

单晶 SiC 化学机械抛光基础研究——电芬顿反应条件优化及 6H-SiC 氧化效果分析

邓家云, 潘继生, 阎秋生

(广东工业大学 机电工程学院, 广州 510006)

摘要: **目的** 揭示电芬顿参数对生成羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 最大浓度和 $\cdot\text{OH}$ 总量的影响规律, 实现电芬顿反应对单晶 6H-SiC 氧化腐蚀的最大化。**方法** 通过 6 因素 5 水平正交试验, 分析电压大小、电极种类、氧化剂过氧化氢 (H_2O_2) 浓度、催化剂种类、催化剂浓度以及反应液 pH 等参数对电芬顿反应生成 $\cdot\text{OH}$ 最大浓度和 $\cdot\text{OH}$ 总量的影响规律, 找出最佳试验组合和主要影响因素, 并利用最佳试验组合与同等条件下的芬顿反应对单晶 6H-SiC 进行氧化腐蚀对比分析。**结果** 影响电芬顿反应生成 $\cdot\text{OH}$ 最大浓度和 $\cdot\text{OH}$ 总量的主次顺序为: 催化剂种类 > 电压大小 > H_2O_2 浓度 > 催化剂浓度 > pH > 电极种类。其中, 催化剂种类、电压、氧化剂浓度影响显著, 影响因子分别为 45%、22%、12% 和 30%、19%、41%。与同等条件下的芬顿反应相比, 电芬顿反应生成的 $\cdot\text{OH}$ 最大浓度、 $\cdot\text{OH}$ 总量分别提高了 61.34% 和 68.62%, 在 6H-SiC 表面能形成更多 SiO_2 氧化层。**结论** 电芬顿反应通过控制电参数, 能够加速 Fe^{3+} 向 Fe^{2+} 转化并原位生成部分 H_2O_2 , 补充反应过程中 H_2O_2 的消耗, 提高 $\cdot\text{OH}$ 生成总量, 加速 $\cdot\text{OH}$ 对单晶 SiC 基片的氧化腐蚀作用。

关键词: 电芬顿; 6H-SiC; 化学机械抛光; 正交试验; 羟基自由基; 氧化反应

中图分类号: TG356.28; TN305.2 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2020)04-0064-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.04.008

Basic Research on Chemical Mechanical Polishing of Single Crystal SiC—Optimization of Electro-Fenton Reaction Conditions and Analysis of 6H-SiC Oxidation Effect

DENG Jia-yun, PAN Ji-sheng, YAN Qiu-sheng

(School of Electromechanical Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

ABSTRACT: The work aims to reveal the effects of the maximum concentration of hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$) and the total

收稿日期: 2020-03-05; 修订日期: 2020-04-10

Received: 2020-03-05; Revised: 2020-04-10

基金项目: NSFC-广东联合基金 (U1801259); 广州市科技计划项目资助 (201904010300); 广东省自然科学基金 (No.2019A1515011243)

Fund: Supported by the NSFC-Guangdong Joint Fund Project (U1801259), Guangzhou Science and Technology Project (201904010300) and Natural Science Foundation of Guangdong Province (No.2019A1515011243)

作者简介: 邓家云 (1991—), 男, 博士研究生, 主要研究方向为光电材料超光滑平坦化加工。

Biography: DENG Jia-yun (1991—), Male, Doctor, Research focus: ultra-smooth planarization of optoelectronic materials.

通讯作者: 阎秋生 (1962—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为难加工材料的剪切、磨削和微细加工技术。邮箱: qsyang@gdut.edu.cn

Corresponding author: YAN Qiu-sheng (1962—), Male, Doctor, Professor, Research focus: shearing, grinding and micromachining of difficult to machine materials. E-mail: qsyang@gdut.edu.cn

引文格式: 邓家云, 潘继生, 阎秋生. 单晶 SiC 化学机械抛光基础研究——电芬顿反应条件优化及 6H-SiC 氧化效果分析[J]. 表面技术, 2020, 49(4): 64-73.

DENG Jia-yun, PAN Ji-sheng, YAN Qiu-sheng. Basic research on chemical mechanical polishing of single crystal SiC—Optimization of Electro-Fenton reaction conditions and analysis of 6H-SiC oxidation effect[J]. Surface technology, 2020, 49(4): 64-73.

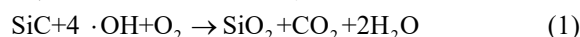
concentration of $\cdot\text{OH}$ generated by the Electro-Fenton parameters, so as to maximize the Electro-Fenton reaction on single crystal 6H-SiC oxidation corrosion. The influence rules of the voltage, electrode types, oxidant concentration of hydrogen peroxide (H_2O_2), catalyst types, catalyst concentration, and reaction solution pH and other parameters were optimized through the six-factor five-level orthogonal experiment to generate maximum concentration of $\cdot\text{OH}$ and total concentration of $\cdot\text{OH}$ and find the best experimental combination and main influencing factors were found. Then, the optimal experimental combination and Fenton reaction under the same conditions were used to compare and analyze on the single crystal 6H-SiC oxidation corrosion. The order of factors influencing the maximum concentration of $\cdot\text{OH}$ and the total concentration of $\cdot\text{OH}$ generated by the Electro-Fenton reaction was catalyst type > voltage > H_2O_2 concentration > catalyst concentration > pH > electrode type; of which, catalyst type, voltage, and oxidant concentration had significant effects, with impact factors of 45%, 22%, 12% and 30%, 19%, 41%, respectively. Compared with the Fenton reaction under the same conditions, the maximum concentration of $\cdot\text{OH}$ and the total concentration of $\cdot\text{OH}$ produced by the Electro-Fenton reaction increased by 61.34% and 68.62%, respectively, and more SiO_2 oxide layers could be formed on the 6H-SiC surface. The Electro-Fenton reaction can accelerate the conversion of Fe^{3+} to Fe^{2+} and generate a portion of H_2O_2 in situ by controlling the electrical parameters, supplement the consumption of H_2O_2 during the reaction, increase the total concentration of $\cdot\text{OH}$ produced, and accelerate the oxidative and corrosive effect of $\cdot\text{OH}$ on the single crystal SiC substrate.

KEY WORDS: Electro-Fenton; 6H-SiC; chemical mechanical polishing; orthogonal experimental; hydroxyl radical; oxidation reaction

羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 是活性性、进攻性最强的活性分子, 具有非常高的反应速率常数、电负性和极强的氧化还原电位 (2.8 eV) [1-2], 利用 $\cdot\text{OH}$ 作为氧化剂的高级氧化技术被广泛应用于污水处理[3]、土壤修复[4]、垃圾渗滤液处理[5]、重金属络合物降解[6]以及光学材料超精密加工[7]等方面。

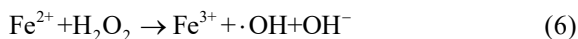
Kubota 等[8]利用铁棒在 H_2O_2 溶液中进行了芬顿氧化试验, 经过 6 h 的加工, 与铁棒接触的 4H-SiC 表面出现了划痕, 证实了芬顿反应用于 SiC 加工的可行性。Lu 等[7]以 FeSO_4 和 H_2O_2 为芬顿试剂, 利用芬顿反应产生的 $\cdot\text{OH}$ 对 6H-SiC 进行芬顿辅助化学机械抛光 (Fenton-CMP), 获得了 R_a 为 0.187 nm、MRR 为 154.1 nm/h 的超光滑表面。Yuan 等[9]以 H_2O_2 为氧化剂、 TiO_2 为紫外光吸附剂, 利用紫外光催化 H_2O_2 分解产生的 $\cdot\text{OH}$ 对 4H-SiC 进行氧化腐蚀, 揭示紫外光辅助化学机械抛光 (UV-CMP) 4H-SiC 的反应机理, 最终, 利用此方法获得了 RMS 为 0.35 nm 的无损伤表面。Yamamura 等[10]将氮气作为反应气体, 通过高频 ($f=13.56$ MHz) 电源产生大气压等离子体区域, 利用在区域内部生成的 $\cdot\text{OH}$ 的强氧化性将 4H-SiC 基片的表面氧化成 SiO_2 氧化层, 使其硬度从 37.4 GPa 降低到 4.5 GPa, 然后以 CeO_2 为磨料对 4H-SiC 基片进行等离子体辅助抛光 (PAP) 加工, 获得了 RMS 为 0.3 nm 的无划痕表面。CMP 是通过借助磨粒机械作用及化学腐蚀的协同作用来完成微量材料去除, 化学反应速率与机械去除速率不匹配是造成 CMP 效率过低的主要原因。由于 $\cdot\text{OH}$ 高级氧化技术在污水处理中的成熟应用, 学者们发现该氧化技术同样可以用于 SiC 等光学材料的化学机械抛光加工, 通过 $\cdot\text{OH}$ 对 SiC

的化学氧化作用 (反应原理如式(1)所示) 与磨料对氧化层的机械去除作用的协调, 可以有效提高材料的去除效率和加工质量。采用 $\cdot\text{OH}$ 氧化技术对 SiC 进行化学机械抛光, 关键在于如何控制 $\cdot\text{OH}$ 的生成速率和生成总量, 以达到化学反应速率可控的目的。



电芬顿技术是近年来在污水处理技术中发展起来的一种基于芬顿反应的电化学高级氧化技术, 集合了电化学和芬顿法的特点[11]。电芬顿反应的基本原理是: 电场及酸性环境下, 在阳极生成 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} , 如式(2)~(4)所示, 与此同时, 利用曝气法增大体系中的溶氧量, 在阴极表面生成 H_2O_2 , 如式(5)所示, 生成的 H_2O_2 和 Fe^{2+} 作为芬顿试剂的持续来源, 通过控制电场作用控制 H_2O_2 和 Fe^{2+} 的生成速率, 从而达到控制如式(6)所示的芬顿反应持续生成 $\cdot\text{OH}$ 的目的[12]。除此之外, 溶液中选择性地加入了 Fe^{2+} 和 H_2O_2 , 能够提高 $\cdot\text{OH}$ 的生成速率[13]。吴月等[14]利用铁板为阳极、不锈钢板为阴极, 外加 H_2O_2 的电芬顿-铁氧化法, 研究了 H_2O_2 投加量、初始 pH、电流密度、曝气条件等因素对废水处理效果的影响。研究发现, 随着 H_2O_2 投加量的增大, 废水化学需氧量去除率增加, 但 H_2O_2 利用率降低。随着电流密度的增大, 可电解出较多的 Fe^{2+} , 产生较多的 $\cdot\text{OH}$ 。Shih 等[15]也通过外加 H_2O_2 的电芬顿-铁氧化法研究了电流密度、Fe 催化剂浓度等参数对化学镀镍废水降解效果的影响, 结果表明, 随着电流密度、Fe 催化剂浓度的增大, 废水的化学需氧量去除率、镍的去除率增加, 与同等条件下的芬顿反应、类芬顿反应相比, 该方法处理效果更好。可见, 电芬顿法可以通过电参数有效控制电化学作用,

使其持续、稳定、可控地生成·OH。本文基于这一原理,尝试采用电芬顿法对单晶 SiC 氧化腐蚀,为电芬顿法应用于单晶 SiC 超光滑抛光提供理论依据。



在电芬顿试验中,影响因素众多,正交试验可以利用较少的试验综合分析各个因素对试验结果的影响,从试验中区分出主要因素和次要因素,获得最佳工艺参数组合。本文首先采用六因素五水平正交试验,以生成的·OH 最大浓度和·OH 总量为目标,研究不同因素对电芬顿反应生成·OH 的影响规律并找出主要影响因素;最后,与同等条件下的芬顿反应对单晶 6H-SiC 进行氧化腐蚀对比试验,探索电芬顿法对单晶 6H-SiC 的氧化腐蚀效果。

1 试验

1.1 试验材料

试验中所用试剂为: H_2O_2 (AR, 质量分数为 30%),

Fe_3O_4 (粒径为 80 nm, 98%纯度), Fe_2O_3 (AR, 纯度 $\geq 99\%$), 还原铁粉 (AR, 纯度 $\geq 99\%$), CrCl_3 (AR, 质量分数为 98%), 羰基铁粉 (Carbonyl iron powder (CIP), 粒径为 3 μm , 99%纯度), 香豆素 (AR, 质量分数为 98%), 7-羟基香豆素 (AR, 质量分数为 98%), 盐酸羟胺 (AR, 质量分数为 98%), 乙酸铵 (AR), 冰乙酸 (AR), 甲醇 (色谱级, >99.9%纯度), 硫酸 (AR, 质量分数为 98.5%), 氢氧化钠 (AR, 质量分数为 98.5%)。试验样品为经过化学机械抛光后的 2 英寸单晶 N 型 6H-SiC 的 C 面, 原始表面粗糙度 R_a 为 0.3 nm 左右, 利用激光切割成 1 cm \times 1 cm 小样片。

1.2 试验装置及试验设计

试验原理与装置如图 1 所示。采用三电极恒电位体系, 工作电极为石墨毡 (Graphite felt, GF), 对电极为铂片 (Pt), 饱和甘汞电极作为参比电极。配制含 0.3 mol/L 的 Na_2SO_4 电解质、不同种类和浓度的催化剂、不同浓度氧化剂的电芬顿溶液 100 mL, 并用硫酸和氢氧化钠调节 pH。为找出影响电芬顿的主要因素, 利用正交阵列 $L_{25}(5^6)$ 来设计 6 因素 5 水平的正交试验: 因子 A 表示电压, B 表示电极种类, C 表示氧化剂 H_2O_2 浓度, D 表示催化剂种类, E 表示催化剂浓度, F 表示溶液 pH 值。试验因素及水平如表 1 所示。

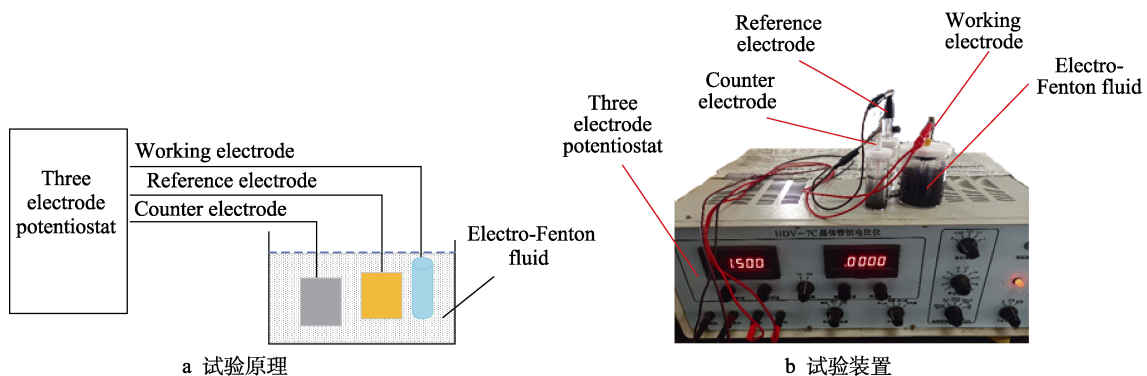


图 1 电芬顿试验原理与装置
Fig.1 Test principle (a) and test device (b) of Electro-Fenton

表 1 试验因素和水平
Tab.1 Test factors and levels

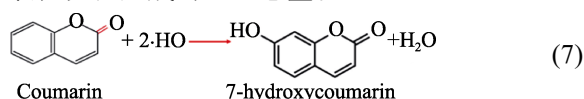
Factors	A(Voltage)/V	B(Types of electrodes)/(cm \times cm)	C(Concentration of H_2O_2)/wt%	D(Types of catalyst)	E(Concentration of catalyst)/wt%	F(pH)
Level 1	0.25	1 \times 1(Pt)	2.5	Fe_3O_4	0.5	2.5
Level 2	0.50	2 \times 2(Pt)	5.0	Fe_2O_3	1.0	3.0
Level 3	0.75	1 \times 1(GF)	7.5	Fe	1.5	3.5
Level 4	1.00	2 \times 2(GF)	10.0	CIP	2.0	4.0
Level 5	1.25	3 \times 3(GF)	12.5	CrCl_3	2.5	4.5

1.3 试验效果表征

为研究电芬顿中不同因素对·OH 生成的影响规律, 在不同条件下进行 3 h 试验, 对试验中的·OH 浓

度进行检测, 并以此为目标优化试验参数, 利用优化的参数对单晶 6H-SiC 进行氧化腐蚀试验, 分析试验过程中 Fe^{2+} 浓度、 Fe^{3+} 浓度、 H_2O_2 浓度的变化规律, 并对氧化后的产物进行检测, 具体方法如下。

1) $\cdot\text{OH}$ 浓度检测。利用香豆素为定量检测 $\cdot\text{OH}$ 的探针分子^[16-17]。如式(7)所示, 香豆素与 $\cdot\text{OH}$ 有 14.5% 的概率发生反应, 生成高荧光物质 7-羟基香豆素。该物质在发射波长/激发波长为 450 nm/326 nm 处有最大荧光强度, 且荧光强度与其浓度成正比。首先, 配制一系列不同浓度的 7-羟基香豆素标准溶液, 用荧光分光光度计 (FL-4600, Hitachi High-Technologies Corporation, Japan) 测量 7-羟基香豆素的荧光强度, 绘制荧光强度-7-羟基香豆素溶液浓度标准曲线, 并求解回归方程。然后, 再测量电芬顿/芬顿中的 $\cdot\text{OH}$ 浓度时, 每次取样 1.6 mL, 加入 0.4 mL 的 $\cdot\text{OH}$ 猝灭剂甲醇溶液终止反应, 摇匀后静置 5 min, 利用 FL-4600 测量其荧光强度值。通过标准浓度曲线及回归方程求解出相应的 7-羟基香豆素浓度, 通过式(8)计算出相应的 $\cdot\text{OH}$ 浓度, 利用各时刻下 $\cdot\text{OH}$ 浓度与时间的积分, 表征反应生成的 $\cdot\text{OH}$ 总量。



$$C_{(\cdot\text{OH})} = C_{(7\text{-hydroxycoumarin})} / 14.5\% \quad (8)$$

2) Fe^{2+} 浓度检测^[18-19]。 Fe^{2+} 在 pH 为 3~9 之间会与邻菲罗啉溶液生成稳定的橙红色络合物, 此络合物颜色的深浅与样品中 Fe^{2+} 浓度成正比, 且该络合物在波长约为 510 nm 处有最大吸光度值。首先, 通过配制一系列不同浓度的 Fe^{2+} 标准浓度溶液, 绘制吸光度- Fe^{2+} 标准浓度曲线并求解回归方程。然后, 在测量电芬顿/芬顿中的 Fe^{2+} 浓度时, 每次取样 2 mL 于 50 mL 具塞比色管中, 加入 1 mL 盐酸溶液 (1 mL 浓盐酸+3 mL 蒸馏水), 5 mL 缓冲溶液 (40 g 乙酸铵+50 mL 冰乙酸, 定容至 100 mL), 2 mL 0.5% (m/V) 的邻菲罗啉溶液, 然后加去离子水至标线, 摇匀。静置 10~15 min 后, 利用紫外光可见光分光光度计 (UV-9600, 北京瑞利分析仪器有限公司) 测量其吸光度值。通过标准浓度曲线及回归方程求解相应的 Fe^{2+} 浓度。

3) H_2O_2 浓度检测^[20]。草酸钛钾 ($\text{K}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$) 溶液与 H_2O_2 在酸性条件下反应生成稳定的橙黄色络合物——过钛酸 (PTA), 此络合物颜色的深浅与样品中 H_2O_2 的浓度成正比, 且该络合物对波长约为 400 nm 的紫外光有最大吸光度值。首先, 通过配制一系列不同标准浓度的 H_2O_2 溶液, 绘制吸光度- H_2O_2 标准浓度曲线并求解回归方程。然后, 在测量电芬顿/芬顿中的 H_2O_2 浓度时, 每次取样 1 mL, 稀释 250 倍后再取样 2 mL, 加入 4 mL 3 mol/L 的 H_2SO_4 溶液、4 mL 0.05 mol/L $\text{K}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 溶液, 摇匀后静置 10 min, 利用 UV-9600 测量其吸光度值, 通过标准浓度曲线及回归方程求解相应的 H_2O_2 浓度。

4) 电芬顿/芬顿反应产物检测。利用扫描电子显微镜 (SEM, TM3030, 日本株式会社日立高新技术公司) 及能谱仪 (EDS, Bruker Nanotechnology Co.,

Ltd. Beijing) 对上述氧化前后的单晶 SiC 基片的表面形貌和元素含量进行分析。

2 试验结果和讨论

2.1 试验结果

各条件下, 电芬顿反应生成 $\cdot\text{OH}$ 最大浓度和 $\cdot\text{OH}$ 总量的结果如表 2 所示。表中: K_{\max} 、 K_{total} 为各影响因素同一水平下的平均值, R_{\max} 、 R_{total} 表示各影响因素同一水平下平均值中最大值与最小值之差, 表征各因素在其取值范围内试验结果的变化幅度值, 通过该值可以判断各因素的主次影响顺序, R 越大, 表示该因素的水平变化对试验结果的影响越大, 因素越重要。利用各影响因素下试验数据值的偏差平方和与总误差的比值计算 F_{\max} 、 F_{total} , 用于表征各影响因素的显著性, 其值越大, 影响越显著。利用 F_{\max} 、 F_{total} 所占的百分比计算各因素的影响因子^[21]。

2.2 极差及影响因子分析

根据极差 R_{\max} 和 R_{total} 的大小可知, 六种因素对于生成 $\cdot\text{OH}$ 最大浓度及 $\cdot\text{OH}$ 总量的影响规律基本一致, 其主次顺序为: 催化剂种类>电压>氧化剂 H_2O_2 浓度>催化剂浓度>pH 值>电极种类。图 2 为各因素对生成 $\cdot\text{OH}$ 最大浓度和 $\cdot\text{OH}$ 总量的影响因子图。从图中可以看出, 对生成 $\cdot\text{OH}$ 最大浓度和 $\cdot\text{OH}$ 总量影响最大的因素分别为催化剂种类 (因素 D)、电压 (因素 A) 和氧化剂 H_2O_2 浓度 (因素 C), 这三个因素为主要影响因素, 其影响因子分别为 45%、22%、12% 和 30%、19%、41%, 而催化剂浓度 (因素 E)、溶液 pH 值 (因素 F) 和电极种类 (因素 B) 的影响最小, 分别为 10%、5%、6% 和 7%、1%、2%。

2.3 效应曲线分析

图 3、图 4 为生成 $\cdot\text{OH}$ 最大浓度和 $\cdot\text{OH}$ 总量随各因素的变化效应曲线。从图 3、图 4 中可以看出, 六种因素对生成 $\cdot\text{OH}$ 最大浓度及 $\cdot\text{OH}$ 总量的效应曲线的变化趋势基本一致。当电压、 H_2O_2 浓度、催化剂浓度增大时, 生成的 $\cdot\text{OH}$ 最大浓度值和 $\cdot\text{OH}$ 总量先增大后减小, 分别在电压为 1.00 V、 H_2O_2 质量分数为 7.5%、催化剂质量分数为 2.0% 时有 $\cdot\text{OH}$ 最大浓度值和 $\cdot\text{OH}$ 总量。当电极种类为 Pt 时, 随电极表面积增大, 生成的 $\cdot\text{OH}$ 最大浓度值和 $\cdot\text{OH}$ 总量持续增大; 当电极种类为 GF 时, 随电极表面积增大, 生成的 $\cdot\text{OH}$ 最大浓度值和 $\cdot\text{OH}$ 总量先减小后增大。当催化剂种类不同时, 各种催化剂的催化能力各不同, 其中, Fe_3O_4 的催化能力最强, 生成的 $\cdot\text{OH}$ 最大浓度值和 $\cdot\text{OH}$ 总量最大。当溶液 pH 增大时, 生成的 $\cdot\text{OH}$ 最大浓度值和 $\cdot\text{OH}$ 总量振荡变化, 但变化的幅度较小, 在 pH 为 3.5 时, 有 $\cdot\text{OH}$ 最大浓度值和 $\cdot\text{OH}$ 总量。其主要原因为:

表 2 $L_{25}(5^6)$ 正交试验结果
Tab.2 $L_{25}(5^6)$ orthogonal experimental results

No.	A(Voltage)/ V	B(Types of electrodes)/ (cm×cm)	C(Concentration of H_2O_2)/wt%	D(Types of catalyst)	E(Concentration of catalyst)/wt%	F(pH)	Max concentration of $\cdot OH/(\mu mol \cdot L^{-1})$	Total concentration of $\cdot OH/\mu mol$
1	0.25	1×1(Pt)	2.5	Fe_3O_4	0.5	2.5	41.39	3935.28
2	0.25	2×2(Pt)	5.0	Fe_2O_3	1.0	3.0	37.24	3282.51
3	0.25	1×1(GF)	7.5	Fe	1.5	3.5	34.32	3004.70
4	0.25	2×2(GF)	10.0	CIP	2.0	4.0	26.60	2810.03
5	0.25	3×3(GF)	12.5	$CrCl_3$	2.5	4.5	12.24	1643.72
6	0.50	1×1(Pt)	5.0	Fe	2.0	4.5	21.70	2422.08
7	0.50	2×2(Pt)	7.5	CIP	2.5	2.5	68.99	5200.02
8	0.50	1×1(GF)	10.0	$CrCl_3$	0.5	3.0	29.76	2864.58
9	0.50	2×2(GF)	12.5	Fe_3O_4	1.0	3.5	72.92	9264.60
10	0.50	3×3(GF)	2.5	Fe_2O_3	1.5	4.0	4.49	517.30
11	0.75	1×1(Pt)	7.5	$CrCl_3$	1.0	4.0	38.23	4783.94
12	0.75	2×2(Pt)	10.0	Fe_3O_4	1.5	4.5	169.66	16056.83
13	0.75	1×1(GF)	12.5	Fe_2O_3	2.0	2.5	157.96	12831.71
14	0.75	2×2(GF)	2.5	Fe	2.5	3.0	71.45	7449.15
15	0.75	3×3(GF)	5.0	CIP	0.5	3.5	29.38	2624.04
16	1.00	1×1(Pt)	10.0	Fe_2O_3	2.5	3.0	41.67	3938.89
17	1.00	2×2(Pt)	12.5	Fe	0.5	4.0	18.22	1461.00
18	1.00	1×1(GF)	2.5	CIP	1.0	4.5	31.74	2552.52
19	1.00	2×2(GF)	5.0	$CrCl_3$	1.5	2.5	30.58	2741.62
20	1.00	3×3(GF)	7.5%	Fe_3O_4	2.0	3.5	199.21	17201.01
21	1.25	1×1(Pt)	12.5	CIP	1.5	3.0	103.83	7734.67
22	1.25	2×2(Pt)	2.5	$CrCl_3$	2.0	3.5	3.66	541.95
23	1.25	1×1(GF)	5.0	Fe_3O_4	2.5	4.0	166.78	10751.71
24	1.25	2×2(GF)	7.5	Fe_2O_3	0.5	4.5	50.68	5309.89
25	1.25	3×3(GF)	10.0	Fe	1.0	2.5	113.54	10655.57
$K_{\max 1}$	30.356	49.364	29.544	129.992	33.883	82.490	1576.21	
$K_{\max 2}$	39.572	59.554	57.135	58.407	58.734	56.789		
$K_{\max 3}$	93.336	82.112	78.286	51.844	68.575	67.897		
$K_{\max 4}$	64.283	50.446	76.246	52.107	81.826	49.663		
$K_{\max 5}$	87.695	71.771	73.032	22.893	72.224	57.204		
R_{\max}	62.980	32.748	48.742	107.099	47.943	32.828		
F_{\max}	5.047	1.279	2.668	10.204	2.144	1.049		
$K_{\text{total } 1}$	2935.246	4562.972	2999.242	11441.884	3238.956	7072.838		141 579.30
$K_{\text{total } 2}$	4053.718	5308.462	4364.390	5176.060	6107.828	5053.960		
$K_{\text{total } 3}$	8749.132	6401.042	7265.180	4998.498	6011.022	6527.258		
$K_{\text{total } 4}$	5579.008	5515.058	7099.910	4184.256	7161.356	4064.796		
$K_{\text{total } 5}$	6998.756	6528.326	6587.138	2515.160	5796.686	5597.006		
R_{total}	5813.886	1965.354	4265.938	8926.724	3922.400	3008.042		
F_{total}	3.138	0.390	6.788	5.104	1.243	0.126		

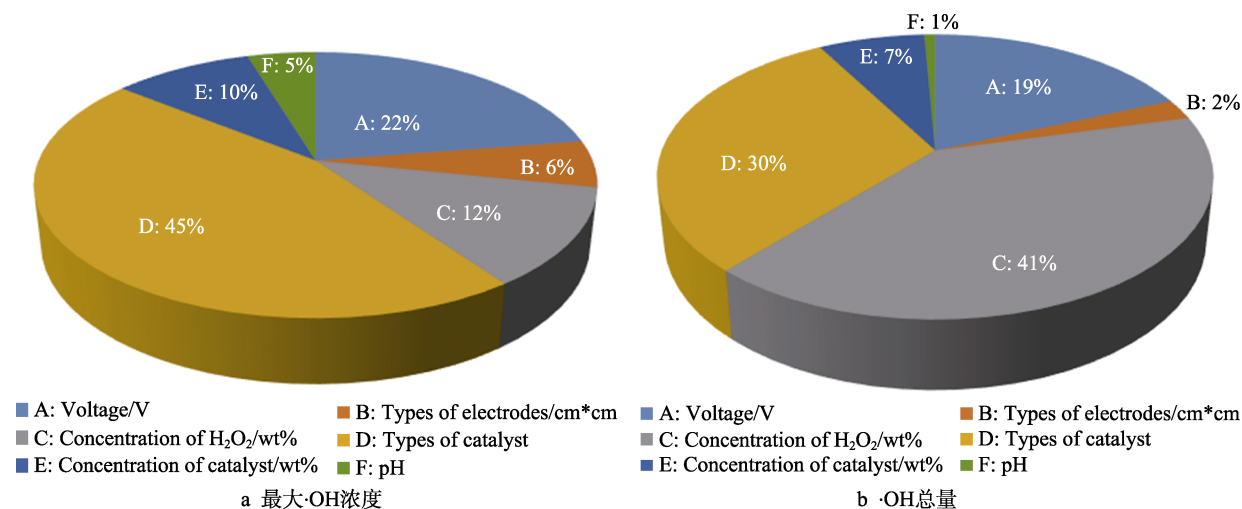


图 2 各因素对生成最大 $\cdot\text{OH}$ 浓度和 $\cdot\text{OH}$ 总量的影响因子图
Fig.2 Impact factors of Electro-Fenton process factors on the formation of $\cdot\text{OH}$:
a) Maximum concentration of $\cdot\text{OH}$; b) Total concentration of $\cdot\text{OH}$

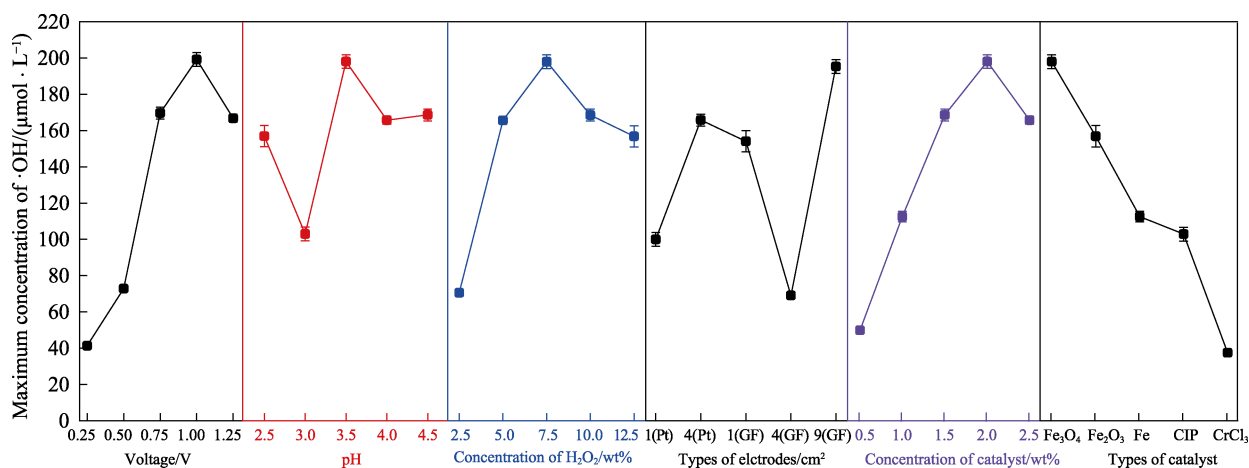


图 3 各因素对生成最大 $\cdot\text{OH}$ 浓度的效应曲线图
Fig.3 Effect curves of various factors on the formation of maximum concentration of $\cdot\text{OH}$

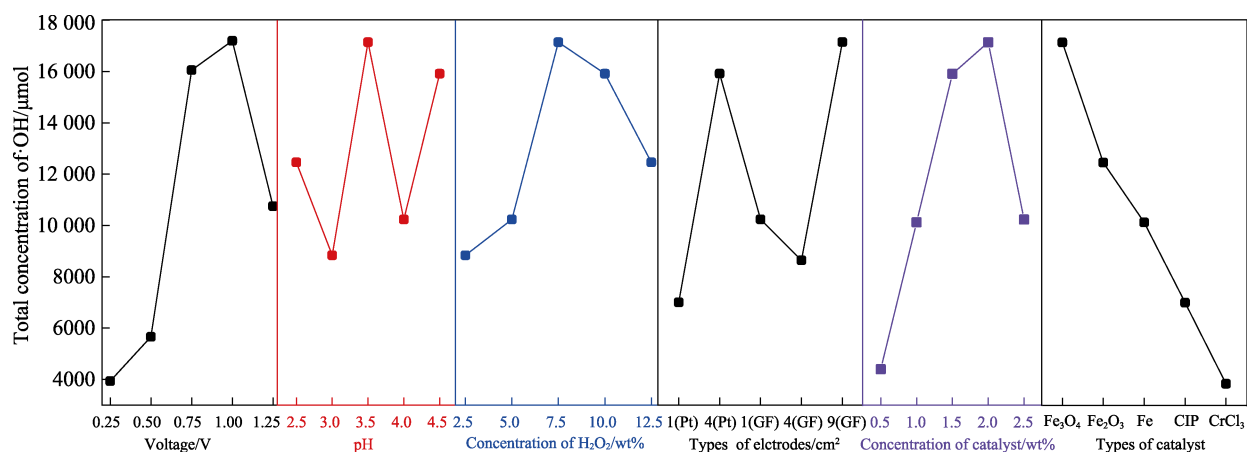


图 4 各因素对生成 $\cdot\text{OH}$ 总量的效应曲线图
Fig.4 Effect curves of various factors on the formation of total concentration of $\cdot\text{OH}$

催化剂种类影响电芬顿中电离出自由金属阳离子的能力，影响催化 H_2O_2 生成 $\cdot\text{OH}$ 的能力，而催化剂的电离能力取决于其离子键或者金属键的键能，键能越大，越难电离出金属阳离子，而键能与晶体结构中阴

阳离子之间的距离成反比。晶体中阴阳离子间的距离与其晶格常数相关，一般来讲，晶格常数越小，晶体中阴阳离子之间的距离越小，离子键越强。所选的 5 种催化剂，其晶格常数如表 3 所示。从表中看出，晶

格常数的大小顺序是 $\text{Fe}_3\text{O}_4 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{CIP} > \text{CrCl}_3 > \text{Fe}$ 。如果单纯考虑晶格常数的影响,这5种催化剂电离出金属阳离子的能力应该是 $\text{Fe}_3\text{O}_4 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{CIP} > \text{CrCl}_3$,还原铁粉无法电离出阳离子,无法直接比较。但由于CIP是通过CO与铁在高温高压下反应,生成5羰基铁油状物(如式9),经低压分离、退火防氧化处理而得到的金属粉末,其稳定性远高于还原铁粉,而还原铁粉也可以在酸性环境中微电解出 Fe^{2+} ,故在这5种固相催化剂中,电离出金属阳离子能力强弱顺序为 $\text{Fe}_3\text{O}_4 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{Fe} > \text{CIP} > \text{CrCl}_3$,其催化生成 $\cdot\text{OH}$ 的能力依次减弱,表明了 Fe_3O_4 更适宜用作电芬顿的催化剂。

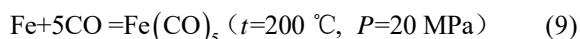


表3 不同催化剂的晶格常数 a
Tab.3 Lattice constants a of different catalysts

Types of catalyst	Lattice constants a/nm
Fe	0.3358
CIP	0.7394
Fe_2O_3	0.8236
Fe_3O_4	0.8419
CrCl_3	0.6070

外加电压是电芬顿反应的驱动力,其大小直接影响电芬顿的反应效率,加速催化剂阳离子的转移,只有当外加电压大于电化学反应的分解电压(约为0.76 V)时,反应才能顺利进行。增大外加电压,反应速率增加,促进 $\cdot\text{OH}$ 的生成,但当外加电压超过一定值时,将有大量的电能消耗于副反应,阻碍 $\cdot\text{OH}$ 的生成,所以外加电压不宜过高。在此试验中,最佳外加电压为1.0 V。

氧化剂 H_2O_2 是催化剂催化生成 $\cdot\text{OH}$ 的直接来源,其浓度直接影响 $\cdot\text{OH}$ 的生成。在电芬顿试验中,增大 H_2O_2 初始浓度能够促进其与催化剂电离出的金属阳离子反成 $\cdot\text{OH}$ 的能力,生成较多的 $\cdot\text{OH}$,而当 H_2O_2 过量时, H_2O_2 一方面会发生如式(10)所示的副反应,消耗反应生成的 $\cdot\text{OH}$,另一方面,高浓度的 H_2O_2 在电极 Pt 的催化作用下,会发生如式(11)所示的自分解反应,降低 H_2O_2 浓度,影响与金属阳离子反应生成 $\cdot\text{OH}$ 的浓度,且 H_2O_2 初始浓度越高,这些反应越剧烈,生成 $\cdot\text{OH}$ 的浓度越低,故最佳 H_2O_2 质量分数为7.5%。



根据极差及影响因子分析认为,在此电芬顿反应中,催化剂浓度、溶液 pH 值和电极种类对 $\cdot\text{OH}$ 生成的影响并不显著,故不作详细分析。综上,可以认为,最佳电芬顿反应参数为:催化剂为 Fe_3O_4 ,电压为1.0 V,氧化剂 H_2O_2 质量分数为7.5%,催化剂质量分数为2.0%,电极种类为3 cm×3 cm的石墨毡, pH 为3.5,即第20组试验。此条件下, $\cdot\text{OH}$ 最大浓度为199.21 $\mu\text{mol/L}$, $\cdot\text{OH}$

总量为17201.01 μmol 。

3 单晶 SiC 的电芬顿腐蚀试验

利用上述优化的试验参数与同等条件下的芬顿反应对单晶 SiC 基片进行3 h的氧化腐蚀试验,氧化前后 SiC 的表面形貌图(SEM)和EDS元素能谱图如图5所示。从SEM图中可以看出,氧化前,原始SiC表面光滑平坦。从EDS能谱图看出,原始SiC表面主要是Si、C两种元素。氧化后, SiC 表面出现了明显的紧密排列雪花状的氧化层,说明 $\cdot\text{OH}$ 与SiC的表面发生了化学反应。从EDS能谱图可以看出,氧化后, SiC 表面主要元素除Si、C元素之外, O元素含量大幅度增加, C和Si元素的比例发生改变。电芬顿/芬顿氧化后, O元素的原子百分比分别由原始的0.04%变为31.17%和26.45%, C元素的原子百分比分别由原始的30.16%变为18.82%和20.93%, Si元素的原子百分比分别由原始的69.81%变为49.40%和51.73%,试样中的Fe元素原子百分比均不足1.0%,说明氧元素的增加并不是催化剂颗粒粘附或催化剂被氧化造成的,而是因为 $\cdot\text{OH}$ 与SiC反应生成了 SiO_2 和 CO_2 , 导致 O 元素含量急剧增加,而生成的 CO_2 气体从 SiC 表面逃逸,造成了 C 元素含量下降。同时,由于生成的氧化层与基底之间的结合力小,在反应过程中或清洗过程中出现了氧化层的脱落,造成了 Si 元素含量的下降。

对比图5b和图5c可以看出,电芬顿/芬顿氧化过的SiC基片表面,电芬顿组出现了较芬顿组厚度大、范围广的氧化区域,同时,电芬顿组的O元素含量大于芬顿组, C元素含量小于芬顿组,说明电芬顿组的氧化能力较芬顿组强,生成的 $\cdot\text{OH}$ 较芬顿组多。

为了弄清电芬顿法较芬顿法对SiC氧化效果好的原理以及通过控制电参数控制 $\cdot\text{OH}$ 的生成速率的原理,对同等条件下的电芬顿/芬顿反应中 $\cdot\text{OH}$ 、 H_2O_2 、 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 浓度进行检测,结果如图6—图8所示。

从图6可以看出,随着反应的进行,电芬顿/芬顿中的 $\cdot\text{OH}$ 浓度先增大后减小,在120 min时, $\cdot\text{OH}$ 浓度分别从初始的2.096 $\mu\text{mol/L}$ 和2.675 $\mu\text{mol/L}$ 上升到最大值161.749 $\mu\text{mol/L}$ 和100.409 $\mu\text{mol/L}$,电芬顿组中的 $\cdot\text{OH}$ 最大浓度较芬顿组增加了61.34%, $\cdot\text{OH}$ 总量较芬顿组增加了68.62%,且同一时刻,电芬顿组的 $\cdot\text{OH}$ 浓度高于芬顿组。

从图7可以看出,在电芬顿/芬顿反应中, H_2O_2 浓度均在持续降低,但在电芬顿中,由于有电化学生成 H_2O_2 (如式(5)所示)的存在,能及时补充部分 H_2O_2 的消耗,导致 H_2O_2 浓度下降速率在与芬顿组相当的同时,还能生成较芬顿组高的 $\cdot\text{OH}$ 浓度。

从图8可以看出,在电芬顿/芬顿反应中, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 浓度均在持续升高,但电芬顿中的 Fe^{2+} 浓度明显高于芬顿组,芬顿组中的 Fe^{3+} 浓度高于电芬顿组。主

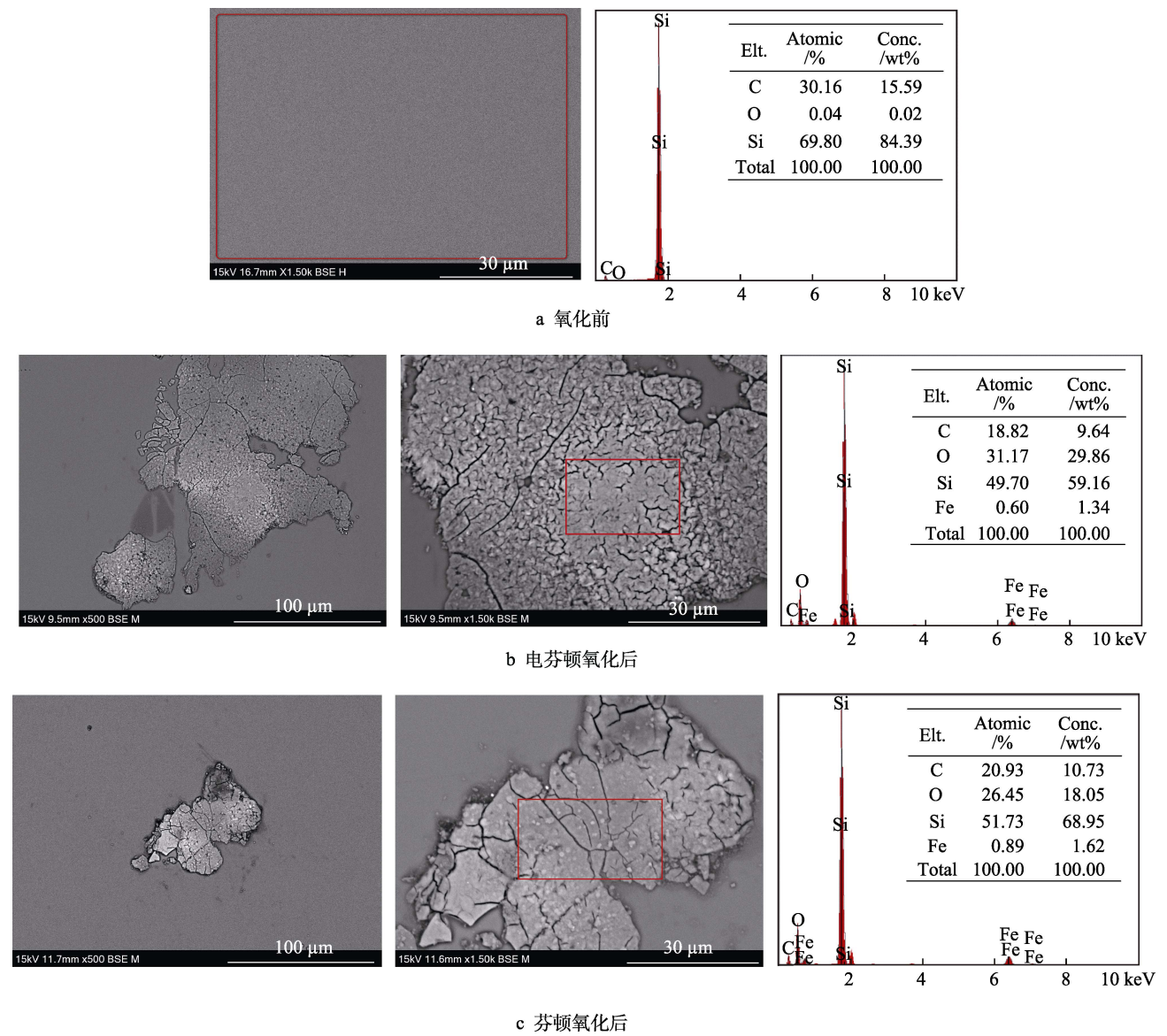


图 5 电芬顿/芬顿氧化前后 SiC 基片表面 SEM 图和 EDS 元素含量图
Fig.5 SEM images and EDS spectra for element contents on the surface of SiC substrates before and after Electro-Fenton/Fenton oxidation: a) before oxidation; b) after Electro-Fenton oxidation; c) after Fenton oxidation

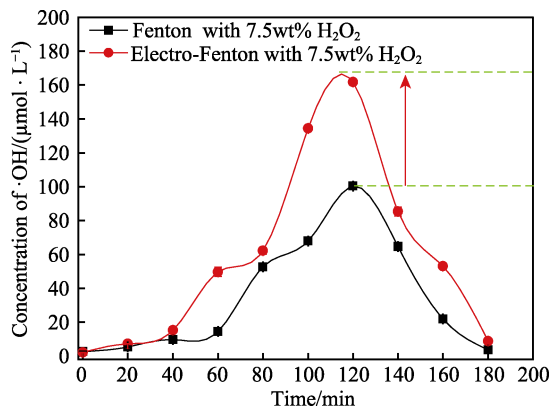


图 6 电芬顿/芬顿反应中 $\cdot\text{OH}$ 浓度变化规律
Fig.6 Change rules of $\cdot\text{OH}$ concentration in Electro-Fenton/Fenton reaction

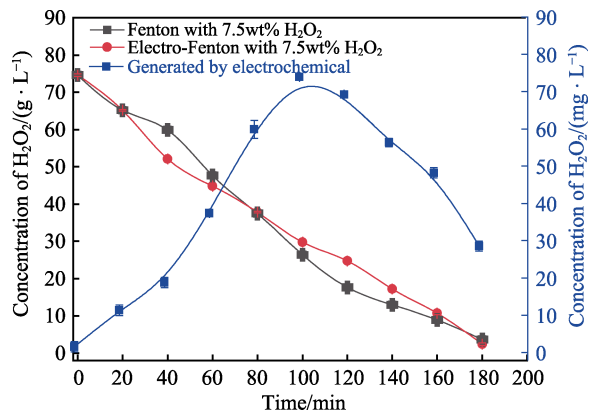


图 7 电芬顿/芬顿反应中 H_2O_2 浓度变化规律
Fig.7 Change rules of H_2O_2 concentration in Electro-Fenton/Fenton reaction

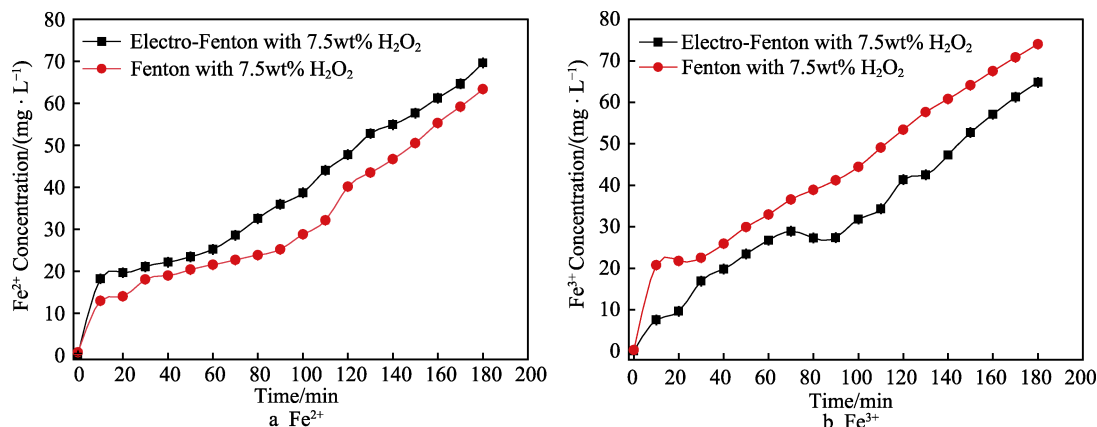
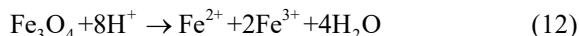


图8 电芬顿/芬顿反应中 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 浓度变化规律
Fig.8 Change rules of Fe^{2+} a) and Fe^{3+} b) concentration in Electro-Fenton/Fenton reaction

要原因为, 电化学的作用促进了 Fe_3O_4 催化剂在酸性反应环境中的电离 (如式(12)所示), 增加了 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} , 同时促进了 Fe^{3+} 向 Fe^{2+} 的转化 (如式(4)所示), 提高了 Fe^{2+} 的再生能力。



综合图5—图8可以看出, 在电芬顿中, 通过控制电参数, 加速了 Fe^{3+} 向 Fe^{2+} 的转化, 同时, 电化学作用原位生成部分 H_2O_2 , 减缓了反应过程中 H_2O_2 的消耗, 两者的作用, 促进 $\cdot\text{OH}$ 生成, 故在同等条件下, 电芬顿较芬顿生成了更多的 $\cdot\text{OH}$, 加速了单晶 SiC 的氧化作用, 生成了更多的氧化物。

4 结论

1) 电芬顿反应过程中影响生成羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 最大浓度及 $\cdot\text{OH}$ 总量的规律基本一致, 影响因素的主次顺序为: 催化剂种类 > 电压大小 > 过氧化氢浓度 > 催化剂浓度 > 溶液 pH 值 > 电极种类。其中, 催化剂种类、电压、氧化剂浓度影响显著, 为主要因素, 对 $\cdot\text{OH}$ 最大浓度及 $\cdot\text{OH}$ 总量的影响因子分别达到 45%、22%、12% 和 30%、19%、41%。综合分析得到 $\cdot\text{OH}$ 最大浓度及 $\cdot\text{OH}$ 总量的最优试验条件为: 催化剂为 Fe_3O_4 , 电压为 1.0 V, 氧化剂 H_2O_2 质量分数为 7.5%, 催化剂质量分数为 2.0%, 电极种类为 3 cm×3 cm 的石墨毡, pH 为 3.5。

2) 在单晶 SiC 腐蚀反应中, 电芬顿反应比芬顿反应有较好的效果。在最优电芬顿反应试验条件下, 由于电场作用, 电芬顿反应中 $\cdot\text{OH}$ 最大浓度、 $\cdot\text{OH}$ 总量分别提高了 61.34% 和 68.62%。电芬顿氧化后的 6H-SiC 表面较芬顿反应出现了厚度大、范围广的 SiO_2 氧化层, 电芬顿反应能够加速 6H-SiC 的氧化腐蚀作用。

3) 在电芬顿反应中, 通过控制电参数, 可以改变 Fe^{3+} 向 Fe^{2+} 的转化速率和控制原位生成部分 H_2O_2 的总量, 实现对 $\cdot\text{OH}$ 最大浓度及 $\cdot\text{OH}$ 总量的电参数控制, 达到对单晶 SiC 的 C 面可控腐蚀, 为可控电芬顿单晶 SiC 超光滑抛光提供了理论基础。

参考文献:

- [1] KISHIMOTO N, HATTA M, KATO M, et al. Effects of oxidation-reduction potential control and sequential use of biological treatment on the electrochemical Fenton-type process[J]. Process safety and environmental protection, 2017, 105: 134-142.
- [2] WU H F, WANG S H. Impacts of operating parameters on oxidation-reduction potential and pretreatment efficacy in the pretreatment of printing and dyeing wastewater by Fenton process[J]. Journal of hazardous materials, 2012, 243: 86-94.
- [3] WANG N N, ZHENG T, ZHANG G S, et al. A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment[J]. Journal of environmental chemical engineering, 2016, 4(1): 762-787.
- [4] GHARAEI A, KHOSRAVI-NIKOU M R, ANVARIPOUR B. Hydrocarbon contaminated soil remediation: A comparison between Fenton, sono-Fenton, photo-Fenton and sono-photo-Fenton processes[J]. Journal of industrial and engineering chemistry, 2019, 79: 181-193.
- [5] SRUTHI T, GANDHIMATHI R, RAMESH S T, et al. Stabilized landfill leachate treatment using heterogeneous Fenton and Electro-Fenton processes[J]. Chemosphere, 2018, 210: 38-43.
- [6] FU F L, WANG Q, TANG B. Fenton and Fenton-like reaction followed by hydroxide precipitation in the removal of Ni(II) from NiEDTA wastewater: A comparative study[J]. Chemical engineering journal, 2009, 155(3): 769-774.
- [7] LU J B, CHEN R, LIANG H Z, et al. The influence of concentration of hydroxyl radical on the chemical mechanical polishing of SiC wafer based on the Fenton reaction[J]. Precision engineering, 2018, 52: 221-226.
- [8] KUBOTA A, YAGI K, MURATA J, et al. A study on a surface preparation method for single-crystal SiC using an Fe catalyst[J]. Journal of electronic materials, 2009, 38(1): 159-163.
- [9] YUAN Z W, HE Y, SUN X W, et al. UV-TiO₂ photocatalysis-assisted chemical mechanical polishing 4H-SiC wafer[J]. Materials and manufacturing processes, 2018, 33(11): 1214-1222.

- [10] YAMAMURA K, TAKIGUCHI T, UEDA M, et al. Plasma assisted polishing of single crystal SiC for obtaining atomically flat strain-free surface[J]. *CIRP Annals*, 2011, 60(1): 571-574.
- [11] NIDHEESH P V, GANDHIMATHI R. Trends in Electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview[J]. *Desalination*, 2012, 299: 1-15.
- [12] QIU S, HE D, MA J X, et al. Kinetic modeling of the Electro-Fenton process: quantification of reactive oxygen species generation[J]. *Electrochimica acta*, 2015, 176: 51-58.
- [13] BRILLAS E, SIRÉS I, OTURAN M A. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on fenton's reaction chemistry[J]. *Chemical reviews*, 2009, 109(12): 6570-6631.
- [14] 吴月, 孙宇维, 王崇, 等. 曝气及外加 H_2O_2 强化电芬顿法处理石化反渗透浓水[J]. *化工进展*, 2017, 36(9): 3523-3530.
- WU Yue, SUN Yu-wei, WANG Dong, et al. Enhanced treatment of petrochemical reverse osmosis concentrate by an Electro-Fenton process with dosing H_2O_2 and aeration[J]. *Chemical industry and engineering progress*, 2017, 36(9): 3523-3530.
- [15] SHIH Y, LIN C, HUANG Y. Application of Fered-Fenton and chemical precipitation process for the treatment of electroless nickel plating wastewater[J]. *Separation and purification technology*, 2013, 104: 100-105.
- [16] TOKUMURA M, MORITO R, HATAYAMA R, et al. Iron redox cycling in hydroxyl radical generation during the photo-Fenton oxidative degradation: dynamic change of hydroxyl radical concentration[J]. *Applied catalysis B: environmental*, 2011, 106(3-4): 565-576.
- [17] LOUIT G, FOLEY S, CABILLIC J, et al. The reaction of coumarin with the OH radical revisited: hydroxylation product analysis determined by fluorescence and chromatography[J]. *Radiation physics and chemistry*, 2005, 72(2-3): 119-124.
- [18] SMITH L E. Analysis of commercial phenothiazine used as an insecticide[J]. *Industrial & engineering chemistry analytical edition*, 1938, 10(2): 60-64.
- [19] MEHLIG J P, HULETT H R. Spectrophotometric determination of iron with o-phenanthroline and with nitro-o-phenanthroline[J]. *Industrial and engineering chemistry*, 1942, 11(14): 869-871.
- [20] 姜成春, 庞素艳, 马军, 等. 钛盐光度法测定 Fenton 氧化中的过氧化氢[J]. *中国给水排水*, 2006(4): 88-91.
- JIANG Cheng-chun, PANG Su-yan, MA Jun, et al. Spectrophotometric determination of hydrogen peroxide in fenton reaction with titanium oxalate[J]. *China water & wastewater*, 2006(4): 88-91.
- [21] ZHANG P, FENG X Y, YANG J F. Research on a processing model of CMP 6H-SiC (0001) single crystal wafer[J]. *Journal of semiconductors*, 2014, 35(9): 96001-96002.

(上接第 54 页)

- [15] SINGH A K, JHA S, PANDEY P M. Design and development of nanofinishing process for 3D surfaces using ball end MR finishing tool[J]. *International journal of machine tools & manufacture*, 2011, 51(2): 142-151.
- [16] KALA P, PANDEY P M. Comparison of finishing characteristics of two paramagnetic materials using double disc magnetic abrasive finishing[J]. *Journal of manufacturing processes*, 2015, 17: 63-77.
- [17] VERMA G C, KALA P, PANDEY P M. Experimental investigations into internal magnetic abrasive finishing of pipes[J]. *International journal of advanced manufacturing technology*, 2016, 88(5-8): 1-12.
- [18] GUO J, AU K H, SUN C N, et al. Novel rotating-vibrating magnetic abrasive polishing method for double-layered internal surface finishing[J]. *Journal of materials processing technology*, 2019, 264: 422-437.
- [19] VISHWAS G, ANANT K S. Modelling of surface roughness in a new magnetorheological honing process for internal finishing of cylindrical workpieces[J]. *International journal of mechanical sciences*, 2018, 144: 679-695.
- [20] LI W, LI X, YANG S, et al. A newly developed media for magnetic abrasive finishing process: material removal behavior and finishing performance[J]. *Journal of materials processing technology*, 2018, 260: 20-29.
- [21] 郭保成, 黄允凯, 彭飞, 等. Halbach 阵列盘式永磁电机的解析计算[J]. *中国电机工程学报*, 2019, 39(1): 291-297.
- GUO Bao-cheng, HUANG Yun-kai, PENG Fen, et al. An analytical model for axial flux permanent magnet machines with halbach array[J]. *Proceedings of the Chinese Society for Electrical Engineering*, 2019, 39(1): 291-297.
- [22] 罗成, 张昆仑, 靖永志. 新型 Halbach 阵列永磁电动悬浮系统垂向稳定性[J]. *交通运输工程报*, 2019, 19(2): 101-109.
- LUO Cheng, ZHANG Kun-lun, JING Yong-zhi. Vertical stability of permanent magnet EDS system with novel Halbach array[J]. *Journal of traffic and transportation engineering*, 2019, 19(2): 101-109.
- [23] 张桂香, 赵玉刚, 赵东标, 等. 大壁厚内圆槽磁力光整加工装置设计[J]. *机械科学与技术*, 2012, 31(6): 861-864.
- ZHANG Gui-xiang, ZHAO Yu-gang, ZHAO Dong-biao, et al. Design of a magnetic-abrasive finishing device for inner surface groove of thick tubing[J]. *Mechanical science and technology for aerospace engineering*, 2012, 31(6): 861-864.
- [24] 陈春增, 张桂香, 赵玉刚. 磁力研磨加工的永磁极结构优化设计[J]. *现代制造工程*, 2017(1): 7-11.
- CHEN Chun-zeng, ZHANG Gui-xiang, ZHAO Yu-gang. Simulation design of permanent magnetic pole on magnetic abrasive finishing[J]. *Modern manufacturing engineering*, 2017(1): 7-11.
- [25] 代国义. 分布式永磁极的设计及其光整加工不锈钢薄板的实验研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2016: 19-20.
- DAI Guo-yi. The design of distributed permanent magnet pole and experimental study of stainless steel sheet finishing[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2016: 19-20.