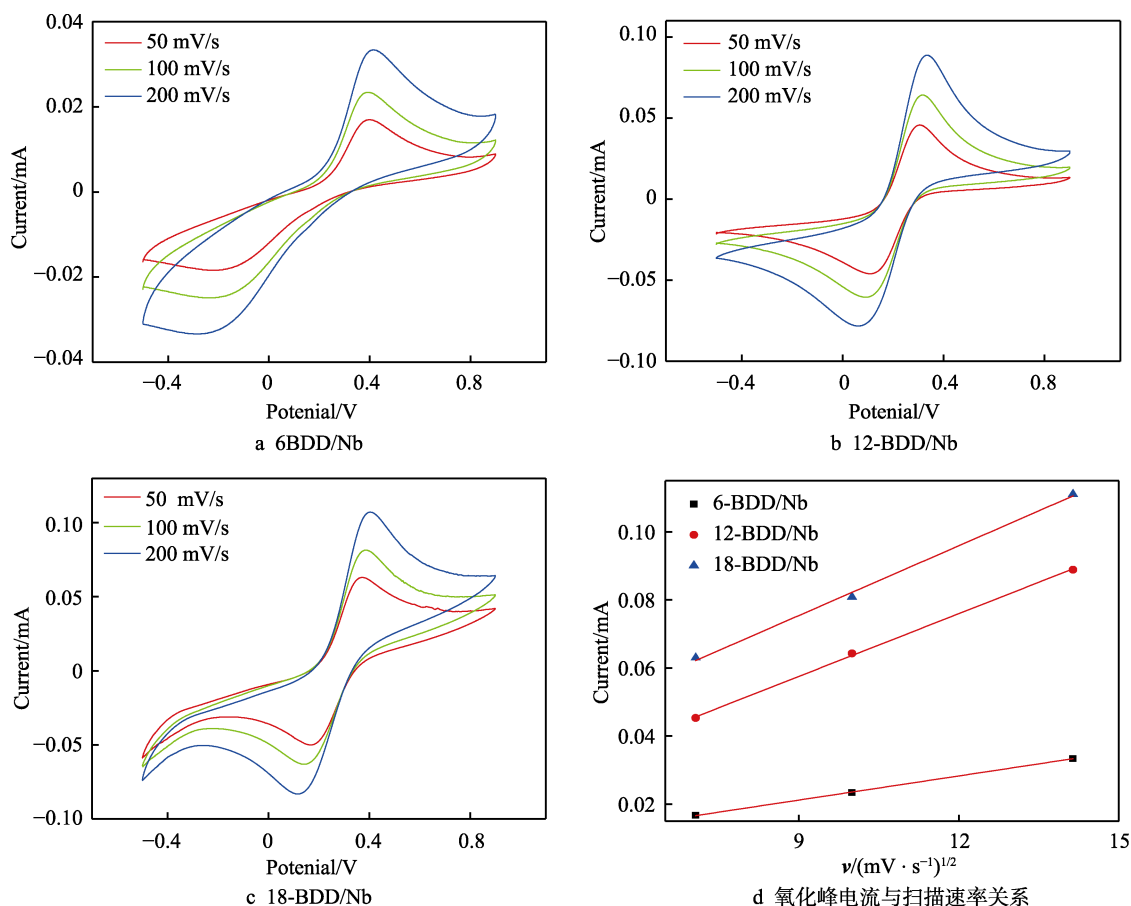


图 3 6-BDD/Nb、12-BDD/Nb 和 18-BDD/Nb 电极循环伏安曲线以及氧化峰电流与扫速的关系
Fig.3 Cyclic voltammetry curve of 6-BDD/Nb, 12-BDD/Nb and 18-BDD/Nb electrodes at sweep speeds of 200, 100, 50 mV/s in electrolyte solution of 0.1 mol mixed solution of $K_3Fe(CN)_6$ +0.1 mol KCl and d) the relationship between the oxidation peak current and sweep rate of three electrodes

染料废水进行模拟降解实验。

图 4a—c 分别为用 6-BDD/Nb、12BDD/Nb、18-BDD/Nb 电极降解的活性橙 X-GN 的紫外可见光谱,可见光谱中有 2 个主吸收峰。在可见光区域的最大特征吸收峰 ($\lambda_{max}=479$ nm) 是由于偶氮键与助色基团连接的共轭系统发生 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁而引起的,是染料呈现橙色的原因,并且此处峰强的降低可以表征活性橙 X-GN 的移除率。在近紫外区域的吸收峰 ($\lambda=297$ nm) 是由芳香基团发生 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁导致的。随着处理时间的延长,479 nm 处峰的峰强降低,表明活性橙 X-GN 的共轭基团被破坏,并逐渐褪色。根据图 4a—c,作图 4d,表示活性橙 X-GN 的色度移除率。比较三个电极的降解过程,18-BDD/Nb 电极降解染料时,479 nm 处峰强降低更快,在 60 min 内,色度移除率基本达到 100%,12-BDD/Nb 电极次之,6-BDD/Nb 最慢,经过 180 min 的降解,色度移除率仍没有达到 100%。相对于 6-BDD/Nb,12-BDD/Nb 和 18-BDD/Nb 电极的降解效率分别提高到 1.3 和 1.6 倍。

随着沉积时间的延长,电极的降解效率逐渐增加,因为沉积时间增加,使电极表面的微观结构发生改变,例如晶粒尺寸变大,表面粗糙度、掺硼量增加,

sp^3/sp^2 比例增加,优化了电极的电化学性能。掺硼量增加,可增加电极的导电性^[24-25]。电极表面粗糙度增大,则电极表面的电催化活性面积越大^[27]。 sp^3/sp^2 比例增加说明石墨相减少,由于石墨会牺牲阳极,导致电极效率下降,因此 sp^3/sp^2 比例增加,可改善电极的降解效率。

2.4 外加降解温度对活性橙染料废水降解的影响

实际印染工业产生的有机废水不仅仅是常温的,很大部分都是高温有机废水^[30]。为了研究 BDD 电极是否更适用于实际染料废水的处理,本文进一步研究了降解温度对三种电极降解染料废水效率的影响。

三种电极在不同温度下对活性橙 X-GN 的色度移除率如图 5 所示,与之前报道基本一致,温度越高,降解效率越高。这是由于温度越高,—OH 和其他一些高氧化性物质 (ROs) 的产生速率越快,电极表面反应越快,从而降解速率越快^[16]。然而,三种电极的降解效率受温度的影响却存在较大的差异。降解 60 min 后,20、40、60、80 °C 四种温度下,6-BDD/Nb 电极的色度移除率分别为 55.1%、76.9%、97.7%、97.8%,

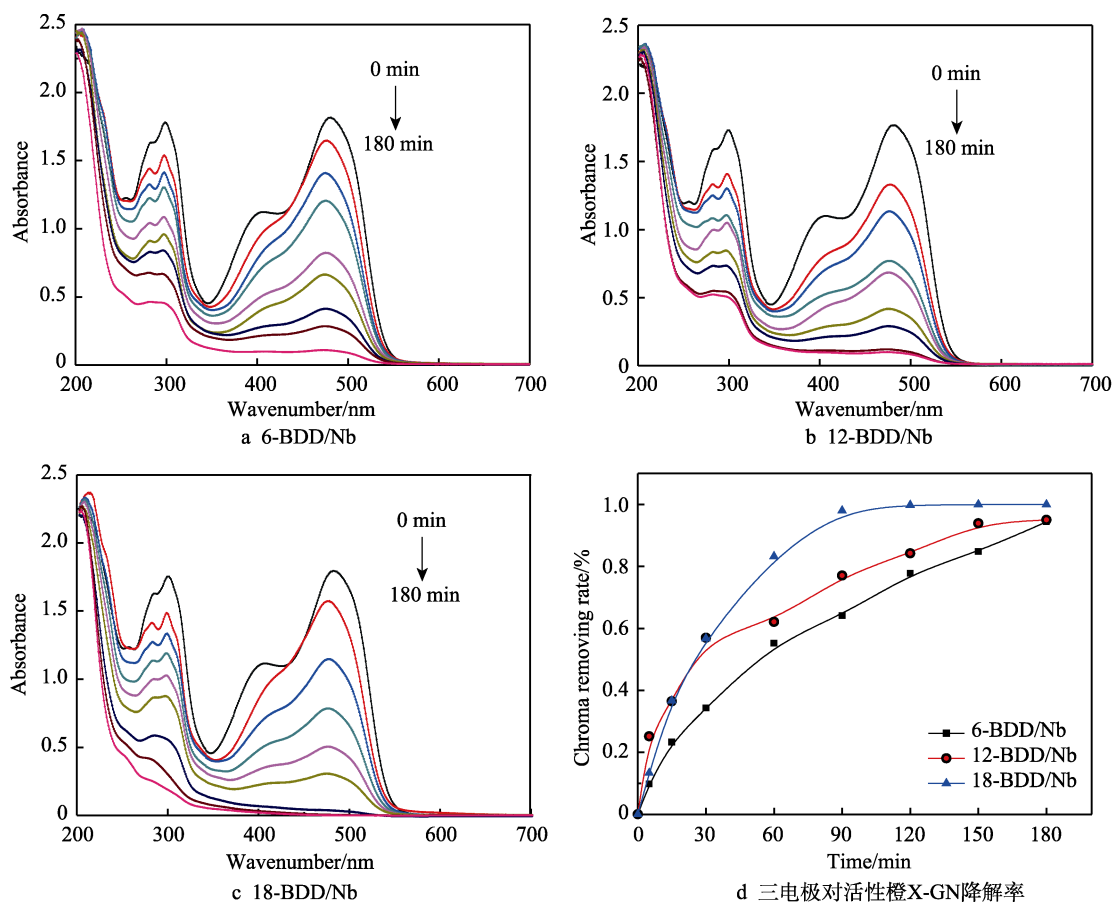


图4 常温下三种电极对活性橙 X-GN 降解 0、5、15、30、60、90、120、150、180 min 后的吸光度及色度移除率
Fig.4 Absorbance and chroma removal rate of Reactive Orange X-GN after degrading for 0, 5, 15, 30, 60, 90, 120, 150 and 180 min at room temperature for the three electrodes: a) 6-BDD/Nb; b) 12-BDD/Nb; c) 18-BDD/Nb; d) degradation rate of three electrodes to Reactive Orange X-GN

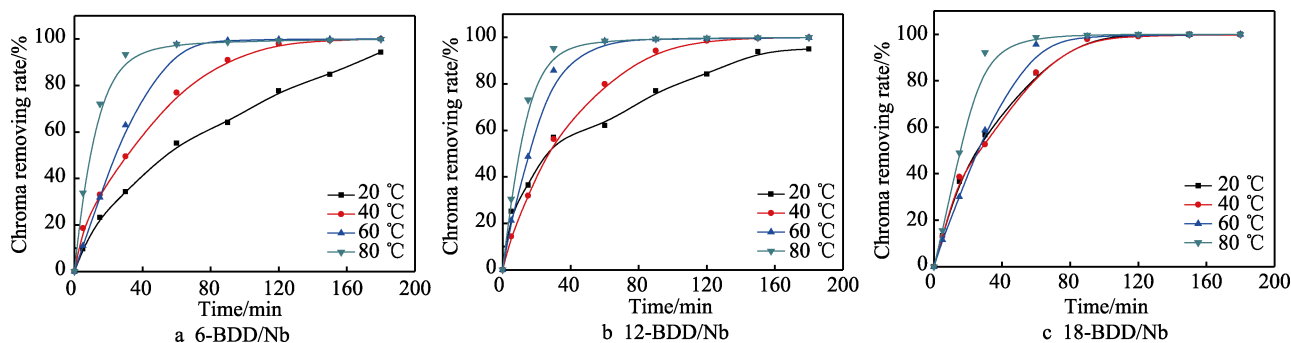


图5 在 20、40、60、80 °C 四种温度下三种电极对活性橙 X-GN 的色度移除率
Fig.5 Chroma removing rate of Reactive Orange X-GN for three electrodes at 20, 40, 60 and 80 °C

12-BDD/Nb 电极的色度移除率分别为 62.0%、79.9%、98.4%、98.4%，18-BDD/Nb 电极的色度移除率分别为 83.2%、83.5%、95.5%、98.7%。

对于 6-BDD/Nb 和 12-BDD/Nb 电极,从 20 °C 升到 60 °C 过程中,降解效率都逐渐提高。这可以从两个方面来解释:一是由于温度提高,电极表面产生 $\cdot\text{OH}$ 的速率加快,有利于提升 BDD 电极的间接氧化速率;二是 BDD 电极催化氧化是个受扩散传质控制的过程,溶液温度的增加提升了溶液的扩散速率,有利于溶液中有机物活性橙 X-GN 向电极表面扩散,

增加有机物与电极表面产生的氧化性物质(如 $\cdot\text{OH}$)和电极表面接触,从而增大 BDD 电极间接氧化和直接氧化的速率。从图 5a、b 中可以看出,随着温度的升高,两种电极的降解效率差异逐渐减小。这是由于此时 BDD 电极表面反应主要受染料废水的扩散速率控制,电极表面的染料分子较少,即使升温可以提高 BDD 电极产生 $\cdot\text{OH}$ 的速率,但产生的 $\cdot\text{OH}$ 是过量的,多余的 $\cdot\text{OH}$ 会自身发生反应生成 O_2 或 H_2O_2 等^[37]。温度相同的情况下,有机物与 $\cdot\text{OH}$ 和电极表面接触的量一致,导致上述现象发生。随着温度升高到 80 °C,

二者的降解效率却都增加得不明显。这是因为此时降解主要由初始染料浓度决定,电极表面初始染料浓度一样,尽管温度提高,其他条件得到优化,但二者的降解效率受初始浓度限制,提升甚微。

对于 18-BDD/Nb 电极,温度从 20 °C 升到 40 °C 过程中,降解效率增加不明显。因为 18-BDD/Nb 电极晶粒尺寸大,表面粗糙度、掺硼量、 sp^3/sp^2 比例增加,电极的电化学性能极大地得到优化,产生 $\cdot OH$ 的速率极快^[16]。较低温度下,电极表面 $\cdot OH$ 是过量的,而低温下扩散速率又不够大,导致降解效率增加不明显。继续升高温度到 60 °C,降解速率明显增加,因为在较高温度下, $\cdot OH$ 的产生速率加快,染料分子扩散加快,直接氧化和间接氧化的条件得到极大的优化,降解速率加快。当温度升高到 80 °C 时,降解速率几乎不变,这和上述两种电极原因一致。

综上所述,低效的 6-BDD/Nb 电极受温度影响

更大,降解性能提升幅度远高于高效的 18-BDD/Nb 电极。

在 20、40、60、80 °C 下,三种电极对活性橙 X-GN 的色度移除率如图 6 所示。可以看出,温度升高到 40 °C 以后,三种电极对活性橙 X-GN 染料废水的降解效率都明显提高,且 6-BDD/Nb、12-BDD/Nb 电极的提升幅度远大于 18-BDD/Nb 电极,导致三者降解效率几乎一样。此时,有机物的降解效率并不取决于阳极材料的差异,而是由染料分子的扩散速率和初始染料浓度决定。温度升高,导致染料分子的扩散加快,这是三者降解速率都明显提高的原因。随着温度的升高,电极表面产生 $\cdot OH$ 的速率加快,染料扩散速率提高,初始染料浓度成为了限制降解速率提升的关键。由于初始染料浓度较低,三种电极在温度提升后都能快速地氧化表面的有机物,才造成了三种电极最终降解效率几乎一样的现象。

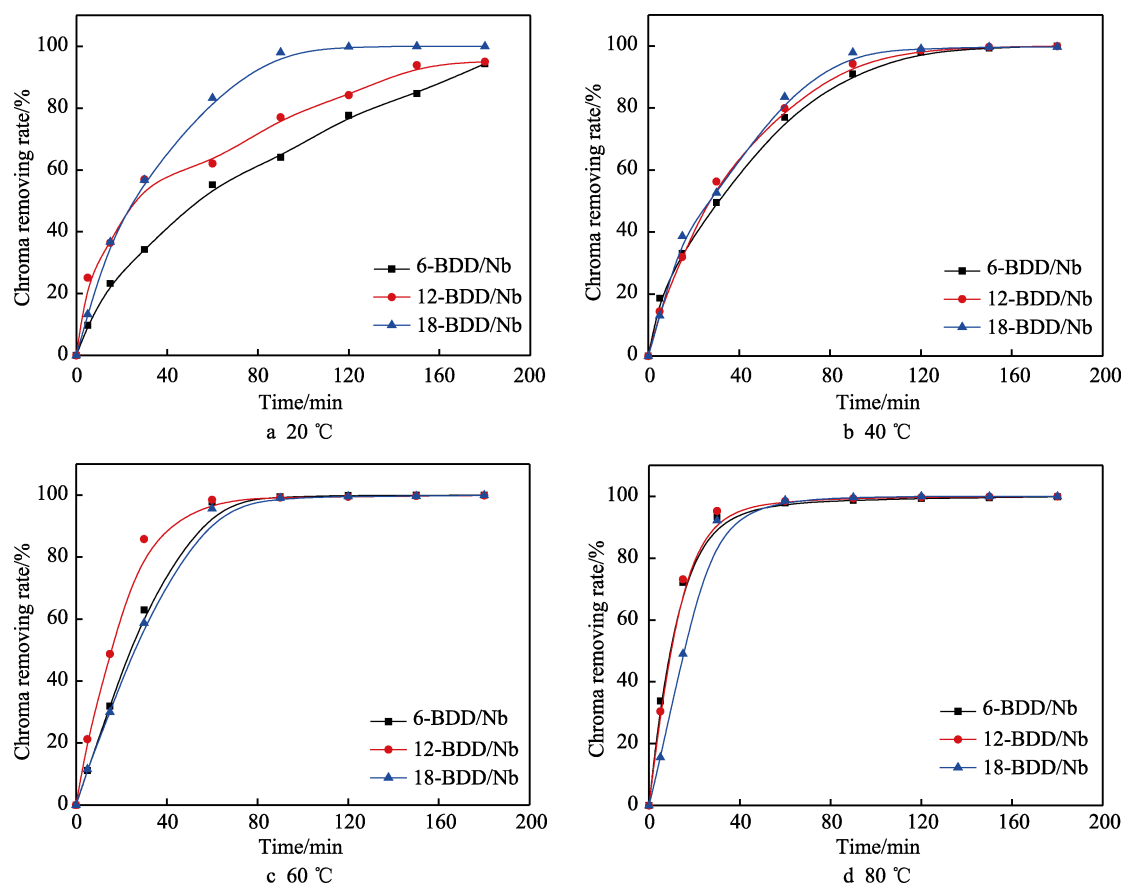
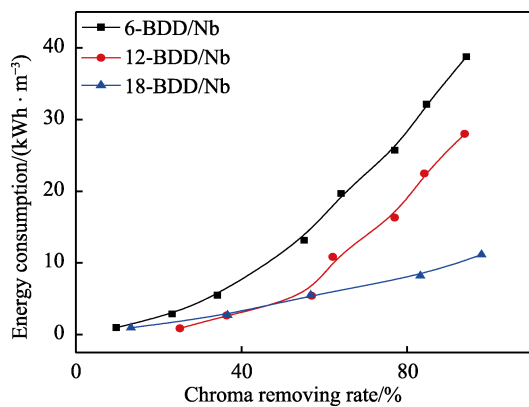


图 6 不同温度下 6-BDD/Nb、12-BDD/Nb、18-BDD/Nb 电极对活性橙 X-GN 的色度移除率
Fig.6 Chroma removing rate of Reactive Orange X-GN by 6-BDD/Nb,
12-BDD/Nb and 18-BDD/Nb electrode at different temperatures

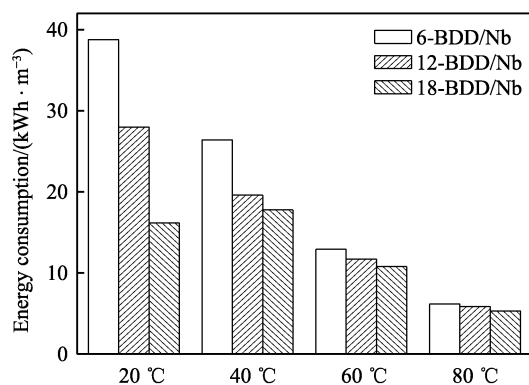
常温下三种电极的能耗与活性橙 X-GN 色度移除率的关系如图 7a 所示。随着沉积时间的增加,三种电极产生的能耗依次递减。当色度移除率都接近 100% 时,6-BDD/Nb、12-BDD/Nb、18-BDD/Nb 电极的能耗分别为 38.8、28.0、16.2 kWh/m³,可见沉积时间延长到 12 h 和 18 h 时,能耗分别降低了 10.8 和

22.6 kWh/m³。表明沉积时间越长,极大地降低了能耗,提高了 BDD 电极的降解性能。不同温度下,当色度移除率达到 95% 时,各电极所需能耗如图 7b 所示。随着温度的升高,各电极的能耗逐渐降低。对于 18-BDD/Nb,当温度为 20 °C 时,能耗为 16.2 kWh/m³,温度升高到 80 °C,能耗减少到 5.3 kWh/m³。说明温

度的升高,提高了电极的降解效率。随着温度的升高,各电极的能耗差异越来越接近。当温度提高到 80 ℃ 时,三种电极能耗几乎相等,约为 5.5 kWh/m³,这和上述色度移除率结果一致。说明温度升高,可以弥补低效电极材料本身的差异,能够依靠外加条件达到高效电极的降解性能。



a 三电极常温下能耗趋势



b 三电极不同温度下能耗对比

图 7 常温下三种电极的能耗及各电极在不同温度下的能耗对比

Fig.7 Comparison of energy consumption of three electrodes at room temperature and different temperatures: a) energy consumption tendency of three electrodes at room temperature; b) comparison of energy consumption of three electrodes at different temperatures

3 结论

1)调控沉积时间,制备了 6-BDD/Nb、12-BDD/Nb、18-BDD/Nb 电极。随着沉积时间的增加, BDD 电极表面的微观结构发生改变,晶粒尺寸、表面粗糙度、掺硼量增加, sp³/sp² 比例升高,石墨相减少。电化学分析表明,相对于 6-BDD/Nb, 12-BDD/Nb、18-BDD/Nb 的有效电极催化活性面积分别提高到 2.6 和 2.8 倍。

2)常温下, 6-BDD/Nb、12-BDD/Nb、18-BDD/Nb 电极对活性橙 X-GN 的降解效率依次升高。沉积时间延长至 12 h 和 18 h, BDD 电极的微观结构发生改变,提高了其对活性橙 X-GN 的电氧化降解性能。相对于 6-BDD/Nb, 12-BDD/Nb、18-BDD/Nb 的降解效率分别

提高 1.3 和 1.5 倍,能耗分别降低 10.8、22.6 kWh/m³。

3)随着降解温度的升高, 6-BDD/Nb 电极对活性橙 X-GN 的降解效率提高最多,降解率从 55.1%提高到 97.8%, 12-BDD/Nb 次之, 18-BDD/Nb 电极的降解效率提高最少,降解率只从 83.2%提高到 98.7%。同时,能耗差异越来越接近, 80 ℃ 时,三者能耗几乎都约为 5.5 kWh/m³。因此,改变外加降解条件,对低效 BDD 电极效果更好,对于本来就很高效的 BDD 电极提升甚微。

参考文献:

- [1] SALAMA H, SALAMA M. Electrochemical techniques in textile processes and wastewater treatment[J]. International journal of photoenergy, 2012, 2012(3/4): 1363-1370.
- [2] KOLTUNIEWICZ A, DRIOLI E. Membranes in clean technologies-theory and practice[M]. Weinheim: Wiley-vch, 2008.
- [3] SHARMA K P, SHARMA S, SHARMA S, et al. A comparative study on characterization of textile wastewaters (untreated and treated) toxicity by chemical and biological tests[J]. Chemosphere, 2007, 69(1): 48-54.
- [4] HAO O J, KIM H, CHIANG P-C. Decolorization of wastewater[J]. Critical reviews in environmental control, 2000, 30(4): 449-505.
- [5] NAIM M. Removal and recovery of dyestuffs from dyeing wastewaters[J]. Separation & purification methods, 2002, 31(1): 171-228.
- [6] DOS SANTOS A B, CERVANTES F J, VAN LIER J B. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: perspectives for anaerobic biotechnology[J]. Bioresour technology, 2007, 98(12): 2369-2385.
- [7] VIJAYARAGHAVAN J, BASHA S J S, JEGAN J. A review on efficacious methods to decolorize reactive azo dye[J]. Journal of urban & environmental engineering, 2013, 7(1): 30-47.
- [8] KLAVERIOTI M, MANTZAVINOS D, KASSINOS D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes[J]. Environment international, 2009, 35(2): 402-417.
- [9] ROBINSON T, MCMULLAN G, MARCHANT R, et al. Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on current treatment technologies with a proposed alternative[J]. Bioresource technology, 2001, 77(3): 247-255.
- [10] FORGACS E, CSERH TI T, OROS G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: A review[J]. Environment international, 2004, 30(7): 953-971.
- [11] MOREIRA F C, RUI A R B, BRILLAS E, et al. Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters[J]. Applied catalysis B: Environmental, 2016, 202: 217-261.
- [12] COLEDAM D A C, PUPO M M S, SILVA B F, et al. Electrochemical mineralization of cephalixin using a conductive diamond anode: A mechanistic and toxicity investigation[J]. Chemosphere, 2016, 168: 638-647.

- [13] SOUZA F, QUIJORN S, LANZA M R V, et al. Applicability of electrochemical oxidation using diamond anodes to the treatment of a sulfonylurea herbicide[J]. *Catalysis today*, 2017, 280: 192-198.
- [14] FIDALEO M, LAVECCHIA R, PETRUCCI E, et al. Application of a novel definitive screening design to decolorization of an azo dye on boron-doped diamond electrodes[J]. *International journal of environmental science & technology*, 2016, 13(3): 1-8.
- [15] COLEDAM D A C, AQUINO J M, SILVA B F, et al. Electrochemical mineralization of norfloxacin using distinct boron-doped diamond anodes in a filter-press reactor, with investigations of toxicity and oxidation by-products[J]. *Electrochimica acta*, 2016, 213: 856-864.
- [16] BRAHIM M B, AMMAR H B, ABDELH DI R, et al. Electrochemical removal of the insecticide imidacloprid from water on a boron-doped diamond and Ta/PbO₂ anodes using anodic oxidation process[J]. *Korean journal of chemical engineering*, 2016, 33(9): 1-8.
- [17] SOPAJ F, OTURAN N, PINSON J, et al. Effect of the anode materials on the efficiency of the electro-fenton process for the mineralization of the antibiotic sulfamethazine[J]. *Applied catalysis B: Environmental*, 2016, 199: 331-341.
- [18] SÄRKKÄ H, VEPSÄLÄINEN M, SILLANPÄÄ M. Natural organic matter (NOM) removal by electrochemical methods—A review[J]. *Journal of electroanalytical chemistry*, 2015, 755: 100-108.
- [19] 石艳玲, 姚迎迎, 黄思远. BDD 电极在难降解废水处理中的应用研究进展[J]. *工业水处理*, 2017, 37(11): 11-16.
SHI Yan-lin, YAO Ying-ying, HUANG Si-yuan. Research progress in the application of BDD electrode to refractory wastewater treatment[J]. *Industrial water treatment*, 2017, 37(11): 11-16.
- [20] LIN Hui, NIU Jun-feng, XU Jia-le, et al. Highly efficient and mild electrochemical mineralization of long-chain perfluorocarboxylic acids (C₉-C₁₀) by Ti/SnO₂-Sb-Ce, Ti/SnO₂-Sb/Ce-PbO₂ and Ti/BDD electrodes[J]. *Environmental science & technology*, 2013, 47(22): 13039-13046.
- [21] PANIZZA M, MARTINEZ-HUITLE C A. Role of electrode materials for the anodic oxidation of a real landfill leachate—comparison between Ti-Ru-Sn ternary oxide, PbO(2) and boron-doped diamond anode[J]. *Chemosphere*, 2013, 90(4): 1455-1460.
- [22] KAPÁŁKA A, FÓTI G, COMNINELLIS C. Kinetic modelling of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wastewater treatment[J]. *Journal of applied electrochemistry*, 2008, 38(1): 7-16.
- [23] MART NEZ-HUITLE C A, BRILLAS E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review[J]. *Applied catalysis B: Environmental*, 2009, 87(3/4): 105-145.
- [24] GUINEA E, CENTELLAS F, BRILLAS E, et al. Electro-catalytic properties of diamond in the oxidation of a persistent pollutant[J]. *Applied catalysis B: Environmental*, 2009, 89(3/4): 645-650.
- [25] SOUZA F L, SA Z C, LANZA M R V, et al. The effect of the sp³/sp² carbon ratio on the electrochemical oxidation of 2,4-D with p-Si BDD anodes[J]. *Electrochimica acta*, 2016, 187: 119-124.
- [26] FENG Yu-jie, LYU Jiang-wei, LIU Jun-feng, et al. Influence of boron concentration on growth characteristic and electro-catalytic performance of boron-doped diamond electrodes prepared by direct current plasma chemical vapor deposition[J]. *Applied surface science*, 2011, 257(8): 3433-3439.
- [27] LEE C H, LEE E S, LIM Y K, et al. Enhanced electrochemical oxidation of phenol by boron-doped diamond nanowire electrode[J]. *RSC advances*, 2017, 7(11): 6229-6235.
- [28] LONG Hang-yu, LUO Hao, LUO Jia-qi, et al. The concentration gradient of boron along the growth direction in boron doped chemical vapor deposited diamond[J]. *Materials letters*, 2015, 157: 34-37.
- [29] QI Yao, LONG Hang-yu, MA Li, et al. Enhanced selectivity of boron doped diamond electrodes for the detection of dopamine and ascorbic acid by increasing the film thickness[J]. *Applied surface science*, 2016, 390: 882-889.
- [30] 陈超, 戴小珍, 唐伟. 从印染工业废水中回收热能[J]. *节能与环保*, 1992(1): 31-33.
CHEN Chao, DAI Xiao-zhen, TANG Wei, Recovery of heat energy from printing and dyeing industrial wastewater[J]. *Energy conservation & environmental protection*, 1992(1): 31-33.
- [31] DAI Wei, LI Ming-ji, LI Hong-ji, et al. Amperometric biosensor based on nanoporous nickel/boron-doped diamond film for electroanalysis of L-alanine[J]. *Sensors & actuators B: Chemical*, 2014, 201: 31-36.
- [32] LIAO X Z, ZHANG R J, LEE C S, et al. The influence of boron doping on the structure and characteristics of diamond thin films[J]. *Diamond & related materials*, 1997, 6(2): 521-525.
- [33] CHU P K, LI Liu-he. Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films[J]. *Materials chemistry & physics*, 2006, 96(2/3): 253-277.
- [34] LUONG J H, MALE K B, GLENNON J D. Boron-doped diamond electrode: synthesis, characterization, functionalization and analytical applications[J]. *Analyst*, 2009, 134(10): 1965-1979.
- [35] ZHANG Wei, ZHU Shun-yun, LUQUE R, et al. Recent development of carbon electrode materials and their bio-analytical and environmental applications[J]. *Chemical society review*, 2016, 45(3): 715-752.
- [36] LI Gui-lin, HUO Huan-huan, XU Cai-ling. Ni_{0.31}Co_{0.69}S₂ nanoparticles uniformly anchored on a porous reduced graphene oxide framework for a high-performance non-enzymatic glucose sensor[J]. *Journal of materials chemistry A*, 2015, 3(9): 4922-4930.
- [37] 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: 568-576.