

热氧化重硼掺杂微晶金刚石电极的 四环素降解性能*

王健宇¹⁾³⁾⁴⁾⁵⁾ 任益磊¹⁾³⁾⁴⁾⁵⁾ 陈成克¹⁾³⁾⁴⁾⁵⁾ 陈超²⁾ 李凯²⁾
莫罗枝²⁾ 田燊²⁾ 胡晓君^{1)3)4)5)†}

1) (浙江工业大学材料科学与工程学院, 杭州 310014)

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)

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 310014)

4) (莫干山金刚石研究中心, 湖州 313200)

5) (浙江工业大学-唐合科技金刚石联合研究院, 湖州 313200)

(2026 年 4 月 2 日收到; 2026 年 5 月 2 日收到修改稿)

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) 薄膜, 并在空气中进行不同温度 and 不同时间的热氧化处理, 系统地研究了热氧化处理对 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; 而过高温度或过长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, 矿化率高达 94.47%.

关键词: 硼掺杂金刚石, 热氧化, 电化学性能, 四环素降解

DOI: 10.7498/aps.75.20260467

CSTR: 32037.14.aps.75.20260467

1 引言

硼掺杂金刚石 (boron doped diamond, BDD) 电极由于其宽电势窗口、低背景电流、优异的化学稳定性及抗污染能力^[1-7], 在电化学高级氧化

(electrochemical advanced oxidation processes, EAOPs) 领域展现出重要应用潜力, 尤其在有机污染物降解方面具有显著优势^[8-12]. 然而, 传统 BDD 电极仍存在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, 制约了其电化学反应效率和实际应用性能^[13-15].

* 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 (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: 2018C04021)、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司横向项目 (批准号: KYY-HX-20240765) 和潮州市科学技术局项目 (批准号: 2024GZ25) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: huxj@zjut.edu.cn

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效的表面改性手段^[16,17]. 适度热氧化可选择性去除表面非金刚石碳 (sp^2 碳), 并引入氧终止 (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, 对提升电化学活性具有积极作用^[18,19]. 因此, 热氧化处理常被广泛用于优化 BDD 电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 电极的作用并非始终表现为单一的活化效应^[20]. 相较于轻掺杂或低缺陷 BDD, 重掺杂 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”之间的竞争关系, 是实现其电化学性能优化的关键科学问题.

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热氧化处理, 系统地考察其表面形貌、碳相结构、表面化学状态、润湿性、电化学行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学需氧量 (chemical oxygen demand, COD) 矿化行为相关联, 重点揭示重掺杂微晶 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.

2 实 验

采用热丝化学气相沉积 (hot filament chemical

vapor deposition, HFCVD) 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 (1 sccm = 1 mL/min); 同时通入甲烷和氢气, 甲烷、氢气流量分别为 20 和 500 sccm, 反应压强为 4000 Pa, 衬底温度约为 850 °C.

制备后的 BDD 薄膜分别进行不同温度和时间的热氧化处理: 温度分别为 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 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 Na_2SO_4 , 降解过程在 50 mA/cm² 恒电流密度下进行.

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, 以 BDD 薄膜作为工作电极 (工作面积: 2 cm²), 铂片电极作为对电极 (工作面积: 4 cm²), 饱和甘汞 (SCE) 电极 (内置电解质溶液为 3.5 mol/L KCl 溶液) 作为参比电极. 采用紫外-可见分光光度计 (UV-1800) 测定四环素浓度.

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, 再根据公式

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

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^[21], 背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/cm²). 根据 (2) 式评估四环素的去除率:

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

(1) 式中, E_{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位, E_{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 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的 pH 值 (± 0.1). (2) 式中, C_0 和 C_t 分别表示初始和 t 时刻四环素溶液的浓度.

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 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 光谱仪 (Renishaw inVia Reflex, 532 nm 激发) 表征薄膜微结构. 为保证测试结果的可靠性, 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, 接触角测试误差为 $\pm 2.0^\circ$ 以内, 电势窗口误差为 ± 0.2 V 以内, 背景电流误差为 ± 0.3 mA/cm² 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.

3 结果与讨论

3.1 热氧化温度诱导的表面活化与结构损伤竞争机制

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 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 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) 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. 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, 而过高温则会引发过度氧化和表面损伤.

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 样品的接触角为 100.2° , 表现出较强疏水性; 经 500, 600 和 700 °C 处理后, 接触角分别降至 53.1° , 49.6° 和 34.1° , 表明随着热氧化温度升高, 样品表面亲水性显著增强. 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 ($-\text{OH}$, $\text{C}=\text{O}$ 等) 的引入, 从而提高了表面极性和润湿性. 值得注意的是, 当温度进一步升高至 800 °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系.

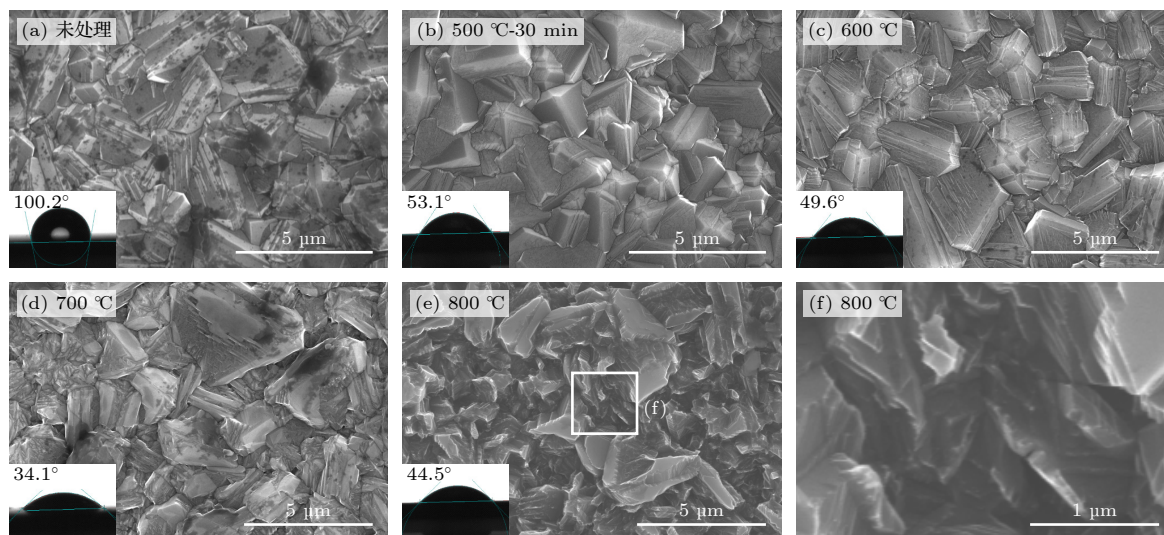


图 1 不同热氧化温度下处理 30 min BDD 薄膜的表面形貌及接触角变化 (a) 未处理; (b) 500 °C; (c) 600 °C; (d) 700 °C; (e) 800 °C; (f) 800 °C 样品局部放大图. 插图为对应样品的水接触角

Fig. 1. Surface morphology and contact angle changes of BDD films treated for 30 minutes at different thermal oxidation temperatures: (a) Untreated; (b) 500 °C; (c) 600 °C; (d) 700 °C; (e) 800 °C; (f) partial magnified image of the 800 °C sample. The insets show the water contact angles of the corresponding samples.

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. 所有谱图均呈现重掺杂 BDD 的典型特征: $500\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ 及 1250 cm^{-1} 附近的宽带分别归属于硼诱导的局域振动和声子态密度激活 [22,23], 利用公式 $[B] = 8.44 \times 10^{30} \times e^{-0.048 W}$ ($[B]$ (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 cm^{-1} 范围内与洛伦兹分量对应硼峰的波数 [22]), 计算可得 BDD 薄膜的硼原子浓度约为 $3.5 \times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$. 在图 2(a) 虚线框所示的 $1500\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ 范围内, 可见 sp^2 碳相关的 G 峰 [24]. 各样品的金刚石主峰位于 $1328.6\text{--}1330.7\text{ cm}^{-1}$ 之间, 其峰位变化如图 2(b) 所示. 较天然金刚石 (1332 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格膨胀及内部残余拉应力 [25,26]. 此外, 该金刚石主峰向低波数方向呈现出明显的不对称拖尾. 这一现象源于典型的 Fano 共振效应 [27], 即离散的光学声子与高浓度硼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金属导电性.

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. 其中, FWHM 可用于反映金刚石晶格结构完整性和有序程度; 而 $I_{\text{Dia}}/I_{\text{G}}$ 表示金刚石主峰相对于 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征信号与非金刚石碳信号相对变化的趋势性指标 [28]. 未处理样品的 FWHM 为 17.17 cm^{-1} , $I_{\text{Dia}}/I_{\text{G}}$ 为 6.04. 随着热处理温度由 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 升高至 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, 金刚石主峰 FWHM 整体收窄, 并在 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时降至最低值 13.22 cm^{-1} ; 同时 $I_{\text{Dia}}/I_{\text{G}}$ 逐步升高, 说明适度热氧

化有助于去除表面及晶界处的非金刚石碳相, 包括 sp^2 碳和无序碳组分, 从而降低结构无序度并改善金刚石相暴露. 当处理温度升高至 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 虽然非金刚石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相去除, 而可能沿晶界和缺陷区域进一步刻蚀, 进而引发 sp^3 金刚石骨架畸变和结构退化.

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, 对未处理样品和 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热氧化 30 min 样品进行了 XPS 表征. 如图 3(a) 所示, 两个样品的 C 1s 精细谱均可分解为位于约 284.8 eV , 286.3 eV 和 287.5 eV 的三个组分, 分别对应 $\text{sp}^3\text{ C—C}$, C—O 和 C=O 结构 [29,30]. 谱图中未观察到明显独立的 $\text{sp}^2\text{ C=C}$ 特征峰 [29], 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 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热氧化 30 min 处理后, $\text{sp}^3\text{ C—C}$ 主峰仍占主要部分, 表明适度热氧化未明显破坏 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 谱可分解为位于约 531.3 eV , 532.2 eV 和 533.1 eV 的三个组分, 分别对应 C=O , C—OH 和 C—O—C 等含氧官能团 [29–31]. 与未处理样品相比, $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热氧化处理后 C=O 和 C—OH 相关组分显著增加, 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 元素分析结果显示, 样品表面氧元素原子百分数由 7.23% 增加至 17.45% . 这一结果与水接触角由 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后 BDD 薄膜亲水性提升的重要原因.

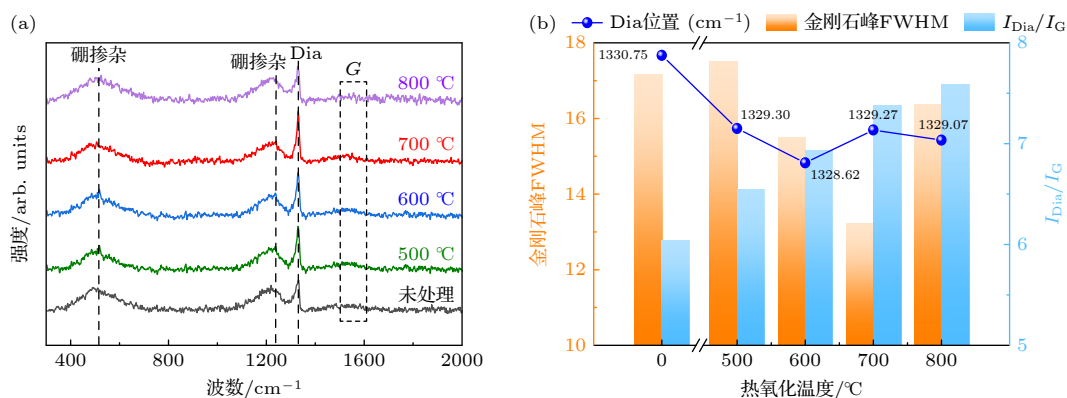


图 2 不同热氧化温度下处理 30 min BDD 薄膜的 (a) Raman 光谱及 (b) 特征参数汇总

Fig. 2. (a) Raman spectra and (b) summary of characteristic parameters of BDD films treated at different thermal oxidation temperatures for 30 min.

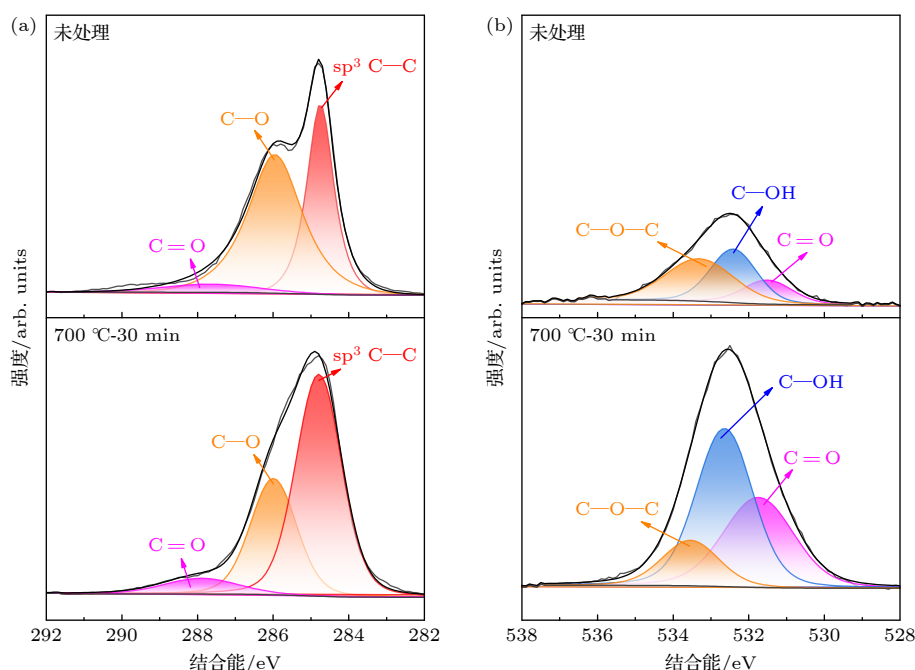


图 3 未处理与热氧化 700 °C-30 min 后样品的 XPS 光谱 (a) C 1s 精细谱的拟合图; (b) O 1s 精细谱的拟合图

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 [32]. 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

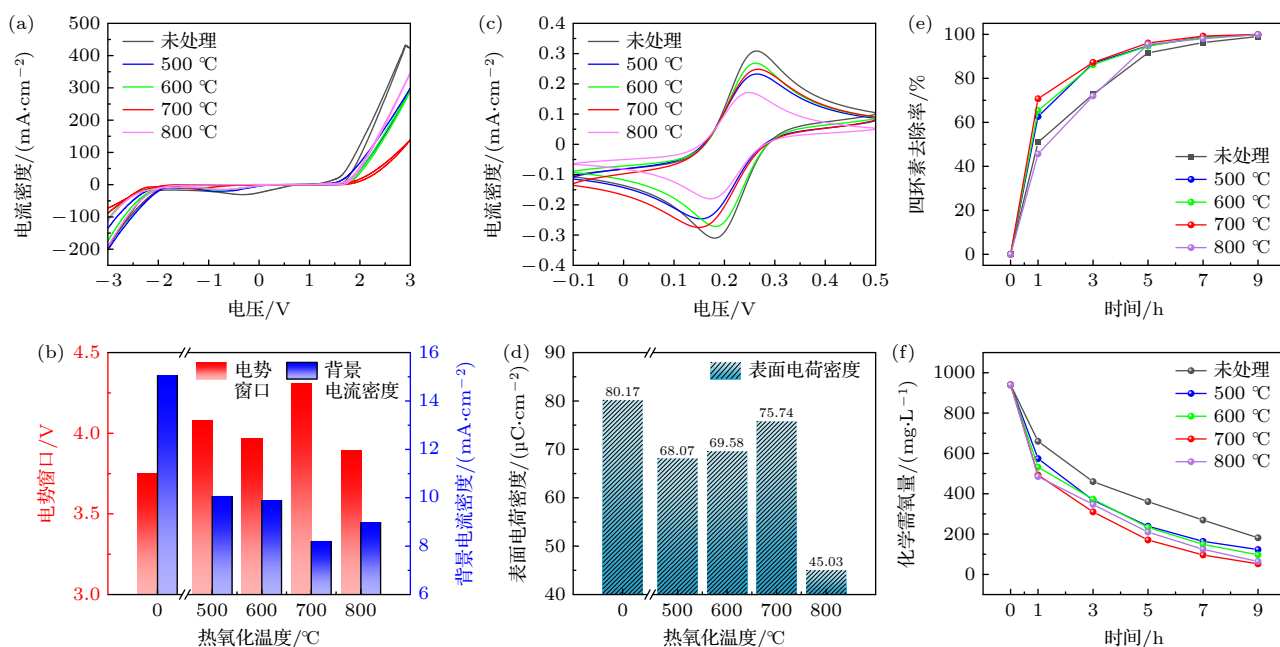


图 4 不同热氧化温度处理 30 min 后 BDD 电极在 (a) 1.0 mol/L KCl 溶液中的 CV 曲线及 (b) 相关电化学参数汇总; (c) 在 1 mmol/L $K_3Fe(CN)_6$ +1 mol/L KCl 溶液中的 CV 曲线及 (d) 表面电荷密度; (e) 四环素去除率和 (f) COD 随电解时间的变化

Fig. 4. (a) CV curves and (b) summary of the corresponding electrochemical parameters of BDD electrodes treated at different thermal oxidation temperatures for 30 min in 1.0 mol/L KCl solution; (c) CV curves in a 1 mmol/L $K_3Fe(CN)_6$ +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_2SO_4 containing 500 mg/L tetracycline solution.

的背景电流, 主要与表面及晶界处富含 sp^2 非金刚石碳有关, 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, $700\text{ }^\circ\text{C}$ 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^2 , 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 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 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 $1\text{ mmol/L K}_3\text{Fe(CN)}_6$ 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^[33], 如图 4(c) 所示, 并通过曲线积分计算表面电荷密度, 结果见图 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 /无序非金刚石碳相带来的较大电容贡献有关. 经 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 热氧化处理后, 表面电荷密度下降, 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. 当热氧化温度升高至 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 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, 有利于改善固液界面的电子转移过程. 进一步升高至 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 后, 表面电荷密度明显下降, 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.

为验证热氧化激活窗口对实际 EAOPs 性能的提升作用, 在 $0.1\text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$ 支持电解质中对 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) 所示, 在反应前 3 h 内, 各电极对四环素的降解动力学表现出显著差异. $700\text{ }^\circ\text{C}$ 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低及传质限制增强有关. 然而, $800\text{ }^\circ\text{C}$ 过度处理样品的初期降解动力学明显受阻, 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, 不利于污染物降解过程中的氧化效率提升.

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、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) 所示, 不同样品的 COD 去除趋势进一步表明, $700\text{ }^\circ\text{C}$ 表现最优的热氧化窗口有效消除了表面 sp^2 杂质相引起的析氧副反应, 9 h 后 COD 降至 $52.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 对应矿化率为 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, 也有利于促进中间产物的深度氧化. 相比之下, 未处理样品和 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 过度处理样品的 COD 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持续矿化能力的发挥.

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口及表面电荷密度的演变规律高度一致. $700\text{ }^\circ\text{C}$ 表现最优的热氧化窗口有效消除了表面 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 电极相对最优的电催化高级氧化降解与深度矿化能力.

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“结构损伤”之间的竞争关系: 在 $500\text{—}700\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内, 热氧化处理主要表现为表面活化作用, 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 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 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效应的相对主导地位.

3.2 热氧化时间对结构与降解性能的平衡调控

基于前文对热氧化温度效应的分析, $700\text{ }^\circ\text{C}$ 处于表面活化与结构损伤竞争关系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 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 下不同热氧化时间 ($20\text{—}50\text{ min}$) 处理后的样品进行对比分析. 图 5(a) 给出了 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 热氧化 50 min 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 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°, 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与电化学结果进一步分析.

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图 5(f) 和图 5(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 min 热处理后金刚石主峰 FWHM 已明显减小, I_{Dia}/I_G 上升, 表明热氧化已能够有效削弱表层非金刚石碳信号. 而 30 min 时 FWHM 降至最低而 I_{Dia}/I_G 到达最高, 说明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较优状态. 继续延长热处理时间后, FWHM 重新增大, 且 I_{Dia}/I_G 下降, 说明过长时间热氧化已不再有利于金刚石主体结构保持, 反而会引起一定程度的结构退化和表面活性相损失. 上述结果表明, 在 700 °C 条件下, 热氧化时间并非越长越有利, 30 min 对应较优的结构调控节点.

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 溶液及含 1 mmol/L $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 的溶液中的 CV 曲线和其相关性能参数. 结果表明, 热氧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

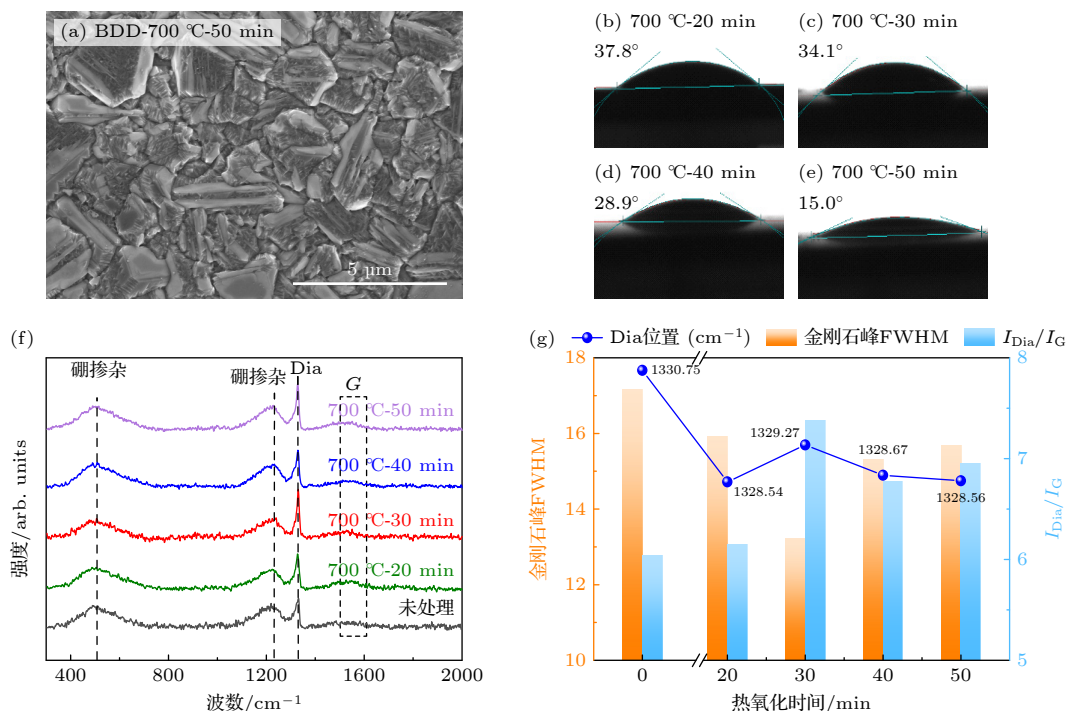


图 5 700 °C 条件下不同热氧化时间处理 BDD 薄膜的表面形貌、接触角及 Raman 表征 (a) 处理 50 min 样品的代表性表面 SEM 图像; (b)—(e) 分别为处理 20, 30, 40 和 50 min 样品的水接触角; (f) Raman 光谱; (g) 特征参数汇总

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

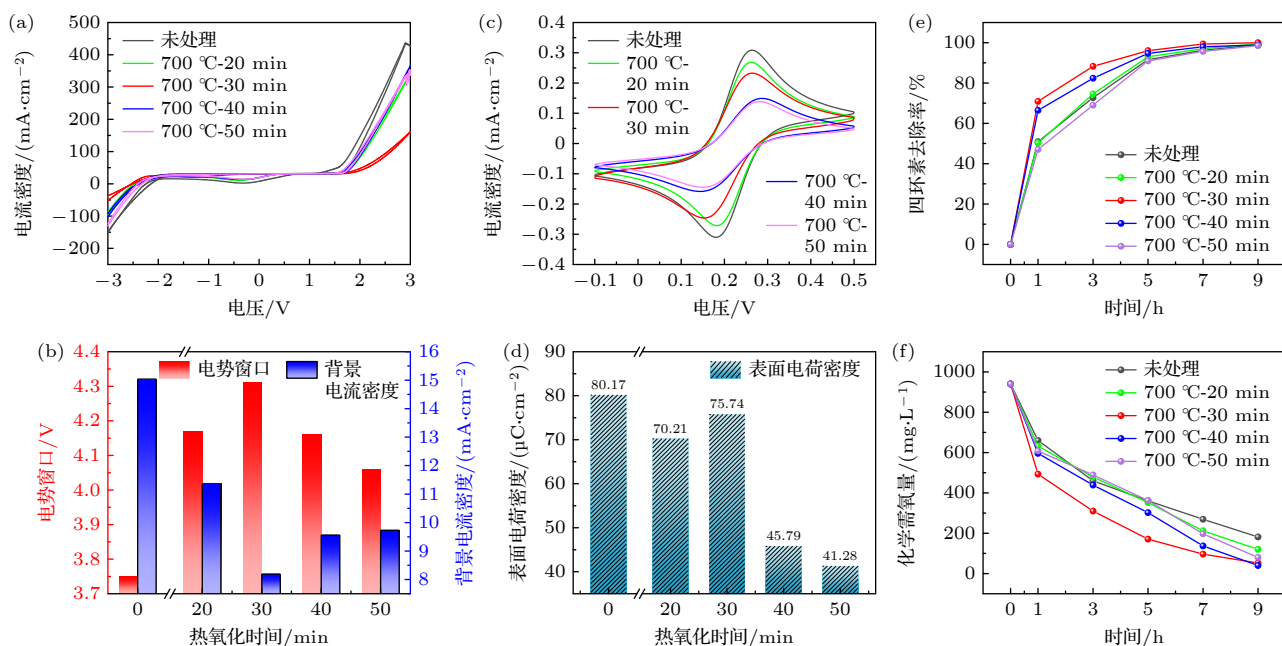


图6 700 °C下处理不同热氧化时间BDD电极在(a) 1.0 mol/L KCl溶液中的CV曲线及(b)相关电化学参数汇总; (c)在1 mmol/L K₃Fe(CN)₆+1 mol/L KCl溶液中的CV曲线及(d)表面电荷密度;在0.1 mol/L Na₂SO₄+500 mg/L四环素溶液中(e)四环素去除率和(f)COD随电解时间的变化

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 K₃Fe(CN)₆+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 Na₂SO₄ containing 500 mg/L tetracycline solution.

间实现较好的平衡,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 min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,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电化学反应面积下降对电极性能的负面影响更加显著。

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条件下,在0.1 mol/L Na₂SO₄支持电解质中对500 mg/L四环素模拟废水进行了恒电流电化学降解测试。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 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解能力。COD的动态下降曲线(图6(f))表明30 min样品在整个降解周期内维持着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,电极的矿化速率均出现不同程度的滞后,特别是40和50 min的过处理样品,表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电极表层结构保持与性能提升。

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所列,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 ⁻²)	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]
EA-HFCVD	4.12	9.64	农药废水	/	64.88	[38]
热氧化	4.31	8.19	四环素	100	94.47	本研究

4 结 论

本文系统地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,适度的热刻蚀能够选择性去除易引发寄生反应的 sp² 非金刚石相,而过度氧化(如升温至 800 °C 或延长至 40—50 min)虽能赋予表面更强亲水性,却会导致 sp³ 晶格退化、导电网络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 的电势窗口与仅为 8.19 mA/cm² 的极低背景电流.该优化电极在电催化降解四环素模拟废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 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%.本研究揭示了热处理诱导的结构与性能演变规律,为高效电化水处理阳极的定向设计与参数优化提供了重要参考.

参考文献

- [1] Vinayagam V, Palani K N, Ganesh S, Rajesh S, Akula V V, Avoodaiappan R, Kushwaha O S, Pugazhendhi A 2024 *Environ. Res.* **240** 117500
- [2] Deng Z, Zhu R, Ma L, Zhou K, Yu Z, Wei Q 2022 *Carbon* **196** 923
- [3] Zou J, Peng X, Li M, Xiong Y, Wang B, Dong F, Wang B 2017 *Chemosphere* **171** 332
- [4] Brosler P, Neto M Â, Silva R F, Tedim J, Oliveira F J 2024 *Diamond Relat. Mater.* **141** 110595
- [5] Bensalah N, Midassi S, Ahmad M I, Bedoui A 2020 *Chem. Eng. J.* **402** 126279
- [6] Liu D J, Wang P B, Hu Z L, Lu J Q, Xiao Y, Huang J Q 2025 *Acta Phys. Sin.* **74** 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* **74** 210201]
- [7] Li H B, Wang W H, Li Y D, Chen L C, Zhang Z F, Zhang Y W, Wang Q Q, Wan B, Du C L, Fang C 2025 *Chin. Phys. B* **34** 118101
 - [8] Bernard M, Deneuville A, Muret P 2004 *Diamond Relat. Mater.* **13** 282
 - [9] Zhou T, Ou J, Xu T, Zhou Y, Lei X, Hu B, Zhang X, Yu G 2023 *Process Safety and Environ. Prot.* **173** 452
 - [10] Wang B, Li M, Li C, Xuan X, Li H 2024 *J. Environ. Chem. Eng.* **12** 113254
 - [11] Lu Z, Liu L, Gao W, Zhai Z, Song H, Chen B, Zheng Z, Yang B, Geng C, Liang J, Jiang X, Huang N 2022 *Sep. Purif. Technol.* **302** 122080
 - [12] Li H, Qin J, Li M, Li C, Xu S, Qian L, Yang B 2020 *Sens. Actuators, B* **302** 127209
 - [13] Li Y, Li Z B, Song M S, Wang Y, Jia X P, Ma H A 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 118103 (in Chinese) [李勇, 李宗宝, 宋谋胜, 王应, 贾晓鹏, 马红安 2016 *物理学报* **65** 118103]
 - [14] Kang X, Zhang Z, Gou L 2020 *Appl. Surf. Sci.* **e526** 146738
 - [15] Li Y, Wang Y, Li S S, Li Z B, Luo K W, Ran M W, Song M S 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 098101 (in Chinese) [李勇, 王应, 李尚升, 李宗宝, 罗开武, 冉茂武, 宋谋胜 2019 *物理学报* **68** 098101]
 - [16] Miao D, Liu T, Yu Y, Li S, Liu G, Chen Y, Wei Q, Zhou K, Yu Z, Ma L 2020 *Appl. Surf. Sci.* **514** 146091
 - [17] Gu S S, Hu X J, Huang K 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 118101 (in Chinese) [顾珊珊, 胡晓君, 黄凯 2013 *物理学报* **62** 118101]
 - [18] Li Q, Dong W, He D, Wei X, Hu Z, Yang J, Zhan G 2025 *J. Am. Ceram. Soc.* **108** 20670
 - [19] Jiang B, Zhang J P, Jiang M Y, Chen A S, Hu X J 2025 *Acta Phys. Sin.* **74** 168101 (in Chinese) [姜波, 张建平, 蒋梅燕, 陈爱盛, 胡晓君 2025 *物理学报* **74** 168101]
 - [20] Ryl J, Cieslik M, Zielinski A, Ficek M, Dec B, Darowicki K, Bogdanowicz R 2020 *Materials (Basel)* **13** 194
 - [21] Karmakar A, Karthick K, Sankar S S, Kumaravel S, Madhu R, Kundu S 2021 *J. Mater. Chem. A* **9** 1314
 - [22] Mortet V, Vlčková Živcová Z, Taylor A, Frank O, Hubík P, Trémouilles D, Jomard F, Barjon J, Kavan L 2017 *Carbon* **115** 279
 - [23] Song C W, Cho D S, Lee J M, Song P K 2020 *Coatings* **10** 331
 - [24] Wang P, Wang T, Yang M, Wang Q, Yuan X, Cui Z, Gao N, Liu J, Cheng S, Jiang Z, Jin H, Li H 2024 *Small* **20** 2402481
 - [25] Gong Y, Jia W, Zhou B, Zheng K, Ma D, Li Z, Gao J, Ma Y, Hei H, Yu S, Xue Y, Wu Y 2023 *Diamond Relat. Mater.* **139** 110377
 - [26] Ferreira N G, Abramof E, Corat E J, Trava-Airoldi V J 2003

- Carbon* **41** 1301
- [27] Hong S P, Ha S W, Lee S W 2018 *Diamond Relat. Mater.* **81** 27
- [28] Cancado L G, Jorio A, Ferreira E H, Stavale F, Achete C A, Capaz R B, Moutinho M V, Lombardo A, Kulmala T S, Ferrari A C 2011 *Nano Lett.* **11** 3190
- [29] Navas J, Araujo D, Piñero J C, Sánchez-Coronilla A, Blanco E, Villar P, Alcántara R, Montserrat J, Florentin M, Eon D, Pernot J 2018 *Appl. Surf. Sci.* **433** 408
- [30] Li C, Zhang X, Oliveira E F, Puthirath A B, Neupane M R, Weil J D, Birdwell A G, Ivanov T G, Kong S, Gray T, Kannan H, Biswas A, Vajtai R, Galvao D S, Ajayan P M 2021 *Carbon* **182** 725
- [31] Liu Y H, Zhang J L, Wu F L, Qi M, Hei L L, Lv F X 2020 *Mater. Today Commun.* **22** 100699
- [32] Messias V B, Modenez D C P, de Souza Pereira C E, Takeuchi R M, dos Santos A L 2025 *Electrochim. Acta* **511** 145374
- [33] Roy P R, Saha M S, Okajima T, Ohsaka T 2006 *Electrochim. Acta* **51** 4447
- [34] Zhang T, Xue Z, Xie Y, Huang G, Peng G 2022 *RSC Adv.* **12** 26580
- [35] Yang W, Tan J, Chen Y, Li Z, Liu F, Long H, Wei Q, Liu L, Ma L, Zhou K, Yu Z 2022 *J. Alloys Compd.* **890** 161760
- [36] Qian X, Peng Y, Guo S, Hou M, Liang Y, Jiang G, Yang L, Ye X, Sun H, Chen G 2025 *Appl. Surf. Sci.* **684** 161944
- [37] de Toledo W, Pinheiro R A, Trava-Airoldi V J, Corat E J 2022 *Diamond Relat. Mater.* **127** 109159
- [38] Tang Y N, Feng S C, He D L 2022 *Water Sci. Technol.* **86** 1540

Thermal oxidation of heavily boron-doped microcrystalline diamond electrodes for electrochemical degradation of tetracycline*

WANG Jianyu ¹⁾³⁾⁴⁾⁵⁾ REN Yilei ¹⁾³⁾⁴⁾⁵⁾ CHEN Chengke ¹⁾³⁾⁴⁾⁵⁾ CHEN Chao ²⁾
 LI Kai ²⁾ MO Luozhi ²⁾ TIAN Yi ²⁾ HU Xiaojun ^{1)3)4)5)†}

¹⁾ (College of Materials Science and Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

²⁾ (Guangxi Technology Innovation Center for Special Mineral Materials, National Engineering Research Center for Special Mineral Materials, Guangxi Key Laboratory of Superhard Material, China Nonferrous Metals (Guilin)

Geology and Mining Co., Ltd., Guilin 541004, China)

³⁾ (State Key Laboratory of Green Chemical Synthesis and Conversion, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

⁴⁾ (Moganshan Diamond Research Center, Huzhou 313200, China)

⁵⁾ (Diamond Joint Research Center for Zhejiang University of Technology and Tanghe Scientific & Technology Company De Qing, Huzhou 313200, China)

(Received 2 April 2026; revised manuscript received 2 May 2026)

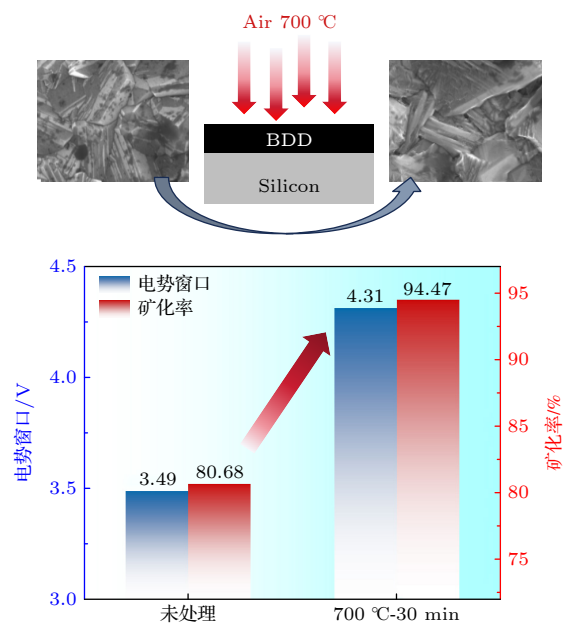
Abstract

Heavily boron-doped microcrystalline diamond (BDD) films are prepared on single-crystal silicon substrates by hot-filament chemical vapor deposition and subsequently thermally oxidized in air at different temperatures and durations. The effects of thermal oxidation on the surface structure, wettability, electrochemical properties, and tetracycline degradation performance of BDD electrodes are systematically investigated. The results show that thermal oxidation induces a competition between surface activation and structural damage. Moderate oxidation can selectively remove non-diamond carbon from the surface and grain boundaries, expose more

* Project supported by the Joint Key Project of the National Natural Science Foundation of China-the Integration of Informatization and Industrialization (Grant No. U1809210), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 52102052), the One Belt and One Road International Cooperation Project of the Key Research and Development Program of Zhejiang Province, China (Grant No. 2018C04021), the Horizontal Project of China Nonferrous Guilin Research Institute of Geology and Mineral Resources Co., Ltd., China (Grant No. KYY-HX-20240765), and the Huzhou Science and Technology Bureau, China (Grant No. 2024GZ25).

† Corresponding author. E-mail: huxj@zjut.edu.cn

diamond facets, and introduce oxygen-containing functional groups, thereby improving surface hydrophilicity, reducing background current, and widening the electrochemical potential window. However, excessive oxidation at high temperature or for prolonged time causes surface etching, structural disorder, and degradation of the conductive network, resulting in weakened electrochemical performance. Among the investigated conditions, the BDD electrode treated at 700 °C for 30 min exhibits the best overall performance. Raman analysis indicates that this sample has the narrowest diamond peak and the highest intensity ratio of the diamond peak to the G band, suggesting an optimized balance between non-diamond carbon removal and preservation of the sp^3 diamond framework. XPS results further confirm that thermal oxidation increases the surface oxygen atomic content from 7.23% to 17.45%, mainly through the formation of C—O, C=O, and C—OH groups. Electrochemical measurements show that the optimized electrode has a wide potential window of 4.31 V and a low background current of 8.19 mA/cm². In tetracycline degradation tests, this electrode achieves 88.27% removal after 3 h and complete removal after 9 h. The chemical oxygen demand decreases to 52.0 mg/L, corresponding to a mineralization efficiency of 94.47%. These results demonstrate that appropriate thermal oxidation is an effective strategy for optimizing heavily boron-doped microcrystalline BDD electrodes for electrochemical water treatment.



Keywords: boron-doped diamond, thermal oxidation, electrochemical properties, tetracycline degradation

DOI: [10.7498/aps.75.20260467](https://doi.org/10.7498/aps.75.20260467)

CSTR: [32037.14.aps.75.20260467](https://cstr.cn/32037.14.aps.75.20260467)



热氧化重硼掺杂微晶金刚石电极的四环素降解性能

王健宇 任益磊 陈成克 陈超 李凯 莫罗枝 田燚 胡晓君

Thermal oxidation of heavily boron-doped microcrystalline diamond electrodes for electrochemical degradation of tetracycline

WANG Jianyu REN Yilei CHEN Chengke CHEN Chao LI Kai MO Luozhi TIAN Yi HU Xiaojun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 75, 180804 (2026) DOI: 10.7498/aps.75.20260467

CSTR: 32037.14.aps.75.20260467

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.75.20260467>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

纳米金刚石/竖立石墨烯复合三维电极的制备及电化学性能研究

Preparation and electrochemical properties of nano-diamond/vertical graphene composite three-dimensional electrodes

物理学报. 2022, 71(19): 198101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220715>

氩/氧等离子体处理对纳米金刚石/石墨烯复合薄膜的微结构和电化学性能的影响

Effects of argon/oxygen plasma treatment on microstructure and electrochemical properties of nanodiamond/graphene composite films

物理学报. 2025, 74(16): 168101 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250339>

气流流型和流速耦合作用下固体氧化物燃料电池电化学性能

Electrochemical properties of solid oxide fuel cells under the coupling effect of airflow pattern and airflow velocity

物理学报. 2025, 74(11): 118201 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250096>

Ge-S/F共掺杂对 Li_2MSiO_4 ($M = \text{Mn}, \text{Fe}$)晶体结构和性能影响的理论研究

Theoretical study on effect of Ge-S/F co-doping on crystal structure and properties of Li_2MSiO_4 ($M = \text{Mn}, \text{Fe}$)

物理学报. 2022, 71(17): 178201 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220473>

掺杂B, Cr, Mo, Ti, W, Zr后金刚石中正电子湮灭寿命计算

Calculation of positron annihilation lifetime in diamond doped with B, Cr, Mo, Ti, W, Zr

物理学报. 2024, 73(1): 017802 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231269>

中空笼状多孔结构镍钴层状氢氧化物的制备及其电化学性能

Fabrication and electrochemical properties of hollow cage-like nickel cobalt layered hydroxides with porous structure

物理学报. 2022, 71(1): 018201 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211100>