殷明明,陈 冲孙浩然,等.有机物电催化氧化协同 CO_2 原位还原机理研究 [J]. 中国环境科学, 2025,45(12):6649-6658.
Yin M M, Chen C, Sun H R, et al. Mechanistic study on synergistic electrocatalytic oxidation of organic compounds and *in-situ* CO_2 reduction [J]. China Environmental Science, 2025,45(12):6649-6658.

有机物电催化氧化协同 CO_2 原位还原机理研究

殷明明[1],陈 冲[2]孙浩然[1],向俊威[1],王 硕[1],王智敬[2],王立章[1*] (1.中国矿业大学环境与测绘学院,江苏 徐州 221116；2.济源霖林环保能源有限公司,河南 济源 454650)

摘要：本研究通过电化学测试、气相色谱测试(GC)和有机物氧化协同 CO_2 原位还原实验评估了有机物氧化与阳极气还原的电化学性能,分析了各因素对协同系统的影响机理.电化学测试结果表明,Pt 电极在 0.1mol/L Na_2SO_4 中对甘油($C_3H_8O_3$)催化活性最强,且其氧化产生的 CO_2 可在阴极被还原.协同实验结果表明,Na_2SO_4 浓度为 0.1mol/L、阴极电位为-1.8V(vs.SCE)时,阳极氧化产生的 CO_2 能最大程度被还原为甲酸,C 利用率(U_c)高达 79.24%,协同系统产甲酸电耗降低了 45.6%,相较于 $C_3H_8O_3$ 电催化氧化与 CO_2 还原单独处理系统整体可节省能耗 65%.通过分析测试和实验结果发现,各因素通过影响电流密度及 CO_2 和 H^+的供应进而影响阴阳极反应的选择性.

关键词：电催化氧化；有机污染物；原位 CO_2 阴极还原；机理
中图分类号：X131.2 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2025)12-6649-10

Mechanistic study on synergistic electrocatalytic oxidation of organic compounds and *in-situ* CO_2 reduction. YIN Ming-ming[1], CHEN Chong[2], SUN Hao-ran[1], XIANG Jun-wei[1], WANG Shuo[1], WANG Zhi-jing[2], WANG Li-zhang[1*] (1.School of Environment Science and Spatial Informatics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China；2.Jiyuan Linlin Environmental Energy Co, Ltd, Jiyuan 454650, China). *China Environmental Science*, 2025,45(12)：6649~6658

Abstract：This study evaluated the electrochemical performance of organic oxidation and anode-derived gas reduction through electrochemical measurements, gas chromatography (GC) tests, and experiments on *in-situ* CO_2 reduction coupled with organic oxidation, and systematically analyzed the mechanisms by which key factors influenced the synergistic system. Electrochemical tests revealed that the Pt electrode exhibited optimal catalytic activity for glycerol ($C_3H_8O_3$) in a 0.1mol/L Na_2SO_4 electrolyte, and anodically generated CO_2 could be efficiently reduced at the cathode. Synergistic experimental results showed that at a Na_2SO_4 concentration of 0.1mol/L and a cathode potential of −1.8V (vs. SCE), the CO_2 produced by anodic oxidation was converted to formic acid with maximum efficiency, achieving a carbon utilization efficiency (U_c) of 79.24%. The specific electrical energy consumption for formic acid production in the synergistic system decreased by 45.6%, and relative to the separate systems for electrocatalytic oxidation of $C_3H_8O_3$ and CO_2 reduction, the overall energy consumption was 65% lower. Analysis of the results indicated that operational parameters regulated the selectivity of anodic and cathodic reactions by modulating the current density and the supply of CO_2 and H^+.

Key words：electrocatalytic oxidation；organic pollutants；*in-situ* CO_2 cathodic reduction；mechanism

自 19 世纪工业革命以来,有机废水污染及 CO_2 过量排放两大环境问题愈发严重[1-2].有机污染物电催化氧化技术因其高效、环保、设备紧凑及易于管理等优点在有机废水治理领域备受关注[3-5].然而,在有机物降解过程中会进一步加剧 CO_2 的排放[6-7].与此同时,CO_2 电化学阴极还原(eCO_2RR)的研究已有大量报道,该技术可将 CO_2 还原为高附加值化学品,实现碳循环[8-9].然而,传统体系中阳极区通常发生析氧反应(OER),产生的 O_2 经济价值低,且所需电位较高,导致整体能耗较高,限制了其应用[10].因此,探究能将二者有机结合的协同系统至关重要.

粗 $C_3H_8O_3$ 作为生物柴油生产过程的副产物,其价值极低,在其精制过程中会产生大量的 $C_3H_8O_3$ 废水[11],若在电催化氧化 $C_3H_8O_3$ 时将产生的 CO_2 直接通入阴极还原为甲酸,可同时进行污染物降解与 CO_2 资源化处理,既能避免有机物氧化产生的 CO_2 排放到大气又可在阴极区回收有价产物.相关研究将 4-硝基苯矿化产生的 CO_2 直接通入阴极区进行

收稿日期：2025-05-06
基金项目：国家自然科学基金资助项目(51978654);江苏省自然科学基金资助项目(BK20211248)
* 责任作者, 教授, wlzh0731@126.com

还原,发现降解效率能够达到 99%,但只有 41.8%的 4-硝基苯转化为工业原料[12],且其报道的核心在于新材料的制备及阳极氧化机理上,对于阴阳极协同的互作机制探究较少.

基于此,本文利用 $C_3H_8O_3$ 氧化反应替代 OER,并将有机物氧化产生的阳极气直接通入阴极,构建有机污染物氧化与 CO_2 原位还原处理系统.通过电化学测试探究阳极材料、电解质浓度及阳极气对氧化还原性能的影响;通过协同实验分析 $C_3H_8O_3$ 氧化性能、产甲酸性能、*Uc* 和 CO_2 减排情况探究电解质浓度和阴极电位等条件对协同反应的影响机理,在实现有机污染物降解并原位还原 CO_2 的同时降低系统能耗,提高阴阳极协同处理效率.

1 材料与方法

1.1 主要试剂及材料

甘油($C_3H_8O_3$)、硫酸钠(Na_2SO_4)、碳酸氢钾($KHCO_3$)、甲酸标准液、硫酸亚铁铵、重铬酸钾、硫酸银和硫酸汞,除甲酸标准液为优级纯,其余均为分析纯,浓硫酸、CO_2、N_2、Sn 板、Pt 片、铱钽电极(IrO_2-Ta_2O_5)、锡锑电极(SnO_2-Sb_2O_3)、Nafion 117 质子膜.

1.2 测试方法

使用安捷伦 GC490 对 0.03mol/L $C_3H_8O_3$ 氧化产生的气体进行 GC 测试.使用电化学工作站(武汉科思特 CS310)进行电化学测试,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),对电极是面积为 4cm×4cm 的 Pt 片,工作电极有效面积均为 2cm×2cm.阳极循环伏安曲线(CV)和线性伏安曲线(LSV)测试中,电势窗口为 0~1.8V(vs.SCE).对于不同阳极材料,以 Pt、IrO_2-Ta_2O_5 和 SnO_2-Sb_2O_3 为工作电极,电解液为 0.1mol/L Na_2SO_4 + 0.03mol/L $C_3H_8O_3$,LSV 测试的扫速为 10mV/s;CV 测试的扫速为 10,30,50,100,150,200mV/s.对于不同电解质浓度,以 Pt 作为工作电极,电解液分别为 0.1,0.2,0.3mol/L 的 Na_2SO_4 与 0.03mol/L $C_3H_8O_3$ 的混合溶液,测试条件与上述相同.在阴极测试中,以 Sn 为工作电极,在 N_2 和阳极气环境下分别进行测试.LSV 和 CV 测试电势窗口为 0~−2.0V(vs.SCE),LSV 测试扫描速率为 30mV/s,CV 测试为 50,80,100,120,150,180mV/s.EIS 测试偏压设置为−1.7V,振幅为 10mV,频率范围为 100kHz~10mHz.

1.3 实验程序

所有协同实验均以电化学工作站为电源,在恒电位模式下进行 4h 电解,装置如图 1 所示.使用蠕动泵将阴极室和阳极室分别与各密闭储液池形成循环系统(流速为 8mL/min).Sn 板和 Pt 板分别作为阴阳极,其有效反应面积均为 4×4cm²;阴极电解液为 0.3mol/L 的 $KHCO_3$,体积为 80ml,阳极电解液为 Na_2SO_4,体积为 100mL.在阴极电位为−1.8V(vs.SCE),Na_2SO_4 浓度为 0.1mol/L 条件下加/不加 0.03mol/L $C_3H_8O_3$ 探究 $C_3H_8O_3$ 氧化对 CO_2 还原的强化作用;分别改变阳极 Na_2SO_4 浓度为 0.1,0.2,0.3mol/L 和阴极电位为−1.6,−1.8,−2.0V(vs.SCE)进行协同实验,探究各因素的影响机理.实验过程中全程记录系统电流响应,每隔 1h 取一次样,每次取 3 个平行样并记录槽电压.在这些实验中,仅 $C_3H_8O_3$ 氧化强化 CO_2 还原能效时向阴极通入高纯 CO_2(150mL/min),其余实验均直接将阳极气通入阴极进行 CO_2 还原.

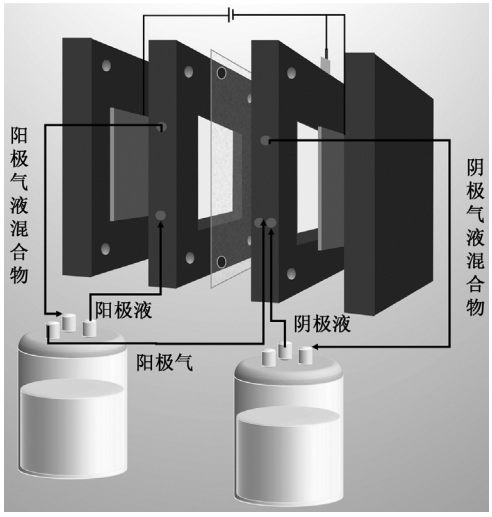


图 1 $C_3H_8O_3$ 氧化协同 CO_2 原位还原处理系统装置

Fig.1 Schematic diagram of synergistic oxidation of $C_3H_8O_3$ and *in-situ* CO_2 reduction treatment system

1.4 分析方法

化学需氧量(COD)测定采用《水质·化学需氧量的测定·重铬酸盐法》(HJ 828-2017)[13].甲酸盐在 230nm 处的校准曲线符合朗伯比尔定律[14].通过紫外分光光度法(UV178,苏州岛津仪器有限公司)对液相产物甲酸根进行定量分析.

$C_3H_8O_3$ 氧化(以 COD)、产甲酸电流效率计算公式如下:

$$\mathrm{FE}(\%)=\frac{znF}{Q_{\mathrm{total}}}\times 100 \tag{1}$$

总电流效率计算公式:

$$\mathrm{FE}_{总}=\mathrm{FE}_{\mathrm{COD}}+\mathrm{FE}_{\mathrm{HCOOH}} \tag{2}$$

式中:Q_{tatal} 为总电荷量,C;z 为降解 1mol COD 或生成 1mol 甲酸所需的电子转移数,分别为 4 和 2;F 为法拉第常数(96485C/mol);n 为 COD 降解量或甲酸产量,mol.

能耗计算公式:

$$E_{\mathrm{sp}}=\frac{\overline{U}\overline{I}t}{10^{-3}V\left|C_0-C_1\right|} \tag{3}$$

式中:$\overline{U}$、$\overline{I}$、t 分别代表平均槽电压(V)、平均电流(A)和反应时间(h);V为阳极或阴极液体积,L;C_0和C_1为反应开始和结束时 COD 浓度或甲酸浓度,kg/L.

阳极氧化产生的CO_2中用于产甲酸的C的比例定义为 U_{c},计算公式为:

$$U_{\mathrm{c}}=\frac{n_{\mathrm{C1}}}{n_{\mathrm{C0}}}=\frac{7n_{\mathrm{HCOO^-}}}{6n_{\mathrm{COD}}} \tag{4}$$

式中:n_{C0}为 $C_3H_8O_3$ 被彻底氧化为 CO_2 和 H_2O 时的所能提供的理论 C 原子量;n_{C1} 为被还原为甲酸的 C 原子量,mol.

能耗节省率 E_{s}(%)计算公式:

$$E_{\mathrm{s}}(\%)=\frac{\frac{m(\mathrm{COD})}{1.22}\times 1.50U_{\mathrm{c}}E_{\mathrm{SP_{HCOO^-}}}}{E_{\mathrm{SP_{COD}}}+\frac{m(\mathrm{COD})}{1.22}\times 1.50U_{\mathrm{c}}E_{\mathrm{SP_{HCOO^-}}}}\times 100\% \tag{5}$$

式中:m(COD)为 $C_3H_8O_3$ 的质量(以 COD 计);1.43,1.5 和 1.22 分别为 $C_3H_8O_3$ 氧化为 CO_2、转化为甲酸和 COD 的质量转化系数.

2　结果与讨论

2.1　电化学测试

2.1.1　阳极材料对电化学性能的影响　图 2 为不同阳极材料的电化学测试结果,由图 2(a-b)可知,Pt 和 SnO_2–Sb_2O_3 电极的析氧电位分别为 1.56 和 1.63V (vs.SCE),显著高于 IrO_2–Ta_2O_5 电极,表明 Pt 电极和 SnO_2–Sb_2O_3 电极能有效抑制 OER[15].相比于 SnO_2–Sb_2O_3 电极,Pt 电极具有更小的塔菲尔斜率,表明 Pt 电极发生反应的动力学更强[16].此外,只有 Pt 电极在 0.38V(vs.SCE)左右存在氧化峰,即 $C_3H_8O_3$ 仅可在 Pt 电极表面发生直接氧化反应[17].综上,LSV 结果表明 Pt 电极对 $C_3H_8O_3$ 有更好的氧化效果.3 种电极的 CV 曲线如图 2(b~d)所示,仅有 Pt 电极的 CV 曲线有明显的氧化还原峰,分别位于 0.36~0.48V 和 0.2~0.3V (vs.SCE)范围内,对应于 $C_3H_8O_3$ 的直接氧化和 Pt 氧化物的还原,这与 LSV 测试结果一致.总伏安电量(q_{t}')是衡量电极活性位点总量的重要指标,它由两部分构成:电极外部活性伏安电量(q_{o})和电极内部惰性伏安电量(q_{i}).其中,q_{o} 能直接反映电极的实际电催化活性.通过积分 CV 曲线,可拟合出 $q'(v)$与扫速 v 之间的关系,图(2(g)(h)).利用公式(6)~(8)计算出 q_{t}^*、q_{o}^*和 q_{i}^*,结果见表 1[18].Pt 电极的 q_{o}^*要远高于 IrO_2 – Ta_2O_5 和 SnO_2–Sb_2O_3,且 $q_{\mathrm{o}}^*/q_{\mathrm{t}}^*$分别是它们的 5.04 和 1.70 倍,进一步证明 Pt 电极对 $C_3H_8O_3$ 有最强的催化活性.

$$q_{\mathrm{t}}^*=q_{\mathrm{i}}^*+q_{\mathrm{o}}^* \tag{6}$$

$$q^*(v)=q_{\mathrm{o}}^*+k_1v^{-1/2} \tag{7}$$

$$q^*(v)^{-1}=q_{\mathrm{t}}^{*-1}+k_2v^{1/2} \tag{8}$$

2.1.2　阳极电解质对电化学性能的影响　图 3 展示了在不同电解质浓度中 Pt 阳极的电化学测试结果.如图 3(a)所示,仅可在 0.1mol/L Na_2SO_4 + 0.03mol/L $C_3H_8O_3$ 体系下观察到氧化峰,表明 $C_3H_8O_3$ 可在 0.1mol/L 电解质浓度下发生直接氧化反应.此外,在此体系中电流密度最大且析氧电位最高(1.56V(vs.SCE)),说明电解质浓度为 0.1mol/L 时能有效抑制 OER,对 $C_3H_8O_3$ 的氧化效果最好.图 2(c)及 3(b),(c)为不同电解质浓度下的 CV 图,由图可知,随着电解质浓度的增加氧化峰逐渐消失,说明低电解质浓度更有利于 $C_3H_8O_3$ 的直接氧化,与 LSV 结果一致.由 CV 图积分得到 $q^*(v)$与 v 的关系曲线见 3(d),(e),并求出 q_{t}^*、q_{o}^*与 q_{i}^*见表 2.尽管随着电解质浓度增加,q_{t}^*不断增加,但在 0.1mol/L 时,q_{o}^*最大,相较 0.2 和 0.3mol/L 分别增加了 64%和 22%,且 $q_{\mathrm{o}}^*/q_{\mathrm{t}}^*$远高于后二者,进一步证明电解质浓度为 0.1mol/L 时良好的 $C_3H_8O_3$ 催化活性.

2.1.3　阳极气对阴极还原电化学性能的影响　在 0.1mol/L Na_2SO_4 溶液中采用 Pt 电极对 0.03mol/L $C_3H_8O_3$ 进行氧化处理,并通过 GC 分析产生的气体.图 4 所示的谱图结果表明,在通道 1 的 0.489min 处检测到 O_2,而在通道 2 的 0.422min 处检测到 CO_2.由此可见,CO_2 和 O_2 是阳极气体的主要组成成分.

图 5 为不同气氛下的电化学测试结果,由图 5(a)可得,Sn 电极在阳极气中的电流密度高于 N_2 环境,且通入阳极气后拐点从−1.42V(vs.SCE)提前至

−1.26V(vs.SCE),表明在含有 CO_2 的条件下,Sn 电极更倾向于发生 CO_2RR 而不是析氢反应(HER)[19].两种氛围条件下的 CV 曲线(图 5(b))均可观察到位于−0.9~−1.0V(vs.SCE)的还原峰,这是锡氧化物的还原所致[20].相较于 N_2 氛围,阳极气氛围下不但还原拐点靠前且 CV 面积更大,这归因于前者发生了显著的 eCO_2RR,而后者仅发生 HER.在两种氛围下进行不同扫速的 CV 测试,结果如图 5(c),(d)所示,并由此得到 Sn 在不同气氛下的 $q^*(v)$ 和 v 的关系曲线(5(e),(f)),求出 q_t^*、q_o^* 与 q_i^* 数据见表 3.可见,Sn 在阳极气氛围中的 q_t^* 和 q_o^* 均大于 N_2 氛围,分别提高了 48.9%和 14.8%,与 LSV、GC 测试结果一致.图 5(g)(h)展示了两种气氛条件下的 EIS 图和 Bode 图.在 EIS 图中,N_2 氛围下呈现一个容抗弧,阳极气氛下则出现两个容抗弧;对应的 Bode 图显示,两种气氛下在高频区均存在与 HER 相关的特征峰,而阳极气氛下在低频区额外出现 CO_2 还原的特征峰[21].这些结果证实了将阳极气体引入阴极还原生成甲酸的可行性.

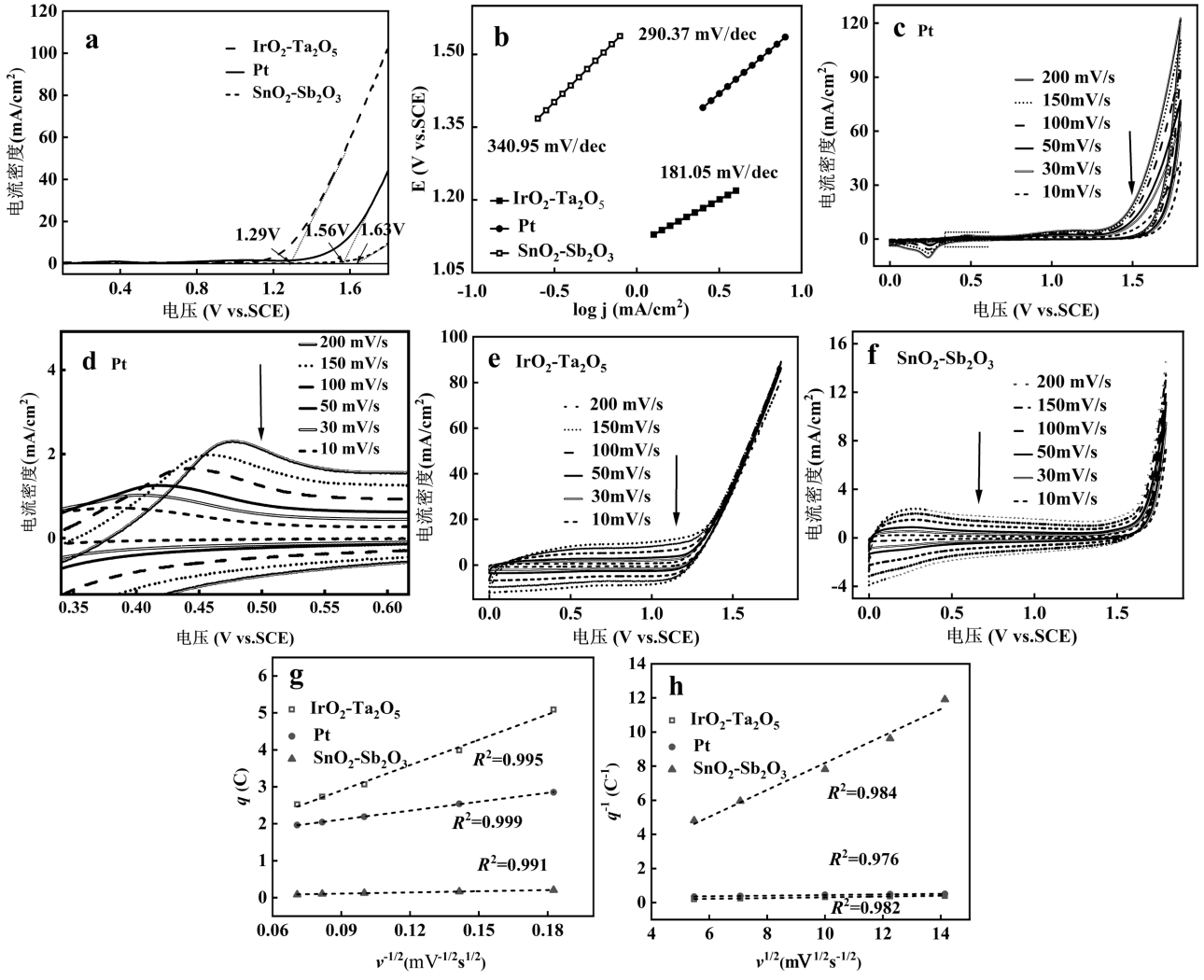


图 2 Pt、IrO_2−Ta_2O_5 和 SnO_2−Sb_2O_3 电极的 LSV 曲线、塔菲尔斜率、CV 曲线及 q^* 与 v 的关系曲线

Fig.2 LSV curves, Tafel slopes, CV curves, and q^* vs. v relationship curves of Pt, IrO_2−Ta_2O_5, and SnO_2−Sb_2O_3 electrodes

表 1 不同电极的伏安电荷量

Table 1 Electrochemical charge quantities of different electrodes

阳极材料	q_t^* (C)	q_i^* (C)	q_o^* (C)	q_o^*/q_t^*
IrO_2−Ta_2O_5	14.93	13.85	1.08	0.072
Pt	4.36	2.77	1.59	0.365
SnO_2−Sb_2O_3	3.40	3.95	0.73	0.215

表 2 不同 Na_2SO_4 浓度下的伏安电荷量

Table 2 Electrochemical charge quantities at different Na_2SO_4 concentrations

电解质浓度(mol/L)	q_t^* (C)	q_i^* (C)	q_o^* (C)	q_o^*/q_t^*
0.1	4.36	2.77	1.59	0.365
0.2	4.98	4.01	0.97	0.195
0.3	5.25	3.95	1.30	0.247

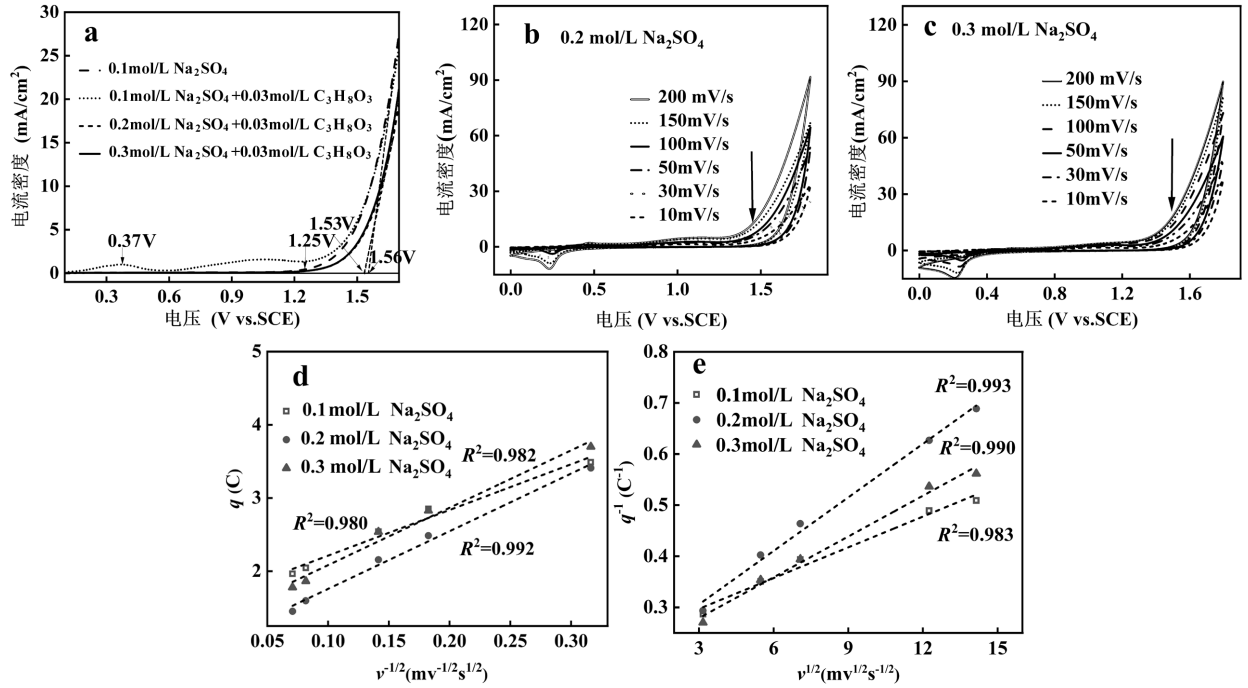


图 3　Pt 电极在不同阳极液的 LSV 曲线、CV 曲线及 q^* 与 v 的关系图

Fig.3　LSV curves, CV curves, and q^* vs. v relationship plots of Pt electrode in different anolytes

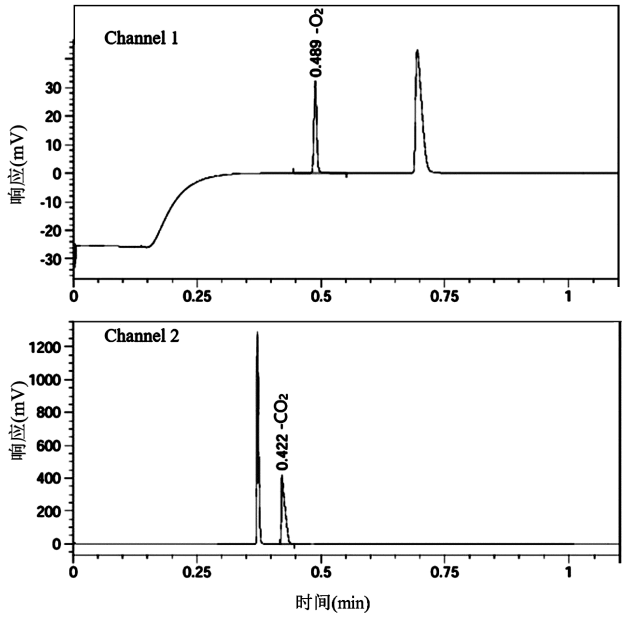
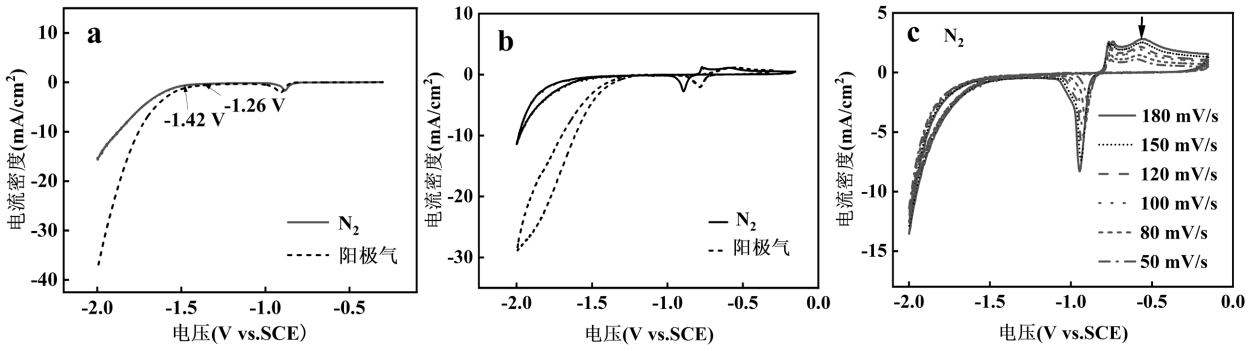


图 4　$C_3H_8O_3$ 氧化气体的 GC 谱图

Fig.4　GC chromatograms of $C_3H_8O_3$ oxidation gases



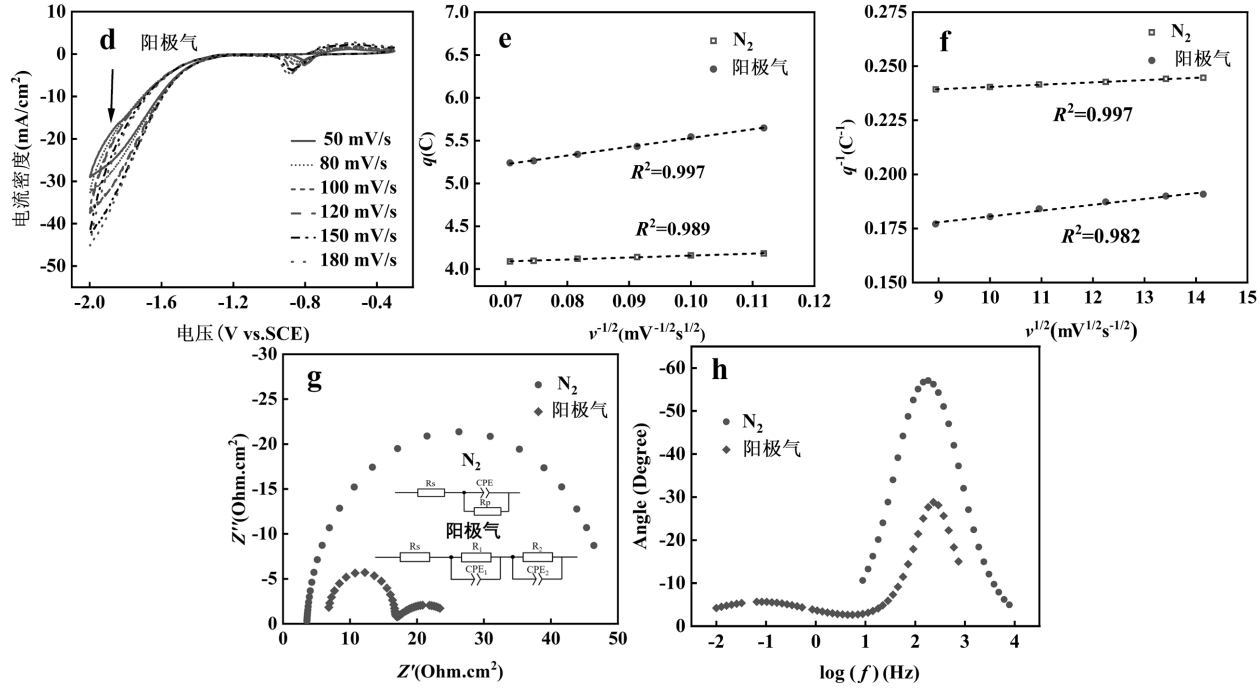


图 5 Sn 电极在 N_2 与阳极气体环境的 lsv 曲线、不同扫速的 CV 曲线、q^*与 v 之间的关系曲线和 EIS 曲线

Fig.5 Polarization curves of Sn electrode in N_2 and anodic gas environments, CV curves at different scan rates, q* vs. v relationship curves, and EIS curves

表 3 Sn 电极在不同气氛下的伏安电荷量

Table 3 Electrochemical charge quantities of Sn electrode under different atmospheres

阴极通入气体	q_i^* (C)	q_i^* (C)	q_o^* (C)
N_2	4.36	0.43	3.93
阳极气体	6.49	1.98	4.51

2.2 有机物氧化协同 CO_2 还原实验研究

通过电化学测试和 GC 检测证明有机物氧化产生的 CO_2 可在阴极被电化学还原,为实现污染物降解过程中 CO_2 减排并资源化的目标,本节将构建 $C_3H_8O_3$ 氧化与 CO_2 原位还原协同处理系统并探究其影响机理.

2.2.1 $C_3H_8O_3$ 氧化强化 CO_2 还原能效 图 6 为不同阳极反应下 eCO_2RR 产甲酸的实验结果.图 6(a)显示当阳极液中加入 $C_3H_8O_3$ 后,系统槽电压和电流密度均显著降低,分别由 4.86V(vs.SCE)和 11.81mA/ cm^2 降至 4.31V(vs.SCE)和 8.38mA/cm^2,这是因为 $C_3H_8O_3$ 氧化电位相较析氧电位更低[22].阳极加入 $C_3H_8O_3$ 后,甲酸产量有所增加(6(b)),并且由于电流密度降低,法拉第电流效率提升到原来的 150%.因此,将 $C_3H_8O_3$ 氧化取代 OER 作为阳极反应既能实现污染物的降解又能促进 CO_2 还原产甲酸.

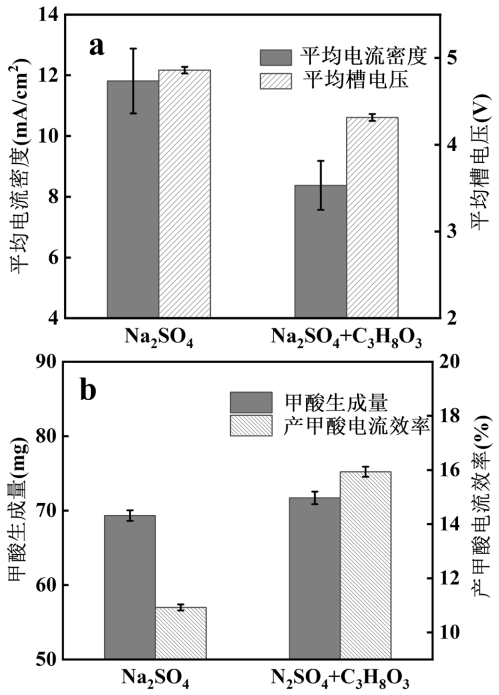


图 6 $C_3H_8O_3$ 氧化对 CO_2 还原产甲酸的影响

Fig.6 Effect of $C_3H_8O_3$ oxidation on formic acid production from CO_2 reduction

2.2.2 阳极电解质浓度对协同反应的影响 图 7 为不同 Na_2SO_4 浓度下协同实验结果.由图 7(a)可知,

当电解质浓度为 0.1mol/L 时,COD_{Cr} 去除量和甲酸产量均达到最大,此时,$C_3H_8O_3$ 氧化 CO_2 减排效果最佳,U_c 达到 79.24%(图 7(d)),这与电化学测试结果一致.随着 Na_2SO_4 浓度的增加,这几项指标均呈现先降低再上升的趋势,这是由系统电流密度差异所致.在 Na_2SO_4 浓度由 0.1mol/L 升至 0.3mol/L 的过程中:一方面,浓度升高使得电导率逐渐提高,浓差极化效应减弱,但在较低电解质浓度下浓差极化效应影响了电流密度的增加;另一方面,电解质浓度提高,$C_3H_8O_3$ 降解的直接氧化作用减弱,故电流密度在 0.1mol/L 最大,随后先降低再上升(图 7(b)).又因在 0.1mol/L Na_2SO_4 浓度下电流密度最大,且在此浓度下可有效抑制 OER,所以在此浓度下 $C_3H_8O_3$ 降解效果最好,这可为阴极提供更多的碳源,并在适宜的电流密度下将其高效还原为甲酸,因此,在此电解质浓度下 COD 降解、甲酸生成电流效率达到最大值(总电流效率为 65.23%),电耗最小.当电解质浓度升高时,OER 加剧,$C_3H_8O_3$ 降解的直接氧化作用减弱,导致电流密度降低,阴极因较低的电流密度和缺少碳源,产甲酸效果变差.综上,当 Na_2SO_4 为 0.1mol/L 时,协同系统处理效果达到最佳平衡,$C_3H_8O_3$ 氧化 CO_2 减排效果最好,且能耗最低.

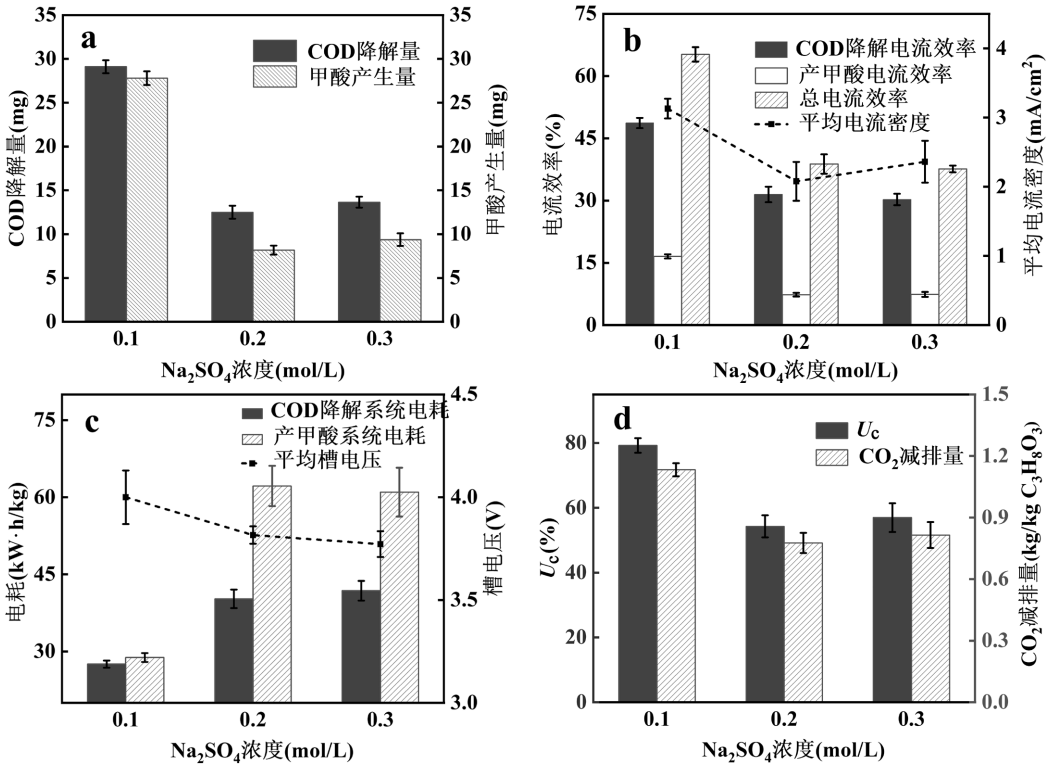


图 7　电解质浓度对协同系统 COD 降解量、甲酸产生量、电流效率、能耗及 CO_2 减排的影响

Fig.7　Effect of electrolyte concentration on COD degradation amount, formic acid production, current efficiency, energy consumption, and CO_2 emission reduction in the synergistic system

2.2.3　阴极电位对协同反应的影响　图 8 为不同阴极电位下协同反应结果.由图 8(a)所示,随着阴极电位的增加,COD_{Cr} 降解量和甲酸产量均先增加后降低,在电位为−1.8V(vs.SCE)时达到最大,且此时 Uc 达到最大值,分别比电位为−1.6、−2.0V(vs.SCE)时高 27.34% 和 38.62%(图 8(d)),因此,在电位为−1.8V(vs.SCE)时 $C_3H_8O_3$ 氧化与 CO_2 还原协同效果最好.由图 8(b)可知,电流密度随着阴极电位的增加而增加,这是电极吸引电荷的能力增加,电子转移速度加快引起的.而电流效率却先升高后降低,这是因为当电位从−1.6V 提高到−1.8V (vs.SCE)时,电流密度增加,阳极产生的·OH 数量增多,会促进 $C_3H_8O_3$ 的降解,从而为阴极提供更多的碳源,同时 H^+向阴极迁移加快,促进甲酸的产生;但当阴极电位提高到−2.0V(vs.SCE)时,电流密度过大,阳极 OER 增强,抑制 $C_3H_8O_3$ 降解,导致阳极气中 CO_2 浓度降低,碳供应不足.同时,H^+在阴极累积,HER 加强,抑制 CO_2 还原产甲酸.由图 8(c)可知,随着阴极电位的增加槽电压

升高,但COD降解与甲酸生成的电耗先降低后上升,在−1.8V(vs.SCE)时达到最低.因此,综合考虑各项指标,阴极电位为−1.8V(vs.SCE)时协同系统处理效果最佳.

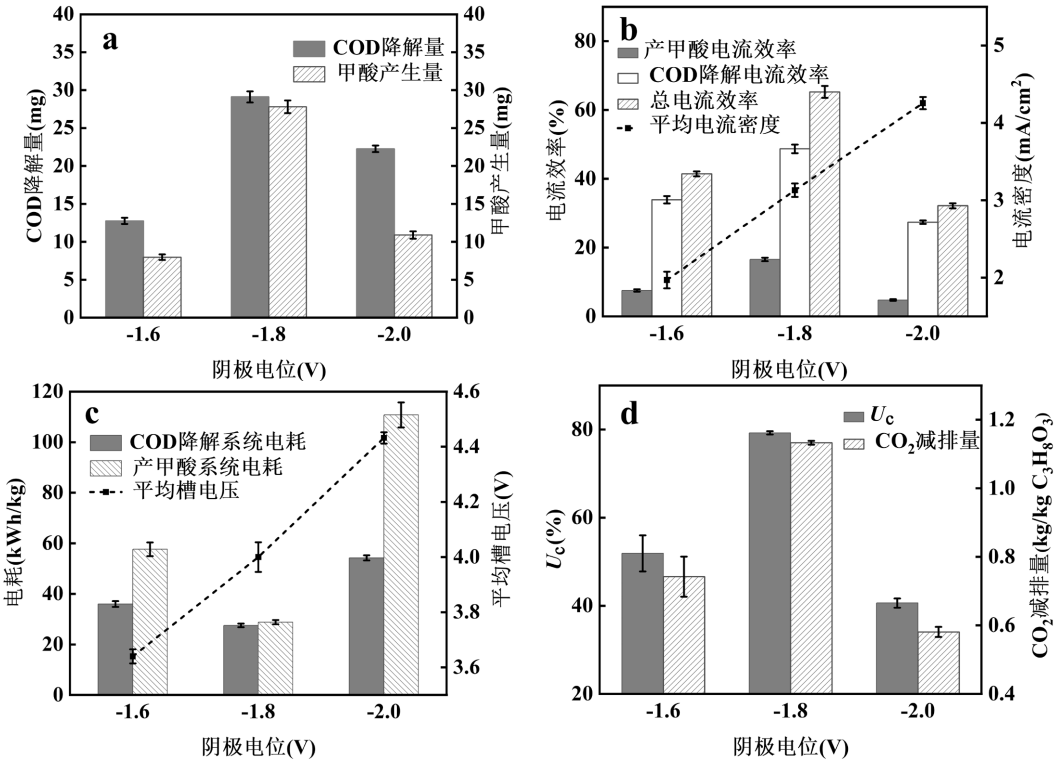


图 8 阴极电位对协同系统 COD 降解与甲酸产生量、电流效率、能耗及 CO_2 减排的影响

Fig.8 Effect of cathode potential on COD degradation, formic acid production, current efficiency, energy consumption, and CO_2 emission reduction in the synergistic system

2.2.4 协同反应机理分析 $C_3H_8O_3$ 氧化与 CO_2 还原产甲酸协同处理系统的机理如图 9 所示,在阳极区,$C_3H_8O_3$ 被氧化为 CO_2 和 H_2O,见式(9),同时存在 OER 副反应,见式(10);在阴极区,阳极气中的 CO_2 被还原并与溶液中的 H^+反应产生甲酸,见式(11),同时存在 HER 副反应,见式(12).

$$3H_2O + C_3H_8O_3 - 14e^- \rightarrow 3CO_2 + 14H^+ \quad (9)$$

$$2H_2O - 4e^- \rightarrow O_2 + 4H^+ \quad (10)$$

$$CO_2 + 2e^- + H^+ \rightarrow HCOO^- \quad (11)$$

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \quad (12)$$

阳极电解质浓度和阴极电位均通过影响电流密度进而影响 CO_2 的供应,以此对反应速率和选择性起到关键调控作用.阳极电解质在较低浓度时对电流密度的影响主要是电导率变化和浓差极化效应综合作用的结果.而阴极电位通过影响电子转移速率影响电流密度.通过调节协同系统的各项参数,适当提高电流密度有利于 $C_3H_8O_3$ 氧化并抑制 OER,从而使阳极气中 CO_2 浓度保持较高水平,充足的碳源在较大的电流密度与充足的 H^+下高效还原为甲酸.然而,当电流密度过大时,阳极 $C_3H_8O_3$ 氧化会因 OER 的加剧而受到抑制,导致阳极气体中 CO_2 的浓度降低,同时,电流密度过大使得大量的 H^+在阴极过度累积,由于 CO_2 和 H^+的供应失衡,HER 增强,CO_2 还原产甲酸效果变差.

本研究表明,在电解质浓度为 0.1mol/L、阴极电位为−1.8V(vs.SCE)时,系统拥有合适的电流密度,此时 $C_3H_8O_3$ 氧化与 CO_2 还原效果达到最佳平衡,Uc 为 79.24%,CO_2 减排效果最好.具体而言,采用本工艺处理有机废水时,每降解 1kg COD_{C3H8O3} 可减少 0.93kg CO_2 排放,转化生成 0.98kg 的甲酸,总耗电量为 27.52kWh.该工艺的核心优势主要体现在电催化能耗优化与碳减排两个方面.首先,在能耗方面:(1)CO_2 还原产甲酸过程能耗显著降低.与 OER+高纯 CO_2 还原系统和 $C_3H_8O_3$ 氧化+高纯 CO_2 还原系统相比,本工艺产甲酸电耗分别降低了 45.6%和 10.6%(表 4).(2)从污染物降解和 CO_2 减排综合考量,本工艺

避免了能耗重复浪费,根据式(5)计算可知,相较于 $C_3H_8O_3$ 电催化氧化与 CO_2 还原单独处理系统可节省能耗 65%.其次,在碳减排方面:多数有机污染物氧化协同 CO_2 还原系统的研究中 CO_2 来源于额外通入的高纯 CO_2,该方法 CO_2 利用率低且阳极区矿化产生的 CO_2 被直接排放到大气中,违背了碳减排的理念,尽管有少数研究将有机污染物氧化产生的 CO_2 在阴极直接还原,但其 U_c 也同样不理想(表 5).相比之下,本研究将阳极氧化产生的 CO_2 原位还原产甲酸,U_c 高达 79.24%,远超以往研究,从根本上提升了碳资源的利用效率,在有机污染物处理的碳减排中展现出显著优势,实现了“减排−增值”的双重目标.

表 4　电催化还原产甲酸能耗

Table 4　Energy consumption of formic acid production by electrocatalytic reduction.

阳极反应	OER	$C_3H_8O_3$ 氧化	$C_3H_8O_3$ 氧化
阴极反应	高纯 CO_2 还原	高纯 CO_2 还原	阳极气中 CO_2 还原
产甲酸电耗(kW·h/kg)	53	32.24	28.81

表 5　有机污染物氧化协同 CO_2 还原产甲酸 U_c 对比

Table 5　Comparison of U_c for formic acid production via organic pollutant oxidation coupled with CO_2 reduction

阳极污染物	阴极 CO_2 来源	U_c(%)	参考文献
MO	高纯 CO_2	0.74	[23]
PET	高纯 CO_2	7.09	[24]
PNP	高纯 CO_2	0.36	[25]
4−NP	阳极气	4.22	[26]
GLY	阳极气	79.24	本研究

基于上述分析,提出废水处理过程中碳减排策略:通过制备高析氧电位和调节降解环境来控制有机物降解速度,抑制 OER,提高阳极气中 CO_2 浓度,并平稳的向阴极区迁移 H^+,从而使 CO_2 与 H^+的供应保持一定平衡.另外,阴极制备 CO_2 还原性能强且产物选择性高的电极材料,并调节电位及电解环境以保证阳极稳定产生 CO_2 并被及时还原为目标产物,从而实现有机污染物降解过程中的 CO_2 减排.

2.2.5　应用前景　本研究通过分离式模块设计与参数协同优化,在放大化应用中展现出技术可行性与经济竞争力.相较于传统一体式反应器 2~3h 内快速降解 COD 却因 CO_2 外排导致碳利用率低的缺陷[12],本设计通过储水区与反应区分开,容积可调的设计,既避免了有机物骤降引发的碳源中断,又通过两个区域差异化建造降低基建成本;扩大处理规模时,仅需拓展储水区,解决了传统系统规模扩展时设备整体更换导致的成本剧增问题.在运行控制上,两区可以独立控制,不仅可以及时补充反应区有机物浓度,确保阳极 CO_2 生成量保持稳定,为阴极还原提供持续碳源,而且使反应器拆卸维护更加方便.本系统若与太阳能电解、工业废热回收等先进能源技术协同,可显著降低对传统化石能源的依赖,实现绿色低碳的有机废水处理与 CO_2 减排目标,在市政污水、高浓度工业废水等领域具有极大的应用潜力.

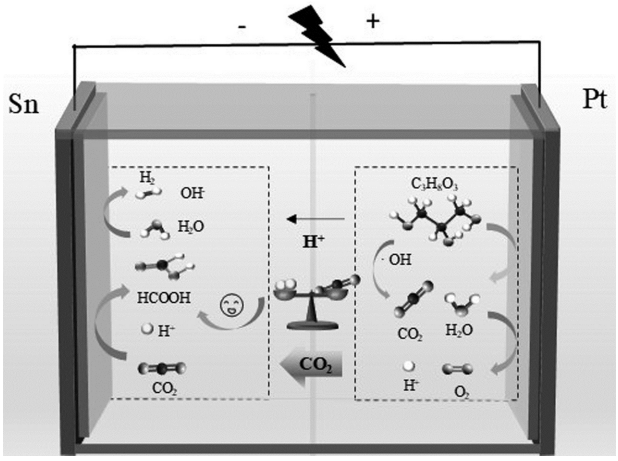


图 9　$C_3H_8O_3$ 氧化与 CO_2 还原协同反应机理

Fig.9　Mechanism diagram of the synergistic reaction between $C_3H_8O_3$ oxidation and CO_2 reduction

未来研究可进一步探索新型电极材料,优化反应体系,提升协同系统的效率与选择性.同时,利用其他先进能源转化技术产生电能驱动协同反应,结合实际废水处理需求,推动技术产业化落地.

3　结论

3.1　电化学测试结果表明,相较于 SnO_2−Sb_2O_3 和 IrO_2−Ta_2O_5 电极,Pt 电极对 $C_3H_8O_3$ 氧化具有更好的催化活性.Pt 在 0.1mol/L Na_2SO_4 中对 $C_3H_8O_3$ 有最好的直接氧化效果,电子转移速率最快.

3.2　$C_3H_8O_3$ 氧化替代阳极 OER 反应,并将阳极气直接通入阴极进行 CO_2 还原,可促进 CO_2 还原产甲酸,在阴极电位为−1.8V(vs.SCE)时产甲酸系统电耗降低 45.6%,相比于 $C_3H_8O_3$ 电催化氧化与 CO_2 还原单独处理系统节省能耗 65%.

3.3 阳极气中 CO_2 还原产甲酸 *Uc* 高达 79.24%,从根本上提升了碳资源的利用效率,实现了有机污染物处理过程中 CO_2 减排与增值的双重目标.

3.4 阳极电解质浓度和阴极电位均通过调节电流密度,进而影响 CO_2 和 H^+的供应比,从而对反应速率和选择性起到关键调控作用.

参考文献:

[1] Lu T, Zhang Y, Wang Z, et al. Self-powered organic pollutants degradation in wastewater by photocatalytic ozonation based on triboelectric nanogenerator [J]. Nano Energy, 2024,127:109712.

[2] Suri D, Das S, Choudhary S, et al. Enigma of sustainable CO_2 conversion to renewable fuels and chemicals through photocatalysis, electrocatalysis, and photoelectrocatalysis: Design strategies and atomic level insights [J]. Small, 2025,21:2408981.

[3] 岳文清,倪 月,孙则朋,等.改性钛基 PbO_2 电极对有机污染物的降解性能——以甲基橙和 4-硝基苯酚为例 [J]. 中国环境科学, 2022, 42(2):706-716.
Yue W Q, Ni Y, Sun Z P, et al. Degradation of organic pollutants by modified titanium based PbO_2 electrode: Taking methyl orange and 4-nitrophenol as examples [J]. China Enironmental Science, 2022,42 (2):706-716.

[4] Liu H, Liu Y, Sun H, et al. Unveiling antimony oxides crucial role on electrocatalytic activity evolution of Sb-SnO_2 catalysts during organic pollutants oxidation [J]. Applied Catalysis B: Environment and Energy, 2025,366:125032.

[5] Sergienko N, Lumbaque E C, Duinslaeger N, et al. Electrocatalytic removal of persistent organic contaminants at molybdenum doped manganese oxide coated TiO_2 nanotube-based anode [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2023,334:122831.

[6] Zhang Y, Ge T, Liu J, et al. The comprehensive measurement method of energy conservation and emission reduction in the whole process of urban sewage treatment based on carbon emission [J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2021,28:56727-56740.

[7] Ranieri E, D'onghia G, Ranieria F, et al. Performance of wastewater treatment plants in emission of greenhouse gases [J]. Bioresource Technology, 2024,404:130897.

[8] Chen J, Zhu X, Yu Y, et al. Stabilizing In/InN intermediates by electron-deficient carbon for improved CO_2 electroreduction to CO [J]. Applied Catalysis B: Environment and Energy, 2025,361:124668.

[9] Xie W, Li B, Liu L, et al. Advanced systems for enhanced CO_2 electroreduction [J]. Chemical Society Reviews, 2025,54:898-959.

[10] Zhang M, Xu T, Yin R, et al. Anode engineering for electrocatalytic CO_2 reduction reaction [J]. Chinese Chemical Letters, 2024:110665.

[11] Houache M S E, Hughes K, Safari R, et al. Modification of nickel surfaces by bismuth: Effect on electrochemical activity and selectivity toward glycerol [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2020,12:15095-15107.

[12] Zou J P, Chen Y, Liu S S, et al. Electrochemical oxidation and advanced oxidation processes using a 3D hexagonal Co_3O_4 array anode for 4-nitrophenol decomposition coupled with simultaneous CO_2 conversion to liquid fuels via a flower-like CuO cathode [J]. Water Reserach, 2019,150:330-339.

[13] HJ 828-2017 水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法 [S].
HJ 828-2017 Water Quality - Determination of Chemical Oxygen Demand - Dichromate Method [S].

[14] Jiang H, Wang L Z, Gao B, et al. The anolyte matters: Towards highly efficient electrochemical CO_2 reduction [J]. Chem Eng J, 2021,422:129923.

[15] Zhang L, An Y, Gao Y, et al. High-efficiency Ti/TiO_2-NTA/PbO_2-Nd anode electrochemical oxidation of coking reverse osmosis concentrated (ROC) [J]. Journal of Hazardous Materials, 2025,489: 137630.

[16] Sun H, Yan Y, Liu Y, et al. Silver bridging TiO_2nanotubes (TNTs) bases and PbO_2 active layers to accelerate electron transfer over PbO_2/SnO_2-Sb/TNTs-Ag/Ti anode for efficient organic pollutants removal [J]. Journal of Cleaner Production, 2024,475:143665.

[17] Guan C, Li J, Chen T, et al. Pt nanoparticles supported on porous sheath TiO_2wrapped carbon nanotubes for selective glycerol electro-oxidation into tartronate [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2025, 13:7168-7175.

[18] 孙浩然,殷明明,唐海亮,等.基于 ClO^-—HO_2^-平衡机制的氯介导电催生 $^1O_2$ 机理探究 [J]. 中国环境科学, 2025,45(1):167-174.
Sun H R, Yin M M, Tang H L, et al. Mechanism exploration for chlorine-mediated electrocatalytic generation of $^1O_2$ based on the equilibrium between ClO^- and HO_2^- [J]. China Enironmental Science, 2025,45(1):167-174.

[19] Han X, Sheng H, Yu C, et al. Electrocatalytic oxidation of glycerol to formic acid by $CuCo_2O_4$ spinel oxide nanostructure catalysts [J]. ACS Catalysis, 2020,10:6741-6752.

[20] Naikkath A, Mohan N G, Ramanujam K, et al. Mechanism of electrochemical carbon dioxide reduction to formate on tin electrode [J]. Chemical Engineering Journal, 2024,482:148972.

[21] Tsujiguchi T, Kawabe Y, Jeong S, et al. Acceleration of electrochemical CO_2 reduction to formate at the Sn/reduced graphene oxide interface [J]. ACS Catalysis, 2021,11:3310-3318.

[22] Li C, Li H, Zhang B, et al. Efficient electrocatalytic oxidation of glycerol to formate coupled with nitrate reduction over Cu-doped NiCo alloy supported on nickel foam [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2024,63:202411542.

[23] Wang Q, Zhu C, Wu C, et al. Direct synthesis of bismuth nanosheets on a gas diffusion layer as a high-performance cathode for a coupled electrochemical system capable of electroreduction of CO_2 to formate with simultaneous degradation of organic pollutants [J]. Electrochimica Acta, 2019,319:138-147.

[24] Liu H, Wang Z, He Y, et al. Simultaneous electrochemical upgrading of polyethylene terephthalate plastic and carbon dioxide into valuable chemicals [J]. Applied Catalysis B: Environment and Energy, 2025, 361:124667.

[25] Wang Q, Wang W, Zhu C, et al. A novel strategy to achieve simultaneous efficient formate production and p-nitrophenol removal in a co-electrolysis system of CO_2 and p-nitrophenol [J]. Journal of CO_2 Utilization, 2021,47:101497.

[26] Zhu M, Zhang L, Liu S, et al. Degradation of 4-nitrophenol by electrocatalysis and advanced oxidation processes using Co_3O_4@C anode coupled with simultaneous CO_2 reduction via SnO_2/CC cathode [J]. Chinese Chemical Letters, 2020,31(7):1961-1965.

作者简介: 殷明明(2001-),女,山东济宁人,硕士研究生,主要从事电化学水处理与 CO_2 还原理论与技术研究.ymm_0926@163.com.