

超声强化金刚石膜电极电化学降解效率的机制

沈世豪, 赵国华*, 吴梅芬, 雷燕竹, 刘梅川

(同济大学化学系, 上海 200092)

摘要: 从电化学氧化的传质过程、吸附与脱附、电极反应 3 个步骤, 考察了超声强化金刚石膜电极(BDD)电化学降解效率的机制. 超声对上述 3 个步骤都有显著影响. 超声增强了污染物的传质过程, 苯酚和邻苯二甲酸的传质系数分别由 5.4×10^{-6} m/s 和 6.7×10^{-6} m/s 增大至 2.0×10^{-5} m/s, 提高了 270% 和 199%. 污染物在 BDD 电极表面的电化学吸附特性决定了超声对吸附与脱附过程的作用. 苯酚的吸附量大, 但中间产物难于脱附, 超声虽然使得吸附量由 6.49×10^{-10} mol/cm² 减小至 1.39×10^{-10} mol/cm², 但促进了产物的脱附, 产生了正效应, 有利于直接氧化, 氧化峰电流提高了 32%; 邻苯二甲酸的吸附能力弱, 超声使得吸附量由 1.25×10^{-11} mol/cm² 进一步减小至 3.11×10^{-12} mol/cm², 产生了负效应, 导致直接氧化消失. 超声可以显著提高 BDD 电极的降解效率, 而且对苯酚降解的促进作用更为明显. 苯酚的平均电化学氧化能量利用率提高了 287%, 高于邻苯二甲酸的 224%, 这主要是因为超声可以同时强化苯酚的直接氧化和间接氧化, 但对于邻苯二甲酸, 间接氧化得到了加强, 却不发生直接氧化.

关键词: 电化学氧化; 金刚石膜电极; 超声; 传质; 吸附量; 平均电化学氧化能量利用率

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)07-1930-07

Mechanism of Enhancement on Boron-doped Diamond Electrode Electrochemical Degradation Efficiency by Ultrasound

SHEN Shi-hao, ZHAO Guo-hua, WU Mei-fen, LEI Yan-zhu, LIU Mei-chuan

(Department of Chemistry, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Mass transport process, adsorption and desorption, and electrochemical reaction were analyzed to investigate the mechanism of enhancement on boron-doped diamond (BDD) electrode electrochemical degradation efficiency by ultrasound (US). US has considerable influences on the above steps of electrochemical oxidation. Mass transport coefficients of Ph and PA reach 2.0×10^{-5} m/s with US, from 5.4×10^{-6} m/s and 6.7×10^{-6} m/s in EC process, increasing by 270% and 199%, respectively. The effect of US on adsorption and desorption has relationship with electrochemical adsorption properties of pollutants on BDD electrode surface. The adsorption amount of Ph decreases from 6.49×10^{-10} mol/cm² to 1.39×10^{-10} mol/cm², with the desorption of polymer intermediates promoted, so US makes positive effect with benefit to direct oxidation and oxidation peak current increases by 32%. For PA, the adsorption amount decreases from 1.25×10^{-11} mol/cm² to 3.11×10^{-12} mol/cm² with US, and no direct oxidation happens in US-EC process. US can improve degradation efficiency of BDD electrode and the enhancement on Ph degradation is more effective. Average electrochemical oxidation energy efficiency (AEE) of Ph increases by 287%, more than 224% of PA. This is because both direct and indirect oxidation for Ph can be enhanced by US, while for PA, direct oxidation almost disappears.

Key words: electrochemical oxidation; BDD electrode; ultrasound; mass transport; adsorption amount; average electrochemical oxidation energy efficiency

由于难生化降解污染物的种类和数量不断增加, 高级氧化技术日益受到关注, 然而有时采用单一降解技术难以达到理想效果, 因此联用技术成为了近年来研究的热点之一^[1,2]. 电化学氧化被称为环境友好处理技术, 具有广泛的应用前景. 尤其掺硼金刚石膜电极(BDD)由于具有电势窗口宽、析氧电位高、背景电流低、化学性能稳定等优点^[3,4], 可以有效降解各类有机污染物^[5]. 超声(US)技术也是一种能够降解某些污染物的处理技术^[6,7]. 由于超声技术简便易操作, 因此, 近年来超声与光催化氧化^[8,9]、臭氧氧化^[10-12]、电化学氧化^[13,14]等各种技术联用的研究越来越多.

目前认为, 超声对其它氧化技术具有强化辅助效果, 主要是由于超声波的空化作用能够增强污染物的传质过程, 使其与氧化剂或催化反应相界面充分接触; 同时, 空化泡崩塌造成的高温高压促进了羟基自由基的产生^[15,16]. 然而, 污染物在电极上发生电化学氧化降解是一个复杂的过程, 包括 3 个步骤: ①传质过程, 即污染物由本体向电极表面的扩散; ②吸

收稿日期: 2007-09-07; 修订日期: 2007-10-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(20577035, 50478106); 上海市科委项目(0652nm030)

作者简介: 沈世豪(1983~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为环境电化学, E-mail: jeffsshsh@126.com

* 通讯联系人, E-mail: ghzhao@tongji.edu.cn

附与脱附,即电极附近的污染物吸附到电极表面以及氧化产物在电极表面脱附;③电化学反应,即吸附在电极表面的污染物失去电子发生氧化反应,包括直接氧化和间接氧化 2 种途径.目前对超声强化电化学降解技术研究得很不清楚,尤其缺乏超声对传质过程物理量和电化学性质变化的定量分析研究.

本研究比较了电化学处理(EC process)和超声强化电化学处理(US-EC process)降解苯酚和邻苯二甲酸的效果,从传质、吸附与脱附、电化学反应 3 个过程揭示了超声强化 BDD 电极电化学降解效率的机制.

1 材料与方法

1.1 材料及仪器

实验所用 Ph (Sigma 公司)、PA(Sigma 公司)及其它分析试剂均为分析纯.

电化学检测在 CHI 660 工作站(CHI 公司,USA)上进行.实验所用超声装置为 CQ/50 型超声仪.

1.2 电化学及超声强化电化学降解

芳香污染物的电化学降解在带恒温夹套单间圆柱型电解池中进行.以 BDD 电极为阳极,电极面积为 24 cm²,以纯钛板为阴极,极间距为 1 cm,控制电流密度为 20 mA/cm².为了便于比较,实验中配置的 Ph 和 PA 模拟废水的初始 COD 值尽可能相近,经测定分别为 548 mg/L 和 531 mg/L,且溶液中均含有浓度为 0.05 mol/L Na₂SO₄ 电解质,调节 pH 为 3.废水的处理体积均为 200 cm³.进行超声强化电化学降解时,固定超声频率为 33 kHz,功率为 50 W,其余实验条件与电化学降解相同.为防止在超声作用下或电极反应导致溶液温度上升,各种处理过程中均通冷却水控制反应恒温在 10℃.

1.3 分析方法

化学需氧量 COD 采用重铬酸钾标准法测定.试验过程中每一样品 COD 值均经过 3 次平行实验测定后取平均值,误差在 5% 以内.电化学检测实验采用三电极体系,其中以 BDD 电极为工作电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,Pt 电极为对电极.检测所用 Ph 和 PA 溶液的浓度均为 600 mg/L,并含有浓度为 0.05 mol/L Na₂SO₄ 电解质,pH 为 3.采用循环伏安法测定污染物在 BDD 电极上的氧化还原性质,扫速为 500 mV/s,扫描范围为 -2 ~ 2.5 V.采用单电位阶跃计时库仑法测定污染物的吸附量.文中所有电位值均为相对于 SCE 的相对值.

2 结果与讨论

2.1 EC 和 US-EC 反应过程中的污染物传质系数

在污染物电化学氧化反应过程中,极限电流密度 i_{lim} 是一个重要的物理量,它与有机污染物的浓度和 COD 具有以下的关系^[17~20]:

$$i_{lim} = nFk_d c = Fk_d COD/8 \tag{1}$$

式中, n 为一分子有机污染物被完全矿化为 CO₂ 的电子转移数, k_d 为电化学反应过程中有机污染物的平均传质系数, c 为有机污染物的浓度.

根据施加的电流密度 i 的大小,降解反应的控制过程区分为以下 2 种情况^[17~20].

(1)当 $i < i_{lim}$ 时,降解反应是由污染物在电极表面发生的电化学反应速率所控制,所有电流都用于有机物的降解.此时瞬时电流效率(ICE)恒为 1. COD 按式(2)随反应时间呈线性下降:

$$COD_t = COD_0 - 8iAt/FV \tag{2}$$

式中, COD_0 为初始 COD, i 为电流密度, A 为电极面积.在反应实验条件不变时, COD 的降解仅与反应时间 t 有关,与污染物的传质过程无关.此时超声对传质过程将不产生强化作用.

(2)当 $i \geq i_{lim}$ 时,降解反应是由污染物在电极附近的传质过程所控制.由于阳极上会发生析氧等副反应,导致 ICE 下降. COD 的变化如式(3)所示:

$$\ln(COD_t/COD_0) = -k_d At/V \tag{3}$$

由式 3 可知, $\ln(COD_t/COD_0)$ 与降解时间 t 之间存在线性关系.

上述数学模型适用于 EC 和 US-EC 的降解反应过程.按照这 2 种控制过程的分析,可以使反应处于受传质过程控制的阶段,即 $i \geq i_{lim}$ 时,分别测定降解过程中的 COD_t 值,得到 $\ln(COD_t/COD_0)$ - t 直线,由直线的斜率可以求得污染物分别在 EC 和 US-EC 反应过程中的传质系数 $(k_d)_{EC}$ 和 $(k_d)_{US-EC}$ 值,由此定量讨论超声对 BDD 电极电化学降解传质过程的影响.

在 EC 和 US-EC 反应实验中控制电流密度 $i = 20$ mA/cm²,进行恒电流降解,此时降解反应处于传质控制状态.图 1 是由实验结果处理得到的 Ph 和 PA 在 EC 和 US-EC 反应中的 4 条 $\ln(COD_t/COD_0)$ - t 曲线,它们均较好地符合线性函数关系,这证实,式(3)适用于 EC 和 US-EC 这 2 种不同的降解反应.由 4 条直线的斜率计算得到 Ph 和 PA 在 EC 和 US-EC 反应过

程的传质系数值,列于表 1 中.

由表 1 数据可知,无论是 Ph 还是 PA,在施加超声后,传质系数都有很大的提高,PA 的传质系数由 6.7×10^{-6} m/s 增大至 2.0×10^{-5} m/s,提高了 199%;而 Ph 的传质系数由 5.4×10^{-6} m/s 增大至 2.0×10^{-5} m/s,提高了 270%.这说明超声确实强化了污染物从本体到 BDD 电极表面的传质过程,并且 Ph 的传质过程受超声作用的影响强于 PA.进一步比较可发现,在 EC 过程中 PA 的传质系数大于 Ph 的传质系数,但在 US-EC 过程中两者的传质系数相同,这说明当超声对传质过程达到一定强化程度后,超声状况下污染物的传质系数与污染物本身的性质无关,而仅取决于超声的强度.本实验的超声频率为 33 kHz,功率为 50 W.上述结果表明,在该超声强度作用下,Ph 和 PA 在 US-EC 反应中的传质过程已没有

差异.

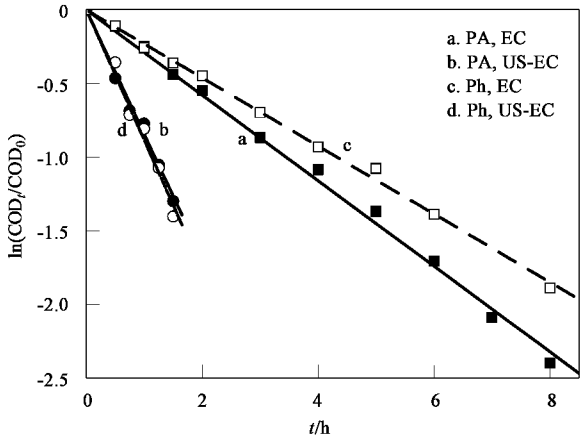


图 1 降解过程中 $\ln(\text{COD}_t/\text{COD}_0)$ 的变化
Fig.1 Variations of $\ln(\text{COD}_t/\text{COD}_0)$ during electrolysis

表 1 Ph 和 PA 在 EC 和 US-EC 反应中的传质系数、吸附量和平均电化学氧化能量利用率
Table 1 Mass transport coefficient, adsorption amount and AEE of Ph and PA in EC and US-EC processes

项目	PA		Ph	
	EC	US-EC	EC	US-EC
传质系数 $k_d/\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	6.7×10^{-6}	2.0×10^{-5}	5.4×10^{-6}	2.0×10^{-5}
$[(k_d)_{\text{US-EC}} - (k_d)_{\text{EC}}]/(k_d)_{\text{EC}}/\%$	—	199	—	270
吸附量 $\Gamma/\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}$	1.25×10^{-11}	3.11×10^{-12}	6.49×10^{-10}	1.39×10^{-10}
$(\Gamma_{\text{US-EC}} - \Gamma_{\text{EC}})/\Gamma_{\text{EC}}/\%$	—	-75	—	-79
完全矿化时 AEE $/\text{g}\cdot(\text{kW}\cdot\text{h})^{-1}$	2.5	8.1	2.3	8.9
$(\text{AEE}_{\text{US-EC}} - \text{AEE}_{\text{EC}})/\text{AEE}_{\text{EC}}/\%$	—	224	—	287

2.2 EC 和 US-EC 反应中污染物的电化学氧化特性和在 BDD 电极表面的吸附量

采用循环伏安法研究了在 EC 和 US-EC 反应中 Ph 和 PA 在 BDD 电极上的氧化还原特性,结果如图 2 所示.在未施加超声的电化学测量中,Ph(曲线 a)和 PA(曲线 e)在 BDD 电极上均有一明显的氧化峰,氧化峰电位分别在 1.41 V 和 1.52 V,峰电流分别为 532 μA 和 418 μA .进行循环伏安连续扫描实验发现,Ph 在扫描的第 2 圈(曲线 b)氧化峰电流急剧下降,降低至 95 μA ,峰电流值下降了 82%,扫描至第 8 圈(曲线 c)时氧化峰几乎消失,同时氧化峰发生左移,峰电位变低.这是由于 Ph 比较容易吸附在 BDD 电极表面,在进行第 1 圈扫描时可产生明显的氧化峰,但同时反应产生的氧化中间产物会形成大量致密的联苯聚合物膜^[21]吸附在电极表面,阻塞电化学反应的活性位点,阻碍反应继续进行.PA 扫描第 2 圈(曲线 f)的氧化峰也发生下降,降低至 218 μA ,峰电流值下降了 48%,至第 5 圈(曲线 g)降至 180 μA ,此后继续扫描峰电流不再下降.这表明 PA 在 BDD

电极上也会形成部分聚合物膜,但程度弱于 Ph.然而,在施加超声作用后,PA 和 Ph 的氧化峰变化却完全相反.与 EC 过程相对应的第 1 圈氧化峰相比,US-EC 过程中 Ph 氧化峰(曲线 d)升高至 700 μA ,峰电流值提高了 32%,超声强化了 Ph 在 BDD 电极上的直接电化学氧化效果.相反,PA 在 US-EC 作用下却几乎观察不到氧化峰的存在(曲线 h),说明超声是极不利于 PA 在 BDD 电极上发生直接电化学氧化,在 US-EC 反应中,PA 只能在电极表面附近通过 H_2O 在电极上产生的羟基自由基得以间接氧化.

笔者分析认为,导致 Ph 与 PA 在 US-EC 反应中电化学氧化特性的不同,除了与污染物本身的化学性质有关以外,还与两者在 BDD 电极表面的吸附能力密切相关.为此,采用单电位阶跃计时库仑法测定了在 EC 和 US-EC 状况下 2 种污染物在 BDD 电极表面的吸附量.根据 Cottrell 理论^[22,23]:

$$Q = nF\Gamma + Q_{\text{dl}} + 2nFAc_{\text{ox}}^0 D^{\frac{1}{2}} t^{\frac{1}{2}} / \pi^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

式中, Q 为总电量, A 为电极实际面积, c_{ox}^0 为溶液中样品的浓度, D 为样品在水溶液中的扩散系数, t 为

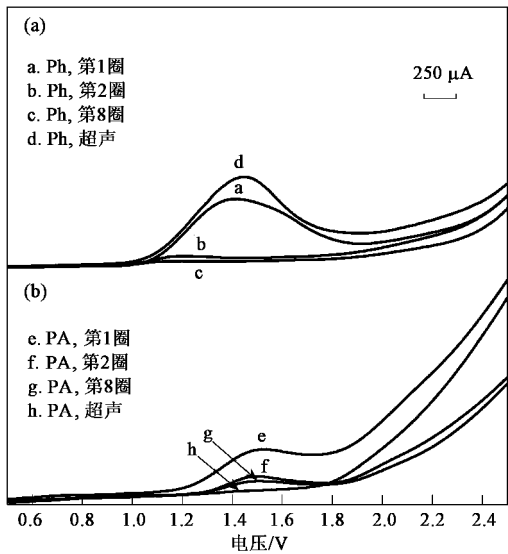


图 2 Ph 和 PA 在金刚石膜电极上的伏安曲线
Fig.2 Voltammograms of Ph and PA obtained using a BDD electrode

时间, Γ 为样品在电极表面的吸附量, Q_{dl} 为双层充电电量. n 为污染物在 BDD 电极上发生氧化反应的电子数, 计算得到 2 种污染物的 n 均为 1^[24]. 由 Cottrell 方程可知, 总电量 Q 与 $t^{1/2}$ 存在线性关系, 在 Ph 和 PA 溶液中测得的计时库仑曲线在电量轴上的截距为 $(nF\Gamma + Q_{dl})$, 在空白介质即硫酸钠溶液中测得的截距为 Q_{dl} , 两者之差即为 $nF\Gamma$, 由此可求得 2 种污染物在电极表面的吸附量 Γ . 数据参见表 1.

由表 1 可知, EC 反应中 Ph 在电极表面的吸附量比 PA 大得多, $(\Gamma_{Ph}/\Gamma_{PA})_{EC} = 51.9$. 这是因为 BDD 电极经阳极化后其表面为氧终端, 带负电荷^[25]. 由于 Ph 的电离常数小于 PA 的电离常数, 在 pH 为 3 的溶液中, Ph 更易与质子结合, 所带正电荷更多, 因此, 与 BDD 电极表面负电荷之间产生的吸引力大, 表面附着力强, 导致吸附量大, 在 EC 反应中生成的氧化中间产物浓度高, 易于阻塞电极表面的活性位点; 相反, BDD 电极表面对 PA 吸附力弱, 因而吸附量小, 在 EC 反应中生成的氧化中间产物的量相对较少. 当在超声的物理作用下, 2 种污染物在 US-EC 反应中吸附量都大幅减小, 但此时 Ph 的吸附量仍比 PA 大得多, Ph 吸附量值仍然在 10^{-10} 数量级, 而 PA 吸附量值低至 10^{-12} 数量级, 而且 US-EC 作用下的 Ph 吸附量比 EC 作用下的 PA 吸附量还大, $(\Gamma_{Ph})_{US-EC}/(\Gamma_{PA})_{EC} = 11.1$. 据此, 笔者进一步推测, 在超声作用下由于 Ph 在 BDD 电极表面的吸附量变小, 电极表面氧化反应速率减小, 不再易于形成致密的聚合物膜, 但由于此时 Ph 在电极表面仍维持合适

的吸附量, 而且超声的“清洗”作用使得 BDD 电极表面的电化学活性位点增多, 因此在 US-EC 反应中电极表面 Ph 的氧化得以持续恒定的进行, 超声对阳极表面的直接氧化反应起到了促进和稳定的效果. 由此分析得出, 由于超声加快了污染物在电极附近的传质速率, 导致电极反应由传质过程控制转为由吸附和脱附过程所控制, 此时, 氧化峰电流的大小由 Ph 在电极表面的吸附和中间产物的脱附决定, 与本体中 Ph 的浓度以及传质过程均无关. 与 Ph 不同, PA 在 EC 反应中在电极表面的吸附量较小, 施加超声后导致吸附量太低, 致使在 US-EC 过程中无法在 BDD 电极表面直接发生电化学氧化.

2.3 EC 和 US-EC 反应中污染物的电化学氧化降解效率

实验研究结果表明, 在单纯超声作用下, 超声降解 3 h 时 COD 去除率仅为 1.3% 和 1.5%, 并且在随后的进一步超声过程中 COD 随时间变化几乎为一水平直线. 由此可见, 在本实验条件下单纯超声对 PA 和 Ph 两者几乎都没有降解效果.

在此, 本研究对比了 2 种污染物在 EC 和 US-EC 处理过程中 COD 去除率的变化趋势, 结果如图 3 所示. 在 EC 反应中, PA(曲线 a)和 Ph(曲线 c)完全氧化降解所需的反应时间分别约为 9.7 h 和 10.8 h; 而在 US-EC 反应中, PA(曲线 b)和 Ph(曲线 d)完全氧化降解所需的反应时间仅约 3.4 h 和 3.2 h. 完全矿化时所需的反应时间依次为: $(t_{Ph})_{EC} > (t_{PA})_{EC} > (t_{PA})_{US-EC} > (t_{Ph})_{US-EC}$. 这表明对于这 2 种污染物, 采用超声强化 BDD 电极电化学氧化可以大大缩短降解时间, 其中 Ph 缩短了 70%, PA 缩短了 65%.

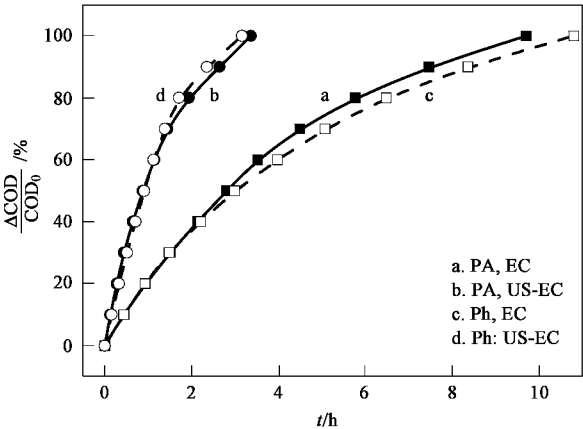


图 3 COD 去除率随时间的衰减曲线
Fig.3 Variations of $\Delta COD/COD_0$ in EC and US-EC processes

还可以从电能利用率的角度作进一步的比较. 定义消耗 1 kW·h 的能量所能去除的 COD 为平均电 化学氧化能量利用率 AEE (average electrochemical oxidation energy efficiency), 可采用下式进行计算:

$$AEE = \int_0^t \frac{(\text{COD}_0 - \text{COD}_t) V}{U(t) Idt} \quad (5)$$

式中 $U(t)$ 为恒电流降解模式下阴阳两极之间的瞬 时电压.

图 4 是 PA 和 Ph 在 EC 和 US-EC 处理过程中的 AEE 随 COD 去除率的变化曲线. 比较同一污染物的 AEE 曲线, 结果表明, 在整个降解过程中, PA 在 US-EC 反应中的 AEE 曲线(曲线 b)始终在 EC 的曲线 (曲线 a)之上, Ph 在 US-EC 反应中的 AEE 曲线(曲线 d)始终在 EC 时的曲线(曲线 c)之上. 这说明超声 使得 2 种污染物降解的电化学能量利用率大大提高. 当污染物去除率达到较高时(例如 COD 去除率 达到 50% 以上), EC 处理中 PA 的 AEE 高于 Ph, 而 US-EC 处理中 Ph 的 AEE 却高于 PA. 这也说明了超 声对 Ph 降解的强化效果更为明显. 计算得到 EC 处 理时 PA 完全矿化时的 $(AEE_{EC})_{PA} = 2.5 \text{ g} \cdot (\text{kW} \cdot \text{h})^{-1}$, 相应的 US-EC 处理时的 $(AEE_{US-EC})_{PA} = 8.1 \text{ g} \cdot (\text{kW} \cdot \text{h})^{-1}$, 提高了 224%. 对于 Ph, $(AEE_{EC})_{Ph} = 2.3 \text{ g} \cdot (\text{kW} \cdot \text{h})^{-1}$, $(AEE_{US-EC})_{Ph} = 8.9 \text{ g} \cdot (\text{kW} \cdot \text{h})^{-1}$, 提高了 287%.

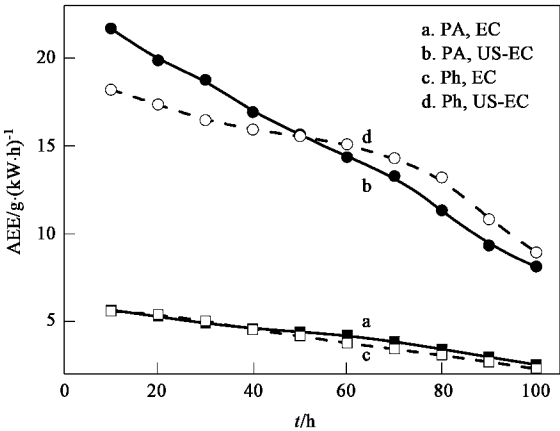


图 4 降解过程中 AEE 的变化

Fig. 4 Variations of AEE in EC and US-EC processes

由上述实验结果表明, 在整个反应中, 超声对传 质、吸附与脱附、电化学反应 3 个过程都产生显著 的影响. 由此可以进一步分析讨论超声强化 BDD 电 极电化学降解效率的实质.

超声可以极大地加速各种污染物从本体到 BDD 电极表面的传质过程, 而且这种强化作用仅取

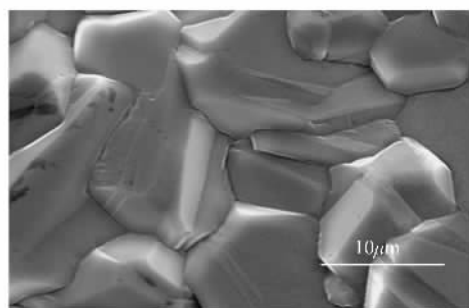
决于超声的强度, 其结果导致各种污染物在 US-EC 反应中的传质过程没有差异. 在 EC 反应中, PA 的 传质过程略快于 Ph, 而在超声作用下, Ph 的传质系 数提高了 270%, PA 的传质系数提高了 199%, 最终两 者在 US-EC 反应中的传质系数相同. 因此, 在超声 强化电化学降解过程中, 污染物本身的传质过程不 是造成各种污染物处理效率高低的因素.

超声对污染物在 BDD 电极表面的吸附与脱附 过程产生了正效应或负效应的作用, 这种作用与污 染物本身的电化学吸附特性有关, 并对污染物的氧 化途径产生了重要的改变. Ph 易于吸附在 BDD 电 极表面, 且氧化产生的聚合中间产物难于脱附, 不利 于 EC 反应的进行; 超声作用下, Ph 的吸附量减少了 79% (见表 1), 但同时促进了致密的聚合物中间体 从电极表面的脱附, 所以有利于反应的进行, 使得 Ph 的直接电化学氧化峰电流提高了 32%, 产生了正 效应作用. PA 在 EC 反应中的吸附量比 Ph 的低 98%, 超声使得吸附量进一步减少 75%, 导致在 US-EC 反应中 PA 难于吸附在 BDD 电极表面, 因而不发 生直接电化学氧化, 只能通过间接氧化得以降解. 之 所以污染物的氧化途径发生改变, 是由于超声使得 污染物在 EC 反应中受传质过程控制转为在 US-EC 反应中受吸附和脱附过程所控制.

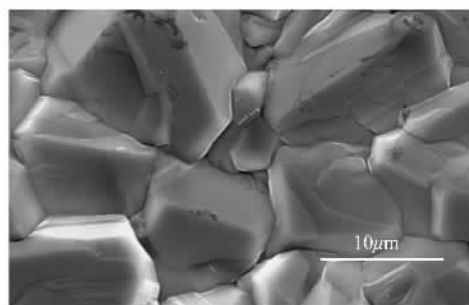
超声使污染物在 BDD 电极表面的氧化反应效 率得到显著的提高, 提高的程度与污染物在 US-EC 反应中的电化学吸附正效应或负效应相关联. 在 EC 反应中, 无论 Ph 还是 PA, 在电极表面反应均通过直 接氧化和间接氧化 2 种反应途径同时进行得以降 解, 此时 Ph 的 AEE 低于 PA. 在超声的作用下, Ph 和 PA 的传质过程均得到了提高, 两者已没有差异, 但 超声对 Ph 在 BDD 电极表面的电化学吸附产生正效 应, 而对 PA 的电化学吸附产生负效应. 由此超声使 Ph 的 AEE 提高 287%, 而 PA 的提高了 224%. 2 种污 染物氧化效率提高程度的不同, 也可归结于超声同 时强化了 Ph 的电化学直接氧化和间接氧化 2 种途 径, 而对于 PA, 超声虽然强化了间接氧化过程, 但直 接氧化几乎消失. 正是不同污染物在电极表面反应 途径的差异, 使得超声对 BDD 电极电化学降解 Ph 的强化效果优于 PA.

本研究还考虑了超声对 BDD 电极表面状态的 影响. 图 5 所示分别为超声前和超声 5 h 后电极的 扫描电镜 (SEM) 照片. 比较发现, 在本实验的超声强 度下, 电极表面形态不会受到破坏, 保存完好. 而且 在降解过程中电压变化幅度很小. 这说明采用 CVD

法制备得到的 BDD 电极稳定,非常适用于超声强化电化学处理技术的应用。



(a) 超声前



(b) 超声5 h后

图5 超声对 BDD 电极表面状况的影响

Fig.5 Influences on BDD electrode by US

3 结论

(1) 在超声强化 BDD 电极电化学降解过程中,超声对电化学氧化反应的 3 个过程,传质、吸附与脱附、电极反应都会产生影响。

(2) 超声可以极大地加速污染物的传质过程,在电化学反应中,PA 的传质过程略快于 Ph,而在超声作用下,Ph 的传质系数提高了 270%,PA 的传质系数提高了 199%,最终两者在 US-EC 反应中的传质系数相同,即强化作用与污染物的种类无关,仅取决于超声的强度.因此污染物本身的传质过程不是造成超声强化电化学处理效率高低的因素。

(3) 超声对污染物的吸附与脱附过程会产生正效应或负效应的作用,这种作用与污染物在 BDD 电极表面的电化学吸附特性有关,并会使氧化途径发生改变.在超声作用下,Ph 在 BDD 电极表面的吸附量从 $6.49 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$ 降低至 $1.39 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$,但促进了聚合物中间体的脱附,使得 Ph 的直接电化学氧化峰电流提高了 32%,产生了正效应;PA 的吸附量由 $1.25 \times 10^{-11} \text{ mol/cm}^2$ 降低至 $3.11 \times 10^{-12} \text{ mol/cm}^2$,导致降解无法通过直接电化学氧化进行,产生了负效应。

(4) 超声能显著提高电化学氧化反应的效率,降低能耗,强化程度与超声对污染物电化学吸附的正效应或负效应相关联.在电化学反应中,Ph 的平均电化学氧化能量利用率低于 PA.但超声对 Ph 的电化学吸附产生正效应,对 PA 的电化学吸附产生负效应,使得氧化途径发生变化,致使 Ph 的 AEE 提高了 287%,高于 PA 的 224%,即超声对 BDD 电极电化学降解 Ph 的促进效果优于 PA。

参考文献:

- [1] Stock N L, Peller J, Vinodgopal K, *et al.* Combinative Sonolysis and Photocatalysis for Textile Dye Degradation[J]. *Environ Sci Technol*, 2000, **34**(9): 1747-1750.
- [2] Pera-Titus M, Garcia-Molina V, Banos M A, *et al.* Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, **47**(4): 219-256.
- [3] Martin H B, Eaton S C, Landau U, *et al.* Electrochemical Effects on Diamond Surfaces: Wide Potential Window, Reactivity, Spectroscopy, Doping Levels and Surface Conductivity [M]. Amsterdam: Elsevier Science, 2005. 26-50.
- [4] Fujishima A, Einaga Y, Rao T N, *et al.* Fundamental and Applied Aspects of Diamond Electrodes[M]. Amsterdam: Elsevier Science, 2005. 556-574.
- [5] Comninellis C, Duo I, Michaud P A, *et al.* Application of Synthetic Boron-Doped Diamond Electrodes in Electrooxidation Processes[M]. Amsterdam: Elsevier Science, 2005. 449-476.
- [6] Destailats H, Hung H M, Hoffmann M R. Degradation of Alkylphenol Ethoxylate Surfactants in Water with Ultrasonic Irradiation[J]. *Environ Sci Technol*, 2000, **34**(2): 311-317.
- [7] Mahalik J P, Madras G. Effect of Alkyl Group Substituents, Temperature, and Solvents on the Ultrasonic Degradation of Poly(*n*-alkyl acrylates)[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2005, **44**(17): 6572-6577.
- [8] Chen Y C, Smirniotis P. Enhancement of Photocatalytic Degradation of Phenol and Chlorophenols by Ultrasound[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2002, **41**(24): 5958-5965.
- [9] Gogate P R, Mujumdar S, Pandit A B. A Sonophotocatalytic Reactor for the Removal of Formic Acid from Wastewater[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2002, **41**(14): 3370-3378.
- [10] Destailats H, Colussi A J, Joseph J M, *et al.* Synergistic Effects of Sonolysis Combined with Ozonolysis for the Oxidation of Azobenzene and Methyl Orange[J]. *J Phys Chem A*, 2000, **104**(39): 8930-8935.
- [11] Hua I, Hoffmann M R. Kinetics and Mechanism of the Sonolytic Degradation of CCl₄: Intermediates and Byproducts[J]. *Environ Sci Technol*, 1996, **30**(3): 864-871.
- [12] Kang J W, Hoffmann M R. Kinetics and Mechanism of the Sonolytic Destruction of Methyl *tert*-Butyl Ether by Ultrasonic Irradiation in the Presence of Ozone[J]. *Environ Sci Technol*, 1998, **32**(20): 3194-3199.
- [13] Walton D J, Iniesta J, Plattes M, *et al.* Sonoelectrochemical effects in electro-organic systems[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2003, **10**(4-5): 209-216.

- [14] Durant A, Francois H, Reisse J, *et al.* Sonoelectrochemistry: The effects of ultrasound on organic electrochemical reduction [J]. *Electrochimica Acta*, 1996, **41**(2): 277-284.
- [15] Adewuyi Y G. Sonochemistry in Environmental Remediation. 1. Combinative and Hybrid Sonophotocatalytic Oxidation Processes for the Treatment of Pollutants in Water[J]. *Environ Sci Technol*, 2005, **39**(10): 3409-3420.
- [16] Trabelsi F, Ait-Lyazidi H, Ratsimba B, *et al.* Oxidation of phenol in wastewater by sonoelectrochemistry [J]. *Chemical Engineering Science*, 1996, **51**(10): 1857-1865.
- [17] 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.
- [18] Rodrigo M A, Michaud P A, Duo I, *et al.* Oxidation of 4-chlorophenol at boron-doped diamond electrode for wastewater treatment[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2001, **148**(5): 60-64.
- [19] Morao A, Lopes A, de Amorim P M T, *et al.* Degradation of mixtures of phenols using boron doped diamond electrodes for wastewater treatment [J]. *Electrochimica Acta*, 2004, **49**(9-10): 1587-1595.
- [20] Gherardini L, Michaud P A, Panizza M, *et al.* Electrochemical oxidation of 4-chlorophenol for wastewater treatment. Definition of normalized current efficiency (φ) [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2001, **148**(6): 78-82.
- [21] Zhi J F, Wang H B, Nakashima T, *et al.* Electrochemical Incineration of Organic Pollutants on Boron-Doped Diamond Electrode. Evidence for Direct Electrochemical Oxidation Pathway [J]. *J Phys Chem B*, 2003, **107**(48): 13389-13395.
- [22] Osteryoung R A. Chronocoulometry. Application to the study of adsorption at an electrode-solution interface[J]. *Prepr Pap-Am Chem Soc Div Fuel Chem*, 1967, **11**(1): 60-65.
- [23] Zhao G H, Qi Y, Tian Y. Simultaneous and Direct Determination of Tryptophan and Tyrosine at Boron-Doped Diamond Electrode [J]. *Electroanalysis*, 2006, **18**(8): 830-834.
- [24] Zhang L, Jiang X, Wang E, *et al.* Attachment of gold nanoparticles to glassy carbon electrode and its application for the direct electrochemistry and electrocatalytic behavior of hemoglobin [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2005, **21**(2): 337-345.
- [25] Beck F, Krohn H, Kaiser W, *et al.* Boron doped diamond/titanium composite electrodes for electrochemical gas generation from aqueous electrolytes [J]. *Electrochimica Acta*, 1998, **44**(2-3): 525-532.