

# 1 热氧化重硼掺杂微晶金刚石电极的四环素降解性能研究\*

2 王健宇<sup>1)3)4)5)</sup> 任益磊<sup>1)3)4)5)</sup> 陈成克<sup>1)3)4)5)</sup> 陈超<sup>2)</sup> 李凯<sup>2)</sup> 莫罗枝<sup>2)</sup> 田焱<sup>2)</sup>

3 胡晓君<sup>1)3)4)5)†</sup>

4 1) (浙江工业大学材料科学与工程学院, 杭州 310014)

5 2) (中国有色桂林矿产地质研究院有限公司 广西超硬材料重点实验室, 国家特  
6 种矿物材料工程技术研究中心, 广西特种矿物材料技术创新中心, 桂林 541004)

7 3) (浙江工业大学绿色化学合成与转化国家重点实验室, 杭州市 310014)

8 4) (莫干山金刚石研究中心, 湖州 313200)

9 5) (浙江工业大学-唐合科技金刚石联合研究院, 湖州 313200)

## 10 摘要

11 采用热丝化学气相沉积法在单晶硅片上制备了重掺硼微晶金刚石 (BDD) 薄  
12 膜, 并在空气中进行不同温度和不同时间的热氧化处理, 系统研究了热氧化处理对  
13 BDD 薄膜表面结构、电化学性能及四环素电化学降解性能的影响。结果表明, 热  
14 氧化处理过程存在表面活化与结构损伤的强烈竞争关系。热氧化处理未改变样品重  
15 掺杂 BDD 的主要拉曼特征, 但显著影响其表面形貌、润湿性和电化学行为。适度  
16 热氧化可有效去除表面及晶界处的非金刚石碳, 改善晶面暴露, 并引入适量含氧官  
17 能团, 从而提高电势窗口、降低背景电流并优化界面反应条件; 而过高温或过长  
18 时间处理则会导致表面刻蚀加剧和结构退化, 削弱电极性能。综合结构表征、电化  
19 学测试及污染物降解结果可知, 700 °C氧化处理 30 min 的 BDD 电极表现出相对最  
20 优的综合电化学性能和降解矿化能力, 这主要归因于该条件下非金刚石碳去除、表  
21 面含氧官能团引入和结构完整性保持之间达到了良好的平衡。该电极反应 3 h 时四  
22 环素去除率达 88.27%, 9 h 时实现完全去除; 化学需氧量降至 52.0 mg/L, 矿化率高  
23 达 94.47%。

24

25 关键词: 硼掺杂金刚石, 热氧化, 电化学性能, 四环素降解

26 PACS: [81.05.Uj](#), 81.65.Mq, 82.65.-I, 82.80.Fk

27

28 基金: 国家自然科学基金-两化融合联合重点项目 (批准号: U1809210)、国家自然科学基金

1 (批准号: 52102052)、浙江省重点研发计划“一带一路”国际科技合作项目(批准号:  
2 2018C04021)、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司横向项目(项目编号: KYY-HX-  
3 20240765)、湖州市科学技术局项目(批准号: 2024GZ25)资助的课题。  
4 † 通讯作者. E-mail: huxj@zjut.edu.cn  
5 第一作者. E-mail: wangjianyu@zjut.edu.cn

## 6 1 引言

7 硼掺杂金刚石(boron doped diamond, 简记为 BDD)电极由于其宽电势窗口、低  
8 背景电流、优异的化学稳定性及抗污染能力<sup>[1-7]</sup>, 在电化学高级氧化  
9 (electrochemical advanced oxidation processes, 简记为 EAOPs) 领域展现出重要应用潜  
10 力, 尤其在有机污染物降解方面具有显著优势<sup>[8-12]</sup>。然而, 传统 BDD 电极仍存在  
11 表面活性位点密度有限、界面电荷转移效率受限以及表面润湿性不足等问题, 制约  
12 了其电化学反应效率和实际应用性能<sup>[13-15]</sup>。

13 近年来, 通过调控 BDD 电极的表面结构与化学终止以提升其电化学性能已成  
14 为研究热点。其中, 热处理尤其是空气气氛下的热氧化处理, 被认为是一种简便有  
15 效的表面改性手段<sup>[16,17]</sup>。适度热氧化可选择性去除表面非金刚石碳(sp<sup>2</sup> 碳), 并引  
16 入氧终止(如 C-O、C=O 等官能团), 从而改善表面润湿性并调控界面电子结构, 对  
17 提升电化学活性具有积极作用<sup>[18,19]</sup>。因此, 热氧化处理常被广泛用于优化 BDD 电  
18 极在电化学反应中的性能表现。然而, 已有研究表明, 热氧化处理对 BDD 电极的  
19 作用并非始终表现为单一的活化效应<sup>[20]</sup>。相较于轻掺杂或低缺陷 BDD, 重掺杂  
20 BDD 通常具有更高的载流子浓度、更低的电荷传输阻力以及更快的界面电子转移  
21 能力, 更有利于发挥 BDD 宽电势窗口和高稳定性的优势; 但与此同时, 高硼掺杂  
22 往往伴随更复杂的晶界结构、缺陷分布以及表面/晶界处非金刚石碳相富集, 使其  
23 在热氧化过程中表现出更强的结构敏感性。具体表现为适度热氧化有助于去除表面  
24 及晶界处的非金刚石碳相, 并促进氧终止和含氧官能团形成; 而过度热氧化可能沿  
25 晶界和缺陷区域加剧刻蚀, 破坏金刚石骨架和导电网络, 导致电化学性能衰退。因  
26 此, 阐明重掺杂微晶 BDD 在空气热氧化过程中“表面活化”与“结构损伤”之间的竞  
27 争关系, 是实现其电化学性能优化的关键科学问题。

1 本文以重掺杂微晶 BDD 电极为研究对象，通过空气气氛下不同温度和时间的  
2 热氧化处理，系统考察其表面形貌、碳相结构、表面化学状态、润湿性、电化学行  
3 为及四环素降解性能的演化规律。区别于已有研究主要关注单一热处理条件或一般  
4 表面活化效果，本文进一步将热氧化诱导的表面结构演变与四环素电化学降解和化  
5 学需氧量(chemical oxygen demand, 简记为 COD) 矿化行为相关联，重点揭示重掺杂  
6 微晶 BDD 中非金刚石碳去除、表面氧终止形成与金刚石骨架保持之间的协同和竞  
7 争关系，明确“表面活化-结构损伤”机制对电极本征电化学性能及污染物降解矿化  
8 能力的影响，并在本文考察的条件范围内确定较优热氧化调控窗口。本研究可为重  
9 掺杂 BDD 电极的热氧化参数设计及其在电化学高级氧化水处理中的应用提供参考。

## 10 2 实验

11 采用热丝化学气相沉积(hot filament chemical vapor deposition, 简记为 HFCVD)  
12 法在高纯单晶硅片上制备 BDD 薄膜。生长前，使用金刚石微粉对单晶硅片进行预  
13 处理，以提高金刚石晶粒成核密度。以硼酸三甲酯与丙酮摩尔比为 1:9 的混合溶液  
14 作为硼源，并通过氢气鼓泡方式引入反应腔体，设置氢气流量为 14 sccm；同时通  
15 入甲烷和氢气，甲烷、氢气流量分别为 20、500 sccm，反应压强为 4000 Pa，衬底  
16 温度约为 850 °C。

17 制备后的 BDD 薄膜分别进行不同温度和不同时间的热氧化处理：温度分别为  
18 500、600、700 和 800 °C，处理时间均为 30 min；在 700 °C 下，处理时间分别设为  
19 20、30、40 和 50 min。随后，将热氧化后的 BDD 薄膜作为阳极，用于四环素模拟  
20 废水的电化学降解。模拟废水中四环素浓度为 500 mg/L，支持电解质为 0.1 mol/L  
21 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>，降解过程在 50 mA/cm<sup>2</sup> 恒电流密度下进行。

22 采用电化学工作站(CHI760E)测试薄膜的电化学性能，测试体系为三电极体系，  
23 以 BDD 薄膜作为工作电极(工作面积：2 cm<sup>2</sup>)，铂片电极作为对电极(工作面积：4  
24 cm<sup>2</sup>)，饱和甘汞(SCE)电极(内置电解质溶液为 3.5 M KCl 溶液)作为参比电极。采用  
25 紫外-可见分光光度计(UV-1800)测定四环素浓度。

26 其中采用饱和甘汞电极作为参比电极测得 BDD 薄膜的析氢电位和析氧电位根  
27 据公式 (1) 换算为可逆氢电极(RHE)作为参比电极时的析氢电位和析氧电位<sup>[21]</sup>，背

1 景电流为循环伏安曲线中还原峰峰值对应纵坐标值( $\pm 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>)。根据公式 (2) 评  
2 估四环素的去除率。

$$3 \quad E_{\text{RHE}} = E_{\text{SCE}} + E_0 + 0.059 \text{ pH} \quad (1)$$

$$4 \quad \text{Removal (\%)} = (1 - C_t/C_0) \cdot 100 \% \quad (2)$$

5 公式(1)中,  $E_{\text{RHE}}$  为可逆氢电极作为参比电极时 BDD 薄膜的析氢电位和析氧电  
6 位,  $E_{\text{SCE}}$  为饱和甘汞电极作为参比电极时 BDD 薄膜的析氢电位和析氧电位,  $E_0$  为  
7 25 °C 下饱和甘汞电极相对于标准氢电极的电极电势, pH 为测试时所用电解质溶液  
8 的 pH 值( $\pm 0.1$ )。公式(2)中,  $C_0$  和  $C_t$  分别表示初始和 t 时刻四环素溶液的浓度。

9 采用滴定法测定化学需氧量(COD), COD 测定按照 HJ 828-2017《水质 化学需  
10 氧量的测定重铬酸盐法》进行;测试前将模拟废水用去离子水稀释 2 倍,以保证样  
11 品浓度处于方法适用范围内。该方法的测定范围为 16–1400 mg/L, 相对偏差约为  
12 0.5%–5%。采用场发射扫描电子显微镜(FESEM)观察表面形貌, 并采用 Raman 光  
13 谱仪(Renishaw in Via Reflex, 532 nm 激发)表征薄膜微结构。为保证测试结果的可靠  
14 性, 接触角、电势窗口、背景电流、四环素去除率和 COD 等关键性能指标均进行  
15 了 3 次重复测试, 误差范围以 3 次重复测试结果的最大偏差表示。其中, 接触角测  
16 试误差为  $\pm 2.0^\circ$  以内, 电势窗口误差为  $\pm 0.2$  V 以内, 背景电流误差为  $\pm 0.3$  mA/cm<sup>2</sup>  
17 以内, 四环素去除率误差为  $\pm 2.0$  % 以内, COD 测试误差为  $\pm 5.0$  % 以内。重复测试  
18 结果表明, 不同热氧化条件下样品性能变化趋势具有较好一致性。

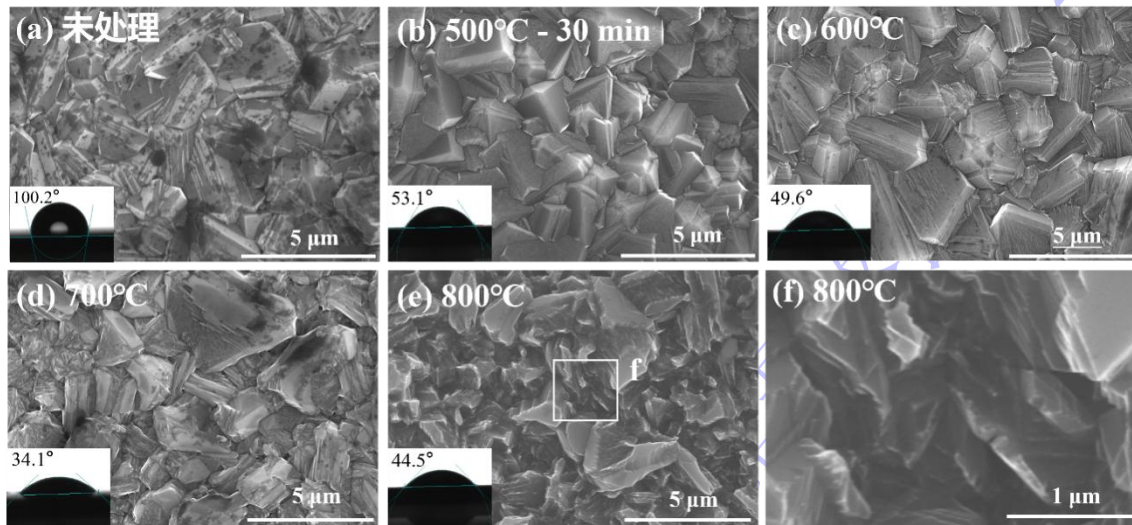
### 19 3 结果与讨论

#### 20 3.1 热氧化温度诱导的表面活化与结构损伤竞争机制

21 如图 1(a)所示, 未处理 BDD 样品表面由较完整的微晶多面体晶粒构成, 但晶  
22 面上分布有较多深色暗斑, 说明表面仍存在一定量的非金刚石碳覆盖。经 500–700 °C  
23 热氧化处理 30 min 后(图 1(b-e)), 样品表面的暗对比区域逐渐减少, 晶面轮廓和台  
24 阶结构更加清晰, 表明热处理有助于优先去除表面非金刚石碳并暴露更完整的  
25 BDD 晶面。继续升温至 800 °C 后, 样品表面出现明显粗糙化和碎裂化特征, 图 1(f)  
26 的局部放大图进一步表明, 高温处理后晶粒表层已发生较明显的刻蚀和结构退化。

1 上述结果说明，适度热氧化有利于清除表面杂相并改善晶面暴露，而过高温则会  
2 引发过度氧化和表面损伤。

3 图 1(a-e)中的插图给出了不同热氧化温度下样品表面的水接触角。未处理 BDD  
4 样品的接触角为  $100.2^\circ$ ，表现出较强疏水性；经 500、600 和 700  $^\circ\text{C}$ 处理后，接触  
5 角分别降至  $53.1^\circ$ 、 $49.6^\circ$ 和  $34.1^\circ$ ，表明随着热氧化温度升高，样品表面亲水性显著  
6 增强。这主要归因于热处理过程中表面非金刚石碳减少以及含氧终止基团(-OH，  
7 C=O 等)的引入，从而提高了表面极性和润湿性。值得注意的是，当温度进一步升  
8 高至 800  $^\circ\text{C}$ 时，FESEM 图像显示样品表面出现明显刻蚀和局部粗糙化特征，表明  
9 过度热氧化已引发表面形貌不均一性增强。该形貌劣化可能削弱液滴在电极表面的  
10 均匀铺展能力，从而导致接触角出现回升。结合 SEM 结果可知，虽然高温处理可  
11 能进一步促进表面氧化，但同时也引起了明显的表面刻蚀、结构粗糙化和不均一性  
12 增强，破坏了原有较均匀的亲水表面，导致液滴铺展能力下降。因此，接触角变化  
13 并非随热处理强度增加而单调减小，而是反映出表面活化与过度腐蚀之间的竞争关  
14 系。

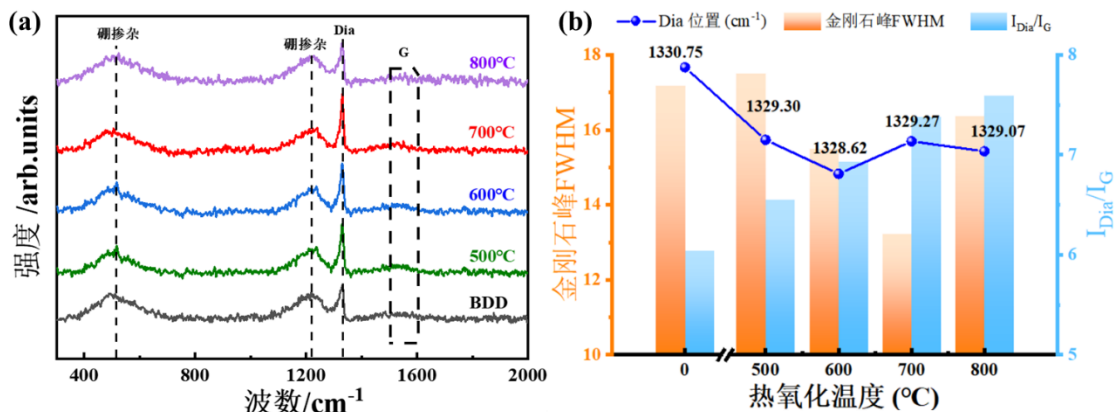


15  
16 图 1 不同热氧化温度下处理 30 min BDD 薄膜的表面形貌及接触角变化(a) 未处理；(b)  
17 500  $^\circ\text{C}$ ；(c) 600  $^\circ\text{C}$ ；(d) 700  $^\circ\text{C}$ ；(e) 800  $^\circ\text{C}$ ；(f) 800  $^\circ\text{C}$ 样品局部放大图。插图为对应样品的水  
18 接触角。

19 Fig. 1. Surface morphology and contact angle changes of BDD films treated for 30 minutes at  
20 different thermal oxidation temperatures. (a) Untreated; (b) 500  $^\circ\text{C}$ ; (c) 600  $^\circ\text{C}$ ; (d) 700  $^\circ\text{C}$ ;  
21 (f) Partial magnified image of the 800  $^\circ\text{C}$  sample. The insets show the water contact angles of the  
22 corresponding samples.

1 图 2 为未经处理及不同温度热处理 30 min 后微晶 BDD 电极的拉曼光谱。所有  
2 谱图均呈现重掺杂 BDD 的典型特征：500~600  $\text{cm}^{-1}$  及 1250  $\text{cm}^{-1}$  附近的宽带分别归  
3 属于硼诱导的局域振动和声子态密度激活<sup>[22,23]</sup>，利用公式  $[B] = 8.44 \cdot 10^{30} \cdot e^{-0.048 W}$ ，  
4  $[B]$  ( $\text{cm}^{-3}$ ) 是薄膜颗粒内的实际硼原子掺杂浓度， $W$  是拉曼曲线中 500  $\text{cm}^{-1}$  范围内  
5 与洛伦兹分量对应硼峰的波数<sup>[22]</sup>，计算可得 BDD 薄膜的硼原子浓度约为  $3.5 \times 10^{20}$   
6  $\text{cm}^{-3}$ 。在图 2(a)虚线框所示的 1500–1600  $\text{cm}^{-1}$  范围内，可见  $\text{sp}^2$  碳相关的 G 峰<sup>[24]</sup>。  
7 各样品的金刚石主峰位于 1328.6~1330.7  $\text{cm}^{-1}$  之间，其峰位变化如图 2(b)所示。较  
8 天然金刚石(1332  $\text{cm}^{-1}$ )发生红移，这主要归因于大半径硼原子取代碳原子引起的晶  
9 格膨胀及内部残余拉应力<sup>[25,26]</sup>。此外，该金刚石主峰向低波数方向呈现出明显的不  
10 对称拖尾。这一现象源于典型的 Fano 共振效应<sup>[27]</sup>，即离散的光学声子与高浓度硼  
11 掺杂引入的连续电子态间发生了量子干涉，进一步证实了电极极高的掺杂水平与类  
12 金属导电性。

13 为进一步分析热处理对薄膜表层结构演化的影响，图 2(b)总结了金刚石主峰位  
14 置、半峰全宽 (FWHM) 以及金刚石主峰与 G 带的峰强比随热处理温度的变化。  
15 其中，FWHM 可用于反映金刚石晶格结构完整性和有序程度；而  $I_{\text{Dia}}/I_{\text{G}}$  表示金刚  
16 石主峰相对于  $\text{sp}^2$  碳相关 G 带信号的峰强比，可用于辅助同一系列样品中金刚石特  
17 征信号与非金刚石碳信号相对变化的趋势性指标<sup>[28]</sup>。未处理样品的 FWHM 为 17.17  
18  $\text{cm}^{-1}$ ， $I_{\text{Dia}}/I_{\text{G}}$  为 6.04。随着热处理温度由 500  $^{\circ}\text{C}$  升高至 700  $^{\circ}\text{C}$ ，金刚石主峰 FWHM  
19 整体收窄，并在 700  $^{\circ}\text{C}$  时降至最低值 13.22  $\text{cm}^{-1}$ ；同时  $I_{\text{Dia}}/I_{\text{G}}$  逐步升高，说明适度  
20 热氧化有助于去除表面及晶界处的非金刚石碳相，包括  $\text{sp}^2$  碳和无序碳组分，从而  
21 降低结构无序度并改善金刚石相暴露。当处理温度升高至 800  $^{\circ}\text{C}$  时，虽然非金刚石  
22 碳相关信号进一步减弱，但 FWHM 重新增大，说明过度氧化已不再局限于表面杂  
23 相去除，而可能沿晶界和缺陷区域进一步刻蚀，进而引发  $\text{sp}^3$  金刚石骨架畸变和结  
24 构退化。



1  
2 图 2 不同热氧化温度下处理 30 min BDD 薄膜的 (a) Raman 光谱及 (b) 特征参数汇总。  
3 Fig. 2. (a) Raman spectra and (b) summary of characteristic parameters of BDD films treated at  
4 different thermal oxidation temperatures for 30 min.

5 为进一步分析热氧化对 BDD 薄膜表面化学状态和含氧官能团的影响，对未处  
6 理样品和 700 °C热氧化 30 min 样品进行了 XPS 表征。如图 3(a) 所示，两个样品的  
7 C 1s 精细谱均可分解为位于约 284.8、286.3 和 287.5 eV 的三个组分，分别对应  $sp^3$   
8 C-C、C-O 和 C=O 结构<sup>[29,30]</sup>。谱图中未观察到明显独立的  $sp^2$  C=C 特征峰<sup>[29]</sup>，  
9 说明样品表面石墨化  $sp^2$  碳信号较弱，这与 Raman 光谱中 G 带较弱的结果一致。经  
10 700 °C热氧化 30 min 处理后， $sp^3$  C-C 主峰仍占主要部分，表明适度热氧化未明显  
11 破坏 BDD 薄膜的主要碳骨架；同时 C-O 和 C=O 组分发生变化，说明热氧化调节  
12 了表面含氧碳结构。进一步地，图 3(b) 给出了样品的 O 1s 精细谱。O 1s 谱可分解  
13 为位于约 531.3、532.2 和 533.1 eV 的三个组分，分别对应 C=O、C-OH 和 C-O-C  
14 等含氧官能团<sup>[29-31]</sup>。与未处理样品相比，700 °C热氧化处理后 C=O 和 C-OH 相关组  
15 分显著增加，表明空气热氧化促进了表面氧终止和含氧官能团的形成。XPS 元素分  
16 析结果显示，样品表面氧元素含量由 7.23 at.%增加至 17.45 at.%。这一结果与水接  
17 触角由 100.2°降低至 34.1°的变化趋势一致，说明表面含氧官能团的增加是热氧化  
18 后 BDD 薄膜亲水性提升的重要原因。

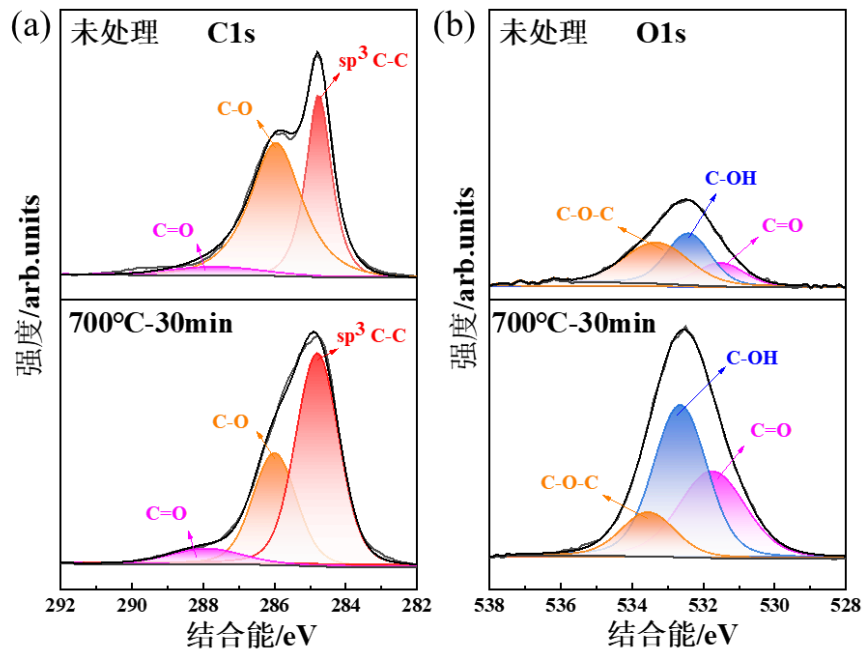


图 3 未处理与热氧化 700 °C-30 min 后样品的 XPS 光谱；(a) C 1s 精细谱的拟合图，(b) O 1s 精细谱的拟合图

Fig. 3. XPS spectra of the sample before treatment and after thermal oxidation at 700 °C for 30 min; (a) Fitted C 1s high-resolution spectrum, (b) Fitted O 1s high-resolution spectrum

图 4(a)为不同热氧化温度处理 30 min 后 BDD 电极在 1.0 mol/L KCl 溶液中的循环伏安(CV)曲线，主要用于比较电极的背景电流响应和电势窗口，这些参数是评估其在 EAOPs 中催化活性与法拉第效率的重要指标<sup>[32]</sup>。相关电化学参数汇总于图 4(b)。未处理 BDD 电极较窄的电势窗口和较高的背景电流，主要与表面及晶界处富含  $sp^2$  非金刚石碳相有关，这些杂质相易诱发水分解等副反应，从而限制电极工作电位区间的拓宽。经热氧化处理后，电极的背景电流整体降低，电势窗口整体拓宽。其中，700 °C 处理样品表现出较优电化学参数，其电势窗口增大至 4.31 V，背景电流降至 8.19 mA/cm<sup>2</sup>，说明适度热氧化有助于去除表面非金刚石碳并抑制副反应。进一步升高至 800 °C 后，电势窗口重新收窄，表明过度氧化产生的晶界刻蚀和缺陷结构可能促进析氧副反应，导致电极电化学稳定性下降。

为进一步评估热氧化改性对电极界面电子转移行为和有效电化学反应面积的影响，采用含有 1 mmol/L  $K_3Fe(CN)_6$  的 1 mol/L KCl 溶液作为标准外球型氧化还原探针进行了 CV 测试<sup>[33]</sup>，如图 4(c)所示，并通过曲线积分计算表面电荷密度，结果见

1 图 4(d)。未处理 BDD 样品具有较高的表面电荷密度，这可能与表面  $sp^2$ /无序非金  
2 刚石碳相带来的较大电容贡献有关。经 500 °C 和 600 °C 热氧化处理后，表面电荷密  
3 度下降，说明部分  $sp^2$ /无序碳组分被去除后，其对应的电容贡献减弱。当热氧化温  
4 度升高至 700 °C 时，表面电荷密度在热处理样品中有所回升，表明该条件下电极在  
5 减少杂相覆盖的同时，仍较好地保持了金刚石相暴露和有效电化学反应面积，有利  
6 于改善固液界面的电子转移过程。进一步升高至 800 °C 后，表面电荷密度明显下降，  
7 说明过度氧化导致导电网络受损和有效电化学反应面积降低。

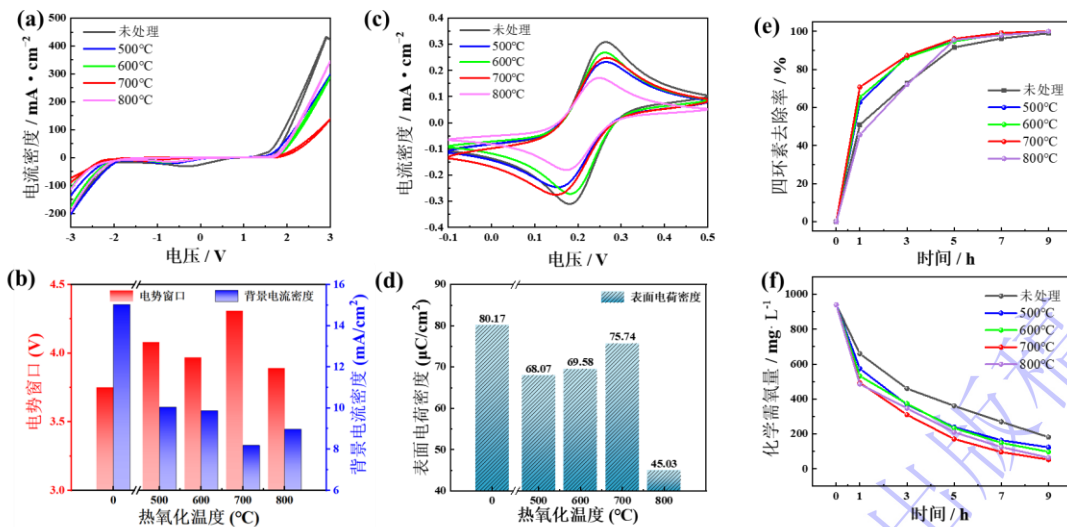
8 为验证热氧化激活窗口对实际 EAOPs 性能的提升作用，在 0.1 mol/L  $Na_2SO_4$  支  
9 持电解质中对 500 mg/L 的四环素模拟废水进行了恒电流电化学降解测试。如图 4(e)  
10 所示，在反应前 3 小时内，各电极对四环素的降解动力学表现出显著差异。700 °C  
11 处理样品表现出最快的初期降解速率，其 3 h 四环素去除率达到 88.27%，明显优于  
12 未处理样品，说明适度热氧化能够有效提升电极的污染物降解能力。随着反应时间  
13 延长，各电极对四环素母体分子的去除率逐渐趋于接近，这可能与母体分子浓度降  
14 低及传质限制增强有关。然而，800 °C 过度处理样品的初期降解动力学明显受阻，  
15 说明高温引起的晶格畸变、导电网络受损和有效电化学反应面积下降会削弱电极的  
16 氧化降解能力；同时，电势窗口收窄也表明析氧副反应更易发生，不利于污染物降  
17 解过程中的氧化效率提升。

18 相比于四环素母体分子的去除，中间产物的进一步氧化和矿化通常需要更强、  
19 更持续的阳极氧化能力，因此 COD 变化可用于评价电极的深度矿化性能。如图 4(f)  
20 所示，不同样品的 COD 去除趋势进一步表明，700 °C 表现最优的热氧化窗口有效  
21 消除了表面  $sp^2$  杂质相引起的析氧副反应，9 h 后 COD 降至 52.0 mg L<sup>-1</sup>，对应矿化  
22 率为 94.47%。这说明适度热氧化不仅有助于加快四环素母体分子降解，也有利于  
23 促进中间产物的深度氧化。相比之下，未处理样品和 800 °C 过度处理样品的 COD  
24 去除相对滞后，说明表面非金刚石碳残留或过度氧化引起的结构损伤均不利于电极  
25 持续矿化能力的发挥。

26 综合降解与矿化实验结果表明，污染物的去除效能与前文电化学分析中电势窗  
27 口及表面电荷密度的演变规律高度一致。700 °C 表现最优的热氧化窗口有效消除了  
28 表面  $sp^2$  杂质相引起的析氧副反应，暴露出更多高活性的  $sp^3$  金刚石网络。这种微观

1 结构的优化极大促进了析氧过电位的拓宽，从而赋予了重掺杂微晶 BDD 电极相对  
2 最优的电催化高级氧化降解与深度矿化能力。

3 综上，不同热氧化温度下 BDD 电极的结构与性能演化可归纳为“表面活化”与  
4 “结构损伤”之间的竞争关系：在 500–700 °C 范围内，热氧化处理主要表现为表面活  
5 化作用，包括非金刚石碳相去除、金刚石相暴露改善以及表面含氧官能团增加，从  
6 而改善润湿性、拓宽电势窗口并提升污染物降解性能；当温度进一步升高至 800 °C  
7 时，过度氧化引起的晶界刻蚀、缺陷累积和导电网络破坏逐渐占主导，导致电化学  
8 性能和降解能力反而下降。因此，热氧化温度决定了表面活化与结构损伤两种竞争  
9 效应的相对主导地位。



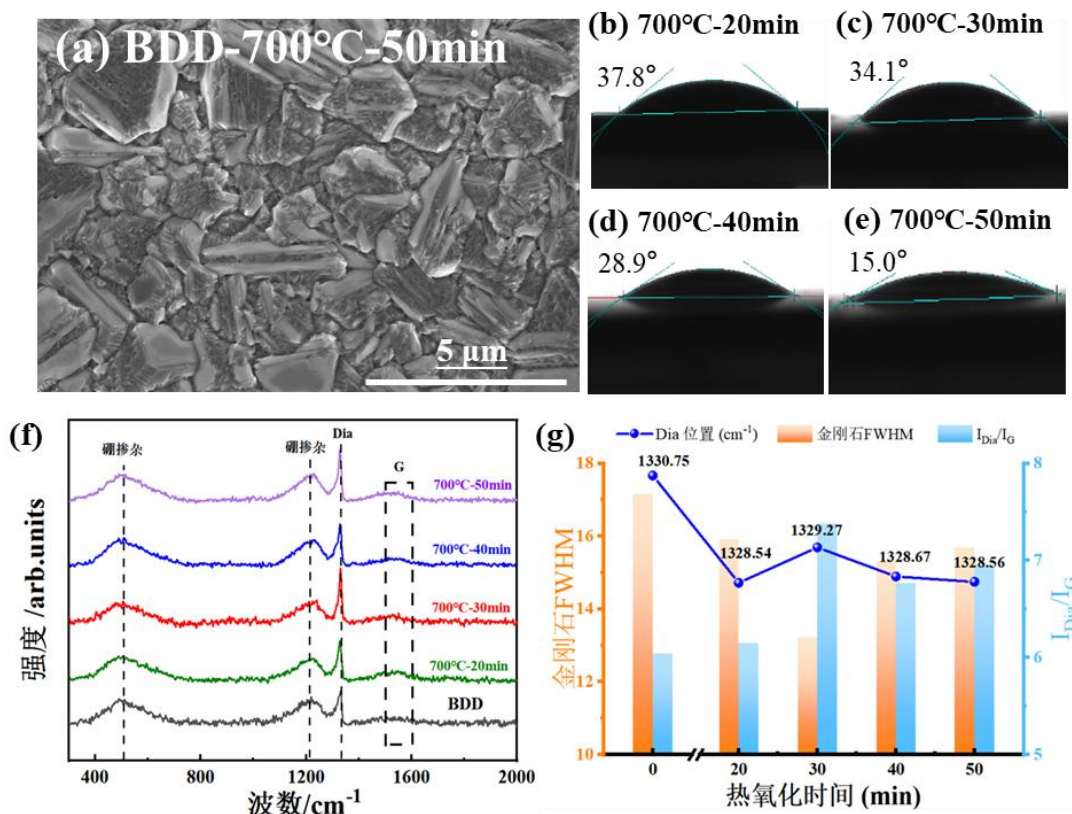
10  
11 图4 不同热氧化温度处理 30 min 后 BDD 电极在(a) 1.0 mol/L KCl 溶液中的 CV 曲线及 (b) 相关  
12 电化学参数汇总；(c) 在 1 mmol/L K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> + 1 mol/L KCl 溶液中的 CV 曲线及(d) 表面电荷密  
13 度；在 0.1 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 500 mg/L 四环素溶液中(e)四环素去除率和 (f) COD 随电解时间的变  
14 化。

15 Fig. 4. (a) CV curves and (b) summary of the corresponding electrochemical parameters of BDD  
16 electrodes treated at different thermal oxidation temperatures for 30 min in 1.0 mol/L KCl solution; (c)  
17 CV curves in a 1 mmol/L K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> + 1 mol/L KCl solution and (d) surface charge density; (e)  
18 tetracycline removal rate and (f) COD changes with electrolysis time in 0.1 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> containing  
19 500 mg/L tetracycline solution.

### 1 3.2 热氧化时间对结构与降解性能的平衡调控

2 基于前文对热氧化温度效应的分析，700 °C处于表面活化与结构损伤竞争关系  
3 较为平衡的温度区间。为进一步考察在该条件下处理时间对重掺杂微晶 BDD 电极  
4 表面状态及性能演化的影响，本节以未处理样品为参照，对 700 °C下不同热氧化时  
5 间（20–50 min）处理后的样品进行对比分析。图 5(a)给出了 700 °C热氧化 50 min  
6 后样品的 SEM 图像。可以看出，样品整体仍保持较完整的微晶多面体形貌，未出  
7 现 800 °C处理样品中明显的破碎和剧烈刻蚀特征，说明在 700 °C条件下，即使处理  
8 时间延长至 50 min，样品宏观形貌仍具有较好的保持性。与未处理样品相比，热氧  
9 化处理后样品表面的深色暗斑整体减少，晶面轮廓更加清晰，局部区域表面呈现粗  
10 糙化趋势，反映了长时间的高温暴露除了去除表面非金刚石碳，还对本征晶体结构  
11 产生轻微的氧化侵蚀。图 5(b–e)为对应样品的水接触角。未处理样品的接触角为  
12 100.2°，经 700 °C热氧化 20、30、40 和 50 min 处理后，接触角分别降至 37.8°、  
13 34.1°、28.9°和 15.0°，表明随着处理时间延长，样品表面润湿性持续增强。这说明  
14 在 700 °C条件下，延长热氧化时间可持续调节电极表面状态，促进表面由疏水向亲  
15 水转变；但其对材料结构完整性及综合电化学性能的影响，仍需结合后续结构表征  
16 与电化学结果进一步分析。

17 700 °C下不同热氧化时间处理后 BDD 薄膜的 Raman 光谱及其特征参数分别见  
18 图 5(f, g)。所有谱图均保留了重掺杂 BDD 的典型特征，说明在 700 °C条件下延长  
19 热氧化时间并未改变样品的基本掺硼属性。如图 5(g)所示，与未处理样品相比，20  
20 min 热处理后金刚石主峰 FWHM 已明显减小， $I_{D_{1a}}/I_G$  上升，表明热氧化已能够有效  
21 削弱表层非金刚石碳信号。而 30 min 时 FWHM 降至最低而  $I_{D_{1a}}/I_G$  到达最高，说明  
22 此时表层杂相去除与金刚石骨架保持之间达到了良好平衡，薄膜表层结构处于相对  
23 较优状态。继续延长热处理时间后，FWHM 重新增大，且  $I_{D_{1a}}/I_G$  下降，说明过长时间  
24 热氧化已不再有利于金刚石主体结构的保持，反而会引起一定程度的结构退化和  
25 表面活性相损失。上述结果表明，在 700 °C条件下，热氧化时间并非越长越有利，  
26 30 min 对应较优的结构调控节点。



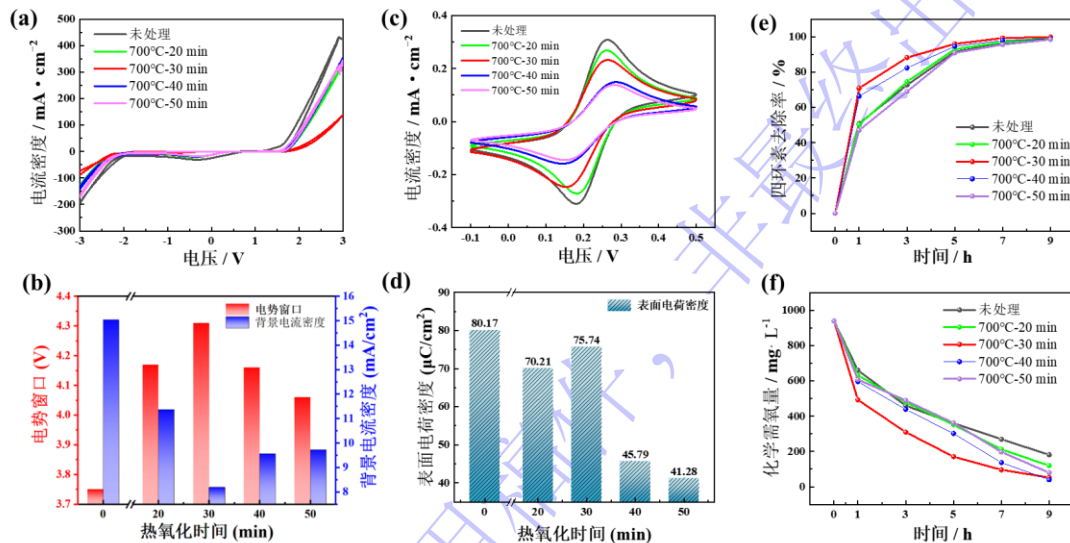
1  
2 图 5 700 °C 条件下不同热氧化时间处理 BDD 薄膜的表面形貌、接触角及 Raman 表征。(a) 处理  
3 50 min 样品的代表性表面 SEM 图像；(b–e) 分别为处理 20、30、40 和 50 min 样品的水接触  
4 角；(f) Raman 光谱；(g) 特征参数汇总。

5 Fig. 5. Surface morphology, contact angle, and Raman characterization of BDD films treated at 700 °C  
6 for different durations. (a) Representative SEM image of the sample treated for 50 min; (b–e) water  
7 contact angles of samples treated for 20, 30, 40, and 50 min, respectively; (f) Raman spectra; (g)  
8 summary of characteristic parameters.

9 图 6(a-d)为 700 °C 下不同热氧化时间处理后的 BDD 电极在 1.0 mol/L KCl 溶液  
10 及含 1 mmol/L  $K_3Fe(CN)_6$  的溶液中的 CV 曲线和其相关性能参数。结果表明，热氧  
11 化时间对电极电化学性能的影响并非单调增强，而是呈现出先改善后下降的变化规  
12 律。随着热氧化时间由 0 min 延长至 30 min，电极的电势窗口逐步拓宽，背景电流  
13 降低，同时表面电荷密度在热处理样品中达到最大值，说明适度延长热氧化时间能  
14 够在去除表面非金刚石杂相、抑制寄生副反应和保持有效反应面积之间实现较好的  
15 平衡，从而同时提高电极的本征电化学稳定性和界面电化学活性。继续延长至 40  
16 和 50 min 后，电势窗口出现回落，表面电荷密度也明显下降。这与前述 Raman 结  
17 果所反映的结构演化趋势一致，表明当热氧化时间继续延长时，电极表层结构已开

1 始发生不利演变，进而导致有效反应面积减少和综合电化学性能下降。值得注意的是，  
 2 是，尽管接触角随处理时间延长而持续减小，说明表面润湿性不断增强，但电极综  
 3 合性能并未同步持续提升，而是在 30 min 后转而下降。这说明表面润湿性的改善  
 4 并不是决定电极性能的唯一因素，在更长时间热氧化条件下，导电网络受损和有效  
 5 电化学反应面积下降对电极性能的负面影响更加显著。

6 为进一步验证不同热氧化时间对实际 EAOPs 性能的影响，在恒温 700 °C 条件  
 7 下，在 0.1 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 支持电解质中对 500 mg/L 四环素模拟废水进行了恒电流电  
 8 化学降解测试。如图 6(e)所示，30 min 处理组展现出最快的初期去除速率，而 20  
 9 min 处理不足及 40、50 min 处理过度均会导致降解动力学减缓，其中 50 min 的过  
 10 处理样品，其 1 h 去除率仅为 47.04 %，低于未处理电极，证实了过长时间高温暴  
 11 露引起的晶格损伤、导电网络受损和有效电化学反应面积下降会削弱电极的氧化降  
 12 解能力。 COD 的动态下降曲线（图 6f）表明 30 min 样品在整个降解周期内维持着  
 13 相对最优的总体矿化效率。而当热氧化时间偏离 30 min 这一表现最佳节点时，电  
 14 极的矿化速率均出现不同程度的滞后，特别是 40 min 和 50 min 的过处理样品，表  
 15 明晶格结构的过度衰退严重削弱了阳极持续氧化四环素的能力。上述结果与前述电  
 16 化学测试结论一致，表明适当的热氧化处理时间有助于兼顾 BDD 电极表层结构保  
 17 持与性能提升。



18

图 6 700 °C 下处理不同热氧化时间 BDD 电极在 (a) 1.0 mol/L KCl 溶液中的 CV 曲线及(b)相关电  
 化学参数汇总; (c) 在 1 mmol/L K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>+ 1 mol/L KCl 溶液中的 CV 曲线及(d) 表面电荷密  
 度; 在 0.1 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 500 mg/L 四环素溶液中(e)四环素去除率和 (f) COD 随电解时间的变  
 化。

Fig. 6. (a) CV curves and (b) summary of the corresponding electrochemical parameters of BDD  
 electrodes treated at 700 °C for different thermal oxidation times in 1.0 mol/L KCl solution; (c) CV  
 curves in a 1 mmol/L K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>+ 1 mol/L KCl solution and (d) surface charge density; (e)  
 tetracycline removal rate and (f) COD changes with electrolysis time in 0.1 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> containing  
 500 mg/L tetracycline solution.

将本文 700 °C-30 min 热氧化 BDD 电极与已报道的热氧化、退火、电化学活化  
 及其他表面改性 BDD 电极在电势窗口、背景电流、有机污染物去除率及 COD/TOC  
 矿化率等指标方面进行了对比。如表 1 所示, 本文电极在保持较宽电势窗口和较低  
 背景电流的同时, 对高浓度四环素废水表现出较高的去除率和 COD 矿化率, 说明  
 该热氧化窗口能够在非金刚石碳去除、表面含氧官能团引入和金刚石骨架保持之间  
 取得较好平衡。

表 1. BDD 基改性电极性能横向对比表

Table 1. Comparison of the performance of modified BDD-based electrodes.

处理(制 备)方法	电势窗口 (V)	背景电流 (mA/cm <sup>2</sup> )	污染物名 称	污染物去 除率(%)	COD 矿化 率(%)	参考文献
酸处理	~3.20	/	对硝基苯 酚	~92.43%	~79.5%	[9]
热氧化	~3.35	/	四环素	~91.2%	~53.6 %	[14]
微波等离 子体刻蚀	~3.47	/	亚甲基蓝	~99 %	~99 %	[34]
热丝化学 气相沉积	~3.89	~6.70	四环素	~100 %	~53.7 %	[35]
基底酸刻 蚀	~3.80	/	苯酚	~99 %	~78 %	[36]
BDD/碳 纳米管沉 积法	~2.00	~300	亮绿染料	~100 %	/	[37]

1

续表 1. BDD 基改性电极性能横向对比表

<u>处理(制备)方法</u>	<u>电势窗口 (V)</u>	<u>背景电流 (mA/cm<sup>2</sup>)</u>	<u>污染物名称</u>	<u>污染物去除率(%)</u>	<u>COD 矿化率(%)</u>	<u>参考文献</u>
<u>EA-HFCVD</u>	<u>~4.12</u>	<u>~9.64</u>	<u>农药废水</u>	<u>/</u>	<u>~64.88 %</u>	<u>[38]</u>
<u>热氧化</u>	<u>~4.31</u>	<u>~8.19</u>	<u>四环素</u>	<u>~100 %</u>	<u>~94.47 %</u>	<u>本研究</u>

2

### 3 4 结论

4 本文系统揭示了空气气氛下热氧化处理重掺杂微晶 BDD 电极时表面活化与结  
 5 构损伤之间的竞争机制，并界定了表现最优的调控窗口。研究发现，适度的热刻蚀  
 6 能够选择性去除易引发寄生反应的 sp<sup>2</sup> 非金刚石相，而过度氧化（如升温至 800 °C  
 7 或延长至 40~50 min）虽能赋予表面更强亲水性，却会导致 sp<sup>3</sup> 晶格退化、导电网络  
 8 受损与有效反应面积减少。在 700 °C 恒温处理 30 min 的表现最佳调控窗口下，电  
 9 极实现了杂质脱除与本征骨架保留的相对最优平衡，从而获得宽达 4.31 V 的电势  
 10 窗口与仅为 8.19 mA/cm<sup>2</sup> 的极低背景电流。该优化电极在电催化降解四环素模拟废  
 11 水中表现出较好的动力学与深度矿化能力：反应 3 h 时去除率即达 88.27%，并在 9  
 12 h 实现母体污染物的完全去除；溶液 COD 大幅降至 52.0 mg/L，矿化率高达 94.47%。  
 13 本研究揭示了热处理诱导的结构与性能演变规律，为高效电化学水处理阳极的定向  
 14 设计与参数优化提供了重要参考。

15

### 16 参考文献

- 17 [1] Vinayagam V, Palani K N, Ganesh S, Rajesh S, Akula V V, Avoodaiappan R,  
 18 Kushwaha O S, Pugazhendhi A 2024 *Environmental Research* **240** 117500  
 19 [2] Deng Z, Zhu R, Ma L, Zhou K, Yu Z, Wei Q 2022 *Carbon* **196** 923  
 20 [3] Zou J, Peng X, Li M, Xiong Y, Wang B, Dong F, Wang B 2017 *Chemosphere* **171** 332  
 21 [4] Brosler P, Neto M Â, Silva R F, Tedim J, Oliveira F J 2024 *Diamond and Related*  
 22 *Materials* **141** 110595  
 23 [5] Bensalah N, Midassi S, Ahmad M I, Bedoui A 2020 *Chem Eng J* **402** 126279

- 1 [6] Liu D J, Wang P B, Hu Z L, Lu J Q, Xiao Y, Huang J Q 2025 *Acta Phys. Sin* **74**  
2 210201 (in Chinese) [刘东静, 王鹏博, 胡志亮, 陆佳琪, 肖煜, 黄家强 2025 *物理学报*  
3 **74** 210201]
- 4 [7] Li H B, Wang W H, Li Y D, Chen L C, Zhang Z F, Zhang Y W, Wang Q Q, Wan B,  
5 Du C L, Fang C 2025 *Chin. Phys. B* **34** 118101
- 6 [8] Bernard M, Deneuve A, Muret P 2004 *Diamond and Related Materials* **13** 282
- 7 [9] Zhou T, Ou J, Xu T, Zhou Y, Lei X, Hu B, Zhang X, Yu G 2023 *Process Safety and*  
8 *Environmental Protection* **173** 452
- 9 [10] Wang B, Li M, Li C, Xuan X, Li H 2024 *Journal of Environmental Chemical*  
10 *Engineering* **12** 113254
- 11 [11] Lu Z, Liu L, Gao W, Zhai Z, Song H, Chen B, Zheng Z, Yang B, Geng C, Liang J,  
12 Jiang X, Huang N 2022 *Separation and Purification Technology* **302** 122080
- 13 [12] Li H, Qin J, Li M, Li C, Xu S, Qian L, Yang B 2020 *Sensors and Actuators B:*  
14 *Chemical* **302** 127209
- 15 [13] Li Y, Li Z B, Song M S, Wang Y, Jia X P, Ma H A 2016 *Acta Phys. Sin* **65** 118103 (in  
16 Chinese) [李勇, 李宗宝, 宋谋胜, 王应, 贾晓鹏, 马红安 2016 *物理学报* **65** 118103]
- 17 [14] Kang X, Zhang Z, Gou L 2020 *Applied Surface Science* **526** 146738
- 18 [15] Li Y, Wang Y, Li S S, Li Z B, Luo K Wu, Ran M W, Song M S 2019 *Acta Phys. Sin*  
19 **68** 098101 (in Chinese) [李勇, 王应, 李尚升, 李宗宝, 罗开武, 冉茂武, 宋谋胜 2019  
20 *物理学报* **68** 098101]
- 21 [16] Miao D, Liu T, Yu Y, Li S, Liu G, Chen Y, Wei Q, Zhou K, Yu Z, Ma L 2020 *Applied*  
22 *Surface Science* **514** 146091
- 23 [17] Gu S S, Hu X J, Huang K 2013 *Acta Phys. Sin* **62** 118101 (in Chinese) [顾珊珊, 胡  
24 晓君, 黄凯 2013 *物理学报* **62** 118101]
- 25 [18] Li Q, Dong W, He D, Wei X, Hu Z, Yang J, Zhan G 2025 *Journal of the American*  
26 *Ceramic Society* **108** 20670
- 27 [19] Jiang B, Zhang J P, Jiang M Y, Chen A S, Hu X J 2025 *Acta Phys. Sin.* **74** 168101 (in  
28 Chinese) [姜波, 张建平, 蒋梅燕, 陈爱盛, 胡晓君 2025 *物理学报* **74** 168101]
- 29 [20] Ryl J, Cieslik M, Zielinski A, Ficek M, Dec B, Darowicki K, Bogdanowicz R 2020  
30 *Materials (Basel)* **13** 194

- 1 [21] Karmakar A, Karthick K, Sankar S S, Kumaravel S, Madhu R, Kundu S 2021  
2 *Journal of Materials Chemistry A* **9** 1314
- 3 [22] Mortet V, Vlčková Živcová Z, Taylor A, Frank O, Hubík P, Trémouilles D, Jomard F,  
4 Barjon J, Kavan L 2017 *Carbon* **115** 279
- 5 [23] Song C W, Cho D S, Lee J M, Song P K 2020 *Coatings* **10** 331
- 6 [24] Wang P, Wang T, Yang M, Wang Q, Yuan X, Cui Z, Gao N, Liu J, Cheng S, Jiang Z,  
7 Jin H, Li H 2024 *Small* **20** 2402481
- 8 [25] Gong Y, Jia W, Zhou B, Zheng K, Ma D, Li Z, Gao J, Ma Y, Hei H, Yu S, Xue Y, Wu  
9 Y 2023 *Diamond and Related Materials* **139** 110377
- 10 [26] Ferreira N G, Abramof E, Corat E J, Trava-Airoldi V J 2003 *Carbon* **41** 1301
- 11 [27] Hong S P, Ha S W, Lee S W 2018 *Diamond and Related Materials* **81** 27
- 12 [28] Cancado L G, Jorio A, Ferreira E H, Stavale F, Achete C A, Capaz R B, Moutinho M  
13 V, Lombardo A, Kulmala T S, Ferrari A C 2011 *Nano Lett* **11** 3190
- 14 [29] Navas J, Araujo D, Piñero J C, Sánchez-Coronilla A, Blanco E, Villar P, Alcántara R,  
15 Montserrat J, Florentin M, Eon D, Pernot J 2018 *Applied Surface Science* **433** 408
- 16 [30] Li C, Zhang X, Oliveira E F, Puthirath A B, Neupane M R, Weil J D, Birdwell A G,  
17 Ivanov T G, Kong S, Gray T, Kannan H, Biswas A, Vajtai R, Galvao D S, Ajayan P M  
18 2021 *Carbon* **182** 725
- 19 [31] Liu Y-h, Zhang J-l, Wu F-l, Qi M, Hei L-f, Lv F-x 2020 *Materials Today*  
20 *Communications* **22** 100699
- 21 [32] Messias V B, Modenez D C P, de Souza Pereira C E, Takeuchi R M, dos Santos A L  
22 2025 *Electrochimica Acta* **511** 145374
- 23 [33] Roy P R, Saha M S, Okajima T, Ohsaka T 2006 *Electrochimica Acta* **51** 4447
- 24 [34] Zhang T, Xue Z, Xie Y, Huang G, Peng G 2022 *RSC Adv* **12** 26580
- 25 [35] Yang W, Tan J, Chen Y, Li Z, Liu F, Long H, Wei Q, Liu L, Ma L, Zhou K, Yu Z  
26 2022 *Journal of Alloys and Compounds* **890** 161760
- 27 [36] Qian X, Peng Y, Guo S, Hou M, Liang Y, Jiang G, Yang L, Ye X, Sun H, Chen G  
28 2025 *Applied Surface Science* **684** 161944
- 29 [37] de Toledo W, Pinheiro R A, Trava-Airoldi V J, Corat E J 2022 *Diamond and Related*  
30 *Materials* **127** 109159
- 31 [38] Tang Y N, Feng S C, He D L 2022 *Water Science and Technology* **86** 1540

1

2

录用稿件，非最终出版稿



1 electrochemical performance. Among the investigated conditions, the BDD electrode  
2 treated at 700 °C for 30 min exhibits the best overall performance. Raman analysis  
3 indicates that this sample has the narrowest diamond peak and the highest intensity ratio  
4 of the diamond peak to the G band, suggesting an optimized balance between non-  
5 diamond carbon removal and preservation of the sp<sup>3</sup> diamond framework. XPS results  
6 further confirm that thermal oxidation increases the surface oxygen content from 7.23  
7 at.% to 17.45 at.%, mainly through the formation of C–O, C=O, and C–OH groups.  
8 Electrochemical measurements show that the optimized electrode has a wide potential  
9 window of 4.31 V and a low background current of 8.19 mA/cm<sup>2</sup>. In tetracycline  
10 degradation tests, this electrode achieves 88.27% removal after 3 h and complete removal  
11 after 9 h. The chemical oxygen demand decreases to 52.0 mg/L, corresponding to a  
12 mineralization efficiency of 94.47%. These results demonstrate that appropriate thermal  
13 oxidation is an effective strategy for optimizing heavily boron-doped microcrystalline  
14 BDD electrodes for electrochemical water treatment.

15 **Keywords:** boron-doped diamond; thermal oxidation; electrochemical properties; tetracycline  
16 degradation

17 \_\_\_\_\_

18 \* Project supported by the Key Project of the National Natural Science Foundation of China (Grant No.  
19 U1809210), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 52102052), the One Belt and One  
20 Road International Cooperation Project of the Key Research and Development Program of Zhejiang Province  
21 (Grant No. 2018C04021), the horizontal project of China Nonferrous Guilin Research Institute of Geology  
22 and Mineral Resources Co., Ltd. (Grant No. KYY-HX-20240765), and Huzhou Science and Technology  
23 Bureau (Grant No. 2024GZ25).

24 † Corresponding author. E-mail: [huxj@zjut.edu.cn](mailto:huxj@zjut.edu.cn)

25 The first author. E-mail: [wangjianyu@zjut.edu.cn](mailto:wangjianyu@zjut.edu.cn)

26

27

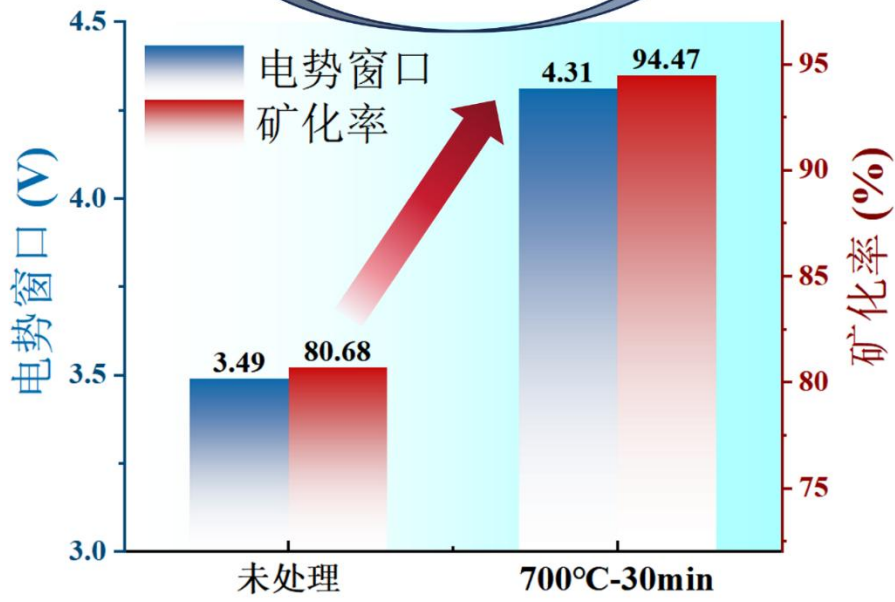
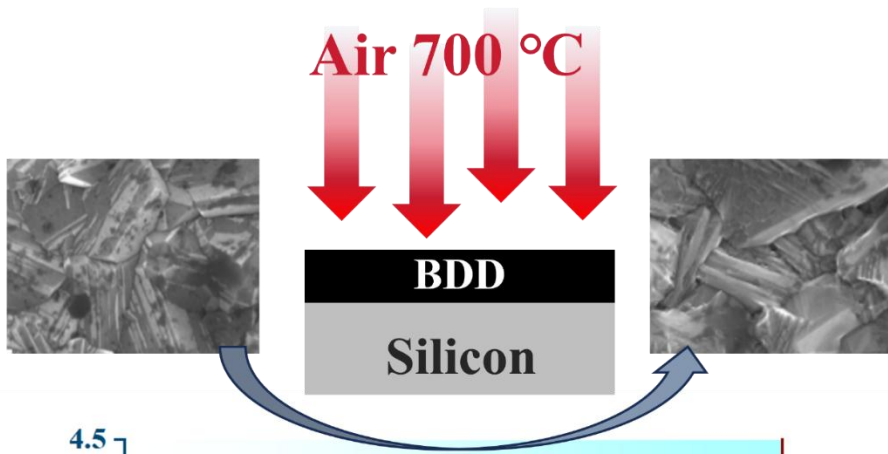
28

29

30

31

1 摘要图:



2

录用稿件，非最终出版稿