废水电化学处理中析氧反应降解有机污染物的研究现状

殷增杰[1] 刘辰[2] 张帅[1]

1. 山东省德州生态环境监测中心；2. 山东省生态环境监测中心

摘要：随着工业的发展，环境污染已成为世界面临的一个重要问题。在污染物处理方法中，电化学降解有机污染物是一种很有前途但又充满挑战的污水处理技术。本研究对析氧反应降解污染物的机理进行了总结和分析，析氧反应降解污染物的设备简单，可降解普通工艺难以降解的有机物。然而，能源消耗通常很高，并且会产生有毒的中间产物，需要与其他技术相结合。因此，有必要进一步探索其机理，进一步提高电化学降解污染物的效率。

关键词：反应；析氧；污染物；降解；电化学

随着科技进步与工业发展，合成有机化合物的种类和数量持续增长，在为社会带来效益的同时，也因环境污染对人类健康构成威胁。工业领域如纺织、造纸、制药等排放的大量污染废水，进一步加剧了水环境压力。以染料废水为例，每年约 28 万 t 此类废水被排入水生环境，其中含有的芳香族化合物、染料、抗生素药物等有机污染物，因微生物降解缓慢且不彻底，易在生物体内富集，对生态系统和人类健康造成长期危害。

在此背景下，水净化技术与清洁能源开发成为解决水污染和能源短缺问题的关键研究方向[1]。近年来，电化学技术在去除废水中难降解有机污染物方面展现出良好的前景，但在反应过程中，动力学反应缓慢，效率不高[2]，因此研究加速废水降解效率的催化剂是值得长期研究的问题。

本文来自国家自然科学基金资助项目（项目编号：52070105）。

1 污染物降解反应机理

如图 1 所示，电解水是在电流作用下，阴极发生还原反应生成氢气，阳极发生氧化反应生成氧气的过程。析氧反应是一个 4 电子过程[3]，反应过程中，电极表面的活性物质会产生中间氧化物，析氧过电位会随时间发生明显变化，使得试验的重复性较差。目前碱性溶液中的 4 电子传递机理见表 1。

表 1 碱性溶液中的 4 电子传递机理

$M + OH \rightarrow OHads + e$	(1-1)
$OHads + OH \rightarrow Oads + H_2O + e$	(1-2)
$Oads + OH \rightarrow OOHads + e$	(1-3)
$OOHads + OH \rightarrow O_2ads + H_2O + e$	(1-4)
$O_2ads \rightarrow M + O_2$	(1-5)

M 为催化剂表面的活性位点，OHads、Oads、OOHads 和 O_2ads 为中间体。速率控制步骤是 OOHads 的形成，这也是析氧反应的关键步骤。

2 析氧反应降解污染物

难降解有机污染物治理是环境领域核心挑战，成分复杂且生物毒性强的抗生素废水成为研究重点，电化学氧化技术因强氧化能力与环保特性在其降解中优势显著。该技术依赖阳极表面产生的羟基自由基（· OH）等活性氧物种氧化分解污染物，高析氧电位电极材料（如掺硼金刚石、PbO_2、SnO_2 等）通过提升 · OH 生成效率强化降解性能，但高昂成本制约其实际应用。为此，研究者通过纳米催化剂设计与缺陷工程优化电极性能。例如，三维 Bi-Sn-Sb/γ-Al_2O_3 颗粒电极通过直接与间接氧化协同作用降解四环素，其中 · OH 主导苯环取代基脱除及 C-C 键断裂过程[4]；La^{3+} 掺杂 SnO_2-Sb 电极表面形成的氧空位可增强水分子吸附与电子传递[5]，使莫西沙星在 30 min 内实现完全脱氟降解，如图 2a 所示。

染料废水因成分复杂、色度高、化学稳定性强及难生物降解特性，成为水处理领域的难点问题。DONG 等[6] 人开发的新型 CTO/CP 复合电极通过优化活性位点分布与电子传输路径，显著提升甲基红（MR）降解效率，揭示 · OH 与 · O^{2-} 协同作用机制：MR 分子经支链

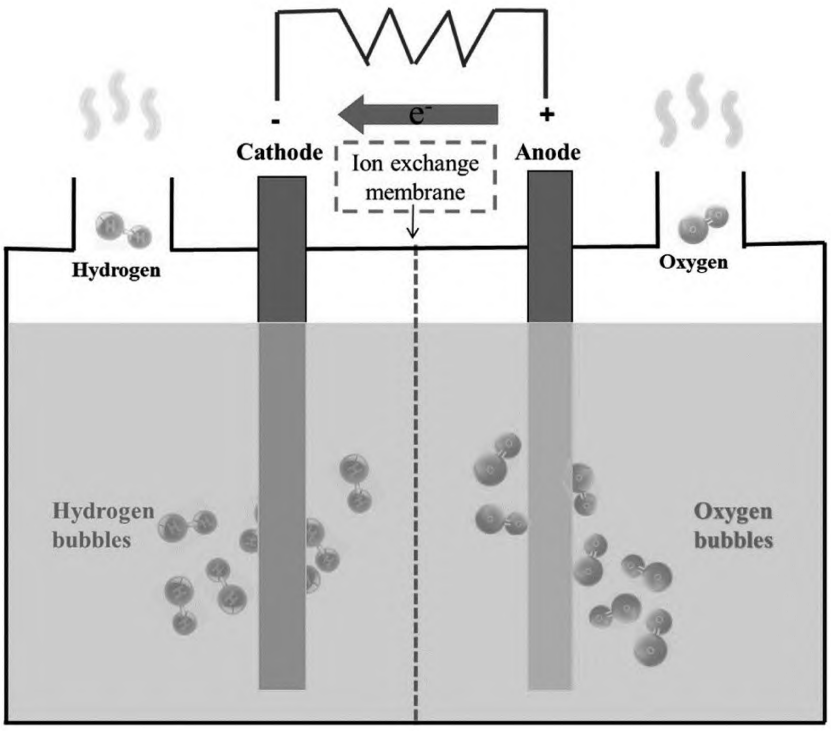


图 1　电解水原理图

脱水、去甲基化及羰基断裂等步骤逐步矿化为 CO_2（见图 2b）。YANG 团队 [7] 构建的 Ce 掺杂 Ti/SnO_2-Sb 电极在 40 mA/cm^2 电流密度下，23 h 内对亚甲基蓝降解率超 99%，且电极稳定性优异，证实 · OH 介导的氧化路径主导污染物分解过程如图 2b 所示。研究进一步表明，电极材料界面工程（如缺陷调控、元素掺杂）可有效增强活性位点暴露与电子转移效率，从而提升自由基产率及污染物矿化动力学。

3　析氧氧化反应与其他技术的结合

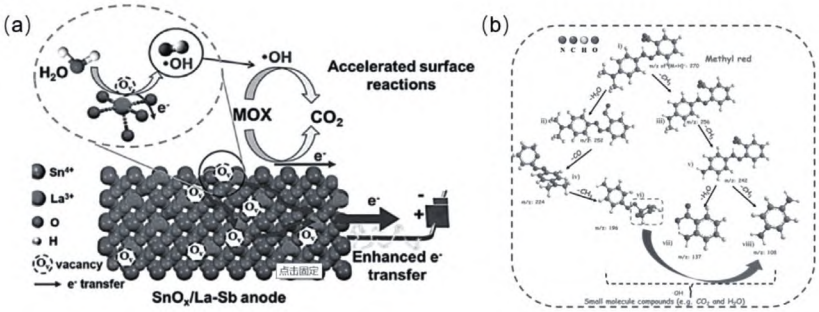
由于受污染水体的复杂性及污染物类型的多样性导致单一处理方法难以达到理想效果，且电解过程中活性物质生成需消耗大量能量，因此常采用光电催化氧化、与生物方法结合等多种电化学联合水处理技术以最大限度降解有机污染物 [8]。

光催化技术在废水处理中展现出显著协同效应，其通过光生电子－空穴对激发产生活性氧物种（如·OH、·O^{2-}），为污染物的深度矿化提供新路径。LI 等人 [9] 对比光催化（PCO）、电催化（ECO）及光电耦合（HPECO）系统对 3,4- 二甲基苯胺（3,4-DMA）的降解效能，发现 HPECO 体系去除率提升 2.45 倍，揭示次氯酸盐与自由基分阶段协同的矿化机制：次氯酸盐引发初始氧化生成苯环衍生物，随后 · OH 与活性氯物种（CRS）协同开环并最终矿化为小分子产物如图 3a 所示。LIU 团队 [10] 构建的 Ti-MOF/QDs/ZIS 复合光催化剂采用全固态 Z 型机制，可见光下通过 · O^{2-} 主导降解四环素与磺胺丙嗪，溶解氧与光生电子反应生成的 · O^{2-} 进一步转化为 · OH，实现抗生素高效分解，且材料循环稳定性优异。研究表明，光－电催化体系的界面电荷转移优化与反应时序设计，可突破传统技术的局限性，为复杂废水的高效矿化提供理论依据与技术范式。

电化学－生物耦合技术通过电化学预处理与生物降解协同机制，实现难降解有机物的高效矿化。其核心在于利用电化学氧化将大分子毒害性有机物裂解为小分子中间体，提升可生化性后耦合生物工艺完成彻底分解。FENG 团队 [11] 构建的原位离子交换电催化生物耦合系统（i-IEEBC）如图 3b 所示，采用颗粒电极与离子交换树脂协同作用：树脂吸附重金属离子以降低生物毒性，同时催化生成羟基自由基（ · OH）将有机物预氧化为小分子，后续生物处理实现完全矿化为 CO_2 和 H_2O。HUA 等人 [12] 针对 17 β - 雌二醇（E2）设计电化学 - 生物序贯体系，电化学阶段通过活性物种将 E2 羟基化并开环生成羧酸类中间体，生物代谢进一步分解为无害产物，90 min 内去除率达 99.3%。该技术突破传统单一处理瓶颈，通过电化学界面反应调控与生物代谢路径优化，实现污染物定向转化与能量利用效率提升，为高毒性、难降解废水治理提供了“预处理－深度矿化”的集成化解决方案。

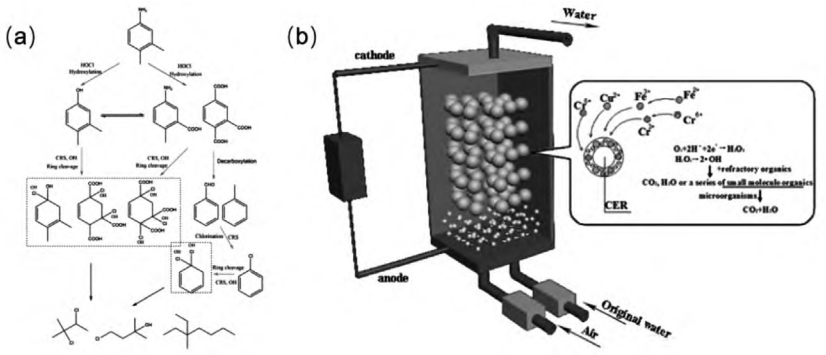
4　总结与展望

电化学技术已成为降解污染物，



（a）SnO_x/La-Sb 阳极降解 MO_x 机理　（b）CTO/CP 阳极的 MR 降解机理

图 2　降解机理图



（a）3,4-DMA 降解　　（b）i-IEEBC 系统去除有机物和重金属

图 3　降解及去除原理图

特别是难降解有机物的有效途径。析氧反应主要用于生成活性氧、· OH 或 · O^{2-} 等强氧化性物质，从而达到降解污染物的目的，电化学技术、光催化、生物处理等技术的结合更有利于下一步的降解。此外本文还对 OER 降解污染物的机理进行了总结和分析，并对单独氧化还原和与其他反应联合降解污染物进行了综述。未来可以针对电极材料进行改进，主要集中在以下几个方面：1）需优化活性氧介导的多步氧化路径，重点抑制有毒中间体生成并强化二次污染防控机制；2）调控电极过电位特性，优选高析氧电位催化材料以定向提升活性物质产率；3）构建电化学预处理－生物 / 光催化等多技术耦合体系，协同实现污染物高效矿化与经济性平衡。

参考文献：

[1] MORIN-CRINI N, LICHTFOUSE E, LIU G, et al. Worldwide cases of water pollution by emerging contaminants: A review [J]. Environmental Chemistry Letters, 2022, 20(4):2311-2338.

[2] BOWEI, ZHANG, HUI Y, et al. Hierarchical FeNiP@ultrathin carbon nanoflakes as alkaline oxygen evolution and acidic hydrogen evolution catalyst for efficient water electrolysis and organic decomposition [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018.

[3] SONG F, BUSCH M M, LASSALLE-KAISER B, et al. An unconventional iron nickel catalyst for the oxygen evolution reaction [J]. Acs Central Science, 2019.

[4] SUN W, SUN Y, SHAH K J, et al. Electrocatalytic oxidation of tetracycline by Bi-Sn-Sb/ γ -Al_2O_3 three-dimensional particle electrode [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 370:24-32.

[5] YANG C, SHANG S, LI X-Y. Oxygen-vacancy-enriched substrate-less SnO_x/La-Sb anode for high-performance electrocatalytic oxidation of antibiotics in wastewater [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 436:129212.

[6] DONG G, LANG K, GAO Y, et al. A novel composite anode via immobilizing of Ce-doped PbO_2 on $CoTiO_3$ for efficiently electrocatalytic degradation of dye [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2022, 608:2921-2931.

[7] YANG K, LIU Y, QIAO J. Electrodeposition preparation of Ce-doped Ti/SnO_2-Sb electrodes by using selected addition agents for efficient electrocatalytic oxidation of methylene blue in water [J]. Separation and Purification Technology, 2017, 189:459-466.

[8] YU W, XU M, LIANG X, et al. Fabrication of Ce MOFs/Black-TNTs and CCM/Black-TNTs as high-efficiency photoelectrode for wastewater treatment and hydrogen production [J]. Separation and Purification Technology, 2022, 303:122155.

[9] LI Z, LI M, TANG J, et al. A novel method hybrid photo-electrocatalytic oxidation for the treatment of 3,4-dimethyaniline wastewater: Degradation mechanism and synergistic effect [J]. Journal of Water Process Engineering, 2020, 38:101619.

[10] LIU S, JIANG X, Waterhouse G I N, et al. A novel Z-scheme NH_2-MIL-125(Ti)/Ti_3C_2 QDs/$ZnIn_2S_4$ photocatalyst with fast interfacial electron transfer properties for visible light-driven antibiotic degradation and hydrogen evolution [J]. Separation and Purification Technology, 2022, 294:121094.

[11] FENG Y, YANG S, XIA L, et al. In-situ ion exchange electrocatalysis biological coupling (i-IEEBC) for simultaneously enhanced degradation of organic pollutants and heavy metals in electroplating wastewater [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 364:562-570.

[12] HUA M, HE H, FU G, et al. 17 β -estradiol removal by electrochemical technology in the presence of electrochemically active bacteria in aerobic aquatic environments [J]. Environmental Engineering Science, 2018, 36(3):316-325.