表面功能化

硼掺杂金刚石厚膜电极对高浓度工业废水的降解实验研究

杨志亮[1]，鲁新如[1]，徐健[2]，王朝阳[3]，李义锋[3]，孙振路[3]，唐伟忠[1]

（1.北京科技大学 新材料技术研究院，北京 100083；
2.北京沅瀚环境科技有限公司，北京 100083；3.河北省激光研究所，石家庄 050000）

摘　要：目的 探索 BDD 厚膜电极处理高浓度有机废水方案的可行性。**方法** 利用直流电弧等离子体喷射法制备 BDD 厚膜电极，对其结构和电化学性能进行表征，并利用 BDD 厚膜作为电解阳极对高浓度模拟废水（葡萄糖溶液）和实际工业过程产生的橡胶助剂废水进行电化学氧化处理。**结果** 对电极样品的表征表明，其在 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中的电化学窗口和析氧电位分别为 3.02 V 和 2.07 V。对模拟废水（葡萄糖溶液）和橡胶助剂工业废水的电化学降解实验表明，BDD 厚膜电极对废水中的有机物有很好的去除效果。对于初始 COD（化学需氧量）值为 18 940 mg/L 的高浓度葡萄糖溶液，在电解 8 h 后，COD 值的去除率为 91.02%。对于初始 COD 值为 18 380 mg/L 的高浓度橡胶助剂废水，在电解 10 h 后，COD 值的去除率为 97.42%。**结论** 直流电弧等离子体喷射法制备的重掺杂 BDD 厚膜电极有着较宽的电化学窗口和高的析氧电位，能有效地降低有机溶液的 COD 值。BDD 厚膜电极的最佳工作条件为：在高有机物浓度环境下，为提高降解效率，应选择较高的电流密度。对于高 COD 值葡萄糖溶液和橡胶助剂废水，最优电流密度为 200 mA。在低有机物浓度环境下，为降低能耗，应该选择较低的电流密度。对于低 COD 值葡萄糖溶液，最优电流密度为 50 mA。

关键词：硼掺杂金刚石厚膜；电化学性能；有机废水；电化学氧化法

中图分类号：TG151　**文献标识码：**A　**文章编号：**1001-3660(2021)03-0212-07

DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.03.020

Experimental Study on Degradation of High Concentration Organic Wastewater Using Thick Boron Doped Diamond Film Electrodes

YANG Zhi-liang[1], *LU Xin-ru*[1], *XU Jian*[2], *WANG Chao-yang*[3], *LI Yi-feng*[3], *SUN Zhen-lu*[3], *TANG Wei-zhong*[1]

(1.Institute for Advanced Materials and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;
2.Beijing Yuanhan Environmental Technology Co., Ltd, Beijing 100083, China;
3.Hebei Institute of Laser, Shijiazhuang 050000, China)

收稿日期：2020-03-28；**修订日期：**2020-06-09

Received：2020-03-28；**Revised：**2020-06-09

基金项目：国家核聚变专项（2013GB110003）；河北省自然科学基金（E2019302005）

Fund：National Magnetic Confinement Fusion Program (2013GB110003); Natural Science Foundation of Hebei Province (E2019302005)

作者简介：杨志亮（1994—），男，硕士研究生，主要研究方向为 BDD 厚膜电极电化学性能。

Biography：YANG Zhi-liang (1994—), Male, Master, Research focus: electrochemical properties of BDD thick film electrode.

通讯作者：唐伟忠（1955—），男，博士，教授，主要研究方向为金刚石膜制备技术。邮箱：wztang@mater.ustb.edu.cn

Corresponding author：TANG Wei-zhong (1955—), Male, Doctor, Professor, Research focus: preparation technology of diamond film. E-mail: wztang@mater.ustb.edu.cn

引文格式：杨志亮，鲁新如，徐健，等. 硼掺杂金刚石厚膜电极对高浓度工业废水的降解实验研究[J]. 表面技术, 2021, 50(3): 212-218.

YANG Zhi-liang, LU Xin-ru, XU Jian, et al. Experimental study on degradation of high concentration organic wastewater using thick boron doped diamond film electrodes[J]. Surface technology, 2021, 50(3): 212-218.

ABSTRACT: This paper aims to explore the feasibility of BDD thick film electrode in the treatment of high concentration organic wastewater. The method used in this paper is to prepare BDD thick film electrodes using DC arc plasma injection process, characterize their structure and electrochemical properties, and use the BDD thick film as an electrolytic anode for electrochemical oxidation of high concentration simulated wastewater (glucose solution) and rubber auxiliary wastewater generated from actual industrial processes. Characterization of the electrodes revealed that the electrochemical window and oxygen evolution potential of the electrodes in a 0.5 mol/L H_2SO_4 solution were 3.02 V and 2.07 V, respectively. Experiments on the degradation of glucose solution (as simulative wastewater) and wastewater containing organic additives collected from rubber industry showed that the electrode has good removal ability for organic materials of the wastewaters. For a high-concentration glucose solution with an initial COD (chemical oxygen demand) value as high as 18 940 mg/L, 8-hour treatment decreased its COD value by 91.02%, while for high-concentration organic wastewater collected from rubber industry with an initial COD value of 18 380 mg/L, 10-hour treatment decreased the COD value of the wastewater by as high as 97.42%. It comes to the conclusion that the heavily doped BDD thick film electrode prepared by DC arc plasma jet method has wide electrochemical window and high oxygen evolution potential, which can effectively reduce the COD value of organic solution. The best working condition of BDD thick film electrode is: under the condition of high organic matter concentration, a higher current density should be selected to improve the degradation efficiency. For the high COD glucose solution and rubber additive wastewater in this experiment, the optimal current density is 200 mA. Under the condition of low organic matter concentration, in order to reduce energy consumption, a lower current density should be selected. For the low COD glucose solution in this experiment, the optimal current density is 50 mA.

KEY WORDS: thick boron doped diamond film; electrochemical performance; organic wastewater; electrochemical oxidation

高浓度难降解有机废水的治理涉及制药、印染、化工、农药、橡胶等众多的工业领域。由于高浓度有机废水具有成分复杂、有机物浓度高、有毒性和难降解物质多等特点，这类废水的处理难度大，投资和运行成本高，缺乏有效和成熟的处理技术，现已成为环境保护领域中亟待解决的重要难题[1-4]。电化学高级氧化技术是一种处理难降解有机污染物废水的理想方法[5-6]，它通过阳极氧化水而生成具有强氧化性的羟基自由基（·OH），后者可以有效去除废水中的难降解有机物。然而，由于电极材料的限制，该法一直以来未得到大规模的工业应用。

硼掺杂金刚石（BDD）电极拥有电势窗口宽、背景电流低、理化稳定性好等优异特性[7-8]，这使它在电化学高级氧化领域受到了广泛的重视[9-10]。BDD 材料一般被沉积在其他基体上作为薄膜涂层电极使用，且 BDD 涂层的厚度一般在 1~10 μm 之间。然而，BDD 涂层在实际使用过程中会因为腐蚀和涂层脱落而导致电极失效[11-12]。自支撑 BDD 厚膜电极由于 BDD 较厚且没有脱落问题，可以避免上述电极失效问题的发生，但其制备困难，故国际国内对 BDD 厚膜电极应用的报道少之又少。

本文利用直流电弧等离子体喷射法制备 BDD 厚膜电极，对其结构和电化学性能进行表征，并利用 BDD 厚膜作为电解阳极对高浓度模拟废水（葡萄糖溶液）和实际工业过程产生的橡胶助剂废水进行电化学氧化处理，探索 BDD 厚膜电极阳极氧化处理高浓度有机废水方案的可行性。

1　试验

1.1　BDD 电极厚膜材料的制备

BDD 厚膜材料采用直流电弧等离子体喷射法制备。在制备过程中，以 Ar、CH_4、H_2 以及硼酸三甲酯分别作为金刚石沉积的前驱气体和硼掺杂源。BDD 厚膜的沉积温度为 1120 ℃，沉积压强为 6 kPa。在厚膜沉积完成后，对其进行酸蚀处理，去除可能的表面污染物。BDD 厚膜电极的厚度约为 0.8 mm，电阻率为 0.009 Ω·cm。

1.2　试验方法

使用 LEO1450 扫描电子显微镜观察样品的表面形貌。采用 HORIBA/LabRAM 显微拉曼光谱仪对样品表面进行 Raman 谱测试，测试使用的激光波长为 532 nm。采用传统的三电极装置和 Corrtest 2350 电化学工作站进行 BDD 厚膜电极的电化学性能表征。以 BDD 厚膜电极为工作电极，其有效面积为 1 cm^2，以饱和甘汞电极（SCE）和铂片为参比电极和对电极，分别在 0.5 mol/L H_2SO_4 和 1 mmol/L $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ 的 0.5 mol/L KCl 水溶液中进行循环伏安（CV）测试。

分别以含有 2 g/L 和 20 g/L 葡萄糖的模拟废水溶液以及实际工业过程中产生的橡胶助剂废水为目标降解物，评价 BDD 厚膜作为电解阳极对高浓度有机废水的降解能力。在降解实验中，使用面积为 40 cm^2 的 BDD 厚膜电极作为电解阳极，以面积为 78 cm^2 的不锈钢作为阴极，组成电解池。葡萄糖溶液的总体积

为 1200 mL，橡胶助剂废水的总体积为 500 mL，支持电解质 Na_2SO_4 的浓度为 0.25 mol/L。实验过程中，使用循环泵使溶液不断通过电解池，并使用 DR1010 COD 分析仪定期测定目标废水的 COD 值。

2　结果及分析

2.1　BDD 厚膜的表征

图 1 为 BDD 厚膜材料的表面形貌。由图 1 可见，BDD 厚膜为典型的多晶材料，其晶粒尺寸约为 150 μm。BDD 厚膜和未掺杂金刚石厚膜的 Raman 光谱如图 2 所示。由 Raman 光谱可见，BDD 厚膜在 1332 cm^{-1} 波数处，金刚石相的特征 Raman 峰已不显著，而在 460 cm^{-1} 和 1220 cm^{-1} 波数处则出现了 2 个宽峰。这与通常高硼掺杂浓度金刚石膜的 Raman 谱特征相吻合[13]。由 Karolina 等人给出的经验公式[13]，可依据 1332 cm^{-1} 处峰位的偏移，估算出 BDD 厚膜的硼掺杂浓度为 2.70×10^{21} cm^{-3}。1540 cm^{-1} 处的散射峰，表明了 BDD 厚膜中 sp^2 碳缺陷的出现和增多，反映了生长过程中某些石墨或非晶态碳杂质进入金刚石膜。

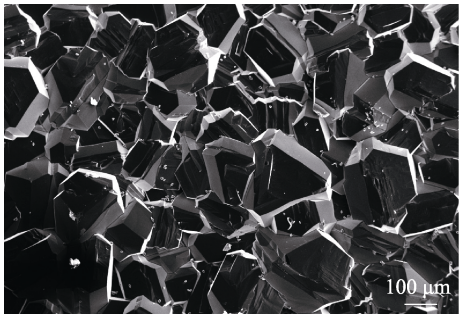


图 1　BDD 厚膜的表面形貌

Fig.1 Surface morphology of the thick BDD film

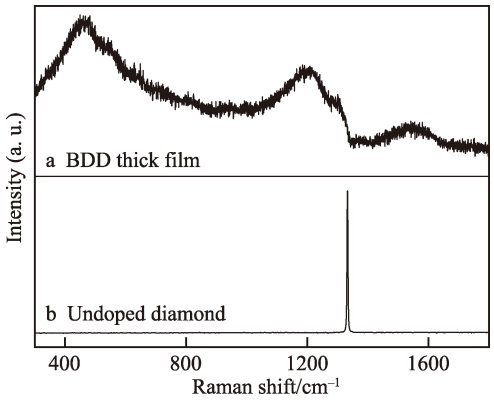


图 2　BDD 厚膜以及未掺杂金刚石的 Raman 光谱

Fig.2 Raman spectrum of BDD thick film and undoped diamond

图 3a 为 BDD 厚膜电极在 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中测得的 CV 曲线，电位的扫描速率为 100 mV/s。取限定电流密度为±1 mA/cm^2，得到 BDD 厚膜电极的电化学窗口和析氧电位分别为 3.02 V 和 2.07 V。电极在 –0.4~1.4 V 电位范围内，背景电流为 12 μA/cm^2。这与其他文献报道的重掺杂 BDD 电极的电化学性能相吻合[14-15]。在含有 1 mmol/L $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ 的 0.5 mol/L KCl 水溶液中考察了 BDD 厚膜电极表面电化学反应过程中电荷转移的动力学特征，在不同电位扫描速率下测得的 CV 曲线如图 3b 所示。由图 3b 测得的在不同电位扫描速率下的峰电流密度 J_p（阳极峰电流密度 J_{pa} 和阴极峰电流密度 J_{pc}）以及电位差 ΔE_p 的数值见表 1。由表 1 可知，ΔE_p 随电位扫描速率的增加而升高，但 $J_{pa}/J_{pc}\approx1$。这表明，$[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ 氧化还原电对在 BDD 厚膜电极表面的电化学反应为准可逆的。

反应速率常数 k^0 是化学反应速率的量化表达。可以通过计算 ψ 参数来估算上述电化学反应过程中的反应速率常数 k^0，其表示式为[16-19]：

$$\psi=\frac{\left(D_0/D_R\right)^{\alpha/2}k^0}{\left[D_0\pi v\left(nF/RT\right)\right]^{1/2}} \tag{1}$$

式中：ψ 是 ΔE_p 的函数；D_0、D_R 分别为氧化态物质和还原态物质的扩散系数，可设 $D_0=D_R$[18-19]，并取 $D_0=7.6\times10^{-6}$ cm^2/s；α 是一个转移系数（在 $0.3<\alpha<0.7$ 范围内，α 与 ΔE_p 无关，仅由 ψ 决定；对于重掺杂的 BDD 电极，α 可取为 0.5[20]）；v 为电位的扫描速率；n 为电子转移数；F 为法拉第常数；R 为理想

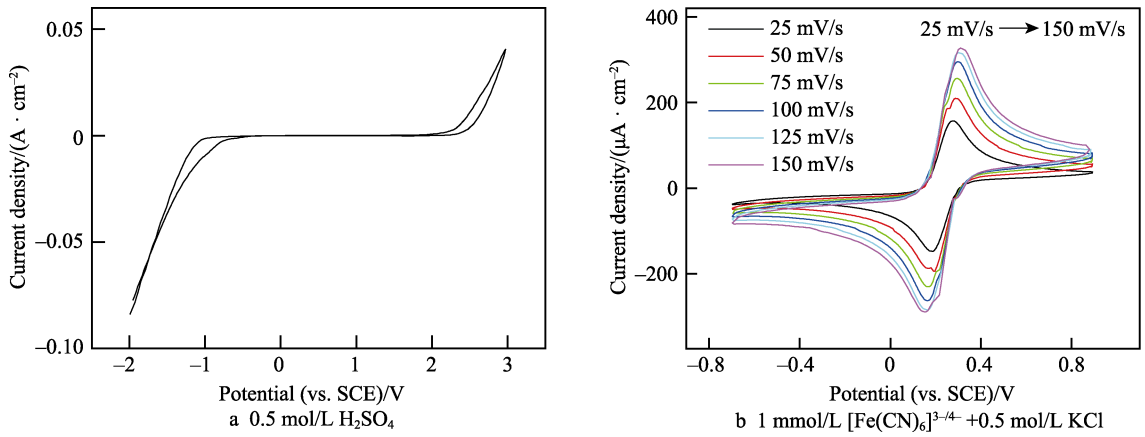


图 3　BDD 厚膜电极在 0.5 mol/L H_2SO_4 和 1 mmol/L $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$+0.5 mol/L KCl 溶液中的循环伏安特性曲线

Fig.3 Cyclic voltammetry of thick BDD film electrode in (a) 0.5 mol/L H_2SO_4 and (b) 1 mmol/L $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ +0.5 mol/L KCl solution

表 1　BDD 电极在含 $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ 溶液中测得的氧化和还原峰电流密度 J_p 及电位差 ΔE_p 随电位扫描速率的变化
Tab.1 Oxidation and reduction peak current J_p as well as potential difference ΔE_p measured by thick BDD electrode in $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ solution at various potential scanning rate

Scan rate/(mV·s^{-1})	J_{pa}/(μA·cm^{-2})	J_{pc}/(μA·cm^{-2})	J_{pa}/J_{pc}	ΔE_p/mV	k^0/(cm·s^{-1})
25	166	162	1.02	78	0.0058
50	221	211	1.05	90	0.0055
75	269	253	1.06	121	0.0034
100	310	291	1.07	132	0.0033
125	335	302	1.11	140	0.0033
150	348	318	1.10	155	0.0032

气体常数；T 为热力学温度。

之前其他研究者已经给出了一定条件下的 ψ 与 ΔE_p 的数值[19]，故可以计算得出上述反应中速率常数 k^0 的数值，见表 1。由表 1 可得，速率常数 k^0 的数值随扫描速率 v 的增大而减小，但保持在 10^{-3} cm/s 的数量级。一般重掺杂 BDD 电极的 k^0 值多处于 10^{-2}~10^{-4} cm/s 的范围内[13,21]。这表明，本实验所用的 BDD 厚膜电极在相应的电化学反应过程中有着相对较高的表面反应活性。

2.2　BDD 厚膜电极对葡萄糖溶液和橡胶助剂废水的降解实验

BDD 膜电极在水溶液中直接生成高活性的羟基自由基：

$$BDD+H_2O \rightarrow BDD(\cdot OH)+H^+ +e \quad (2)$$

·OH 是强氧化剂，在高级氧化过程中，·OH 可以通过电化学燃烧反应将有机污染物 R 矿化为无机盐、CO_2 和 H_2O（见式（3））。因此，·OH 常被用来处理水相中难以降解的污染物。

$$BDD(\cdot OH)+R \rightarrow BDD+mCO_2+nH_2O \quad (3)$$

在不同电流密度下，高浓度和低浓度葡萄糖溶液降解过程中 COD 值的变化曲线如图 4 所示。由图 4a 可知，在 20 g/L 高质量浓度葡萄糖溶液的情况下，当电流密度分别取 50、100、200 mA/cm^2 时，溶液的 COD 值随电解时间呈线性下降趋势，即有：

$$COD=COD_0-k_1t \quad (4)$$

式中：COD_0 为 COD 的初始值；t 为实验进行的时间；k_1 为正比于电流密度的常数。在电解 8 h 以后，在不同电流密度（50、100、200 mA/cm^2）条件下，溶液的 COD 值分别降低了 23.55%、47.73%和 91.02%，即 COD 去除率与所施加的电流密度近似成正比。这说明 BDD 电极产生的羟基自由基被完全利用来降解有机物，电极表面伴生的副反应可以被忽略。

在不同的电流密度条件下，对 2 g/L 低质量浓度葡萄糖溶液进行降解实验，测得的降解曲线见图 4b。图 4b 表明，当电流密度值分别取 50、100、200 mA/cm^2 时，电解 8 h 之后，葡萄糖溶液的 COD 值分别降低了 93.22%、98.98%、99.04%。增大电流密度使葡萄糖的降解速度有所增加，且在各电流密度条件下，溶液的 COD 值均得到了显著的降低。另一方面，当电流密度分别取 50、100、200 mA/cm^2 时，葡萄糖溶液的 COD 值随电解时间的变化规律可以由式(5)描述。

$$COD=COD_0\exp(-k_2t) \quad (5)$$

式中：k_2 为与电流密度相关的常数。这表明，在低浓度葡萄糖溶液的情况下，溶液的 COD 值随电解时间呈指数关系下降。

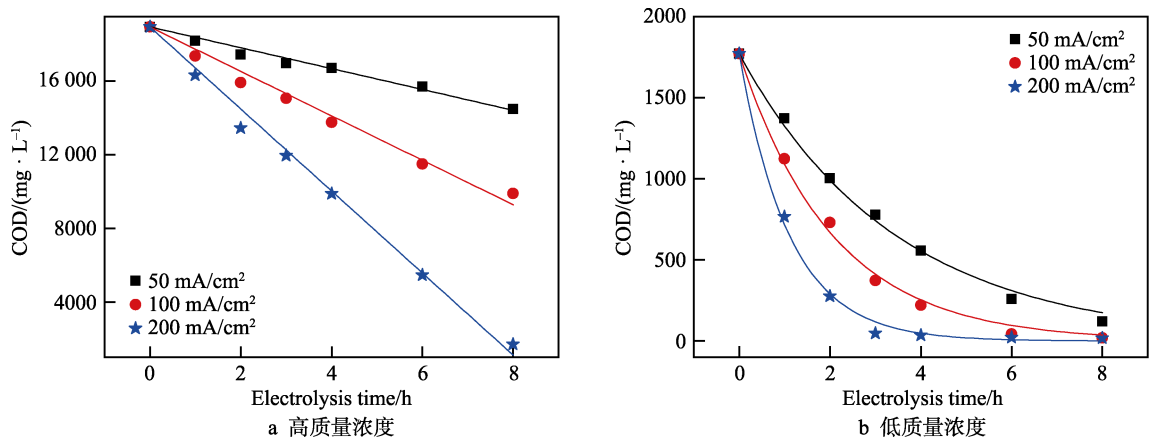


图 4　BDD 厚膜电极降解不同浓度葡萄糖溶液时的 COD 值变化曲线（图中的曲线为拟合曲线）
Fig.4 COD curves of (a) high and (b) low concentration glucose solutions in degradation processes using thick BDD film as the oxidation electrode (The curve in the figure is the fitting curve)

综合图 4 的实验结果后可知，在电解高浓度的葡萄糖溶液时，溶液的 COD 值下降较快，有机物的降解过程有着较高的电流效率。随着电解过程的进行，溶液的 COD 值下降，同时 COD 值下降的速率降低，有机物降解过程的电流效率也有所降低[22-23]。这一规律与 Panizza 等人的研究结论相吻合，即：对于高浓度有机物溶液，有机物的降解过程受电流密度所控制，溶液的 COD 值随电解时间线性降低；对于低浓度有机物溶液，降解过程受传质过程所控制，溶液的 COD 值随电解时间呈指数关系而变化[23]。电解过程中电子传递给 BDD 阳极，以产生·OH。对于高浓度的有机物溶液，溶液的 COD 值随电解时间线性降低，这表明产生的·OH 全部被用来消耗扩散至电极表面的有机物分子，即物质扩散的速度（传质过程）大于电子传递的速度（电流密度），降解过程受电流密度所控制。相反地，对于低浓度的有机物溶液，溶液的 COD 值随电解时间呈指数降低，这表明产生的·OH 只有一部分被用来消耗扩散至电极表面的有机物分子，即电子传递的速度（电流密度）大于物质扩散的速度（传质过程），降解过程受传质过程所控制。

根据图 4 中的数据，还可以算出 BDD 厚膜电极在降解葡萄糖溶液时的平均单位能耗 SEC[24]，其定义为：

$$\mathrm{SEC}=\frac{UI\Delta t}{\left(\mathrm{COD}_0-\mathrm{COD}_{0+\Delta t}\right)V_\mathrm{R}} \tag{6}$$

式中：U 和 I 分别为电解池的电压和电流；Δt 为降解过程进行的时间；而 COD_0 和 $\mathrm{COD}_{0+\Delta t}$ 分别为溶液的初始和最终 COD 值。

在不同电流密度（50、100、200 mA/cm^2）、不同起始葡萄糖浓度条件下，BDD 厚膜电极电解过程的 COD 值变化和相应的单位能耗值见表 2。对于低浓度有机物环境，在电解 8 h 后，有机物的去除率分别为 93.22%、98.98%、99.04%，同时 SEC 值分别为 55.05、128.61、358.62 kW·h/kg。即电流密度升高后，溶液 COD 值去除率的变化不明显，但 SEC 值却显著增加。而对于高浓度有机物环境，在电解 8 h 后，有机物的 COD 值去除率依次为 23.55%、47.73%、91.02%，同时 SEC 值分别为 19.36、27.69、36.04 kW·h/kg。即升高电流密度时，COD 值的去除率显著提高，且 SEC 值相对较低。

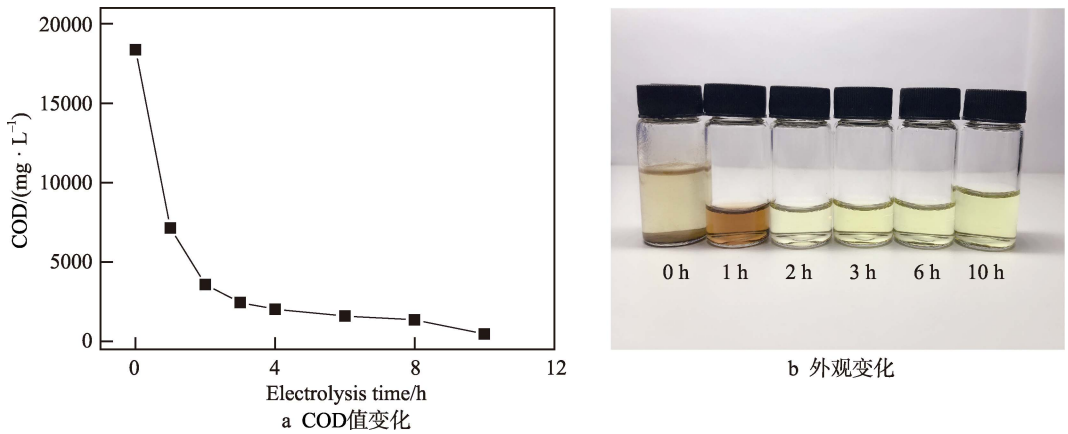
综合考虑能耗值和降解效率两方面的因素，由以上的结果可以得出结论：为提高降解效率，在高有机物浓度环境下应选择较高的电流密度。随着溶液 COD 值的下降，高电流密度无法再维持高的降解效率，此时为降低能耗，应该选择较小的电流密度。

在电流密度为 200 mA/cm^2 时，橡胶助剂废水降解过程中溶液 COD 值的变化曲线如图 5a 所示，橡胶助剂废水水样在降解过程中的外观变化如图 5b 所示。可以看到，橡胶助剂废水的 COD 值随电解时间先是呈线性降低，其后又变为指数式下降。降解处理 10 h

表 2　不同电流密度下葡萄糖溶液 8 h 降解过程的 COD 值变化和单位能耗

Tab.2 COD change and specific energy consumption of 8-hour degradation process of glucose solution under different current densities

Current density/(mA·cm^{-2})	COD_0/(mg·L^{-1})	$\mathrm{COD}_{0+\Delta t}$/(mg·L^{-1})	COD reduction ratio/%	SEC/(kW·h·kg^{-1})
50	18 940	14 480	23.55	19.36
	1 770	120	93.22	55.05
100	18 940	9 900	47.73	27.69
	1 770	18	98.98	128.6
200	18 940	1700	91.02	36.04
	1 770	17	99.04	358.6



a COD值变化　　b 外观变化

图 5　BDD 厚膜电极降解橡胶助剂废水时的 COD 值变化和水样随电解时间的外观变化

Fig.5 (a) Change in COD and (b) appearance of the rubber industry wastewater with electrolysis time

后，溶液的 COD 值由最初的 18 380 mg/L 降至了最终的 475 mg/L，降解率为 97.42%，而水样的色度则出现了一个先升高（0~1 h）再降低（1~2 h），之后略有升高并趋于稳定（2~10 h）的过程。色度的变化表明，在橡胶助剂废水的降解过程中，可能出现了新的副产物。橡胶助剂废水成分复杂，其中不仅包含各种橡胶促进剂，还含有生产过程中的苯胺、甲苯、叔丁胺等副产物。成分复杂，加之电解过程消耗有机物（或生成副产物），导致了电解后水样色度的变化。

由图 5 还计算得出了 BDD 厚膜电极降解橡胶助剂废水时的 SEC 值为 79.53 kW·h/kg。对比表 3 列出的 BDD 电极降解不同有机物时的 SEC 值，可以看出，本实验中以 BDD 厚膜电极处理橡胶助剂有机物废水的 SEC 值与文献报道的数值相吻合。需要指出的是，有机物废水降解过程所需的 SEC 值不仅与所降解的有机物的种类有关，还与降解过程的具体工艺条件密切相关[25]。

表 3　BDD 电极降解不同有机物时的 SEC 值
Tab.3 SEC values in degrading different organic wastewaters using BDD electrodes

Degraded substance	SEC/(kW·h·kg^{-1})
Distiller's grains in wineries	17[26]
Ethidium bromide	398[27]
Phenolic wastewater	57[28]
Phenol	200~1830[29]
Glucose solution	54[30]
Glucose solution	19.36~358.6
Waste water of rubber additives	79.53

3　结论

1）直流电弧等离子体喷射法制备的重掺杂 BDD 厚膜电极有着较宽的电化学窗口和高的析氧电位。$[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$氧化还原电对在 BDD 厚膜电极表面的反应速率常数 k^0 处于 10^{-3} cm/s 数量级。

2）对葡萄糖溶液以及橡胶助剂废水的降解实验表明，BDD 厚膜电极产生的·OH 可以大幅度降解溶液中的有机物，从而有效地降低有机溶液的 COD 值。

3）在高有机物浓度的情况下，BDD 厚膜电极的有机物降解过程受电极表面电流密度所控制，COD 值随降解时间线性降低。在低有机物浓度的情况下，降解过程受传质过程所控制，COD 值随降解时间呈指数衰减形式下降。

4）综合考虑能耗和降解效率两方面的因素，可以得出 BDD 厚膜电极的最佳工作条件为：在高有机物浓度环境下，为提高降解效率，应选择较高的电流密度。对于本实验高 COD 值葡萄糖溶液和橡胶助剂废水，最优电流密度为 200 mA/cm^2。在低有机物浓度环境下，为降低能耗，应该选择较低的电流密度。对于本实验低 COD 值葡萄糖溶液，最优电流密度为 50 mA/cm^2。

参考文献：

[1] PLIEGO G, ZAZO J A, BLASCO S, et al. Treatment of highly polluted hazardous industrial wastewaters by combined coagulation-adsorption and high-temperature fenton oxidation[J]. Industrial and engineering chemistry research, 2012, 51(7): 2888-2896.

[2] SUN Y J, ZHU S C, SUN W Q, et al. Degradation of high chemical oxygen demand concentration pesticide wastewater by 3D electrocatalytic oxidation[J]. Journal of environmental chemical engineering, 2019, 7: 103276.

[3] WANG J, ZHANG T, MEI Y, et al. Treatment of reverse-osmosis concentrate of print and dyeing wastewater by electro-oxidation process with controlled oxidation-reduction potential (ORP)[J]. Chemosphere, 2018, 201: 621-626.

[4] SHEN L, WANG W, LI T, et al. Powdered activated coke for COD removal in the advanced treatment of mixed chemical wastewaters and regeneration by Fenton oxidation [J]. Chemical engineering journal, 2019, 371: 631–638.

[5] OTURAN M A, AARON J J. Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: principles and applications: A review[J]. Critical reviews in environmental science and technology, 2014, 44: 2577-2641.

[6] NIU J, LI Y, SHANG E, et al. Electrochemical oxidation of perfluorinated compounds in water[J]. Chemosphere, 2016, 146: 526-538.

[7] HUPERT M, MUCK A, WANG J, et al. Conductive diamond thin-films in electrochemistry[J]. Diamond and related materials, 2003, 12: 1940-1949.

[8] HE Y, LIN H, GUO Z, et al. Recent developments and advances in boron-doped diamond electrodes for electrochemical oxidation of organic pollutants[J]. Separation and purification technology, 2019, 212: 802-821.

[9] WU M, ZHAO G, LI M, et al. Applicability of boron-doped diamond electrode to the degradation of chloride-mediated and chloride-free wastewaters[J]. Journal of hazardous materials, 2009, 163(1): 26-31.

[10] GARCIA-SEGURA S, KELLER J, BRILLAS E, et al. Removal of organic contaminants from secondary effluent by anodic oxidation with a boron-doped diamond anode as tertiary treatment[J]. Journal of hazardous materials, 2015, 283: 551-557.

[11] LU X R, DING M H, ZHANG C, et al. Comparative study on stability of boron doped diamond coated titanium and niobium electrodes[J]. Diamond and related materials, 2019, 93: 26-33.

[12] LU X R, DING M H, ZHANG C, et al. Investigation on

microstructure evolution and failure mechanism of boron doped diamond coated titanium electrode during accelerated life test[J]. Thin solid films, 2018, 660: 306-313.

[13] SCHWARZOVÁ P K, VOSÁHLOVÁ J, BAREK J, et al. Influence of boron content on the morphological, spectral, and electroanalytical characteristics of anodically oxidized boron-doped diamond electrodes[J]. Electrochimica acta, 2017, 243: 170-182.

[14] WATANABE T, SHIMIZU T K, TATEYAMA Y, et al. Giant electric double-layer capacitance of heavily boron-doped diamond electrode[J]. Diamond and related materials, 2010, 19(7-9): 772-777.

[15] XU J, NATSUI K, NAOI S, et al. Effect of doping level on the electrochemical reduction of CO_2 on boron-doped diamond electrodes[J]. Diamond and related materials, 2018, 86: 167-172.

[16] FERREIRA N G, SILVA L L G, CORAT E J, et al. Kinetics study of diamond electrodes at different levels of boron doping as quasi-reversible systems[J]. Diamond and related materials, 2002, 11(8): 1523-1531.

[17] NICHOLSON R S. Theory and application of cyclic voltammetry for measurement of electrode reaction kinetics [J]. Analytical chemistry, 1965, 37(11): 1351-1355.

[18] 张祖训, 汪尔康. 电化学原理和方法[M]. 北京: 科学出版社, 2000.
ZHANG Zu-xun, WANG Er-kang. Principles and methods of electrochemistry[M]. Beijing: Science Press, 2000.

[19] 巴德 A J, 福克纳 L R. 电化学方法原理和应用[M]. 邵元华, 朱果逸, 董献堆, 等译. 北京: 化学工业出版社, 2005.
BARD A J, FAULKNER L R. Electrochemical method fundamentals and application[M]. SHAO Yuan-hua, ZHU Guo-yi, DONG Xian-dui, et al, Translate. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.

[20] JAROSOVÁ R, BEZERRA D S, MUNSON C, et al. Assessment of heterogeneous electron-transfer rate constants for soluble redox analytes at tetrahedral amorphous carbon, boron-doped diamond, and glassy carbon electrodes[J]. Physica status solidi (A), 2016, 213(8): 2087-2098.

[21] FISCHER A E, SHOW Y, SWAIN G M. Electrochemical performance of diamond thin-film electrodes from different commercial sources[J]. Analytical chemistry, 2004, 76(9): 2553-2560.

[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): 206-214.

[23] PANIZZA M, CERISOLA G. Removal of colour and COD from wastewater containing acid blue 22 by electrochemical oxidation[J]. Journal of hazardous materials, 2008, 153(1-2): 83-88.

[24] SHAILENDRA K, SEEMA S, VIMAL C S. Electro-oxidation of nitrophenol by ruthenium oxide coated titanium electrode: Parametric, kinetic and mechanistic study[J]. Chemical engineering journal, 2015, 263: 135-143.

[25] OZCAN A, YÜCEL S, KOPARAL A S, et al. Propham mineralization in aqueous medium by anodic oxidation using boron-doped diamond anode: Influence of experimental parameters on degradation kinetics and mineralization efficiency[J]. Water research, 2008, 42(12): 2889-2898.

[26] MARTINEZ E J, ROSAS J G, GONZALEZ R, et al. Treatment of vinasse by electrochemical oxidation: evaluating the performance of boron-doped diamond (BDD)-based and dimensionally stable anodes (DSAs)[J]. International journal of environmental science and technology, 2017, 15(6): 1-10.

[27] ZHANG C, YANG L, RONG F, et al. Boron-doped diamond anodic oxidation of ethidium bromide: Process optimization by response surface methodology[J]. Electrochimica acta, 2012, 64(none): 100-109.

[28] JARRAH N, MUAZU N D. Simultaneous electro-oxidation of phenol, CN^-, S^{2-} and NH_4^+ in synthetic wastewater using boron doped diamond anode[J]. Journal of environmental chemical engineering, 2016, 4(3): 2656-2664.

[29] YAVUZ Y, KOPARAL A S, ÖĞÜTVEREN Ü B, et al. Phenol degradation in a bipolar trickle tower reactor using boron-doped diamond electrode[J]. Journal of environmental engineering, 2008, 134(1): 24-31.

[30] ZHANG C, LU X R, LU Y, et al. Titanium-boron doped diamond composite: A new anode material[J]. Diamond and related materials, 2019, 98: 107490.