高等学校化学学报
CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES
研究论文

硼掺杂金刚石电极对PFAS的电化学去除性能

张森崇[1,2]，吕继涛[2]，王　森[1]，吕继磊[3]，王少龙[4]，王亚韡[2,5]
（1. 西北大学城市与环境学院，西安 710127；
2. 中国科学院生态环境研究中心，环境化学与生态毒理学国家重点实验室，北京 100085；
3. 湖北碳六科技有限公司，宜昌 443000；4. 中国石油集团工程材料研究院有限公司，西安 710072；
5. 国科大杭州高等研究院环境学院，杭州 310024）

摘要　采用微波等离子化学气相沉积技术，以铌片作为基底，制备了6种不同硼掺杂量的掺硼金刚石（Nb/BDD）电极，探究了不同硼掺杂量对Nb/BDD电极电化学性能及氧化全氟辛酸（PFOA）的影响，并将其应用于不同全氟及多氟烷基类化合物（PFASs）的电化学去除. 结果表明，随着硼掺杂量的增加，Nb/BDD薄膜的晶粒尺寸逐渐减小，电极表面的电子转移速率逐渐增加，但薄膜质量下降，导致其脱落率增加. 以Na_2SO_4作为电解质，在30 mA/cm^{2}电流密度下，以Nb/BDD电极为阳极在120 min内使PFOA的降解率达到78.3%，矿化率在240 min内达到78.1%. 在6种不同硼掺杂量的Nb/BDD电极中，中低掺杂的Nb/BDD电极对PFOA具有更高的降解和矿化能力，说明通过调控BDD的硼掺杂量可实现PFAS的高效电化学去除. 对降解产物进行分析的结果表明，PFOA的电化学降解遵循碳链逐级去除的规律，其中，阳极与污染物之间的直接电子转移是降解的关键起始步骤. 通过对不同链长全氟磺酸（PFSA）和全氟羧酸（PFCA）的电化学降解发现，碳链长度与PFAS的降解率和矿化率呈正比，因此，降解产生的短链产物是限制PFAS彻底矿化的主要原因. 未来需要更加关注短链和超短链PFAS的高效去除，以满足通过电化学技术实现PFAS完全无害化处理的需求.

关键词　全氟化合物；掺硼金刚石电极；电化学氧化；新污染物
中图分类号　O646　　**文献标志码**　A　　doi：10.7503/cjcu20250096

Electrochemical Removal of PFAS by Boron-doped Diamond Electrode

ZHANG Senchong[1,2], LYU Jitao[2], WANG Sen[1*], LYU Jilei[3],
WANG Shaolong[4], WANG Yawei[2,5]
(*1. College of Urban and Environmental Sciences, Northwest University, Xi'an* 710127, *China*;
2. State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, *China*;
3. Hubei Carbon Six Technology Co. Ltd., Yichang 443000, *China*;
4. Tubular Goods Research Institute of China National Petroleum Corporation, Xi'an 710072, *China*;
5. School of Environment, Hangzhou Institute for Advanced Study, University of Chinese Academy of Sciences, Hangzhou 310024, *China*)

Abstract　In this study, six boron-doped diamond (Nb/BDD) electrodes with different boron doping levels were

收稿日期：2025-04-02. 网络首发日期：2025-04-29.
联系人简介：王　森，女，博士，副教授，主要从事新污染物的分析方法、界面迁移和转化过程、生物代谢吸收和毒性效应等方面的研究. E-mail：wangsen@nwu.edu.cn
基金项目：中国科学院战略性先导科技专项B类（批准号：XDB0750000）和国科大杭州高等研究院专项资金（批准号：2024HIAS-P001）资助.
Supported by the Strategic Priority Research Program of the Chinese Academy of Science(No.XDB0750000) and the Research Funds of Hangzhou Institute for Advanced Study, University of Chinese Academy of Sciences(No.2024HIAS-P001).

prepared using niobium flakes as the substrate by microwave plasma chemical vapor deposition, and the effects of different boron doping levels on the electrochemical performance of Nb/BDD electrodes and their oxidation of perfluorooctanoic acid(PFOA) were investigated and applied to the electrochemical removal of different perfluorosulfonic acids(PFASs). The results showed that with the increase of boron doping level, the grain size of the Nb/BDD film gradually decreased and the electron transfer rate on the electrode surface gradually increased, but the decrease of film quality leads to the increase of its exfoliation rate. Na_2SO_4 was used as the electrolyte, and the Nb/BDD electrode as the anode was able to oxidize PFOA within 120 min at a current density of 30 mA/cm^2. PFOA degradation rate to 78.3% and mineralization rate to 78.1% within 240 min. Among the six Nb/BDD electrodes prepared with different boron doping levels, the medium and low-doped Nb/BDD electrodes have higher degradation and mineralization ability for PFOA, indicating that the efficient electrochemical removal of PFAS can be achieved by regulating the boron doping level of BDD. The analysis of the degradation products indicated that the electrochemical degradation of PFOA follows the law of carbon chain step-by-step removal, in which the direct electron transfer between the anode and the pollutant is the key initiation step of degradation. The electrochemical degradation of PFSA and perfluorocarboxylic acid(PFCA) with different chain lengths reveals that the length of the carbon chain is positively proportional with the degradation rate and mineralization rate of PFAS, and thus the short-chain products generated by the degradation are the main reason for limiting the complete mineralization of PFAS. In the future, more attention needs to be paid to the efficient removal of short-chain and ultrashort-chain PFAS in order to meet the demand for the complete detoxification of PFAS through electrochemical technologies.

Keywords Perfluorooctanoic compound; Boron-doped diamond electrode; Electrochemical oxidation; New pollution

全氟及多氟烷基类化合物(Per- and polyfluoroalkyl substances, PFAS)是一类典型的持久性有机污染物，部分已经被列入我国2023年发布的14类重点管控新污染物清单. 目前，PFAS已经在几乎所有环境介质中均被检出，特别是在一些垃圾渗滤液、工业废水和某些污染场地地下水中尤其严重[1~3]，浓度高达10^{-6}~10^{-3} g/L. 由于PFAS具有极强的化学稳定性和两亲性，如何高效去除污染水体中的PFAS是当前面临的重要挑战.

目前，传统的水处理工艺(如生物法、过滤、絮凝、混凝和沉淀)已被证实难以有效降解PFAS[4]. 电化学氧化(EO)是一种可有效降解去除PFAS的方法，具有操作简单、去除效果好、工艺兼容性好等优点[5]. 其中，阳极材料是电化学去除PFAS的关键. 近年来，研究人员制备了各种阳极材料用于PFAS的电化学去除，主要包括二氧化铅(PbO_2)、二氧化锡(SnO_2)、二氧化铱(IrO_2)以及掺硼金刚石(BDD)[6~8]，金属阳极材料普遍存在难以大量制备、电极稳定性较差、易发生金属离子泄露产生二次污染等缺点，仅见于实验室研究，短期内无法实现真正的环境应用[9]. BDD是一种半导体材料[10]，它拥有宽电势窗口、低背景电流和耐腐蚀等优势[11]. 已有研究开展中试实验，将基于BDD电极的电化学技术用于PFAS污染地下水的去除[12,13]，结果表明，其具有一定的应用前景. BDD电极制备是在制造金刚石的过程中掺入一定量的硼，使硼进入金刚石晶格中，从而使绝缘的金刚石具有导电性. 据统计，全球超过90%的人造金刚石产于中国，近年来，通过提升规模化效应和工艺技术极大降低了人造金刚石的制造成本，这为BDD电极在我国实现工业应用提供了很好的基础[14]. BDD电极的制备是PFAS电化学处理技术的关键，而其核心是如何调控BDD的硼掺杂水平，这对于BDD的生长速度、晶体形貌、稳定性以及电化学性能均有重要影响[15]. 目前，关于BDD电极硼掺杂水平在不同PFASs降解和矿化过程中作用的认识仍然十分有限，限制了该技术的进一步应用和发展.

本文采用微波等离子体化学气相沉积(MPCVD)方法，以铌片(Nb)作为基底，通过调整工艺参数，制备了6种不同硼掺杂量的Nb/BDD电极，以全氟辛酸(PFOA, C_8)为代表性PFAS研究了不同电极对其降解和矿化的能力，获得了最佳BDD电极材料；并进一步探究了该电极对不同链长PFAS的降解和矿化能力，以期为后续开发基于BDD电极的PFAS电化学去除装备提供技术支撑.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

全氟辛酸(PFOA，纯度≥95%)，美国Sigma-aldrich公司；全氟辛基磺酸钾(PFOS，纯度≥98%)，东莞荣翔化工科技有限公司；全氟己酸(PFHxA，纯度≥98%)、全氟己烷-1-磺酸钾(PFHxS，纯度≥98%)、全氟丁酸(PFBA，纯度≥98%)和全氟-1-丁磺酸钾(PFBS，纯度≥98%)，上海阿拉丁生化科技有限公司；浓硫酸(H_2SO_4，纯度≥98%)、硫酸钠(Na_2SO_4，分析纯)、硝酸钠($NaNO_3$，分析纯)和氯化钠(NaCl，分析纯)，国药集团化学试剂有限公司；醋酸铵(CH_3COONH_4，色谱纯)，美国Dikma公司；乙醇(C_2H_5OH)、丙酮(CH_3COCH_3)和乙腈(CH_3CN)，色谱纯，美国Fisher公司；铌片，河北任钊金属材料有限公司；超纯水(电阻率18.2 MΩ·cm).

LabRAM HR Evolution型拉曼光谱仪(Raman)，法国HORIBA公司；Quattro型扫描电子显微镜(SEM)，美国FEI公司；CHI660e型电化学工作站，上海辰华公司；LC/MS-8060型液相色谱三重四级杆质谱联用仪(HPLC-MS/MS)和TOC-L型有机碳分析仪(TOC)，日本Shimadzu公司；微波等离子化学气相沉积系统(MPCVD)，湖北碳六科技有限公司.

1.2 实验过程

1.2.1 BDD电极的制备与表征 BDD电极通过MPCVD设备进行制备. 为了提高BDD薄膜寿命以及衬底的机械强度，选用10 mm×20 mm×1 mm的铌衬底进行金刚石薄膜的沉积[16]，进而获得Nb/BDD电极片. 使用H_2，CH_4和B_2H_6 3种混合气体制备Nb/BDD电极，其中，CH_4作为碳源，B_2H_6作为硼源，微波功率为4000 W，压力为12 kPa，温度为(780±10) ℃，生长时间为6 h，通过改变B_2H_6的流量制备了6种不同硼掺杂量的Nb/BDD电极(Nb/BDD_1~Nb/BDD_6的B_2H_6流量分别为1×10^{-3}，6×10^{-3}，9×10^{-3}，1.2×10^{-2}，1.5×10^{-2}和3×10^{-2} L/min). Nb/BDD的沉积分为3个阶段：(1)为刻蚀阶段，衬底在氢等离子体中刻蚀3 min；(2)成核阶段，通过增大CH_4流量来增加金刚石在衬底上的成核密度；(3)生长阶段，通过降低CH_4流量提高Nb/BDD的生长质量. 在Nb/BDD生长完成后的降温阶段，采用缓慢降温避免因热应力不同而导致BDD薄膜破裂.

Nb/BDD电极制备完成后，使用Raman光谱对BDD薄膜的表面结构进行表征. 使用SEM分析薄膜的表面晶体形貌. 使用Image J软件对BDD薄膜晶粒平均尺寸以及使用后的6种电极的表面脱落率进行统计. 电化学测试在电化学工作站的三电极系统中完成，其中，Nb/BDD作为工作电极，铂丝电极为对电极，Ag/AgCl电极为参比电极. 分别使用10 mmol/L$[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ + 0.1 mol/L KCl体系和0.5 mol/L H_2SO_4体系对Nb/BDD电极进行循环伏安测试，进而表征Nb/BDD电极的电子转移活性和析氧电位. 使用1 mmol/L$[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ + 0.1 mol/L KCl体系对Nb/BDD电极的电化学阻抗(EIS)进行测试[17].

1.2.2 电化学降解实验及数据分析 电化学降解PFAS实验使用Nb/BDD电极为阳极，不锈钢为阴极，通过计时库仑法测得电极的有效面积为6.1~6.8 cm^2[18]，电极间距1 cm，采用磁力搅拌器以300 r/min的速度持续搅拌，采用恒压恒流电源固定实验过程中的电流密度，在不同时间取样进行PFAS和总有机碳分析. 在电化学降解实验过程中，为了便于研究PFOA的矿化率和转化产物，选取PFAS的初始浓度为10 mg/L，溶液初始pH设置为6.5±0.2，所有实验均在室温下进行. 首先，以PFOA为例，考察了电流密度对其降解和矿化率的影响，电流密度分别设置为10，20，30和40 mA/cm^2；选取0.05 mol/L Na_2SO_4作为电解质溶液，利用下面公式分别计算PFAS的降解率(D，%)和矿化率(r，%).

$$D=(c_0-c_t)/c_0\times100\% \quad (1)$$

$$r=(TOC_0-TOC_t)/TOC_0\times100\% \quad (2)$$

式中：c_0(mg/L)和TOC_0分别为电化学降解前样品的PFAS浓度和总有机碳；c_t(mg/L)和TOC_t分别为电化学降解t时的PFAS浓度和总有机碳.

在优化的电流密度下，探究了6种硼掺杂量的Nb/BDD电极对PFOA电化学降解的影响，筛选出降解效果最佳的电极对不同碳链长度的PFASs进行降解去除研究，采用下式对PFAS的降解率进行一级动力学拟合：

$$\ln(c_t/c_0)=kt \quad (3)$$

式中：t(min)为反应时间；k(min^{-1})为反应动力学常数.

PFAS及其降解产物分析采用HPLC-MS/MS[19]，色谱柱采用Acquity UPLC BEH C_{18}色谱柱(2.1 mm×100 mm×1.7 μm)，进样体积为5 μL，温柱为40 ℃，流动相A为10 mmol/L乙酸铵溶液(500 mL超纯水+0.3854 g乙酸铵+250 μL冰醋酸)，有机相B为乙腈，流速为1.0 mL/min. PFAS的矿化率采用有机碳分析仪进行分析.

2 结果与讨论

2.1 Nb/BDD电极的结构形貌表征

使用SEM观察了不同硼掺杂量的Nb/BDD电极的表面形貌. 结果显示，Nb/BDD薄膜表面形貌连续均匀，晶粒以三角形面和长方形面为主. Nb/BDD电极硼掺杂量的提高使平均晶粒尺寸由3.8 μm降至1.1 μm，并且晶界开始变得模糊(图1)，与文献[20,21]报道一致. 高硼掺杂对金刚石薄膜的影响主要体现在两个方面：首先，它显著提升了金刚石的成核密度；其次，在硼浓度过高的生长条件下，仅有少量硼原子能够成功取代碳原子进入晶格结构，而大量硼原子会在晶界区域富集. 这种不均匀分布会导致Nb/BDD薄膜产生结构缺陷，进而破坏其完整性，最终影响电极的电化学特性[22].

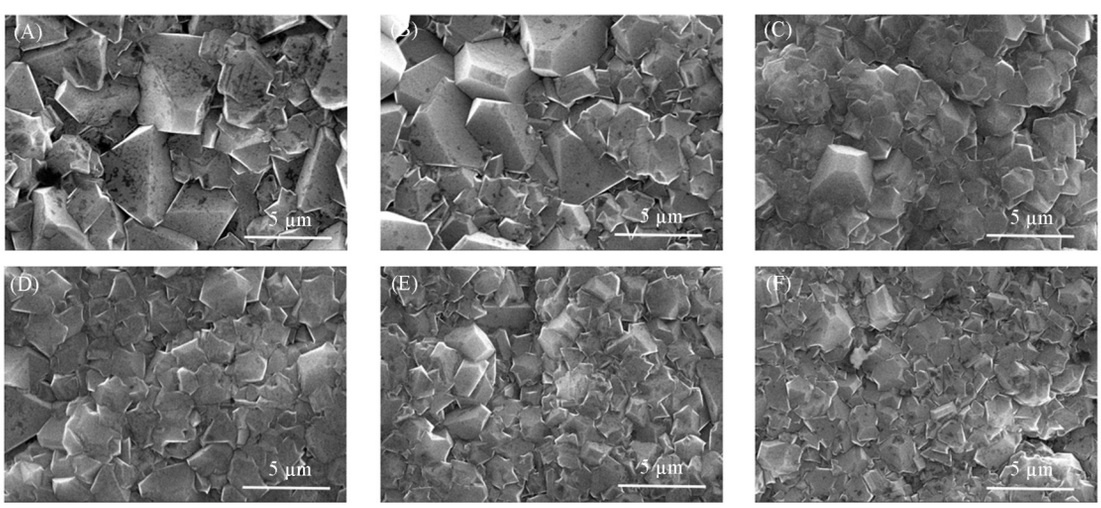


Fig. 1 SEM images of Nb/BDD$_1$(A), Nb/BDD$_2$(B), Nb/BDD$_3$(C), Nb/BDD$_4$(D), Nb/BDD$_5$(E) and Nb/BDD$_6$(F) electrodes

图2为不同硼掺杂量的Nb/BDD电极的Raman光谱图. 可以看出，所有电极在1327~1332 cm^{-1}范围内均出现了金刚石的特征峰，代表金刚石晶格中碳的正四面体结构(sp^3). 随着掺硼水平的增加，金刚石特征峰向低波段发生偏移，其峰强度减小且峰形的不对称性增加，这是由于随着掺硼量的增加，更多的硼原子取代碳原子导致金刚石结构发生变化[23]，这与SEM观察到的金刚石晶粒尺寸降低的现象一致. 与此同时，由于掺入的硼原子半径大于碳原子，引起声子散射或与硼原子有关的电子发生跃迁以及远布里渊区中心声子的拉曼散射，表现在拉曼光谱中会在480和1220 cm^{-1}左右出现新的特征峰[24]. 从图2可以看出，Nb/BDD$_1$的硼掺杂特征峰不明显，这可能是由于其硼掺杂量较低导致的. 其它Nb/BDD电极都显示出明显的硼掺杂特征峰，表明硼原子已掺杂进金刚石晶格当中. 在1500~1600 cm^{-1}范围内的宽峰来自

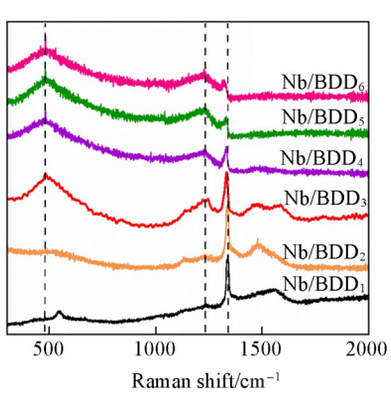


Fig. 2 Raman spectra of Nb/BDD electrodes with different boron doping levels

晶界处的sp^2石墨碳相[25]，随着制备过程中C/B的降低，石墨碳相减少，这是由于低掺杂Nb/BDD电极在晶界处更容易形成石墨碳相杂质所导致，此种现象在先前的研究中被广泛观察到[22,26].

2.2 Nb/BDD电极的电化学性能表征

为了表征Nb/BDD电极的析氧电位，使用0.5 mol/LH_2SO_4对Nb/BDD电极进行循环伏安测试. 由图3可知，Nb/BDD$_1$~Nb/BDD$_6$电极的析氧电位分别为2.69，2.67，2.59，2.61，2.52和2.49 V(*vs.* Ag/AgCl)，与文献[8]报道的BDD电极一致，明显高于其它电极材料(如Pt，IrO_2等)，这是BDD电极独有的优势之一. 随着硼掺杂水平的提升，Nb/BDD电极的析氧电位呈现下降趋势. 造成这种现象的原因可能是，随着硼掺杂水平的提升，电极表面会形成更多的富硼活性位点，这些位点对水分子表现出更强的吸附能力，从而更加有利于析氧副反应的发生[27]. 此外，高硼掺杂还会导致金刚石晶粒尺寸减小和晶界密度增加，进而增大了电极的活性表面积，更多的·OH能够吸附在电极表面，同时高掺BDD电导率的提升减少了其电极内部的欧姆损耗，使得析氧副反应能在更低的过电位下发生[28]. 最后，6种电极均拥有较宽的电位窗口(>3 V)以及极低的背景电流，从而进一步证实了BDD电极在电化学应用方面的优越性.

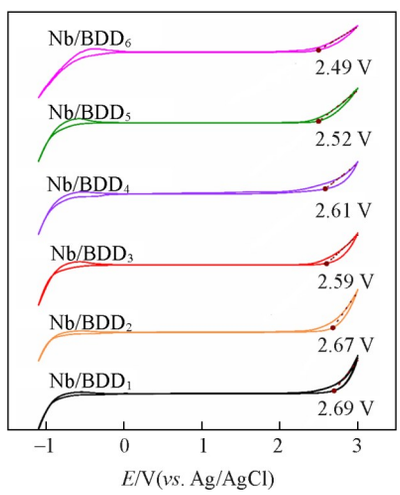


Fig. 3 Cyclic voltammograms in 0.5 mol/L H_2SO_4 of Nb/BDD electrodes

图4(A)~(F)显示了Nb/BDD电极在10 mmol/L$[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$+0.1 mol/L KCl溶液中的CV曲线，可

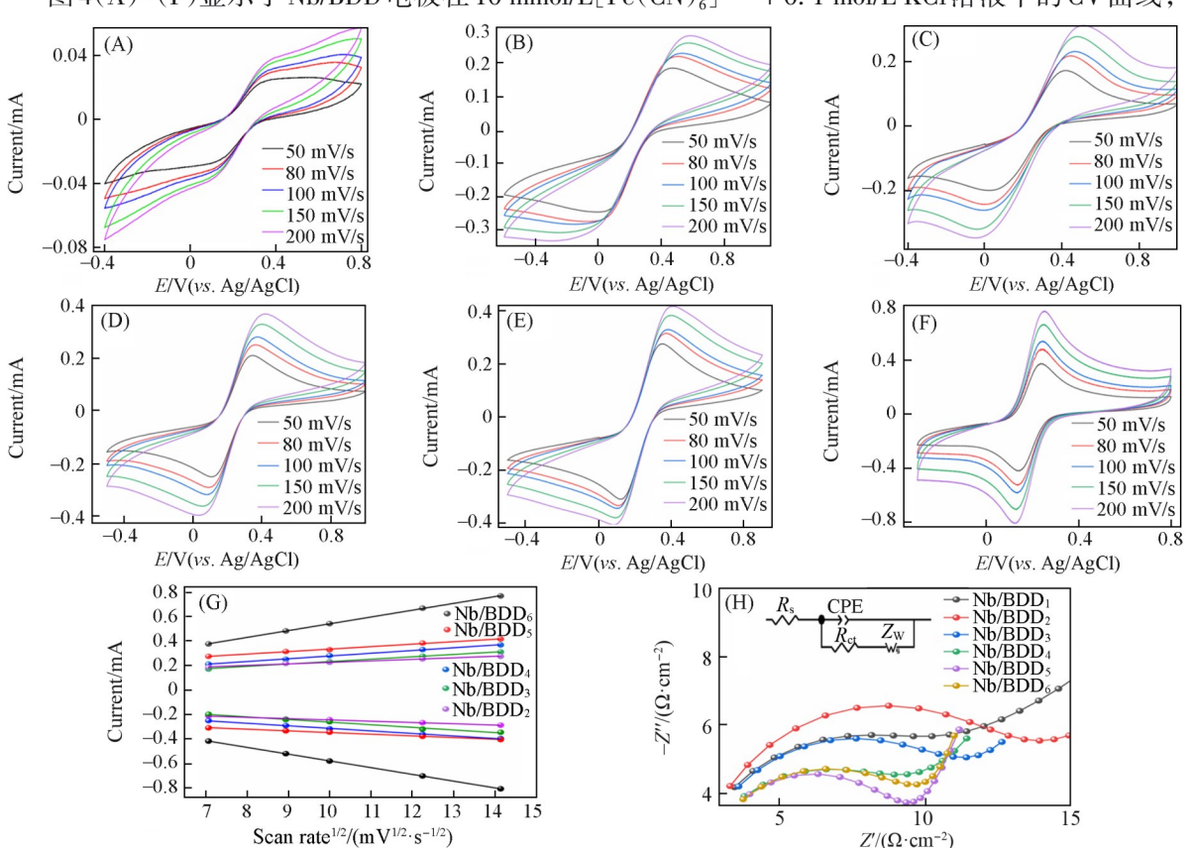


Fig. 4 Cyclic voltammograms in 10 mmol/L$[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$+0.1 mol/L KCl at different scanning rates of Nb/BDD$_1$(A), Nb/BDD$_2$(B), Nb/BDD$_3$(C), Nb/BDD$_4$(D), Nb/BDD$_5$(E), Nb/BDD$_6$(F), peak current as function as root mean square of scanning rates(G) and EIS curves(H) for different Nb/BDD electrodes

Inset of (H): equivalent circuit diagram.

以看到，除了Nb/BDD$_1$电极外，其余电极都观察到明显的阳极峰和阴极峰，5种电极的峰电位及电位差(ΔE_p)在50~200 mV/s范围内随扫描速率的增加而增加．其中，ΔE_p值可以用来表征电极表面的电子转移动力学，ΔE_p越大，电极表面氧化还原速率越慢，反应越不可逆．可以看出，随着掺硼量的提高，电极的ΔE_p逐渐减小(Nb/BDD$_2$~Nb/BDD$_6$分别为0.485，0.393，0.322，0.221，0.097 V)，氧化还原速率增加，反应的可逆性增强．这是由于提高硼掺杂量使电极电导率增加，从而增加电极的电子转移活性以及峰值电流[21]．

以扫描速率的平方根为横坐标，氧化还原的峰值电位为纵坐标进行线性拟合[图4(G)]，拟合结果证明二者之间存在着很好的线性关系($R^2>0.99$)，这表明电极上发生的反应以扩散反应为主导，没有发生其它副反应，即使电位区间存在差异，电极-溶液间的传质过程未受到影响．同时，对Nb/BDD的EIS进行了测试[图4(H)]，通过在高频区产生的半圆与x轴交点可判断出材料的电荷转移电阻(R_{ct})，该值可以用来表征电荷从电极材料转移到电解质溶液的难易程度[17]．可以看出，Nb/BDD$_1$~Nb/BBD$_6$电极的R_{ct}分别为17.89，15.19，10.25，8.02，7.63，6.34 Ω/cm^2，从而证实提高Nb/BDD电极的硼掺杂量可增强其电子转移速率．

2.3　电流密度对PFOA电化学去除的影响

电流密度是影响污染物电化学氧化的重要参数，其通过影响体系中电子传递速率、·OH和$SO_4^{\cdot-}$等自由基的生成速率来改变PFOA的降解及矿化率．较低的电流密度会影响PFOA分子向阳极的转移速率，而较高的电流密度则会造成析氧副反应的加剧，大量的气泡附着在阳极表面导致活性位点减少，同时还会产生不必要的能耗．因此，选取适当的电流密度对于污染物的电化学降解至关重要．为了便于研究PFOA的矿化率和中间产物，选取10 mg/L作为PFOA的初始浓度，选取0.05 mol/L Na_2SO_4为电解质，采用Nb/BDD$_2$作为阳极，探究电流密度对PFOA电化学降解及矿化的影响(图5)．结果显示，PFOA的降解率随电流密度的增大而增大，随着电流密度由10 mA/cm^{2}增加到40 mA/cm^2，PFOA的降解率在120 min内由65.4%增加到84.7%[图5(A)]．

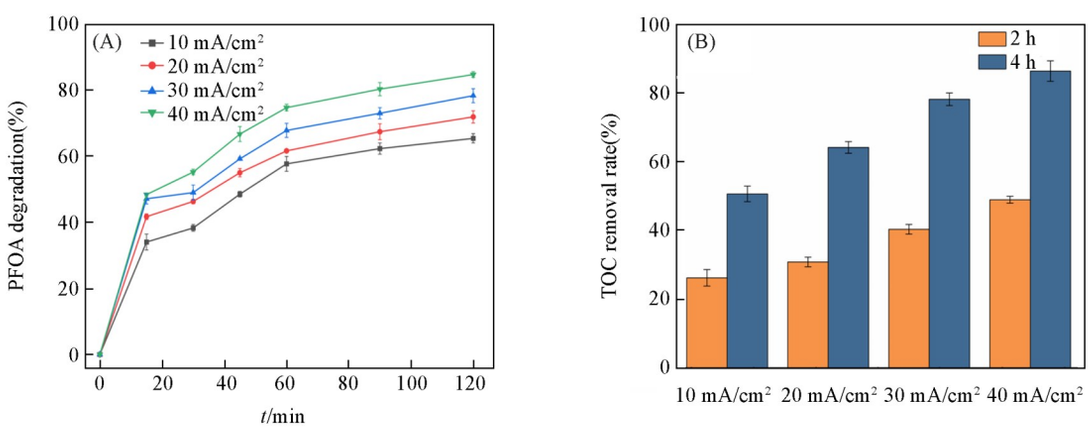


Fig. 5　Degradation rate(A) and TOC removal rate(B) of PFOA at different current densities

为了进一步研究Nb/BDD电极对PFOA的矿化性能，在10~40 mA/cm^{2}的范围内，测定了PFOA在降解过程中TOC去除率．TOC的去除意味着PFOA完全降解为CO_2，表明其被彻底矿化去除．在40 mA/cm^{2}条件下，PFOA在120 min内的降解率和矿化率分别为84.7%和48.7%，降解率约为矿化率的1.7倍，表明电化学氧化PFOA首先产生大量的中间产物，而这些中间产物无法在120 min内完全矿化．通过延长电化学的降解时间，PFOA的矿化率可提高至86.3%[图5(B)]，表明利用BDD电化学氧化处理可以实现PFAS的彻底去除．上述结果也说明仅通过目标物的降解率无法准确评估PFAS的去除效果．进一步比较了不同降解技术对10 mg/L PFOA的降解效果[29~38](表1)，可以看出，与超声波以及光催化降解等破坏性技术相比，电化学降解技术可以在更短的时间内对PFOA达到更高的降解率，进而为PFAS的处理提供一个高效且环保的技术方案．

Table 1　Degradation effect of different degradation techniques on 10 mg/L PFOA

Treatment method	Conditions of treatment	Degradation rate(%)	Degradation time/h	Ref.
Sonolysis	700 kHz, 100 W/L	37	5	[29]
Ozonation	With UV 254 nm, TiO_2	99.1	4	[30]
Persulfate oxidation	2 mmol/L Persulfate, 50 ℃, pH=2	89.9	100	[31]
	0.3 mol/L Persulfate, H_2O_2, Fe-modified diatomite,	70	6	[32]
Photocatalytic	254 nm, TiO_2, oxalate	90	3.5	[33]
	200—400 nm, Sb_2O_3-TiO_2	81.7	2	[34]
	254 nm, Ti_3C_2/TiO_2	70	8	[35]
Electrochemical	Ti, 1.4 g/L $NaClO_4$,	0	3	[36]
	Nb/BDD, 21.4 mA/cm^2, 14.2 g/L Na_2SO_4	97.3	4	[37]
	Pb/Ti_4O_7, 10 mA/cm^2, 50 mmol/L Na_2SO_4, 50 mg/L PFOA	86.7	0.5	[38]

2.4　Nb/BDD电极硼掺杂量对PFOA电化学去除的影响及其转化产物研究

硼掺杂量可以通过影响BDD电极的sp^3/sp^2比、表面形貌以及氧化剂的生成率来影响污染物的降解[20,39,40]. 为此，选用0.05 mol/LNa_2SO_4作为电解质，在30 mA/cm^{2}电流密度下探究了6种不同掺硼量的Nb/BDD电极对PFOA电化学降解和矿化的影响. 结果表明，Nb/BDD_1~Nb/BDD_6对PFOA的降解率分别为63.1%，78.3%，79%，84.8%，72.3%和67.8%，随着掺硼量的增加，Nb/BDD电极降解率先增加后降低[图6(A)]. 其中，Nb/BDD_4展现出最高的降解率，降解速率为0.01432 min^{-1}，分别为Nb/BDD_1和Nb/BDD_6电极的1.88倍和1.72倍. 可见，过高和过低的硼掺杂量不利于PFOA的降解. 值得一提的是，Nb/BDD_4电极在240 min内的矿化率为65.3%，而Nb/BDD_2电极在相同时间内可达78.1%，中高硼掺杂量的电极并没有展现出最优的矿化能力[图6(B)].

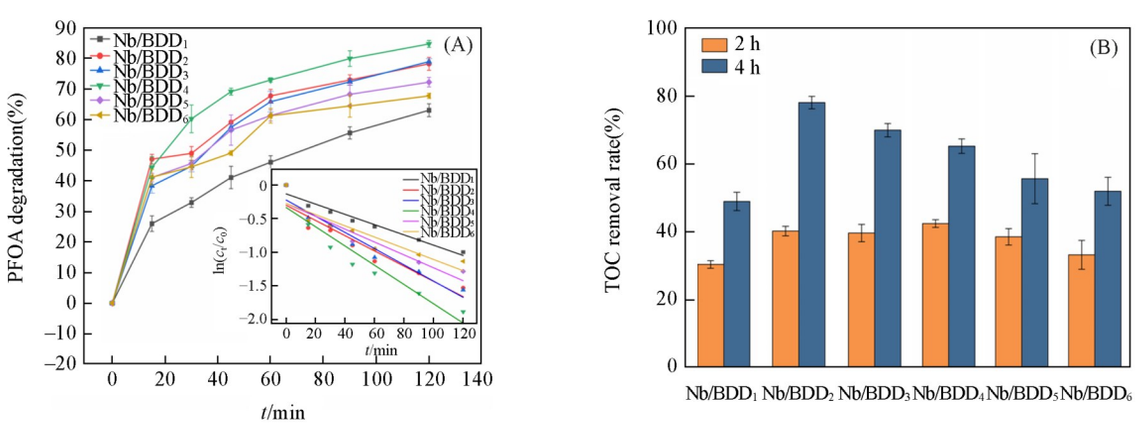


Fig. 6　Degradation rate(A) and TOC removal rate(B) of PFOA by Nb/BDD electrodes with different boron doping levels

Inset of (A): first-order kinetic analysis of PFOA degradation rate of different Nb/BDD electrodes.

BDD电极对PFOA的电化学氧化受到析氧电位、电子转移速率以及表面活性位点等多因素共同调控. 随着硼掺杂量的提高，电极电子转移速率的提升可降低电荷传递阻力，促进·OH生成，从而有利于·OH介导的PFOA间接氧化. 但过高的硼掺杂量会降低BDD电极的析氧电位，导致在高电位下析氧副反应竞争性消耗活性位点，从而抑制PFOA的降解. 此外，过量的硼掺杂可能引发晶格畸变或缺陷，降低BDD电极结晶质量[图7(A)]，从而使BDD薄膜脱落率升高[图7(B)]，影响电极的寿命. 综合考虑电极的稳定性及其对PFOA的降解和矿化率，显示Nb/BDD_2电极的效果最佳.

进一步采用LC-MS/MS对Nb/BDD_2电极降解PFOA过程中产生的转化产物进行分析. 由于方法限制，体系中共检测到PFHpA(C_7)、PFHxA(C_6)、PFPeA(C_5)和PFBA(C_4)4种转化产物，C_4以下的超短链转化产物无法检测. 结果显示，PFHpA(C_7)在前30 min含量最高，在45 min达峰后逐渐下降. PFHxA(C_6)在30 min后超过PFHpA(C_7)含量，并在60 min也逐渐达峰后下降. PFPeA(C_5)和PFBA(C_4)的增加

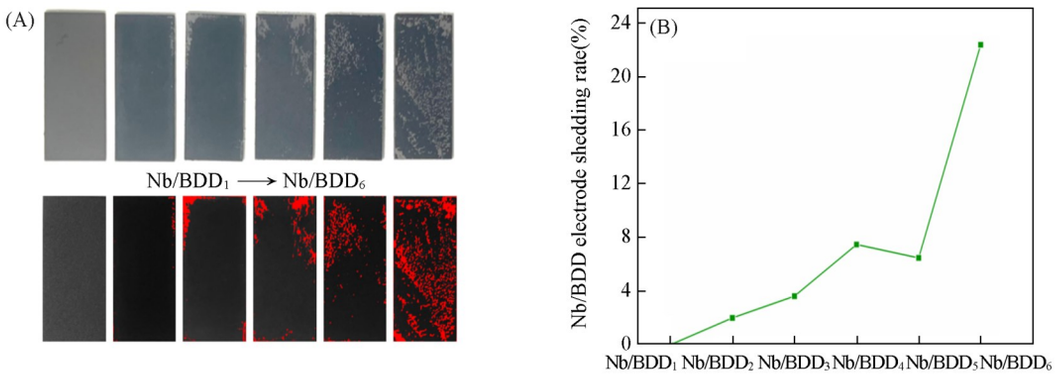


Fig. 7　Pictures of Nb/BDD film exfoliation and their fitting plots(red for exfoliated portion, black for non-exfoliated portion)(A) and shedding rates(B) of the six Nb/BDD electrodes

相对缓慢，但它们的浓度在120 min内持续增加，且PFBA(C_4)的增加幅度更高[图8(A)]. 上述结果表明，PFOA的BDD电化学氧化降解是碳链逐级断裂进而实现矿化分解的过程，符合前期研究中关于PFOA电化学氧化降解路径的推测[41](Scheme 1). 根据目前获得广泛认可的PFOA降解路径，$C_7F_{15}COO^{\cdot}$自由基生成是降解转化的起始步骤，该过程可通过$C_7F_{15}COO^-$与阳极之间的直接电子转移(DET)实现[42,43]. 也有研究表明，SO_4^{2-}可被电极氧化生成$SO_4^{\cdot-}$，而$SO_4^{\cdot-}$可进一步与PFOA反应形成$C_7F_{15}COO^{\cdot}$自由基[44,45]. 采用$NaNO_3$作为电解质代替Na_2SO_4，结果显示，与Na_2SO_4体系相比，在$NaNO_3$体系中PFOA的降解率和矿化率均有所降低[图8(B)]，但降幅仅为5.6%和8.4%，表明$SO_4^{\cdot-}$虽然在PFOA的电化学降解中发挥了作用，但贡献有限.

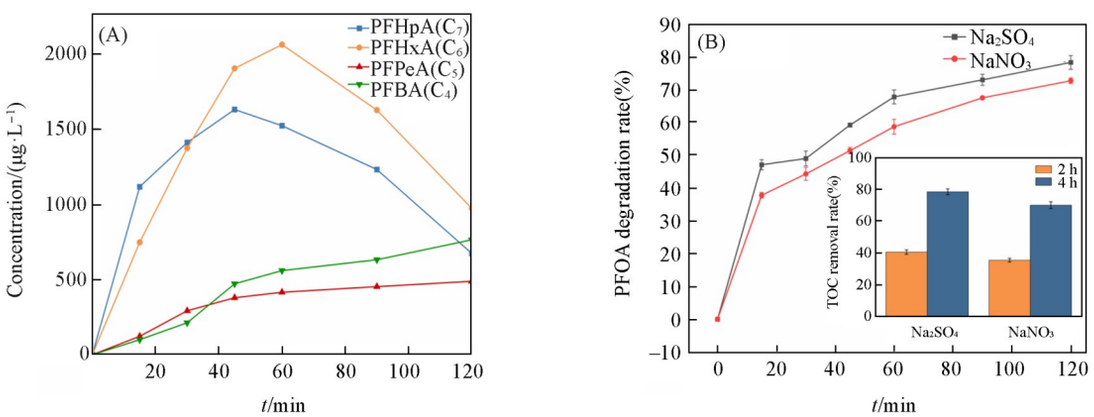
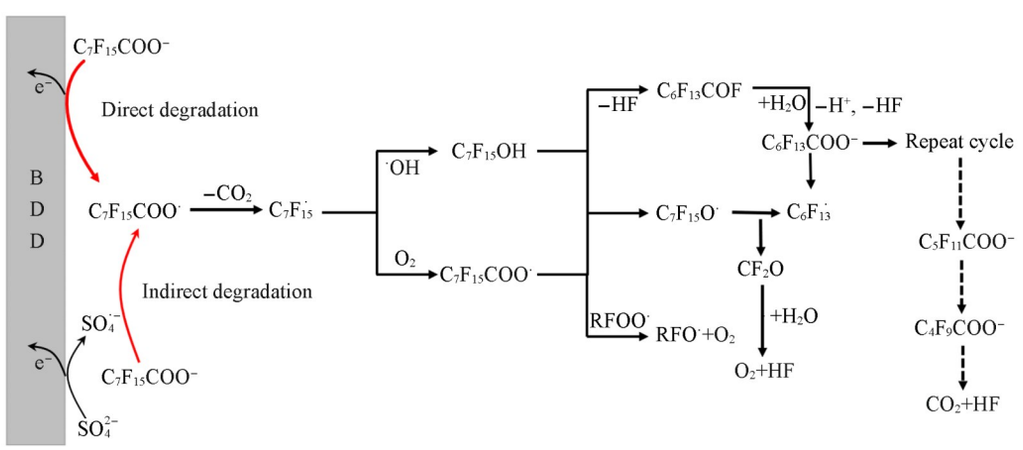


Fig. 8　Changes in short-chain perfluorinated carboxylic acids concentrations during PFOA degradation(A) and degradation rate of PFOA of Nb/BDD_2 electrode under different electrolytes(B)

Inset of (B): TOC removal rate of PFOA by Nb/BDD_2 electrodes under different electrolyte conditions.



Scheme 1　Degradation mechanism of PFOA on BDD electrodes

PFOA与阳极间的直接电子转移(DET)是形成$C_7F_{15}COO^{\cdot}$自由基的主导机制. $C_7F_{15}COO^{\cdot}$可发生脱羧反应生成$C_7F_{15}^{\cdot}$自由基，该自由基可与$^{\cdot}OH$或O_2反应生成$C_7F_{15}OH$，并进一步发生脱氟、水解等反应生成$C_6F_{13}COO^-$[46]，产生的$C_6F_{13}COO^-$继续通过上述循环实现全氟化合物的逐级降解，并最终完全矿化. 需要指出的是，目前，关于BDD电化学降解PFAS的机制认识还十分有限，尚无法全面识别PFAS的降解中间产物，未来需要采用非靶向筛查技术和对超短链PFAS的定量分析技术全面解析其产物，并结合自由基的鉴定和理论计算等手段对其降解机制和转化路径进行深入解析[47~49].

2.5 Nb/BDD电极对不同碳链长度PFASs的电化学去除

由上述PFOA的降解过程可见，降解产生的短链PFAS是影响长链PFAS矿化去除的关键. 为此，进一步探究了BDD电化学处理对不同碳链长度(C_4, C_6, C_8)的全氟磺酸(PFSA)和全氟羧酸(PFCA)的降解和矿化效果(图9). 结果表明，在120 min内6种PFAS的降解率分别为78.1%(PFOA)，68.8%(PFOS)，70.8%(PFHxA)，66.9%(PFHxS)，55.2%(PFBA)和40.5%(PFBS)[图9(A)]. 采用一级动力学方程对降解过程进行拟合获得了不同PFAS的降解速率，对于PFSA或PFCA而言，均表现出随着碳链长度的降低，PFAS降解速率逐渐降低(k_{PFOA}=0.01133 min^{-1}、k_{PFHxA}=0.0095 min^{-1}、k_{PFBA}=0.00604 min^{-1})的趋势，短链PFAS更难以降解，这与文献[41]报道的不同碳链长度PFASs的高级氧化降解结果一致. PFAS的降解过程会生成更难降解的短链PFAS，这是在同样时间下PFAS的降解率高于矿化率的原因. 在碳链长度相同的条件下，PFSA比PFCA更难降解(k_{PFOS}=0.00888 min^{-1}, k_{PFHxS}=0.00784 min^{-1}, k_{PFBS}=0.00363 min^{-1})，这是由于与靠近羧基的C—F键相比，靠近磺酸基的C—F解离能更高[50]. 与降解率不同，对于C_4长度的PFAS而言，全氟羧酸盐(PFBA)的矿化率与全氟磺酸盐(PFBS)相当，说明头部基团对短碳链PFAS的矿化影响进一步减弱[图9(B)]. 如何高效去除短链PFAS仍然是当前技术面临的重要挑战，由于短链PFAS是很多长链PFAS降解的必然产物，仅以目标PFAS的降解率无法准确评估一种处理技术对PFAS的处理效果，因此，后续研究需要更加关注短链和超短链PFAS的降解去除. 对于BDD电化学氧化技术而言，其中，PFAS的降解与矿化方面表现出良好的应用前景，未来还需要在BDD电极尺寸、电解池设计等方面进一步优化和完善，以满足通过电化学技术实现PFAS完全无害化处理的技术需求.

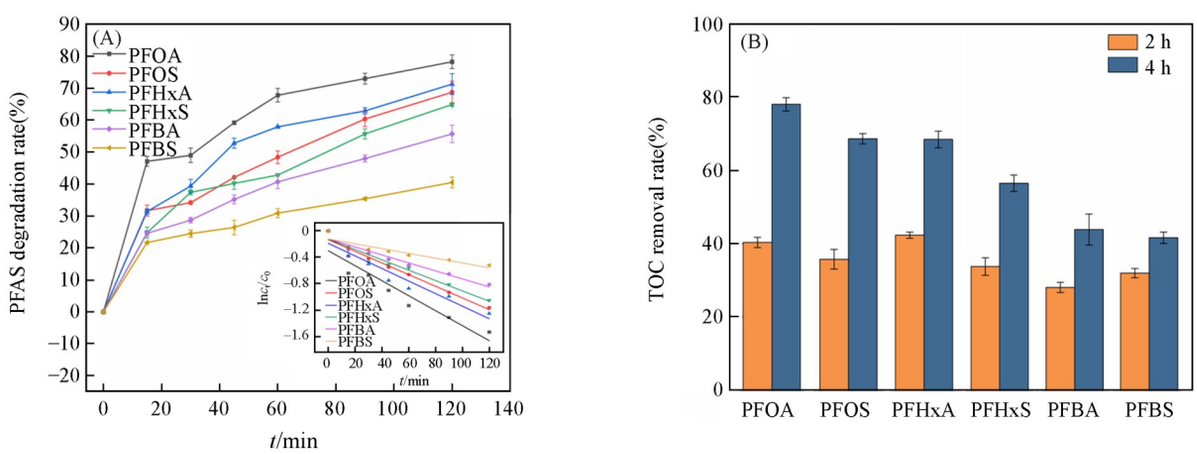


Fig. 9 Degradation rates of different PFAS of Nb/BDD$_2$ electrodes(A) and TOC removal rate of Nb/BDD$_2$ electrode for different PFASs(B)

Inset of (A): first-order kinetic fitting of Nb/BDD$_2$ electrode to different PFAS degradation rates.

3 结　　论

通过调节工艺参数制备了6种不同硼掺杂量的Nb/BDD电极，在此基础上研究了硼掺杂量对Nb/BDD电极电化学降解PFAS的影响. 通过对Nb/BDD电极的表征发现，随着硼掺杂量的增加，Nb/BDD薄膜的晶粒尺寸逐渐减小，薄膜质量随之下降，电极表面的脱落率增加，电子转移速率上升，

析氧电位逐渐下降. Nb/BDD电极中的硼掺杂量对PFOA的降解和矿化均有重要影响，可通过调控制备过程中的B/C比获得对PFAS去除效果最佳的Nb/BDD电极. 在优化条件下，Nb/BDD电极能够分别在120和240 min内使10 mg/L PFOA的降解率和矿化率接近80%. 对降解产物的分析结果表明，PFAS的降解遵循碳链逐级降低的规律，其中阳极与$C_7F_{15}COO^-$之间直接电子转移生成$C_7F_{15}COO^{\cdot}$是降解的关键起始步骤. 通过对不同链长PFCA和PFSA的电化学降解发现，碳链的降低不利于PFAS的降解和矿化，导致在同样条件下PFAS的降解率高于矿化率，因此，短链PFAS的高效去除是实现PFAS彻底矿化的 关键.

参 考 文 献

[1] Li X. J., Qi D., Zhang C., Shen X. F., Zhang H. H., Su L. H., Zhang S. H., Guo R. X., *Environ. Chem.*, **2024**, *43*(8), 2555—2570 (李学健, 漆丹, 张成, 申秀芳, 张后虎, 苏良湖, 张圣虎, 郭瑞昕. 环境化学, **2024**, *43*(8), 2555—2570)
[2] Zhang C. H., Liu Y., Tang J. W., Wang W. Q., Tang Y. H., Xu B., Deng J. J., Jia G. R., Wang J., Wei W., Yang L. H., *China Environ. Sci.*, **2021**, *41*(3), 1109—1118(张春晖, 刘育, 唐佳伟, 王文倩, 唐元晖, 许斌, 邓建军, 贾广如, 王健, 魏巍, 杨林浩. 中国环境科学, **2021**, *41*(3), 1109—1118)
[3] Liu R., Liu M., Zhao C., Fu J., Zhou W., Zhang Q., Martin H., Dong Y., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2023**, *39*(3), 492—501
[4] Leung S. C. E., Shukla P., Chen D., Eftekhari E., An H., Zare F., Ghasemi N., Zhang D., Nguyen N., Li Q., *Sci. Total Environ.*, **2022**, *827*, 153669
[5] Liu X., Yang T., Lei Q. X., Qian L., Zhao H. Y., *Environ. Chem.*, **2024**, *43*(8), 2517—2538(刘煦, 杨田, 雷秋霞, 钱霖, 赵红颖. 环境化学, **2024**, *43*(8), 2517—2538)
[6] Fang C., Sobhani Z., Niu J., Naidu R., *Chemosphere*, **2019**, *219*, 36—44
[7] Lin H., Niu J., Ding S., Zhang L., *Water Res.*, **2012**, *46*(7), 2281—2289
[8] Shi L., Leng C., Zhou Y., Yuan Y., Liu L., Li F., Wang H., *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2024**, *31*(30), 42593—42613
[9] Sharma S., Shetti N. P., Basu S., Nadagouda M. N., Aminabhavi T. M., *Chem. Eng. J.*, **2022**, *430*, 132895
[10] Zuo K., Garcia-Segura S., Ceerrón-Calle G. A., Chen F. Y., Tian X., Wang X., Huang X., Wang H., Alvarez P. J. J., Lou J., Elimelech M., Li Q., *Nat. Rev. Mater.*, **2023**, *8*(7), 472—490
[11] Wang B. Y., Shi Y. Q., Liu Z. Z., Zhang Y. C., Wang Y. L., Lu Y. X., Wan S. W., Sun X. C., *Environ. Sci. Technol.*, **2022**, *45*(11), 197—207(王波延, 石雨琪, 刘振中, 张义驰, 王玥琅, 陆延宣, 万思文, 孙晓晨, 环境科学与技术, **2022**, *45*(11), 197—207)
[12] Zhang J., Pang H., Gray S., Ma S., Xie Z., Gao L., *J. Environ. Chem. Eng.*, **2021**, *9*(4), 105452
[13] Smith S. J., Lauria M., Ahrens L., McCleaf P., Hollman P., Seroka S. B., Hamers T., Arp H. H., Wiberg K., *ACS Environ. Sci. Technol. Water*, **2023**, *3*(4), 1201—1211
[14] Lu F. X., *Funct. Diamond*, **2022**, *2*(1), 119—141
[15] Feng Y., Lv J., Liu J., Gao N., Peng H., Chen Y., *Appl. Surf. Sci.*, **2011**, *257*(8), 3433—3439
[16] Lu X. R., Ding M. H., Zhang C., Tang W. Z., *Diamond Relat. Mater.*, **2019**, *93*, 26—33
[17] Lin X., Liu H., Wang B., Yang W., Wang J., Zhang W., Yuan W., Liu J., Xu Y., Xiong Y., *Diamond Relat. Mater.*, **2025**, *154*, 112130
[18] He Y., Huang W., Chen R., Zhang W., Lin H., *J. Electroanal. Chem.*, **2015**, *758*, 170—177
[19] He A., Li J., Li Z., Lu Y., Liang Y., Zhou Z., Man Z., Lv J., Wang Y., Jiang G., *Environ. Sci. Technol.*, **2023**, *57*(43), 16244—16254
[20] Ferreira N. G., Silval L. G., Corat E. J., Trava-Airolidi V. J., *Diamond Relat. Mater.*, **2002**, *11*(8), 1523—1531
[21] Bogdanowicz R., Fabianska A., Golunski L., Sobaszek M., Ryl J., Darowicki K., Ossowski T., Janssens S. D., Haenen K., Siedlecka E. M., *Diamond Relat. Mater.*, **2013**, *39*, 82—88
[22] Jia F., Bai Y., Qu F., Zhao J., Zhuang C., Jiang X., *Vacuum*, **2010**, *84*(7), 930—934
[23] Long H., Luo H., Luo J., Xie Y., Deng Z., Zhang X., Wang Y., Wei Q. P., Yu Z. M., *Mater. Lett.*, **2015**, *157*, 34—37
[24] Li H., Zhang T., Li L., Lv X., Li B., Jin Z., Zou G., *J. Cryst. Growth*, **2010**, *312*(12/13), 1986—1991
[25] Šelešovská R., Štěpánková M., Janíková L., Nováková K., Vojs M., Marton M., Behúl M., *Monatsh. Chem.*, **2016**, *147*, 1353—1364
[26] Živcová Z. V., Frank O., Petrák V., Taránbková H., Vacík J., Nesládek M., Kavan L., *Electrochim. Acta*, **2013**, *87*, 518—525
[27] Schwarzová-Pecková K., Vosáhlová J., Barek J., Šloufová I., Pavlova E., Petrák V., Zavázalová J., *Electrochim. Acta*, **2017**, *243*, 170—182
[28] Gao X., Li W., Mei R., Zhu C., Zhou B., Ma L., Wei Q., Liu T., J. *Electroanal. Chem.*, **2019**, *832*, 247—253
[29] Kewalramani J. A., Marsh R. W., Prajapati D., Meegoda J. N., *J. Water Process. Eng.*, **2023**, *53*, 103752
[30] Huang J., Wang X., Pan Z., Li X., Ling Y., Li L., *Chem. Eng. J.*, **2016**, *296*, 329—334
[31] Yin P., Hu Z., Song X., Liu J., Lin N., *Int. J. Environ. Res. Public Health*, **2016**, *136*(6), 602
[32] da Silva-Rackov C. K., Lawal W. A., Nfodzo P. A., Vianna M. M., do Nascimento C. A., Choi H., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2016**, *192*, 253—259

[33] Wang Y., Zhang P., *J. Hazard. Mater.*, **2011**, *192*(3), 1869—1875
[34] Yao X., Zuo J., Wang Y. J., Song N. N., Li H. H., Qiu K., *Front. Chem.*, **2021**, *9*, 690520
[35] Song H., Wang Y., Ling Z., Zu D., Li Z., Shen Y., Li C., *Sci. Total Environ.*, **2020**, *749*, 141009
[36] Zhuo Q. F., Deng S. B., Xu Z. C, Yu G., *Water Res.*, **2010**, *35*(5), 1810—1816(卓琼芳, 邓述波, 许振成, 余刚, 环境科学, **2010**, *35*(5), 1810—1816)
[37] Uwayezu J. N., Carabante I., Lejon T., van Hees P., Karlsson P., Hollman P., Kumpiene J., *J. Environ. Manage.*, **2021**, *290*, 112573
[38] Huang D., Wang K., Niu J., Chu C., Weon S., Zhu Q., Kim J. H., *Environ. Sci. Technol.*, **2020**, *54*(17), 10954—10963
[39] Alves S. A., Ferreira T. C., Sabatini N. S., Trientini A.C. A., Migliorini F. L., Baldan M. R., Ferreira N. G., Lanza M. R. A., *Chemosphere*, **2012**, *88*(2), 155—160
[40] Fabianska A., BogdanowIicz R., Zieba P., Ossowski T., Gnyba M., Ryl J., Zielinski A., Janssens S. D., Haenen K., Siedlecka E. M., *Phys. Status Solidi A*, **2013**, *210*(10), 2040—2047
[41] Radjenovic J., Duinslaeger N., Avvvak S. S., Chaplin B. P., *Environ. Sci. Technol.*, **2020**, *54*(23), 14815—14829
[42] Liu Y., Fan X., Quan X., Fan Y., Chen S., Zhao X., *Environ. Sci. Technol.*, **2019**, *53*(9), 5195—5201
[43] Karatas O., Kobya M., Khataee A., Yoon Y., *Environ. Technol. Inno.*, **2022**, *28*, 102954
[44] Farhat A., Keller J., Tait S., Radjenovic J., *Environ. Sci. Technol.*, **2015**, *49*(24), 14326—14333
[45] Irkham, Watanabe T., Fiorani A., Valenti G., Paolucci F., Einaga Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*(48), 15636—15641
[46] Yang L., He L., Xue J., Ma Y., Xie Z., Wu L., Huang M., Zhang Z., *J. Hazard. Mater.*, **2020**, *393*, 122405
[47] Liu F., Kang T., Han B., Zhang Q., Yin Y., Cai Y., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2023**, *39*(3), 361—369
[48] Mukherjee P., Sathiyan K., Zidki T., Nadagouda M. N., Sharma V. K., *Sep. Purif. Technol.*, **2023**, *325*, 124639
[49] Li G., Peng M., Huang Q., Huang C. H., Chen Y., Hawkins G., Li K., *Front. Environ. Eng.*, **2025**, *4*, 1568542
[50] Barisic S., Suri R., *Chemosphere*, **2020**, *243*, 125349

(Ed.: Y, K, S)