

电化学水处理应用 技术研究

邢璇◎著



中央民族大学出版社
China Minzu University Press

D
i
a
n
h
u
a
n
u
e

S
h
u
i
h
u
j
i
a
n
Y
i
n
E
y
o
n
e



中央民族大学青年教师博士文库

非外借

电化学水处理应用 技术研究

邢璇◎著



中央民族大学出版社
China Minzu University Press

D
i
a
n
h
u
a
x
u
e

S
h

I
i

Y

I
n

E

Y

O

E

E



中央民族大学青年教师博士文库

图书在版编目(CIP)数据

电化学水处理应用技术研究/邢璇著. —北京:中央民族大学出版社,2018.5

ISBN 978-7-5660-1451-1

I. ①电… II. ①邢… III. ①电化学处理—水处理—研究 IV. ①X703

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 278991 号

电化学水处理应用技术研究

作 者 邢 璇

责任编辑 李苏幸

责任校对 杜星宇

封面设计 舒刚卫

出 版 者 中央民族大学出版社

北京市海淀区中关村南大街 27 号 邮编:100081

电话:68472815(发行部) 传真:68932751(发行部)

68932218(总编室) 68932447(办公室)

发 行 者 全国各地新华书店

印 刷 厂 北京建宏印刷有限公司

开 本 787×1092(毫米) 1/16 印张:12.25

字 数 230 千字

版 次 2018 年 5 月第 1 版 2018 年 5 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-5660-1451-1

定 价 48.00 元

版权所有 翻印必究

目 录

第一章 绪 论	(1)
1.1 高级氧化法	(1)
1.2 电化学氧化法	(3)
1.3 BDD 电极制备及应用	(10)
1.4 结合物质结构分析电化学氧化的机理	(20)
1.5 电化学反应器	(22)
1.6 本书的研究工作	(23)
第二章 BDD 电极电化学氧化机理	(27)
2.1 引 言	(27)
2.2 实验方法	(29)
2.3 结果与讨论	(31)
2.4 本章小结	(49)
第三章 活性电极氧化机理对比分析	(51)
3.1 引 言	(51)
3.2 实验方法	(66)
3.3 结果与讨论	(67)
3.4 本章小结	(74)
第四章 利用新型供电模式提高电流效率	(76)
4.1 引 言	(76)
4.2 实验方法	(78)
4.3 结果与讨论	(80)
4.4 本章小结	(100)

第五章 吸附——电化学再生工艺研究.....	(101)
5.1 引 言	(101)
5.2 实验方法	(104)
5.3 结果与讨论	(106)
5.4 本章小结	(125)
第六章 高效 PbO_2 电极的制备改性	(126)
6.1 引 言	(126)
6.2 实验方法	(127)
6.3 结果与讨论	(129)
6.4 结 论	(137)
第七章 电化学氧化系统深度处理垃圾渗滤液生化出水的研究.....	(138)
7.1 引 言	(138)
7.2 垃圾渗滤液处理技术	(144)
7.3 电芬顿系统深度处理垃圾渗滤液生化出水的研究	(153)
7.4 结 论	(161)
第八章 新型碳材料在水处理中的应用.....	(162)
8.1 引 言	(162)
8.2 石墨烯的作用	(162)
8.3 活性炭在水处理中的应用	(165)
8.4 炭气凝胶在水处理中的应用	(166)
8.5 碳纳米管在环境领域的研究进展	(166)
8.6 活性炭纤维在水处理中的应用	(167)
8.7 其他新型碳材料的应用	(169)
第九章 结 论.....	(170)
9.1 主要结论	(170)
9.2 研究展望	(172)
参考文献.....	(174)

第一章 绪 论

随着工业化进程的不断加快,越来越多的工业废水排放到环境中。据报道,目前我国污水排放总量中,工业废水所占比例极大。与此同时,通过工业废水排放进入环境中的污染物数量巨大。在总量增加的同时,污染物的种类也日趋复杂,许多工业过程如印染和纺织、制浆和造纸、炼油和焦化、医药、塑料、清洁剂、农药和杀虫剂等生产过程中都会排放出各种含有难降解有机污染物的废水,这些物质毒性强,具有较强的致癌、致畸和致突变的特性,传统的生物处理方法很难将其有效处理。因此,开发能高效处理生物难降解废水的高级氧化技术成为当前环境领域的热点问题。

1.1 高级氧化法

高级氧化技术(Advanced Oxidation Processes, AOPs)是利用各种不同的化学反应,产生强氧化性的自由基如羟基自由基($\cdot\text{OH}$)等,再利用这些自由基与有机化合物作用,将水体中的大分子物质破坏,最终使之氧化降解成为低毒或无毒的小分子物质,直至矿化成为 CO_2 和 H_2O 的技术。活性自由基与有机物之间发生的反应分为加合、取代、电子转移三类,具备发生这类化学反应结构的有机物极易与自由基作用被氧化去除掉。这项技术的特点在于:(1)以 $\cdot\text{OH}$ 作为主要氧化剂,反应生成大量 $\cdot\text{OH}$,依靠 $\cdot\text{OH}$ 参与有机物的矿化过程;(2)反应速度快, $\cdot\text{OH}$ 超强的反应活性使氧化反应速度极快,反应速率常数可达 $10^6\text{--}10^9\text{ m}^{-1}\text{s}^{-1}$;(3)无选择性。较强的反应活性使几乎所有有机物均可被 $\cdot\text{OH}$ 矿化,无二次污染;(4)以诱发链反应作为主要特征,由于 $\cdot\text{OH}$ 的电子亲和能高达 569.3 kJ ,可直接与饱和烃中的氢原子反应;(5)可与多种处理技术联用,既可作为预处理手段,提高污水的可生化性,提高后续生物处理法的效

果,也可作为深度处理手段,使生物处理质量不能达标的水可达标排放(孙贤波等,2002)。

高级氧化技术的种类主要包括湿式空气氧化法、超临界水氧化法、化学试剂氧化法、超声化学氧化法、光化学氧化法和电化学氧化法等。湿式氧化(Wet Air Oxidation)是以空气中的氧气作为氧化剂,将液相中的有机物氧化降解成 CO_2 和 H_2O 等小分子的化学过程,这一反应的发生需要在高温和高压的条件下才能完成(Wu et al., 2013)。湿式氧化的条件为 $T < 320\text{ }^\circ\text{C}$, $P < 20\text{ MPa}$,使用时需要相应的设施和设备,投资和运行费用高,为了取得较好的效果,反应中需要使用催化剂,但也因此存在催化剂中毒、致污等失活现象,损耗较大。超临界水氧化(Supercritical Water Oxidation)是指在超临界水中使有机物和氧气达到较高浓度的同时迅速反应的氧化法,超临界水反应的条件为 $T > 374\text{ }^\circ\text{C}$, $P > 22\text{ MPa}$,该法由于反应迅速、氧化彻底而越来越受到人们的关注,但是存在反应温度和压力高,需要专门的设备,反应停留时间较长等缺点,这种方法在国外已经处于应用阶段,但目前在国内仍侧重于理论研究(Lu et al., 2013)。化学试剂氧化法是利用化学氧化剂,如臭氧、过氧化氢、高锰酸钾、Fenton试剂等去除水中难降解有机污染物的方法(Moravia et al., 2013)。超声波氧化(Ultrasonic Oxidation)是利用高频声波作用于水溶液,使水以及溶解在溶液中的 N_2 和 O_2 发生自由基解反应,产生 $\cdot\text{OH}$, $\text{N}\cdot$ 和 $\text{O}\cdot$,再依靠这些自由基进一步引发链式反应,将难降解有机物矿化去除,这种方法的优点在于降解速度快,适用范围广,缺点在于处理效率低和费用高(Liu et al., 2013)。光催化氧化法(Photocatalytic Oxidation)是利用具有光催化能力的半导体材料如 TiO_2 等吸收自然环境中的近紫外光(290~400 nm),形成电子和空穴的分离,电子与空穴在水体中与水分子反应形成强氧化性基团,进而与有机物反应将其氧化去除。常见的半导体催化剂主要有 TiO_2 、 ZnO 、 CdS 、 WO_3 和 SnO_2 等,尤其以锐钛型 TiO_2 稳定性和活性最佳,在紫外光的照射下, TiO_2 产生高活性的光生空穴和电子,形成活性极强的氧化—还原体系,经一系列反应之后产生大量高活性自由基,在众多自由基中, $\cdot\text{OH}$ 是主要的一种。该法具有设备结构简单、反应条件温和、容易控制等优点,但也存在催化剂容易失活和难以分离,以及对浊度较大的有机废水不适用等问题(Fang et al., 2013)。

电化学氧化法是指利用污染物在电极表面直接失电子或利用电场作用下产生的具有强氧化能力的羟基自由基或其他活性物质,将普通生物法难以去除的有机

物氧化降解,使之去除毒性直至实现完全矿化的方法(冯玉杰等,2002)。相较于传统的高级氧化技术,电化学氧化法具有以下优点:(1)利用电子在有机物和电路系统中的转移促使反应的进行,无须外加氧化试剂,无药剂成本以及由外加试剂带来的二次污染问题;(2)反应条件控制方便,通过改变外加电压、电流可以对反应实时调节;(3)利用羟基自由基等作为反应试剂,这类氧化剂对有机物矿化彻底,可以将污染物降解为 CO_2 、 H_2O 和简单有机物,无二次污染;(4)常温常压下反应即可发生,反应条件温和;(5)反应器设备体积小,构造较为简单,成本较低;(6)对于排污量较小的水质可原位即时处理,简便易行;(7)除了可以利用阳极矿化降解有机物外,还可以利用阴极还原水中的重金属离子,实现废水资源化处理;(8)可以方便快捷地与其他工艺组合,既可以作为前处理手段,提高废水的可生化性,也可以作为深度处理的方法;(9)设备占地面积小,组装简便,较适合土地紧张和场地受限地区的水处理。因此,电化学水处理技术被称为“环境友好”技术。目前,电化学氧化技术因其在水处理方面不可替代的优势,以及在绿色工艺方面的极大潜力,受到了广泛的研究和关注。

1.2 电化学氧化法

1.2.1 电化学氧化原理

电化学氧化分为直接氧化和间接氧化两种,直接氧化是有机物在电极表面直接失电子被氧化的过程;间接氧化是指利用电极表面产生的强氧化性物质与有机污染物发生的氧化还原反应的过程,根据活性物质的可逆性又可以分为可逆和不可逆的间接电化学氧化两种。氧化过程见图1—1。

(1) 直接电化学氧化

直接电化学氧化过程是指有机物在电极表面直接失电子或与电极表面上产生的强氧化剂 $\cdot\text{OH}$ 相互作用,被氧化降解成毒性较弱或易生物降解的物质,甚至直接矿化成为 CO_2 。有研究者(Comninellis, 1994)将电极表面生成的 $\cdot\text{OH}$ 分为两类,一类是物理吸附的活性氧,即物理吸附态的 $\cdot\text{OH}$;一类是化学吸附的活性氧,即由 $\cdot\text{OH}$ 氧化电极材料进而进入氧化物晶格中形成的化学吸附态的氧原子。根据物质氧化程度的不同,直接电化学氧化法又可以分为两类,一类是电

化学转化 (conversion)，一类是电化学燃烧 (combustion)。电化学转化即有机物未被完全矿化去除，而是被转化为无毒的物质或者易生物降解物质，以便后续进一步实施生物处理；电化学燃烧是指有机物被彻底氧化，矿化成为稳定的无机物，如 CO_2 等，避免二次污染。具体氧化机理如图 1—2 所示。

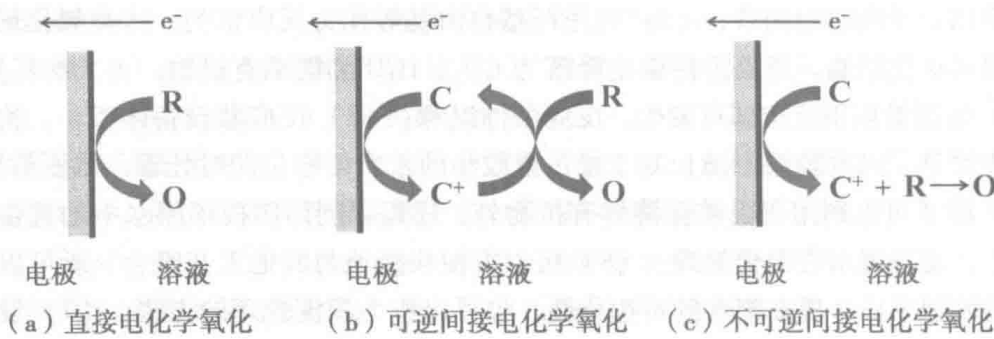


图 1—1 电化学氧化原理示意图

R 为污染物，O 为氧化产物，C 为中间活性物质

Fig. 1—1 Diagram of electrochemical oxidation mechanism

R: pollutants, O: products, C: mediators.

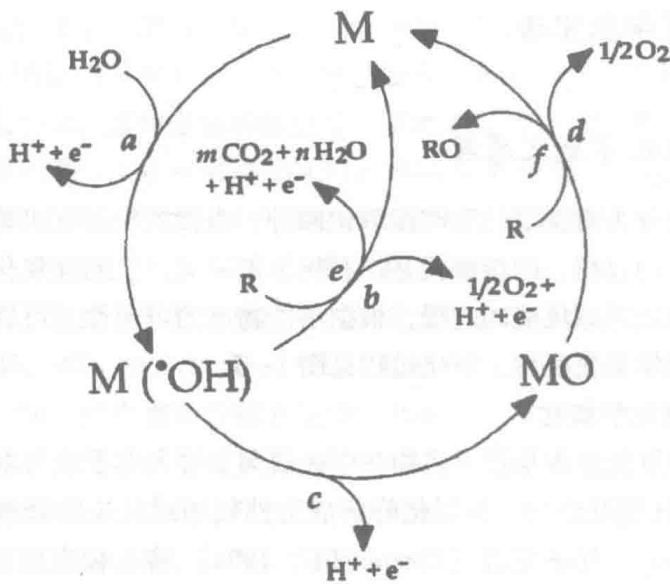


图 1—2 有机物在金属氧化物电极 (M) 表面的氧化过程图

Fig. 1—2 Electrochemical oxidation processes for organic pollutant on Melectrode.

电极材料是决定电化学氧化机理的最主要的影响因素,例如在 Pt, IrO₂ 和 RuO₂ 电极表面,依靠化学吸附态氧作为主要氧化剂,有机物主要发生电化学转化,最终形成脂肪酸等物质;在 PbO₂, SnO₂ 和掺硼金刚石薄膜电极 (Boron-doped Diamond Electrode, BDD) 电极表面,主要发生电化学燃烧,有机物最终被完全矿化为 CO₂ 和 H₂O。

(I) 电化学燃烧的主要化学反应过程如下:

首先 H₂O 或者 OH⁻ 通过阳极放电产生物理吸附态的羟基自由基 (·OH):



由于羟基自由基是一种非常强的氧化剂:

$$E^0(\cdot OH, H^+/H_2O) = 2.72 \text{ V/NHE (pH=0)}$$

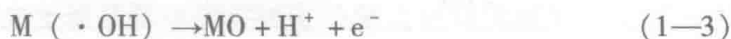
$$E^0(\cdot OH, H^+/OH^-) = 1.89 \text{ V/NHE (pH=11)}$$

吸附在电极表面的羟基自由基可以与有机物发生电化学燃烧反应,这些反应主要包括脱氢,亲电加成等,可以使有机物逐步降解直至完全矿化:



(II) 电化学转化。

吸附在电极表面的羟基自由基也能与阳极材料发生快速的氧化反应,氧从羟基自由基快速转移到氧化物晶格上,形成高价态的氧化物 (MO):

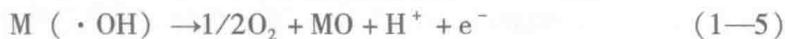


之后 MO 与有机物发生选择性氧化反应,即电化学转化:



(III) 副反应。

在发生反应 (1-2) 和 (1-4) 的同时,还存在如下副反应:



由此可见,要提高电化学氧化的效率必须提高反应 (1-2) 和 (1-4) 所占比例,降低反应 (1-5) 和 (1-6) 所占比例,否则大部分的电能都会浪费在将水分解成氧气上,而非全部用于有机物的转化和燃烧。

(2) 间接电化学氧化

间接电化学氧化是依靠电极表面生成的强氧化剂与溶液中的有机污染物反应将其氧化降解的方法,这种方法分为不可逆间接电化学氧化和可逆间接电化学氧化两种 (王爱民等, 2002)。在不可逆间接氧化过程中,氧化剂主要是电极表面

产生的强氧化性的活性物质，主要包括溶剂化电子 e_s ， $\cdot OH$ ， $O_2^{\cdot -}$ ， $HO_2^{\cdot}$ ， O_3 、 H_2O_2 等。若溶液中有 Cl^- 存在， Cl^- 会在电极表面发生反应，生成 Cl_2 、 $HClO$ 和 ClO^- 等氧化剂，这些氧化剂生成后参与的反应是不可逆的，只有在电化学反应过程中才能产生，一旦电流中断，这些物质就不再存在。可逆间接电化学氧化反应依靠可逆的氧化还原电对来进行，这些氧化还原电对多为金属离子电对，在反应过程中，低价态的金属离子在阳极上被氧化成为具有强氧化性的高价态离子，再由高价态离子氧化有机污染物，而其自身则被重新还原到低价态，这一过程不断循环（Franklin et al.，1991；Franklin et al.，1992）。这类金属氧化物包括 BaO_2 、 MnO_2 、 CuO 和 NiO 等，它们悬浮在溶液中，在电化学过程中被氧化成高价态，而高价态物质降解有机污染物时，其本身又被还原成原来的价态，从而可以周而复始达到循环利用的目的（杨少霞等，2003）。同样也可以将氧化还原物质（如 SnO_2 、 CrO_3 和 Sb_2O_3 ）固定在电极的表面，可以避免烦琐的分离过程。表 1—1 为电化学系统中常见的强氧化性物质及其标准的氧化还原电势。

表 1—1 电化学系统中常见的强氧化性物质及其标准的氧化还原电势
Table 1—1 Strong oxidants and their standard electrode potential vs. SCE

强氧化剂的种类	标准电极电势/V（SCE）
$\cdot OH$	2.80
$O_2^{\cdot -}$	2.42
$HO_2^{\cdot}$	2.07
O_3	1.78
H_2O_2	1.70
$HClO$	1.49
Cl_2	1.39

这种氧化方法的氧化能力的强弱与氧化还原电对的电极电位密切相关，并且氧化反应需要在高酸性条件下才能发生，由于介质材料多为重金属，使用过程中也存在重金属带来的二次污染问题。

1.2.2 电极材料分类

在电化学系统中，不管是直接氧化还是间接氧化，所有反应均是在电极材料

表面发生的,因此,电极材料是电化学氧化法的最关键因素。对于电极材料而言,除了需要具备优良的导电性、较高的机械强度、便捷的加工性能以及较为低廉的价格等因素之外,还需要具备较高的析氧电位、较为持久的稳定性等以便其在电化学反应中发挥有效作用(冯玉杰等,2004;张乐华等,2002)。目前电极材料主要可以分为以下几类:

(1) 碳素电极

碳素电极主要包括石墨、玻璃碳、碳纤维以及近年新发现的碳族化合物等。在氯碱工业中,碳素电极的应用非常广泛。这类电极具有较好的化学和机械稳定性、较宽的电势窗口、和较强的电催化性能等,且具有比表面积大,表面修饰快捷方便等优点。同金属电极如铂、金等相比,它具有价格便宜、表面通过研磨可以再生、氢过电位和溶解氧的还原过电位小等特点。但是在酚类的去除研究过程中,也出现了形成大量难降解聚合物而导致的电极钝化,电解效率低,能量消耗大,降解效果不佳等问题,使这类电极在有机物的去除过程中受到了一定限制(Droguet et al., 2001; Gattrell and Kirk, 1990)。

(2) 金属电极

金属电极以各类金属作为电极材料,如钎、钼、钨、金、锡、镉、铂等,这类电极制作简单,导电性好,在实际中应用较为广泛;但是这类电极也极易钝化,作为阳极材料使用时表面极易氧化形成致密的聚合物薄膜而失活(冯玉杰等,2004;王营茹,王莉,2009),反应中也往往存在金属溶出等问题,导致电极材料的腐蚀($\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$; $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$)。在各类金属电极中,惰性金属电极比较耐腐蚀,如Pt电极等,化学性质稳定、析氧电位高、氢过电位低,因而得到了广泛的应用,但其电催化活性也不高,处理废水所需时间长,效率低,且电极易因污染而失活,因此限制了其在水处理中的应用(Bagastyo et al., 2013; Tavares et al., 2012; Zaleschi et al., 2012)。

(3) DSA 电极

DSA (Dimensionally Stable Anode) 电极,又被称为钛基涂层电极,是在钛基极板上覆涂各种不同的氧化物涂层所制备得到的电极,表面覆涂的氧化物层不同则制备得到的电极性质有差异,因此只需改变氧化物膜的材料组成和制备方法即可得到不同性能的电极。近30年来,DSA电极发展迅速,对于其制备方法、电催化氧化机理等的研究日益深入,DSA电极已在许多领域获得了应用。目前所使用的金属氧化物电极主要有 IrO_2 、 RuO_2 、 SnO_2 、 PbO_2 和BDD电极等。

钛基钌系电极： Ti/RuO_2 电极在处理有机废水方面取得了较好的效果，但对某些污染物的处理效果一般，表明了这种电极较强的选择性（闫鹤等，2004）。在使用过程中，该电极往往会出现如下问题：（1）在基底和涂层之间形成不导电氧化物膜，在钛基体上预先制备一层中间层联结基底和涂层可以有效解决这一问题，中间层需具有良好的导电性，且不易被氧化并能够阻止氧的扩散等。（2）氧化物的溶解，当电极电位在 1.387V 以上时， RuO_2 会被氧化成 RuO_4 （崔成强，姚士冰，1990），利用 IrO_2 代替 RuO_2 可以有效解决这一问题， IrO_2 性能与 RuO_2 相似但自身不易被氧化，因而制备得到的电极寿命较长。（3）电极半导体功能的丧失，这一问题主要是由氧原子扩散所引起，通过在涂层中加入价态小于 4 的阳离子如 Co^{2+} ， Ni^{2+} ， Al^{3+} ， Sn^{2+} ， Sb^{3+} 等可以有效解决这一问题。

钛基铱系电极： IrO_2 晶体导电性较 RuO_2 略低，但其结晶度高，耐腐蚀性强，在酸溶液中性能稳定，是一种优良的析氧电极。目前研究认为 Ti/IrO_2 电极降解有机物主要依靠氧化电对 $\text{IrO}_3/\text{IrO}_2$ 作为中介，在其表面生成 $\cdot\text{OH}$ 作为主要氧化剂来氧化降解有机物（史艳华，孟惠民，2011）。单纯的 IrO_2 涂层电极较易溶解和剥落，电极使用寿命极短，但在其中加入一些具有良好催化活性的金属如 Sn，Ta，Zr，Mn 等可以使 IrO_2 电极的使用寿命有效延长。此外，在材料制备过程中加入导电且致密的中间层对电极性能的改进作用也较好。

钛基锡铈系电极：通过在禁带宽度高达 3.5 eV 的 n 型半导体 SnO_2 晶体中掺杂 Sb 后制备得到的电极解决了纯 SnO_2 电极电阻率较高和导电性较差等问题。Tucki 等人于 1991 年研制开发的覆涂 $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ 的电极具有高析氧电位，便宜的价格，优异的废水处理性能，在实际中应用广泛。涂层与基底之间易氧化生成 TiO_2 钝化膜和涂层表面锡被氧化形成的氢氧化锡缩短了 $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ 电极寿命，针对这一问题，研究者提出通过掺杂不同金属元素来避免氢氧化锡钝化层的形成，加速阳极的氧传递反应（王静等，2005；尤宏等，2004）；中间层的加入也可以使外层与基底结合更加紧密，从而抑制 TiO_2 绝缘层的生长（胡吉明等，2002；刘小波等，2006）。

铅系电极： PbO_2 电极因价格便宜，导电性能好，抗腐蚀，具有较强的化学稳定性和较高的析氧电位等优点被认为是性能优良的金属氧化物电极，取代了贵金属 Pt 而被广泛应用于高氯酸盐生产工业中。这种电极在电化学过程中被广泛关注，但其重金属溶出问题不容小觑，一旦溶出造成的二次污染严重，另外电极的使用寿命也有待提高。

BDD 电极：关于 BDD 电极的研究始于 20 世纪 90 年代后期，这种电极具有寿命长，硬度高，强度大的特点，即使在较高的电位下依旧具有良好的稳定性；表面吸附能力较弱，避免了污染物在电极表面吸附导致的电化学活性下降问题；反应中以表面生成的自由态的 $\cdot\text{OH}$ 为主，浪费在析氧反应中的电能较少，电流效率远高于其他电极 (Lawrence et al., 2006; Mascia et al., 2010; 盛怡等, 2006)。BDD 电极是目前公认相当有应用前景的电极，其优异的性能使它在电分析、电化学合成、电化学废水处理等方面都有极大的应用潜力。

1.2.3 电化学系统中其他氧化剂

根据氧化原理的不同，不同电极材料表面生成的活性物质也不一样。在非活性电极的表面，如 BDD、 PbO_2 和 SnO_2 等，主要依靠水分解生成的羟基自由基作为氧化剂；而在活性电极表面，主要依靠电解水生成的羟基自由基与电极材料反应生成的吸附于电极表面的活性氧作为氧化剂，如 Pt、 IrO_2 、 RuO_2 等。在不含氯的体系中，非活性电极表面生成的羟基自由基的氧化能力要远远高于活性电极表面形成的活性氧的氧化能力。不同电极材料不同电解质条件中生成的氧化物的总量如表 1—2 所示。

表 1—2 不同电极材料在不同电解质条件下生成的氧化物总量*

Table 1—2 Oxidants concentration at different anodes in different electrolyte

电极材料	电解质			
	NaCl	Na_2SO_4	NaHCO_3	NaH_2PO_4
BDD	219	26	1.46	1.24
Ti/ RuO_2	333	0.12	0.33	0.24
Ti/ IrO_2	288	1.02	0.01	0.34
Ti/Pt- IrO_2	240	0.05	0.22	0.31
Pt	163	0.03	0.32	0.26

* 等价成总氯， $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，电解质浓度为 0.1 M，电流密度为 $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ，电解时间为 5 min。

从表中所示内容可知，在不含氯的电解质溶液中，BDD 电极表面产生的活性物质远远高于其他几种活性电极，这主要是由于 BDD 电极以羟基自由基作为强氧化剂，并且由于电极表面较为光滑， $\cdot\text{OH}$ 主要以自由态存在于电极表面，

相互作用发生析氧反应的可能性较弱,氧化能力强(Zhu et al., 2007; Zhu et al., 2008)。而在含氯的电解质溶液中,BDD 电极活性物质生成量方面的优势并不明显。这主要是由于不同电极的析氯反应机制不同,大多数电极表面活性氯的产生机制是氯离子在电极表面的直接氧化,而在 BDD 电极表面,这种直接氧化反应的机制较弱,活性氯的产生可能主要缘于 $\cdot\text{OH}$ 与氯离子之间的反应(Bergmann et al., 2002)。

1.3 BDD 电极制备及应用

BDD 电极的制备原理是模拟金刚石形成的环境中,利用 CH_4 和 H_2 作用,在基体上(如钛基板)上沉积形成金刚石薄膜。传统的金刚石薄膜是良好的绝缘体,为了使之具有导电的特性,在金刚石薄膜的生长过程中需要掺杂一些杂元素,使原本完美的晶体出现缺陷,使之具备导电的能力,可以进一步应用于电化学过程中。这种金刚石薄膜电极材料具有良好的物理化学性能,在化学和生物等各个领域均显示出了极好的应用前景,受到了广泛的关注。这种材料应用于电化学领域具备了其他材料不可企及的优势,在水处理方面极具应用潜力。

1.3.1 BDD 电极材料的制备

金刚石是由碳原子构成的原子晶体,在高温,高压条件下,各个碳原子化学键均为 sp^3 杂化,并通过 σ 键与周围四个相邻的碳原子相互结合成为正四面体结构。单位晶胞结构中,各个碳原子高度对称,每个原子位于四面体的角顶及中心位置(Saito et al., 2011; Amano et al., 2012; Higa et al., 1996; Hutton et al., 2011; Lazea et al., 2012; Ozeki et al., 2007; Roul et al., 1999; Smirnov et al., 2011)。

金刚石物理性能优越,是目前自然界中硬度最大的材料。金刚石电阻率高达 $10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$, 是良好的绝缘体,制备中通过掺杂氮、硼、磷等杂元素可以使之具有半导体性质,因此掺杂之后的金刚石晶体可以成为制备高温半导体器件的优良材料。金刚石导热率高,热膨胀系数小,使用过程中即使温度剧烈变化材料也不会发生较大的形变。晶体结构中 C—C 键键长较小,键能极高,断键所需能量极大,因此金刚石晶体化学性质非常稳定,在室温下耐几乎所有的酸、碱及其他溶剂的腐蚀,常被用作抗腐蚀防护层。

金刚石性能优异，在多个领域均有重要应用，但在自然界中储量极少，且开采困难，因此，近年来，多种合成金刚石的方法被开发出来用以人工制备金刚石晶体。目前人工制备金刚石的方法可以分为化学气相沉积法（Chemical vapor deposition, CVD）和物理气相沉积法（Physical vapor deposition, PVD）两大类，具体分类如图 1—3 所示。

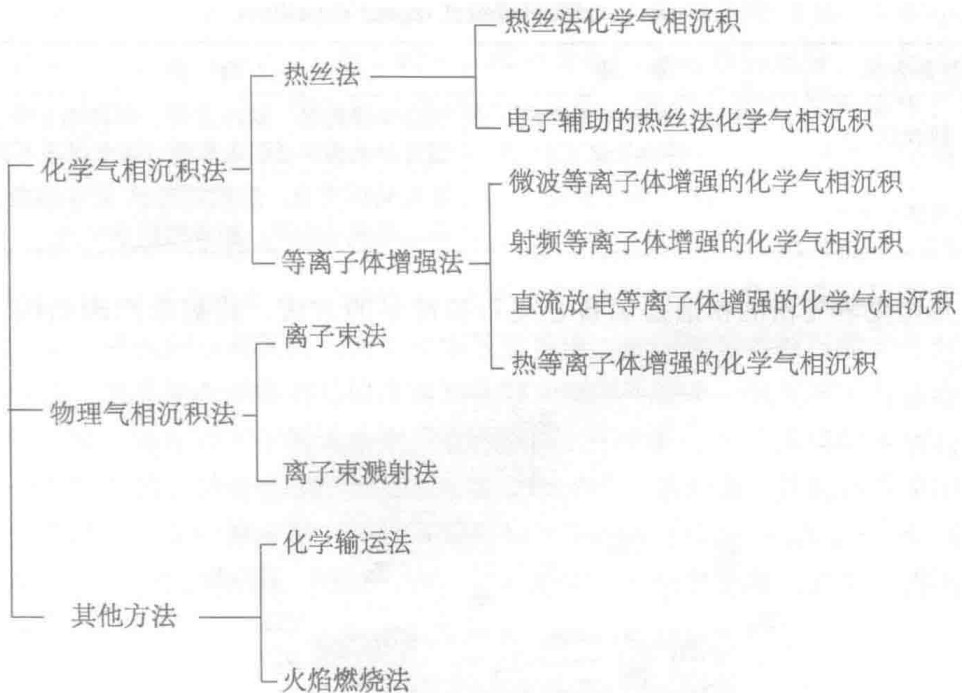


图 1—3 金刚石薄膜制备方法

Fig. 1—3 Preparation for boron-doped diamond membrane

PVD 法是在真空条件下，利用物理方法将材料电离为离子，之后沉积成为薄膜的方法，这种方法在制备非晶碳膜方面应用较广，但用于制备金刚石膜比较困难。CVD 法是通过高温热解或等离子激发将氢气离解为高活性的原子态氢，再由原子态氢与气相中的碳氢化合物（ CH_4 ）发生化学反应形成碳氢化合物活性基团，这些基团在基片材料上沉积形成金刚石薄膜。基体表面大量原子氢的存在一方面能稳定金刚石表面的“悬挂键”，使得制备得到的金刚石膜表面以氢终端为主；另一方面可以防止材料表面石墨化，抑制非金刚石相的生长，使所有的碳相最终均转化为金刚石膜。

在各类 CVD 法中，热丝化学气相沉积（Hot filament chemical vapor deposition，简称 HFCVD）和微波等离子体化学气相沉积法（Microwave plasma-assisted chemical vapor depositon，简称 MPCVD）是应用最为广泛的方法（表 1—3）。

表 1—3 热丝法与微波等离子体法的比较

Table 1—3 Comparison of hot filament and microwave plasma-assisted chemical vapour deposition

制备方法	原 理	特 点
热丝法	高温金属丝激发生成等离子体	反应装置简单，操作方便，制备面积大；高温条件金属丝会引入杂质，电极品质不高
微波等离子体法	微波等离子能量激发生成等离子体	能量利用率高，生成的等离子体纯净，制备的电极品质好；制备面积难扩大

热丝化学气相沉积法是制备金刚石膜最早的方法，其基本原理如图 1—4 所示。

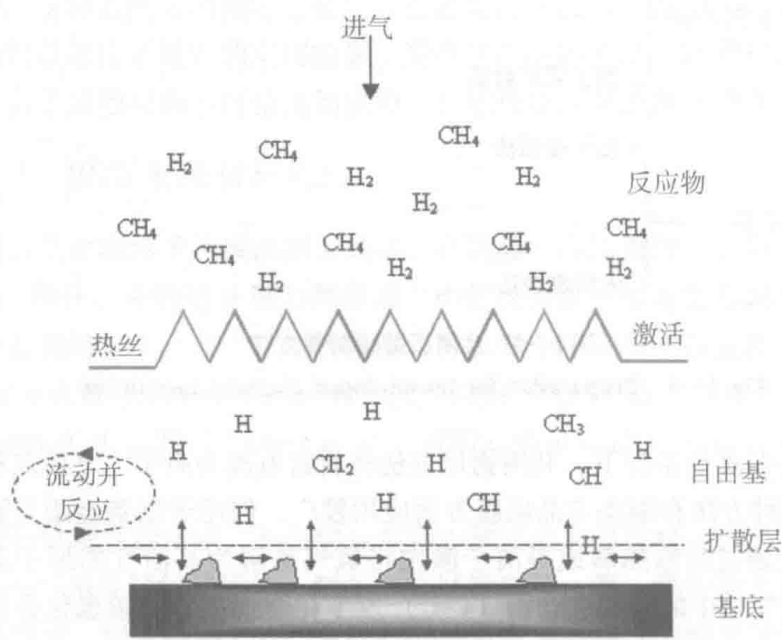


图 1—4 热丝气相沉积金刚石薄膜示意图

Fig. 1—4 Hot-filament chemical vapour deposition for diamond membrane growth