表面强化及功能化

硼掺杂金刚石电极降解活性橙 X-GN 偶氮染料废水的研究

张明全[a]，王一佳[a]，曾思超[a]，李伟[a]，童臻[b]，魏秋平[a,c]，余志明[a,c]，马莉[a,c]

（中南大学 a.材料科学与工程学院 b.资源与安全工程学院 c.粉末冶金研究所，长沙 410083）

摘 要：目的 研究硼掺杂金刚石（BDD）电极电化学氧化降解活性橙 X-GN 偶氮染料废水。**方法** 采用热丝气相沉积法（HFCVD）制备铌基 BDD 电极，采用 SEM 观察 BDD 薄膜的表面形貌，用 Raman 检测 BDD 薄膜的成分，用电化学工作站测试 BDD 电极的电化学性能。选择活性橙 X-GN 染料废水作为降解对象，分别研究电流密度（20、50、100、150 mA/cm^2）、电解质浓度（0.025、0.05、0.1 mol/L）和溶液初始 pH（3.78、6.74、10.92）等不同工艺参数对降解效率的影响，并采用紫外可见光分光光度计进行测试表征，使用能耗和总有机碳量表征降解效果。**结果** BDD 电极具有很好的电催化性能，其电势窗口为 3.33 V，析氧电位达到 2.45 V，远高于大多数有机物的氧化电位，电极表面反应受扩散步骤控制。结合活性橙 X-GN 染料溶液降解效果，得出 100 mg/L 活性橙 X-GN 溶液的最佳降解工艺参数为：电流密度 100 mA/cm^2、电解质浓度 0.05 mol/L、溶液初始 pH 值 3.78。采用最佳工艺参数处理 5 h 后，色度移除率达到 99%，能耗为 65.4 kW·h/m^3，TOC 去除率达到 56.95%。**结论** BDD 电极可以有效地降解活性橙 X-GN 染料废水。

关键词：偶氮染料；活性橙 X-GN；有机废水；硼掺杂金刚石电极；电化学性能；电化学氧化法

中图分类号：TH117.3 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3660(2017)07-0128-06

DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.07.021

Degradation of Reactive Brilliant Orange X-GN Azo Dye Effluent on Boron-doped Diamond Electrode

ZHANG Ming-quan[a], *WANG Yi-jia*[a], *ZENG Si-chao*[a], *LI Wei*[a], *TONG Zhen*[b], *WEI Qiu-ping*[a,c], *YU Zhi-ming*[a,c], *MA Li*[a,c]

(a.School of Materials Science and Engineering, b.School of Resources and Safety, c.State Key laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

ABSTRACT: The work aims to investigate electrochemical oxidation of reactive brilliant orange X-GN azo dye effluent on boron-doped diamond (BDD) electrode. BDD electrodes were deposited on niobium (Nb) substrates in hot filament chemical vapor deposition (HFCVD) method. The morphology, composition and electrochemical performance of BDD were characterized with scanning electron microscope (SEM), Raman spectroscope and electrochemical workstation. With reactive orange X-GN azo dye effluent as degradation object, effects of different process parameters such as current density (20, 50, 100, 150 mA/cm^2), electrolyte concentration (0.025, 0.05, 0.1 M) and initial solution pH (3.78, 6.47, 10.92) on degradation efficiency

收稿日期：2017-01-22；修订日期：2017-03-22

Received：2017-01-22；**Revised**：2017-03-22

基金项目：国家自然科学基金资助项目（51301211，21271188）

Fund：Supported by the National Natural Science Foundation of China (51301211, 21271188)

作者简介：张明全（1990—），男，硕士研究生，主要研究方向为有机污水处理。

Biography：ZHANG Ming-quan (1990—), Male, Master, Research focus: organic wastewater treatment.

通讯作者：魏秋平（1980—），男，博士，副教授，主要研究方向为表面技术。

Corresponding author：WEI Qiu-ping (1980—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: surface engineering.

were evaluated, respectively, and characterized and tested with ultraviolet-visible spectrophotometer. The degradation effect of X-GN was characterized by energy consumption and total organic carbon (TOC). The BDD electrode exhibited excellent electrocatalytic performance. The potential window amounted to 3.33 V, oxygen evolution potential amounted to 2.45 V, well above the oxidation potential of most organic matters. The electrode surface reaction was controlled by diffusion step. Allowing for degradation effects of reactive orange X-GN azo dye effluent, the optimal process conditions for 100 mg/L X-GN were: current density of 100 mA/cm^2, electrolyte concentration of 0.05 mol/L, initial solution pH of 3.08. After 5 h treatment under these conditions, color removal rate amounts to 99%, energy consumption 65.4 kW·h/m^3 and TOC removal rate 56.95%. The reactive orange X-GN azo dye effluent can be effectively degraded by BDD anode.

KEY WORDS: azo dye; reactive brilliant orange X-GN; organic effluent; boron-doped diamond electrode; electrochemical performance; electrochemical oxidation

偶氮染料是指染料分子中含有至少一个偶氮发色团（—N=N—）的一类染料[1]。在商业合成染料中，偶氮染料的使用量占到 70%[2]，因此，偶氮染料废水的高效降解问题一直是研究热点。活性橙 X-GN 是一种典型的活性偶氮染料，使用量非常大，广泛应用于印染行业[3]，因此对于此类染料的处理非常重要。使用传统的物理法、化学法和生物法降解染料废水的效果都不理想[4—7]，高级氧化法（Advanced oxidation processes）是近年来被广泛使用的一种废水处理方法，该方法是通过在废水中产生具有强氧化性的物质，来降解废水中的污染物[2]。从文献报道来看，对活性橙 X-GN 的处理研究集中在高级氧化法中的芬顿法[8—10]。但使用芬顿法时，作为催化剂的铁离子会溶解在水中，产生较多污泥，造成二次污染，提高了处理成本[11]。

近些年来，高级氧化法中的电化学氧化法，由于其独有的优越性正被广泛地研究和应用。电化学氧化法以电子为反应试剂，其是一种非常清洁的有机废水处理方法[12]。电化学氧化法处理有机废水的关键是阳极材料的选择，BDD 电极具有高析氧电位、低吸附特性以及良好的稳定性，近年来被广泛地用于染料废水研究[13]。例如 Solano 等人[14]使用 BDD 电极电化学降解纺织厂的实际染料废水，只需要 15 h 就可以完全移除 COD，而传统的生物法降解则需要 5 ~ 6 天才能完全移除 COD。采用 BDD 电极电化学氧化降解活性橙 X-GN 的报道很少，这是因为电化学氧化法会消耗较多电能[15]。因此，关于 BDD 电极处理废水的研究重点之一在于得到最佳的工艺参数。本文研究了 BDD 电极对活性橙 X-GN 染料溶液的氧化降解，研究降解电流密度、支持电解质浓度以及溶液初始 pH 值对降解效率的影响，并分析了能耗和 TOC 移除。

1　实验

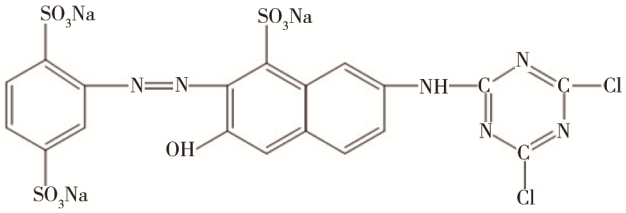
1.1　电极材料的制备与表征

掺硼金刚石薄膜的沉积基体主要有硅、钛和铌，硅基体虽然与 BDD 的结合力很好，但是易碎且导电率很低[16]。钛基体导电率高，但是与 BDD 的结合力较差[17]。而金属铌与 BDD 结合力良好，且有很好的导电率和机械强度，同时在酸性和碱性条件下稳定性良好[18,19]，因此本文使用热丝化学气相沉积法（HFCVD）在金属铌基体上沉积 BDD 电极，具体沉积参数如下：碳源体积分数（CH_4/H_2）为 1%，掺硼源为乙硼烷（B_2H_6），掺硼体积分数（B/C）为 2%，基片处的温度为 800 ℃，沉积气压为 3 kPa，沉积时间为 6 h。

本文采用场发射扫描电子显微镜 SEM（荷兰 FEI 公司 Nova NanoSEM 230）表征 BDD 薄膜表面形貌和晶粒尺寸，采用激光显微拉曼光谱仪（法国 JobinYvon 公司 LabRAM HR800）来检测 BDD 薄膜的质量，采用电化学工作站（中国上海辰华公司 CHI660E）来测试 BDD 电极的电化学性能。

1.2　模拟染料废水

活性橙 X-GN（化学纯，市售），分子式为 $C_{19}H_{12}Cl_2N_6O_7S_2$，结构式如下：



使用去离子水配制成不同浓度的染料溶液。由于染料溶液导电性较差，本文用 Na_2SO_4 作为支持电解质，使用 H_2SO_4 和 NaOH 调节溶液的 pH 值。使用 pH 计（美国奥豪斯）检测染料溶液的 pH 值。实验用到的化学试剂都购自国药上海公司，且都为分析纯。

1.3　电化学降解实验

使用 500 mL 玻璃烧杯作为电化学降解的电解槽，将烧杯放置在磁力搅拌器（德国 WIGGENS）上，调节转速为 150 r/min。阳极材料为制备的 BDD 电极，

阴极材料使用不锈钢片，两级之间的距离保持在 1 cm。电解使用的电源为 RD-3020 型直流稳压电源（苏州万瑞达），可在恒压模式下调节电流大小。每次试验使用的染料溶液体积为 500 mL，为了防止偶然误差，每一个试验条件进行三组重复试验，取三组实验的平均值作为最终的结果。

1.4　降解效果分析

本实验使用紫外可见分光光度计（UV-2600，日本岛津）对染料溶液的降解效果进行测试。在降解过程中每 1 h 从电解槽中取 10 mL 样品，测试其紫外可见吸收光谱，记录在最大吸收波长处的吸光度。使用公式（1）计算色度移除率[13]。

$$\text{Color removal}=(A_0-A_t)/A_0\times100\% \quad (1)$$

其中，A_0 为染料溶液初始的吸光度，A_t 为经过时间 t 后染料溶液的吸光度。

本实验使用 TOC 分析仪（TOC-L 型，日本岛津）测试降解过程中溶液 TOC 的变化，来分析染料溶液的矿化程度。

降解过程中能耗（E_c）的计算使用公式（2）[20]。

$$E_c=UIt/(1000V) \quad (2)$$

其中，U 为降解过程中的平均电压，V；I 为降解过程中的电流，A；t 为降解时间，h；V 为降解染料溶液的体积，m^3。

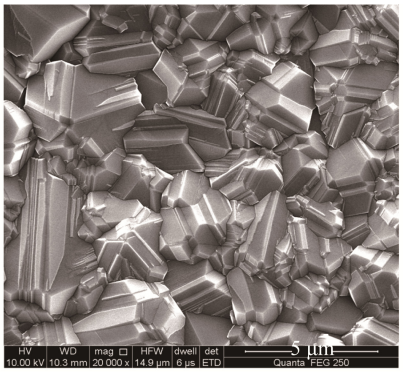
2　结果及分析

2.1　形貌和物相分析

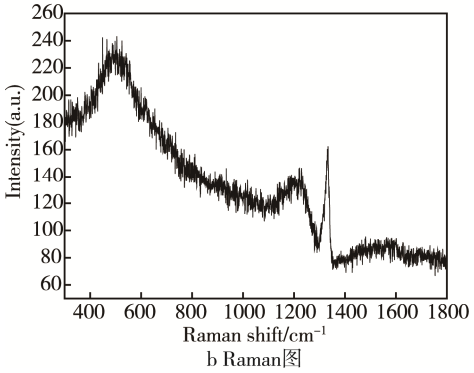
图 1 为 BDD 薄膜 SEM 图和 Raman 图。从 SEM 图中可以看出，薄膜连续致密，晶形完整，刻面清晰，无明显的裂纹和孔洞。由 Raman 图谱可以看出，薄膜在 1332 cm^{-1} 处为金刚石的一阶特征峰，在 500 cm^{-1} 和 1220 cm^{-1} 附近出现的是硼掺杂的特征峰[21]，1580 cm^{-1} 附近没有出现明显的特征峰，说明石墨含量很低，制备的 BDD 薄膜质量很高。

2.2　电化学性能分析

图 2 为电极在 1 mol/L H_2SO_4 溶液中的循环伏安曲线。有机污染物在 BDD 电极降解的过程中，会伴随着发生析氧为主的副反应。水解反应和有机物的氧化是相互竞争的关系，水解将降低电流效率。大多数有机物的氧化电位一般小于 2 V，从图中可以看出本文制备的 BDD 电极析氧电位达到 2.45 V，析氢电位为－0.88 V，电势窗口达到 3.33 V，因此使用该电极可以氧化降解绝大多数有机污染物。此外，电极的背景电流密度仅为 18.8 μA/cm^2，而且在很宽的电势范围内保持稳定，这表明 BDD 电极用于污水处理时，电极和溶液电阻消耗的电能很低，电流效率非常高。



a SEM图



b Raman图

图 1 BDD 薄膜的表面形貌图和拉曼光谱图

Fig. 1 SEM image and Raman spectra of BDD films

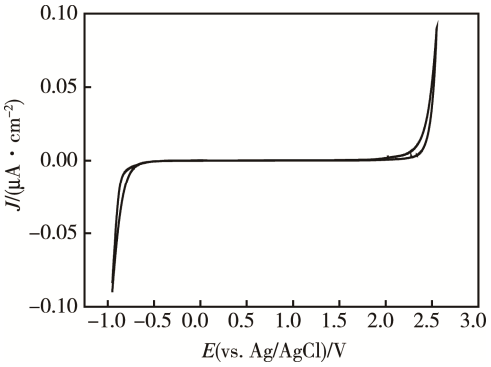


图 2　BDD 电极在 1 mol/L H_2SO_4 溶液中的循环伏安曲线

Fig. 2 Cyclic voltammogram of BDD electrode in 1 mol/L H_2SO_4 solution

2.3　染料 X–GN 的降解分析

活性橙 X-GN 染料溶液的特征吸收峰在可见光区域的 479 nm 处。不同浓度（50、100、150、200 mg/L）的标准溶液在 479 nm 处的吸光度结果如图 3 所示。对四个点进行线性拟合，其拟合直线的表达式为 y=0.01796x+0.0235，相关系数 R^2 为 0.99662，这表明吸光度与溶液浓度呈线性关系。因此本文使用溶液的吸光度来表示染料溶液中染料分子的浓度。

2.3.1　电流密度的影响

图 4 为电流密度对降解效率的影响图。被处理溶液为 100 mg/L 活性橙 X-GN 溶液，支持电解质浓度为 0.05 mol/L，pH 值为 6.47。从图中可以看出，在开

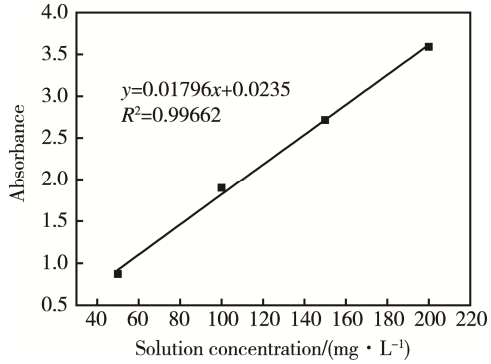


图 3　吸光度随染料溶液浓度的变化曲线

Fig. 3 Variation of absorbance with dye solution concentration

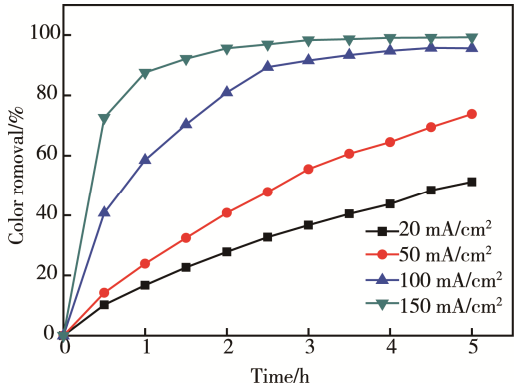


图 4　电流密度对降解效率的影响

Fig. 4 Effect of current density on degradation efficiency

始阶段染料溶液的降解效率非常高，随着降解的进行，降解效率逐渐降低。以 150 mA/cm^2 电流密度为例，降解前 0.5 h 的色度移除率达到 72.58%，而从 0.5 h 到 1 h 的降解过程中，色度移除率只从 72.58%增加到了 87.62%。这主要是由于降解初期染料浓度高，电解过程受电子转移步骤控制，外加电流几乎全部用于降解染料分子，电流效率非常高。随着染料浓度降低，电解过程的速率控制逐渐变为液相传质步骤，加上析氧等副反应的出现，电流效率逐渐下降[22]。同时还可以看出，随着电流密度的提高，染料溶液的降解效率提高。这是由于一方面随着电流密度的提高，一方面电子转移速率和羟基自由基的产生速率都会提高；另一方面随着电流密度的增加，会产生更多的中间氧化物，如 $S_2O_8^{2-}$、H_2O_2 和 O_3 等通过反应（1）—（3）产生[23]。

$$2SO_4^{2-} \rightarrow S_2O_8^{2-} + 2e \quad (1)$$

$$2H_2O \rightarrow H_2O_2 + 2e + 2H^+ \quad (2)$$

$$3H_2O \rightarrow O_3 + 6e + 6H^+ \quad (3)$$

此外，100、150 mA/cm^2 两个电流密度的降解效率相对接近，经过 3 h 的降解，色度移除率都达到 90%以上，这是由于电解过程中存在传质极限[22]。但此时，150 mA/cm^2 的降解能耗为 67.42 kW·h/m^3，而 100 mA/cm^2 的降解能耗仅为 35.65 kW·h/m^3。综合以上分析，本实验将 100 mA/cm^2 作为最佳电流密度。

2.3.2　电解质浓度的影响

图 5 为电解质浓度对降解效率的影响图。处理条件为：电流密度 100 mA/cm^2，pH 值 6.47。从图中可以看出，随着电解质浓度的提高，染料溶液的降解效率提高。这主要是由于电解质浓度提高，溶液的离子浓度提高，加强了溶液的传质能力[24]，同时也会生成更多的 $S_2O_8^{2-}$。此外，降解 2.5 h 后，电解质浓度 0.025 mol/L 的色度移除率为 68.3%，而 0.05、0.1 mol/L 的色度移除率非常接近，分别为 89.42%和 94.11%。这是因为电解质浓度达到一定程度后，通过溶液的电流超过了极限电流，再增加电解质浓度不会提高降解效率。而且，加入过多电解质会提高处理费用，在处理后的溶液中还会残留大量电解质。综合考虑，本实验将 0.05 mol/L 作为最佳支持电解质浓度。

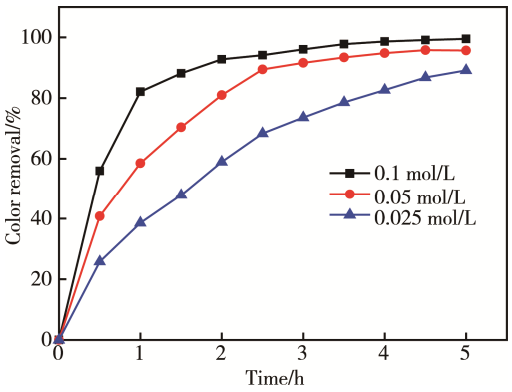


图 5　电解质浓度对降解效率的影响

Fig. 5 Effect of electrolyte concentration on degradation efficiency

2.3.3　初始 pH 值的影响

图 6 为溶液初始 pH 对降解效率的影响图。处理条件为：电流密度 100 mA/cm^2，支持电解质浓度 0.05 mol/L。从图中可以看出，染料溶液的降解效率在酸性条件下最高，中性条件下次之，碱性条件下最低。这主要是因为在酸性条件下，有利于羟基自由基和 $S_2O_8^{2-}$的产生，且会抑制一些会吞噬羟基自由基的基

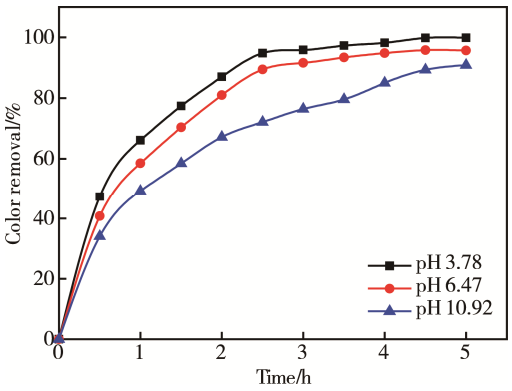


图 6　溶液初始 pH 对降解效率的影响

Fig. 6 Effect of initial solution pH on degradation efficiency

团（如 CO_3^{2-}）产生，而碱性条件会抑制羟基自由基的产生[25]。因此，本实验将 3.78 作为最佳 pH 值。

2.3.4　能耗和 TOC 移除率

降解 100 mg/L 活性橙 X-GN 染料溶液的最优实验条件为：电流密度 100 mA/cm^2，支持电解质浓度 0.05 mol/L，溶液初始 pH 值 3.78。本文在此最优的降解条件下进行能耗、TOC 分析发现，经过 5 h 处理后，色度移除率达到 99%，总能耗为 65.4 kW·h/m^3，TOC 移除率达到 56.95%，TOC 随时间变化曲线如图 7 所示。

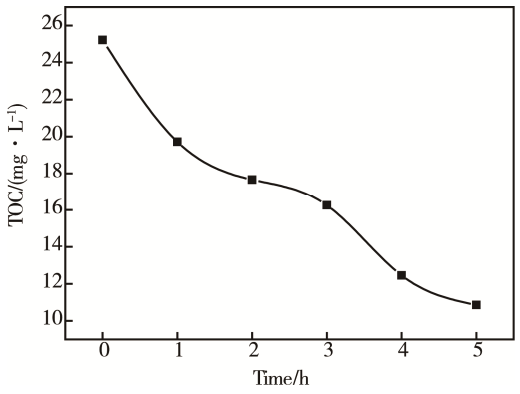


图 7　TOC 随时间变化曲线

Fig.7 Variation of TOC concentration with time

3　结论

1）采用热丝化学气相沉积法在铌基体上沉积了高质量 BDD 薄膜。

2）制备的 BDD 电极电势窗口为 3.33 V，析氧电位达到 2.45 V，远高于大多数有机物的氧化电位，BDD 电极具有很好的电催化性能。

3）电化学降解 100 mg/L 活性橙 X-GN 染料溶液的最佳降解条件为：电流密度 100 mA/cm^2，支持电解质浓度 0.05 mol/L，溶液初始 pH 值 3.78。在此条件下处理 5 h，色度移除率为 99%，能耗为 65.4 kW·h/m^3，TOC 移除率达到 56.95%。表明 BDD 电极可以有效降解活性橙 X-GN。

参考文献：

[1] BARROS W R P, STETER J R, LANZA M R V, et al. Degradation of Amaranth Dye in Alkaline Medium by Ultrasonic Cavitation Coupled with Electrochemical Oxidation Using a Boron-doped Diamond Anode[J]. Electrochimica Acta, 2014, 143(10): 180—187.

[2] ELGHENYMY 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(130): 568—576.

[3] ZHONG Deng-jie, YANG Ji, XU Yun-lan, et al. Decolorization of Reactive Brilliant Orange X-Gn by a Novel Rotating Electrochemical Disc Process[J]. Journal of Environmental Sciences, 2008, 20(8): 927—932.

[4] MONDAL S. Methods of Dye Removal from Dye House Effluent: An Overview[J]. Environmental Engineering Science, 2008, 25(3): 383—396.

[5] KOPARAL A S, YAVUZ Y, BAKIR O U. Electroadsorption of Acilan Blau Dye from Textile Effluents by Using Activated Carbon-perlite Mixtures[J]. Water Environment Research, 2002, 74(74): 521—525.

[6] CHEN Jun-shui, LIU Mei-chuan, ZHANG Ji-dong, et al. Electrochemical Degradation of Bromopyrogallol Red in Presence of Cobalt Ions[J]. Chemosphere, 2003, 53(9): 1131—1136.

[7] PETRUCCI E, MONTANARO D. Anodic Oxidation of a Simulated Effluent Containing Reactive Blue 19 on a Boron-doped Diamond Electrode[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 174(2—3): 612—618.

[8] CHEN Qiu-qiang, WU Ping-xiao, LI Yuan-yuan, et al. Heterogeneous Photo-fenton Photodegradation of Reactive Brilliant Orange X-Gn over Iron-pillared Montmorillonite under Visible Irradiation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 168(2—3): 901—908.

[9] WU J, LIN G, LI P, et al. Heterogeneous Fenton-like Degradation of an Azo Dye Reactive Brilliant Orange by the Combination of Activated Carbon-feooh Catalyst and $H_{(2)}O_{(2)}$[J]. Water Science & Technology a Journal of the International Association on Water Pollution Research, 2012, 67(3): 572—578.

[10] LI Dong-yu, ZHU Ji-shu, WU Jin-hua, et al. Development of an Activated Carbon-supported Zero-valent Iron Catalyst (AC-Fe0) for Enhancing Degradation of Reactive Brilliant Orange and Reducing Iron Sludge Production[J]. Environmental Progress & Sustainable Energy, 2016, 35(4): 949—956.

[11] CHEN Qiu-qiang, WU Ping-xiao, ZHI Dang, et al. Iron Pillared Vermiculite as a Heterogeneous Photo-fenton Catalyst for Photocatalytic Degradation of Azo Dye Reactive Brilliant Orange X-Gn[J]. Separation & Purification Technology, 2010, 71(3): 315—323.

[12] KAPAŁKA A, FTI 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.

[13] MARTNEZ-HUITLE C A, BRILLAS E. Decontamination of Wastewaters Containing Synthetic Organic Dyes by Electrochemical Methods: A General Review[J]. Ap-

plied Catalysis B Environmental, 2009, 87(3—4): 105—145.

[14] SOLANO A M S, ARA J C K, COSTA D, et al. Decontamination of Real Textile Industrial Effluent by Strong Oxidant Species Electrogenerated on Diamond Electrode: Viability and Disadvantages of This Electrochemical Technology[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2013, s130—131: 112—120.

[15] AQUINO J M, PEREIRA G F, ROCHAFILHO R C, et al. Electrochemical Degradation of a Real Textile Effluent Using Boron-doped Diamond or β-PbO_2 as Anode[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 192(3): 1275—1282.

[16] MARTNEZ-HUITLE C A, QUIROZ M A, COMNINELLIS C, et al. Electrochemical Incineration of Chloranilic Acid Using Ti/IrO_2, Pb/PbO_2 and Si/BDD Electrodes[J]. Electrochimica Acta, 2004, 50(4): 949— 956.

[17] PANIZZA M, CERISOLA G. Application of Diamond Electrodes to Electrochemical Processes[J]. Electrochimica Acta, 2005, 51(2): 191—199.

[18] NOWAK I, ZIOLEK M. Cheminform Abstract: Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis[J]. Chem Rev, 2010, 99(12): 3603—3624.

[19] HEGE K V, VERHAEGE M, VERSTRAETE W. Indirect Electrochemical Oxidation of Reverse Osmosis Membrane Concentrates at Boron-doped Diamond Electrodes[J]. Electrochemistry Communications, 2002, 4(4): 296—300.

[20] ROCHA J H B, GOMES M M S, SANTOS E V D, et al. Electrochemical Degradation of Novacron Yellow C-Rg Using Boron-doped Diamond and Platinum Anodes: Direct and Indirect Oxidation[J]. Electrochimica Acta, 2014, 140: 419.

[21] LI Hong-dong, ZHANG Tong, LI Liu-an, et al. Investigation on Crystalline Structure, Boron Distribution, and Residual Stresses in Freestanding Boron-doped CVD Diamond Films[J]. Journal of Crystal Growth, 2010, 312(12): 1986—1991.

[22] PANIZZA M, MICHAUD P A, CERISOLA G, et al. Anodic Oxidation of 2-Naphthol at Boron-doped Diamond Electrodes[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2001, 507(1—2): 206—214.

[23] MICHAUD P A, PANIZZA M, OUATTARA L, et al. Electrochemical Oxidation of Water on Synthetic Boron-doped Diamond Thin Film Anodes[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2003, 33(2): 151—154.

[24] G KKUŞ Ö. Oxidative Degradation of Basic Black 3 by Electro-generated Fenton's Reagent Using Carbon Fiber Cathode[J]. Clean Technologies and Environmental Policy, 2016(5): 1—10.

[25] ZHOU Bo, YU Zhi-ming, WEI Qiu-ping, et al. Electrochemical Oxidation of Biological Pretreated and Membrane Separated Landfill Leachate Concentrates on Boron Doped Diamond Anode[J]. Applied Surface Science, 2016, 377: 406—415.