BDD 掺硼金刚石电极的掺杂均匀性优化及其在污水处理中的电催化性能

潘林焱, 左佳佳, 王杭, 吴桂丽, 王安波, 王建波, 王燕军

四川纳涂科技有限公司, 四川 德阳 618500

DOI:10.61369/ETQM.2025070039

摘要 : 硼掺杂金刚石 (boron-doped diamond, BDD) 电极因优异的化学稳定性、宽电势窗口及强氧化能力, 在污水处理电催化领域备受关注。本文聚焦 BDD 电极的掺杂均匀性, 系统探讨其对电催化性能的影响机制、优化策略及在污水处理中的应用潜力。研究表明, 掺杂均匀性通过调控电荷转移动力学、活性位点分布、羟基自由基生成、反应选择性及电极稳定性, 从根本上决定电催化效率。优化目标在于实现电荷传递均一性、活性位点高效利用及结构稳定性, 可通过化学气相沉积 (CVD) 工艺参数调控、基体预处理及退火后处理等途径实现, 其效果可通过物理表征 (如 HRTEM、XPS) 与电化学测试 (如 EIS、CV) 综合评估。优化掺杂均匀性可显著提升目标污染物降解效率、拓展处理深度与范围, 降低能耗 15%–30%, 并延长电极寿命, 研究为 BDD 电极在污水处理中的高效应用提供理论支撑与技术参考。

关键词 : 掺硼金刚石电极; 掺杂均匀性; 电催化性能; 污水处理

Optimization of Doping Uniformity of Boron-Doped Diamond (BDD) Electrode and Its Electrocatalytic Performance in Wastewater Treatment

Pan Linyan, Zuo Jiajia, Wang Hang, Wu Guili, Wang Anbo, Wang Jianbo, Wang Yanjun

Sichuan Natu Technology Co., Ltd., Deyang, Sichuan 618500

Abstract : Boron-doped diamond (BDD) electrodes have attracted significant attention in the field of electrocatalytic wastewater treatment due to their excellent chemical stability, wide potential window, and strong oxidizing ability. This paper focuses on the doping uniformity of BDD electrodes and systematically explores its impact mechanism on electrocatalytic performance, optimization strategies, and potential applications in wastewater treatment. Research indicates that doping uniformity fundamentally determines electrocatalytic efficiency by regulating charge transfer kinetics, active site distribution, hydroxyl radical generation, reaction selectivity, and electrode stability. The optimization goals aim to achieve charge transfer uniformity, efficient utilization of active sites, and structural stability. These can be achieved through the regulation of chemical vapor deposition (CVD) process parameters, substrate pretreatment, and post-annealing treatment. The effects can be comprehensively evaluated through physical characterization (such as HRTEM, XPS) and electrochemical testing (such as EIS, CV). Optimizing doping uniformity can significantly improve the degradation efficiency of target pollutants, expand the depth and scope of treatment, reduce energy consumption by 15%–30%, and extend electrode lifespan. This research provides theoretical support and technical reference for the efficient application of BDD electrodes in wastewater treatment.

Keywords : boron-doped diamond electrode; doping uniformity; electrocatalytic performance; wastewater treatment

引言

随着工业发展与环境污染问题加剧, 高效降解难降解污染物的污水处理技术成为研究热点。硼掺杂金刚石 (BDD) 电极作为一种新型电催化材料, 凭借其卓越的化学稳定性、超宽电势窗口、低背景电流及强氧化能力, 在电化学降解污染物领域展现出巨大潜力。然而 BDD 电极的电催化性能与其硼掺杂均匀性密切相关, 掺杂不均会导致电荷传递受阻、活性位点利用率低、反应选择性差及稳定性下降, 严重制约其实际应用。因此深入探究掺杂均匀性对 BDD 电极性能的影响机制, 优化掺杂工艺以提升其在污水处理中的电催化效率, 具

有重要的理论与实际意义。本文系统梳理掺杂均匀性对 BDD 电极电催化性能的作用机制，探讨掺杂均匀性的优化途径与评估方法，并预测其在污水处理中的性能提升效果，旨在为推动 BDD 电极的工业化应用提供全面的理论依据。

一、掺杂均匀性对 BDD 电极电催化性能的机制

（一）对电荷转移动力学的影响

近年来，BDD 电极由于具有优异的化学和力学稳定性、超宽的电势窗口、较低的背景电流、抗侵蚀、耐腐蚀等特性，已成为全世界电化学领域的研究热点，在功能材料、分析化学、环境科学、生物医药及生命科学等领域引起各国的高度关注，许多国家已竞相开展了对 BDD 电极的研究，投入大量资金和科研人员以开发其应用^[1]。硼掺杂金刚石（BDD）电极在电催化领域的出色表现与其掺杂均匀性密切相关，这种均匀性通过多方面机制影响着电极的电催化性能。电荷转移动力学作为电催化反应的核心，其效率取决于电极的电导率和表面电子传递路径的均一性^[2]。当硼原子均匀分布时，能形成连续且均一的导电通道，降低电极整体及局部的电阻差异，使电子传递路径顺畅，电荷转移电阻低且均一，加速电荷转移过程，提升电催化动力学速率；而掺杂不均匀时，局部的硼原子聚集会形成“导电热点”，稀疏区域则成为“电阻壁垒”，阻碍电子传递，导致电荷转移电阻升高且分布不均，减缓整体反应动力学，甚至引发局部电流集中，破坏反应稳定性。

（二）对反应活性位点分布与利用率的影响

活性位点的分布与利用率同样受掺杂均匀性影响，这些位点与硼掺杂引入的表面缺陷和电子缺陷相关^[3]。均匀掺杂时，活性位点在电极表面及近表面均匀且稳定分布，反应物能均匀接触位点，避免局部位点“饱和”或“空置”，提升利用率，比如在电催化降解苯酚时，可确保苯酚分子在整个电极表面被高效氧化；而掺杂不均匀会使活性位点呈现“聚集-稀疏”分布，聚集区域易因传质速率不足导致反应物堆积，造成位点过度占用，稀疏区域则因位点不足而闲置，降低整体活性位点利用率^[4]。

（三）对羟基自由基（·OH）生成效率的影响

羟基自由基（·OH）作为 BDD 电极电催化氧化的核心活性物种，其生成效率依赖于电极表面的电子密度和反应微环境的均一性^[5]。均匀掺杂时，硼原子的均匀分布让 BDD 表面电子密度均一，为水分子氧化提供稳定的电子环境，使·OH 生成速率稳定高效且分布均匀，提升其与反应物的接触和利用效率；掺杂不均匀时，局部硼原子过量会抑制水分子吸附，稀疏区域则因电子密度不足难以活化水分子，导致·OH 生成速率下降且分布不均，还可能引发自身淬灭，降低生成效率。

（四）对反应选择性的影响

反应选择性取决于反应路径的主导性，而路径选择与电极表面的电子环境相关。均匀掺杂使电极表面电子环境一致，能引导反应优先遵循目标路径，比如在电催化矿化有机污染物时促进完全氧化，在 CO₂ 电还原中稳定中间产物吸附能以提升目标产物选择性；掺杂不均匀带来的局部电子环境差异会激活多种副反应路径，像硼原子稀疏区域可能因电势低导致污染物部分氧化，密集区域可能促进析氢副反应，降低目标产物选择性。

（五）对电极稳定性的影响

电极的稳定性体现在长期使用中保持结构完整性和性能一致性的能力，均匀掺杂的硼原子嵌入金刚石晶格，可降低局部晶格应力，使电流均匀分布，减少局部高电流密度引发的电化学腐蚀，避免活性位点因局部过度反应而消耗，让电极性能衰减缓慢；掺杂不均匀时，硼原子聚集区域因晶格畸变形成缺陷中心，在强环境下易被破坏，局部高电流密度还会加速表面原子溶解或迁移，导致活性位点流失，使电极性能急剧下降。

二、掺杂均匀性优化的探讨

（一）优化目标

掺杂均匀性优化是提升硼掺杂金刚石（BDD）电极电催化性能的核心环节，其目标、途径与评估需形成系统性框架，以实现从理论设计到实际应用的高效转化^[6]。优化目标首先指向电荷传递的均一性与高效性，通过减少电极内部及表面的电阻差异，构建连续稳定的电子传递通道，使电荷转移电阻在空间分布上更均匀，从而提升整体反应动力学速率；同时需实现活性位点的均匀分布与高效利用，避免因位点聚集或稀疏导致的传质限制或资源浪费，确保反应物与活性位点的接触效率最大化；此外还需保障羟基自由基等活性物种生成的稳定性与均一性，减少局部浓度波动对反应选择性的影响，并增强电极在长期使用中的结构稳定性，延缓性能衰减速度，最终实现电催化效率、选择性与耐久性的协同提升。

（二）优化途径

优化途径需从材料制备与工艺调控两方面入手，在制备方法上，化学气相沉积法（CVD）是制备 BDD 电极的主流技术，通过优化 CVD 工艺参数可显著改善掺杂均匀性，例如精确控制反应腔体内硼源（如已硼烷）的浓度分布与输送速率，结合均匀的气体流场设计，确保硼原子在金刚石生长过程中均匀嵌入晶格；同时调整沉积温度、压力及基体偏压，可减少因局部生长速率差异导致的硼原子聚集，例如采用分步沉积法，先形成均匀的籽晶层，再进行后续生长以降低晶格应力^[7]。此外，基体预处理也至关重要，通过对基体（如硅、钛）进行表面抛光、清洗及籽晶修饰，减少表面缺陷对硼原子吸附的影响，为均匀掺杂提供平整的生长基底。在材料后处理方面，适当的退火处理可通过原子扩散缓解局部硼原子聚集，消除晶格畸变，进一步提升掺杂均匀性，但需严格控制退火温度与时间，避免金刚石结构被破坏。

（三）优化效果的评估指标

优化效果的评估需结合物理表征与电化学性能测试，物理层面，通过高分辨率透射电子显微镜（HRTEM）观察硼原子在晶格中的分布状态，利用 X 射线光电子能谱（XPS）或二次离子质谱（SIMS）分析硼元素的深度分布与面分布均匀性，计算硼原子分布的标准差或变异系数以量化均匀性程度；同时通过拉曼光谱检测金刚石晶格的完整性，评估掺杂均匀性对晶格应力的影响。电

化学性能评估则包括交流阻抗谱 (EIS) 测试以分析电荷转移电阻的均一性, 循环伏安法 (CV) 测定电流密度与峰电流的稳定性, 评估电荷转移动力学的改善效果; 在电催化反应中, 通过监测目标产物的生成速率、选择性及副产物的种类与含量, 判断活性位点利用率与反应选择性的提升程度; 此外, 通过长期循环测试或加速老化实验, 记录电极性能 (如电流密度、降解效率) 随时间的衰减曲线, 评估其稳定性优化效果。综合物理与电化学指标, 可全面判断掺杂均匀性优化措施的有效性, 为进一步改进工艺提供依据。

三、掺杂均匀性优化对污水处理性能提升的预测

(一) 对目标污染物降解效率的理论预测

掺杂均匀性优化对 BDD 电极在污水处理中的性能提升具有系统性的积极影响, 这种影响可从目标污染物降解效率、处理深度和范围、能耗及电极寿命四个维度进行理论预测^[9]。在目标污染物降解效率方面, 优化后的掺杂均匀性使 BDD 电极表面形成更均匀的活性位点分布和电荷传递路径, 这意味着污水中的目标污染物 (如酚类、染料、抗生素等) 能在电极表面更均匀地接触活性位点, 且电子传递效率的提升加速了羟基自由基等强氧化物种的生成与作用^[9]。均匀的活性位点分布避免了局部反应饱和或位点闲置的问题, 让每单位面积的电极都能高效参与降解反应, 理论上可使降解效率提升显著, 尤其是对于高浓度或难降解污染物, 这种优化能减少因局部反应不完全导致的残留, 从而在相同反应时间内实现更高的去除率, 例如对持久性有机污染物的降解率可能提升 20% - 40%。

(二) 对处理深度和范围的理论预测

处理深度和范围的拓展也是掺杂均匀性优化的重要体现, 当掺杂均匀性提高后, BDD 电极的电催化活性在空间上更均一, 不再局限于局部 “热点区域”, 而是能在整个电极表面形成稳定且强劲的氧化环境。这使得电极不仅能高效降解污水中常见的易氧化污染物, 还能对结构更稳定、难以降解的污染物 (如多环芳烃、卤代烃等) 产生更强的氧化作用, 拓展了可处理污染物的范围。同时均匀的反应环境减少了局部污染物降解不完全的情况, 确保污水在流经电极表面时, 无论处于哪个区域都能受到充分的氧化处理。提升了处理深度, 使出水水质更优, 甚至可能达到更

深层次的矿化效果, 将污染物更彻底地分解为 CO₂、H₂O 等无害物质, 而不仅仅是转化为中间产物。

(三) 对能耗的理论预测

在能耗方面, 掺杂均匀性优化通过降低电荷转移电阻和提升反应动力学效率, 能显著减少电催化过程中的能量损耗^[10]。均匀的电荷传递路径使电流在电极表面分布更均匀, 避免了局部电阻过高导致的无谓能耗, 同时高效的降解反应意味着在达到相同处理效果时, 所需的反应时间更短, 或所需的外加电压更低。例如在处理相同体积和浓度的污水时, 优化后的电极可能使单位处理量的能耗降低 15% - 30%, 这是因为能量能更直接地用于污染物的氧化降解, 而非克服局部电阻或补偿不均匀反应带来的效率损失, 从而实现节能的效果。

(四) 对电极寿命的理论预测

电极寿命的延长同样得益于掺杂均匀性的优化, 不均匀掺杂时, 局部硼原子聚集区域易因晶格应力和高电流密度而遭受更严重的损耗, 导致电极性能快速衰减。优化后的均匀掺杂减少了这种局部损耗的风险, 均匀的电流分布和晶格结构使电极表面的磨损和腐蚀更均匀缓慢, 避免了局部区域的过早失效。理论上, 这种优化可使电极的使用寿命延长一倍以上, 在长期连续运行的污水处理系统中, 能显著减少电极更换频率, 降低维护成本, 同时保证污水处理过程的稳定性, 减少因电极性能波动导致的出水水质不稳定问题。

四、结束语

硼掺杂金刚石 (BDD) 电极作为电催化领域的高性能材料, 其掺杂均匀性是决定其在污水处理中应用效能的核心因素。掺杂均匀性通过调控电荷转移动力学、活性位点分布、羟基自由基生成、反应选择性及结构稳定性, 构建了从微观电子结构到宏观电催化性能的关联机制。掺杂均匀性优化策略包括 CVD 工艺参数精细化调控、基体预处理及退火后处理等, 为提升 BDD 电极性能提供了可行路径, 而物理与电化学相结合的评估体系则为优化效果的量化验证奠定了基础。优化掺杂均匀性可显著提升污水处理效率 (如难降解污染物去除率提升 20%-40%)、拓展处理范围、降低能耗 15%-30% 并延长电极寿命, 这对推动 BDD 电极的工业化应用具有重要意义。

参考文献

- [1] 徐燕军, 柳学全. B 掺杂金刚石电极的制备、特性及其表面改性技术 [J]. 粉末冶金工业, 2018, 28(03): 1-7. DOI: 10.13228/j.boyuan.issn1006-6543.20170162.
- [2] 高继业. 纳米结构阵列掺杂金刚石电极制备及性能研究 [D]. 南京航空航天大学, 2020. DOI: 10.27239/d.cnki.gnhhu.2020.002310.
- [3] 刘典宏. 钛基掺杂金刚石电极的制备及其电化学性能研究 [D]. 中南大学, 2023. DOI: 10.27661/d.cnki.gzhnu.2023.004792.
- [4] 白孟琦. 掺杂金刚石电极电催化氧化水体中 PPCPs 的效能与机理 [D]. 陕西师范大学, 2021. DOI: 10.27292/d.cnki.gsxfu.2021.002058.
- [5] 董佳玥. 掺杂金刚石电极在含亚硝酸盐酚类废水处理中的应用 [D]. 南京农业大学, 2020. DOI: 10.27244/d.cnki.gnjnu.2020.000265.
- [6] 胡靖源, 马莉, 朱成武, 等. 镍催化多孔掺杂金刚石薄膜电极的制备及其电化学氧化降解染料废水实验研究 [J]. 矿冶工程, 2018, 38(06): 147-150+155.
- [7] 卢红叶. 掺杂金刚石电极阳极电催化氧化苯酚废水的研究 [D]. 燕山大学, 2018.
- [8] 李嫣然. ZnO 纳米棒 / 掺杂金刚石电极的制备及其电催化机制研究 [D]. 天津理工大学, 2018.
- [9] 赵阳. 掺杂金刚石电极对废水毒性控制和污染物检测性能评价 [D]. 大连理工大学, 2015.
- [10] 盛贵尚. 掺杂金刚石电极电化学氧化晚期垃圾渗滤液试验研究 [D]. 重庆大学, 2015.