

# 氯代烃在铜电极上的电还原特性和还原机理

徐文英, 高廷耀, 周荣丰\*, 马鲁铭

(同济大学城市污染控制国家工程研究中心, 上海 200092)

**摘要:**采用循环伏安法,对氯代烃在铜电极表面上的电还原特性进行了研究,评价了它们在铜电极上的电还原反应活性,分析了此类化合物在铜电极上的还原机理,并且讨论了电还原反应活性和此类化合物结构之间的关系.结果表明,氯代烷烃和部分氯代芳烃在铜电极表面有还原电位,能在铜电极表面被直接还原.氯代芳烃不易在铜电极上被直接还原.实验结果为催化铁内电解法提供了理论依据.

**关键词:**氯代烃废水;循环伏安法;电还原特性;催化铁内电解法

中图分类号:X592 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2005)04-0051-04

## Electrochemical Reduction Characteristics and Mechanism of Chlorinated Hydrocarbon at the Copper Electrode

XU Wen-ying, GAO Ting-yao, ZHOU Rong-feng, MA Lu-ming

(The National Engineering Research Center for Urban Pollution Control, Tongji University, Shanghai 200092, China)

**Abstract:** The electrochemical reduction characteristics of chlorinated hydrocarbons were investigated by applying cyclic voltammetry technique. The reduction mechanism and reactivity of the chlorinated hydrocarbons at the copper electrodes were explored. The relation between the reductive reactivity at the copper electrode and the structures of this kind of compounds was discussed. The experimental results show that chlorinated paraffin hydrocarbons and a portion of chlorinated aromatic hydrocarbons could be reduced directly at the copper electrode; however, chlorinated aromatic hydrocarbons aren't easy to be reduced directly at the copper electrode. The results provide a theoretical basis for the catalyzed iron inner electrolysis method.

**Key words:** wastewater contaminated by chlorinated hydrocarbon; cyclic voltammetry; electrochemical reduction characteristics; the iron inner electrolysis method

氯代烃在工业上的广泛应用及其对环境和人类健康的长期威胁与危害,使得对氯代烃的治理技术日益引起全球的关注.氯代烃分子结构中,由于氯原子大的电负性,使它能吸电子得到还原.所以,运用通常化学氧化手段很难破坏氯代烃;相反,通过化学还原手段有可能改变分子结构中的这些强吸电子基团,使氯代烃废水生化性能大幅度提高.近年来,科学家<sup>[1~6]</sup>开展利用便宜金属铁及其化合物的降解技术,为氯代烃处理提供了一条新的途径.铁屑电解法以及其后衍生的铁碳法对此类废水虽有较好的处理效果,但通常需要在处理过程中加入大量的酸调节废水 pH 值.全燮等<sup>[7]</sup>在实验室尝试用钼-铁催化还原法处理难降解废水,迅速有效,但金属钼的价格很高,故此方法一直不能得到推广应用.铜是较高过电位金属,它具有较高的析氢过电位,析氢反应在其表面较为困难<sup>[8]</sup>,所以氯代烃在它的表面主要不是依靠水在阴极还原产生后的氢气还原.在传统的铁碳内电解中加入相对而言比较便宜的无机催化剂铜,扩大原电池的两极电位差,使有机物在铜表面直接被还原.本文利用循环伏安法研究了氯代烃在铜

电极上的电还原特性和还原机理,表明这类化合物能在铜阴极表面还原,分析了这类物质结构与电还原特性的关系,为催化铁内电解法<sup>[9,10]</sup>处理氯代烃的机理研究提供了理论和实验依据.

### 1 材料与方法

#### 1.1 试剂与实验仪器

实验用水为去离子水重蒸馏而得.实验所用的氯代烃、硫酸、氢氧化钠、硫酸钠均为 AR 级.工作电极采用铜电极,电极表面积为  $1.32 \text{ cm}^2$ ,辅助电极为 Pt,参比电极为饱和甘汞电极(SCE).CHI600A 电化学工作站(上海辰华仪器公司).雷磁 DJS-292 双显恒电位仪(上海雷磁新泾仪器有限公司).

#### 1.2 实验方法

将氯代烃配制成饱和溶液,加入支持电解质  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0.1 mol/L),通高纯氮气 1 min 赶走水里的

收稿日期:2004-09-25;修订日期:2004-11-18

基金项目:国家高技术研究发展计划(863)项目(202AA601270)

作者简介:徐文英(1971~),女,副研究员,主要研究方向为难降解废水处理.

\* 通讯联系人

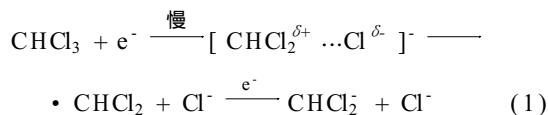
溶解氧,静止 10 ~ 15 s,以 4 V/s 进行循环伏安扫描.为避免 Cu 在阳极上被氧化成 CuO,最高扫描电位定为 0.2 V.

## 2 结果与讨论

### 2.1 三氯甲烷在铜电极上的电还原特性

图 1 是浓度为 150 mg/L 三氯甲烷水溶液的循环伏安图,在 - 0.58 V 处有一还原峰,表明在铜电极表面发生了三氯甲烷阴极还原反应.铜电极作阴极,在 - 0.58 V (vs. SCE) 恒电位电解,电解的产物为二氯甲烷,表明 - 0.58 V 左右出现的还原峰是还原为二氯甲烷的反应.

三氯甲烷为电活性物质,能在铜电极上被直接还原.在三氯甲烷分子中,由于氯的强吸电子诱导效应,使其容易得电子形成碳负离子<sup>[11,12]</sup>,同时也因负电荷得到分散而提高了碳负离子的稳定性.碳负离子的稳定性在很大程度上取决于取代基对电荷的分散能力<sup>[13]</sup>.阴极扫描过程中,三氯甲烷得两个电子被还原成碳负离子  $\text{CHCl}_2^-$ ,形成 - 0.58 V 处的阴极峰.铜电极上的反应历程如(1)式<sup>[11,12]</sup>:



电极反应产物碳负离子  $\text{CHCl}_2^-$  在电极表面溶液中与氢离子可进行(2)式的化学反应:



由此可见,氯代烃在铜电极上的还原是电还原生成碳负离子和随后的碳负离子与氢离子的化学反应.有机氯化物的电极还原作用是不可逆的<sup>[11]</sup>.

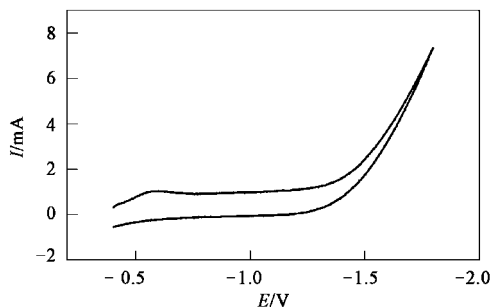


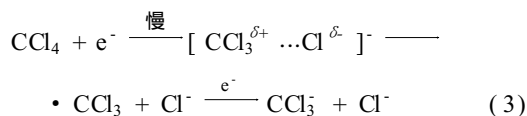
图 1 150 mg/L 三氯甲烷水溶液的循环伏安图

Fig. 1 Cyclic voltammogram of 150 mg/L trichloromethane

### 2.2 四氯化碳在铜电极上的电还原特性

图 2 是浓度为 300 mg/L 四氯化碳的水溶液的循环伏安图.在 - 0.54 V 和 - 1.10 V 处出现还原峰,表明在铜电极表面发生了四氯化碳阴极还原反

应.为了确定 - 0.54 V 和 - 1.10 V 左右出现的还原峰所对应的阴极还原反应,采用铜电极为阴极,分别在 - 0.54 V 和 - 1.10 V (vs. SCE) 恒电位电解,电解的产物为三氯甲烷和二氯甲烷,表明 - 0.54 V 左右出现的还原峰是四氯化碳还原为三氯甲烷的反应, - 1.10 V 左右出现的还原峰是三氯甲烷还原为二氯甲烷的反应.铜电极上还原反应历程:



生成的三氯甲烷继续在铜电极上进行(1)式和(2)式的反应,生成  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

与三氯甲烷相比较,由于氯的强吸电子诱导效应,四氯化碳的得电子能力更强,即更加有利于还原脱氯历程中的关键步骤,即碳负离子的形成.

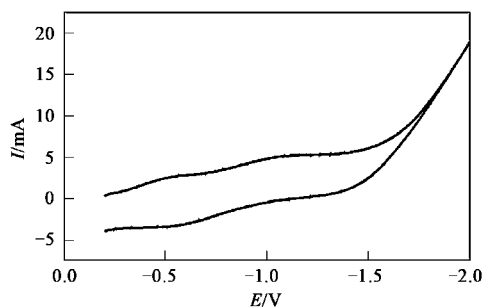


图 2 300 mg/L 四氯化碳水溶液的循环伏安图

Fig. 2 Cyclic voltammogram of 300 mg/L carbon tetrachloride

### 2.3 1,1,2-三氯乙烷在铜电极上的电还原特性

图 3 是浓度为 4420 mg/L 1,1,2-三氯乙烷水溶液的循环伏安图.在 - 0.68 V 处出现还原峰.与三氯甲烷比较,其还原电位更负,1,1,2-三氯乙烷不易被还原.三氯甲烷分子中的氢原子被甲基取代后,由于甲基的排斥电子诱导效应的关系,碳链上的电子云密度增加,所以,碳原子上甲基的增加不利于还原脱氯历程中生成碳负离子的关键步骤.越是不稳定的碳负离子,越不容易生成<sup>[11]</sup>.

### 2.4 1,1,2,2-四氯乙烷在铜电极上的电还原特性

图 4 是浓度为 2 960 mg/L 1,1,2,2-四氯乙烷水溶液的循环伏安图.在 - 0.70 V 处出现明显的阴极电流峰,表明在铜电极表面发生了 1,1,2,2-四氯乙烷阴极还原反应.在 - 1.37 V 处出现一个较“平”的峰,还原过程中有中间产物产生,发生连续电子转移过程.中间体碳负离子是极强的路易斯碱和亲核试剂,在进行取代反应时可能使卤化物进行消去反

应而生成烯烃<sup>[11]</sup>.实验结果表明,1,1,2,2-四氯乙烷能在铜表面脱氯还原生成三氯乙烷和二氯乙烯.

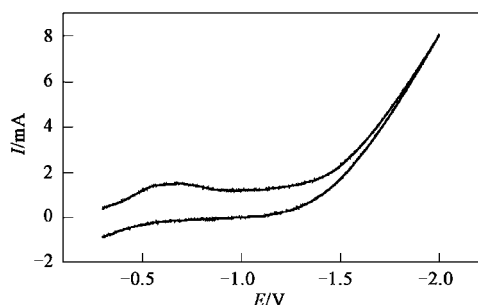


图 3 4 420 mg/L 1,1,2-三氯乙烷水溶液的循环伏安图

Fig. 3 Cyclic voltammogram of 4420 mg/L 1,1,2-trichloroethane

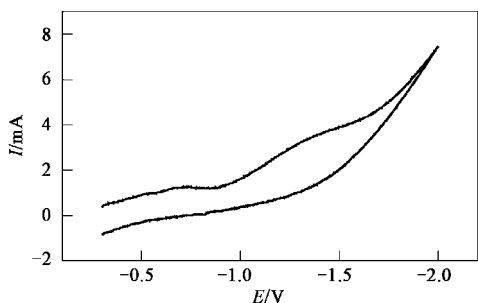


图 4 2 960 mg/L 1,1,2,2-四氯乙烷水溶液的循环伏安图

Fig. 4 Cyclic voltammogram of 2 960 mg/L

1,1,2,2-tetrachloroethane

## 2.5 1,2-二氯乙烷在铜电极上的电还原特性

图 5 是 1,2-二氯乙烷水溶液的循环伏安图.在 -0.64 V 处出现比较明显的阴极电流峰,表明在铜电极表面能发生 1,2-二氯乙烷阴极还原反应.与 1,1,2,2-四氯乙烷相比较,1,2-二氯乙烷的得电子能力弱,不易得电子生成稳定的碳负离子.

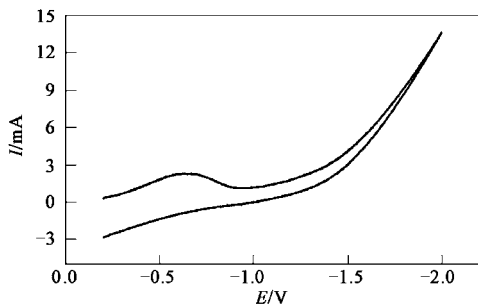


图 5 310 mg/L 1,2-二氯乙烷水溶液的循环伏安图

Fig. 5 Cyclic voltammogram of 310 mg/L 1,2-dichloroethane

## 2.6 六氯乙烷在铜电极上的电还原特性

图 6 是浓度为 50 mg/L 六氯乙烷水溶液的循环伏安图.在 -0.59 V 处出现明显的阴极电流峰,表明在铜电极表面发生了六氯乙烷阴极还原反应.可能同一电势发生连续电子转移过程.六氯乙烷比较容易被还原.按照电极上还原反应的历程,氯度

越高,氯代烷易被还原.随着氯原子数量的增加,氯代烷烃更容易得电子形成碳负离子,同时,也因负电荷得到分散而提高了碳负离子的稳定性.另外,氯原子数量的增加还使电还原反应几率增加.

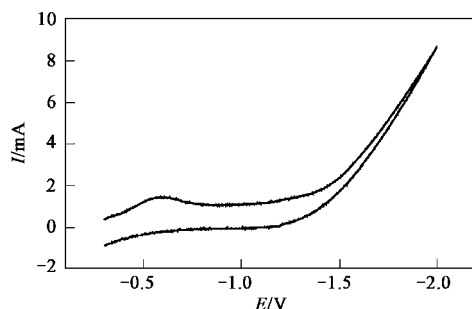


图 6 50 mg/L 六氯乙烷水溶液的循环伏安图

Fig. 6 Cyclic voltammogram of 50 mg/L hexachloroethane

## 2.7 氯苯在铜电极上的电还原特性

图 7 是 450 mg/L 氯苯水溶液循环伏安图.图中没有发现阴极电流峰,表明在铜电极表面不能发生氯苯的阴极还原反应.较之氯代烷,氯代芳烃更难以被还原.氯苯分子中的氯原子和氯乙烯分子中的氯原子的地位很相似,氯原子是直接和苯环上的  $sp^2$  杂化碳原子相连的,比较不活泼,不易得电子被还原.

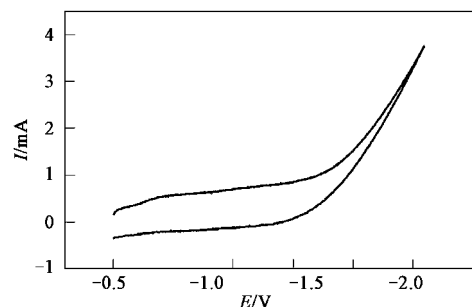


图 7 450 mg/L 氯苯水溶液的循环伏安图

Fig. 7 Cyclic voltammogram of 450 mg/L chlorobenzene

## 2.8 对氯苯酚在铜电极上的电还原特性

图 8 是浓度为 1 000 mg/L 对氯苯酚水溶液循环伏安图.图中没有发现阴极电流峰,表明在铜电极表面不能发生对氯苯酚阴极还原反应.羟基对氯原子的影响和氯原子与羟基在苯环上的相对位置有关.羟基 OH 为 +C 效应 > -I 效应的原子团<sup>[11]</sup>,即苯环的电子云密度增大,特别是对位.对位上的电子云密度增加不利于还原脱氯历程中得电子的关键步骤.

## 2.9 邻氯苯酚在铜电极上的电还原特性

图 9 在 -0.52 V 处有阴极电流峰,在铜电极表面能发生邻氯苯酚阴极还原反应.但此峰较“平”,溶液中通过的电流小,电还原反应速率很小.羟基使苯环的电子云密度增大,但邻位上增加电子云密度

幅度没有对位上的大,所以,与对氯苯酚比较,得电子还原稍微容易一些.另外,Cl 为 - I 效应  $>$  + C 效应的原子团<sup>[11]</sup>,它使苯环的电子云密度降低,可以生成较稳定的邻氯苯氧负离子,所以邻氯苯酚的酸性比苯酚的酸性强<sup>[14]</sup>,有利于电还原反应后产生的负离子与氢离子之间的缔合.但由于苯环的存在,还原反应速度很慢.

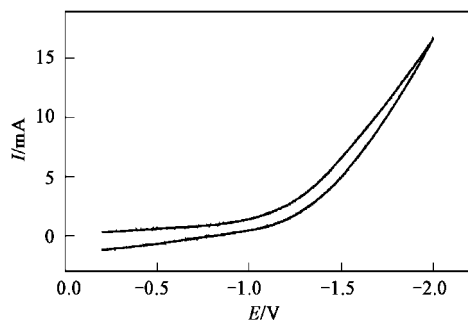


图 8 1 000 mg/L 对氯苯酚水溶液的循环伏安图

Fig. 8 Cyclic voltammogram of 1 000 mg/L *p*-chlorophenol

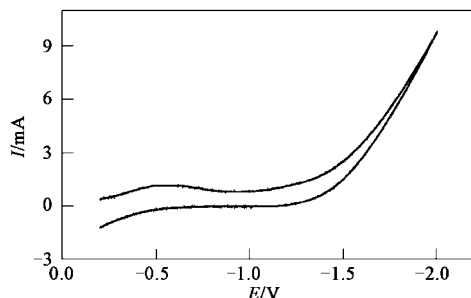


图 9 550 mg/L 邻氯苯酚水溶液的循环伏安图

Fig. 9 Cyclic voltammogram of 550 mg/L *o*-chlorophenol

## 2. 10 五氯苯酚在铜电极上的电还原特性

图 10 在 - 0.81 V 和 - 1.27 V 处有还原峰,表明在铜电极表面发生了五氯苯酚阴极还原反应,但峰电流小.苯环上具有电负性的氯原子数量的增多,使分子吸电子能力增强,更易被还原.但是,与四氯化碳相比,因为苯环的存在,五氯苯酚还原速度很慢.在催化铁内电解过程中,铁铜比例为 10:1 时,经

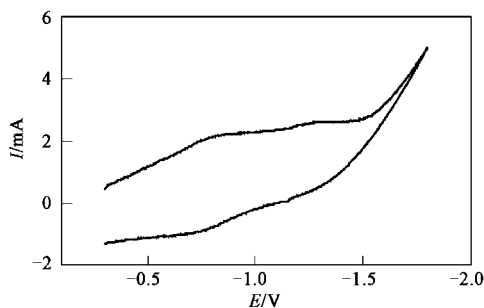


图 10 14 mg/L 五氯苯酚水溶液的循环伏安图

Fig. 10 Cyclic voltammogram of 14 mg/L pentachlorophenol

过 16 h 的反应,仅有少量(5 % ~ 10 %)五氯苯酚能被还原成四氯苯酚.

## 3 结论

(1) 较多氯代烃在铜电极表面都有还原电位,即它们能在铜电极表面获电子被直接还原.

(2) 随着氯原子数量的增加,由于吸电子能力的增强,氯代烃在铜电极上被还原的能力增强.

(3) 氯代烷烃比氯代芳烃易于被还原,因为共轭效应使氯代芳烃中的氯原子电负性大幅度降低.氯代芳烃不易在铜电极上被直接还原.

(4) 氯原子对酚的影响和氯原子与羟基在环上的相对位置有关.羟基使苯环的电子云密度增大,但邻位上增加的电子云密度幅度没有对位上的大,所以,与对氯苯酚比较,邻氯苯酚得电子被还原稍微容易一些,而且化合物本身的酸性使邻氯苯酚比对氯苯酚更易于在铜电极上被还原.

## 参考文献:

- [1] Li T, Farrell J. Reductive dechlorination of trichloroethene and carbon tetrachloride using iron and palladized-iron cathodes [J]. Environ. Sci. Technol., 2000, 34(1): 173 ~ 179.
- [2] Erbs M, Bruun Hansen HC, et al. Reductive dechlorination of carbon tetrachloride using iron( II) iron( III) hydroxide sulfate (green rust) [J]. Environ. Sci. Technol., 1999, 33(2): 307 ~ 311.
- [3] Muftikian R, Fernando Q, Korte Nic. Method for the rapid dechlorination of low molecular weight chlorinated hydrocarbons in water [J]. Wat. Res., 1995, 29(10): 2434 ~ 2439.
- [4] Hooker P D, Klaubunde K J. Destructive absorption of carbon tetrachloride on iron ( III) oxide [J]. Environ. Sci. Technol., 1994, 28(7): 1243 ~ 1247.
- [5] Krlgman kmg M R, Reinhard M. Transformation of carbon tetrachloride by pyrite in aqueous solution [J]. Environ. Sci. Technol., 1994, 28(4): 692 ~ 700.
- [6] Matheson L J, Tratnyek P G. Reductive dechlorination of chlorinated methanes by iron metal [J]. Environ. Sci. Technol., 1994, 28(12): 2045 ~ 2053.
- [7] 全壁,杨凤林. 钨-铁催化还原法对水中三氯乙烯的快速脱氯研究 [J]. 大连理工大学学报, 1997, 37(1): 46 ~ 48.
- [8] 李荻主编. 电化学原理 [M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 1999.
- [9] 徐文英,周荣丰,高廷耀等. 混合化工废水处理工艺的研究 [J]. 给水排水, 2003, 29(5): 52 ~ 55.
- [10] 徐文英,周荣丰,高廷耀. 催化铁内电解法处理难降解有机废水 [J]. 上海环境科学, 2003, 22(6): 402 ~ 405.
- [11] 俞凌静. 基础理论有机化学 [M]. 北京: 人民教育出版社, 1980.
- [12] Li T, Farrell J. Electrochemical Investigation of the Rate-Limiting Mechanisms for Trichloroethylene and Carbon Tetrachloride Reduction at Iron Surface [J]. Environ. Sci. Technol., 2001, 35: 3560 ~ 3565.
- [13] 梁世懿,成本诚. 高等有机化学——结构·反应·合成 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1993.
- [14] 徐寿昌主编. 有机化学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1993.