

氯代烃在铜电极上的电还原特性和 pH 值的影响*

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, 对氯代烃类化合物在铜电极表面上的电还原特性进行了研究, 结果表明, 氯代烃类化合物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. 碱性条件有利于中间体碳负离子的形成; 在酸性条件下, 碳负离子与氢离子之间反应的几率增大, 导致通过溶液的电流值增加. pH 值对不同氯代烃在铜电极上的电还原特性有不同程度的影响, 这主要取决于碳链 (或苯环) 上其它取代基的性质、结构、数量和它与氯在苯环上的相对位置.

关键词 氯代烃; 循环伏安法; 电还原.

铜是过电位较高的金属, 它具有较高的析氢过电位, 析氢反应在其表面较为困难^[1], 所以氯代烃在它的表面应该不仅仅是依靠水在阴极还原产生后的氢气还原. 在缺氧的条件下, 在传统的铁碳内电解中, 加入无机催化剂铜, 能扩大原电池两极的电位差, 有机物能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, 分析了这类物质结构与电还原特性的关系, 并且讨论了溶液 pH 值对它的影响, 为催化铁内电解法处理氯代烃的机理研究提供了理论和实验依据.

1 实验部分

1.1 试剂与实验仪器

实验用水为去离子水经重蒸馏而得. 实验所用的氯代烃试剂、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 cm^2 , 辅助电极为 Pt, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE), CH I600A 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), SENSIION 2 加强型便携式 pH / ISE 计 (美国 HACH 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 Na_2SO_4 ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$); 往有机物的水溶液中通高纯氮气 1min 左右, 以赶走水里的溶解氧, 静止 10—15s, 以扫描速率为 $4\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$ 进行循环伏安法扫描. 为避免 Cu 在阳极上被氧化成 CuO , 最高扫描电位定为 0.2V.

2 结果与讨论

2.1 酸度对 1, 2-二氯乙烷在铜电极上电还原特性的影响

图 1 是浓度为 $310 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 1, 2-二氯乙烷水溶液在铜电极上的循环伏安图, 在 -0.67V 处出现阴极电流峰 (图 1a), 表明在铜电极表面发生了 1, 2-二氯乙烷的阴极还原反应.

为了确定 -0.67V 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, 在 -0.67V (*vs SCE*) 进行恒电位电解, 电解产物为氯乙烷, 表明在 -0.67V 左右出现的还原峰是 1, 2-二氯乙烷还原为氯乙烷的不可逆反应. 不同酸度下 (25°C), 1, 2-二氯乙烷水溶液在铜电极上的循环伏安图 (图 1b, c) 与图 1a 比较, 当体系呈酸性和碱性时, 峰电流明显增大.

铜电极循环扫描过程中, 1, 2-二氯乙烷中的一个氯原子上首先得到电子形成碳负离子, 因负电荷得到分散而提高了碳负离子的稳定性^[2]; 然后电极反应产物——碳负离子 $\text{CH}_2^-\text{CH}_2\text{Cl}$ 在电极表面与

氢离子进行反应。酸性条件下 (图 1b), 氢离子浓度较高, 所以碳负离子与氢离子之间的反应几率就增大, 导致通过溶液的电流值增加。碱性条件下 (图 1c) 容易生成碳负离子, 这是一个简单的酸碱反应^[3]。而溶液中的碳负离子增加导致通过溶液的电流值增加, 所以峰电流也明显增加。

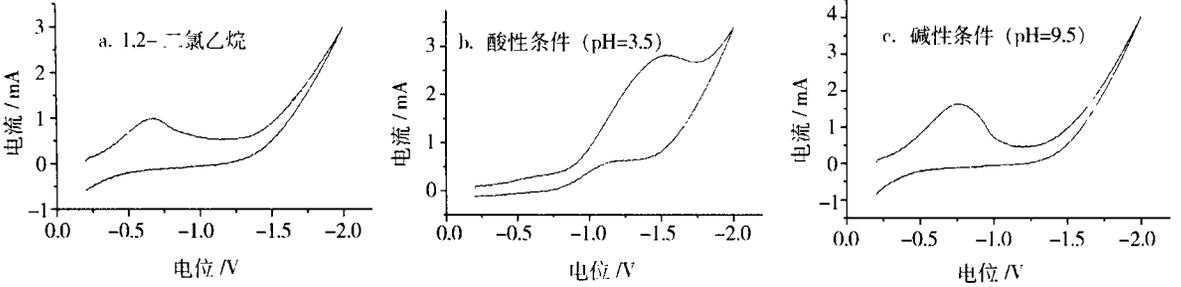


图 1 1,2-二氯乙烷水溶液在铜电极上的循环伏安图

Fig 1 Cyclic voltammograms of 1,2- dichloroethane at the copper electrode

2.2 酸度对四氯化碳在铜电极上电还原特性的影响

图 2为 25℃、不同酸度下, 浓度为 300mg· l⁻¹四氯化碳水溶液在铜电极上的循环伏安图。在 - 0.54V和 - 1.10V 处出现阴极电流峰, 表明在铜电极表面发生了阴极还原反应 (图 2a)。

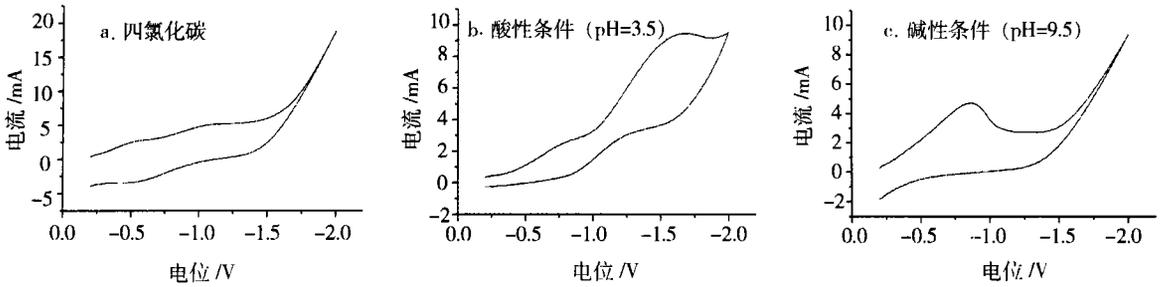
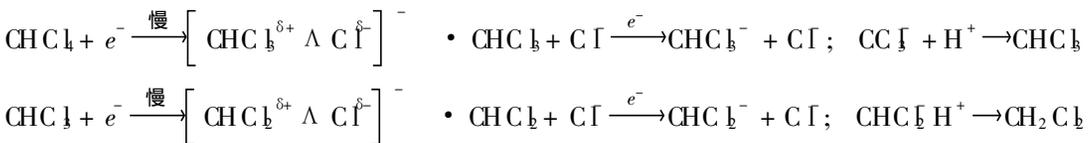


图 2 四氯化碳水溶液在铜电极上的循环伏安图

Fig 2 Cyclic voltammograms of tetrachloroethane solution at the copper electrode

为了确定 - 0.54V和 - 1.10V 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 - 0.54V和 - 1.10V (vs SCE) 进行恒电位电解, 电解产物分别为三氯甲烷和二氯甲烷, 表明在 - 0.54V左右出现的还原峰是四氯化碳还原为三氯甲烷的反应, 在 - 1.10V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^[2,4]:



与 1,2-二氯乙烷相比较, 四氯化碳分子的得电子能力更强, 也就是说, 更加有利于还原脱氯历程中关键的一步, 即碳负离子的形成。

如上所述, 酸性条件有利于电极上得电子形成的碳负离子与氢离子之间的反应, 所以导致通过溶液的电流增加 (图 2b)。碱性条件下容易成碳负离子, 所以溶液中通过的电流值增加 (图 2c)。实验结果表明, 较之铁屑法, 催化铁内电解法对降解氯代烃非常有效, 此优势在碱性条件下尤为显著, 这主要是两种工艺机理不同引起的: 在铁屑法中, 有机物主要被氢气还原; 而在催化铁内电解过程中, 四氯化碳主要在铜表面直接得电子还原。铜的存在使硝基苯在系统中的还原电位降低, 从某种意义上, 铜起了电化学催化剂的作用。

2.3 酸度对 1,1,2,2-四氯乙烷在铜电极上电还原特性的影响

图 3 是浓度为 $2500\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 的 1,1,2,2-四氯乙烷水溶液在铜电极上的循环伏安图。在 -0.62V 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 -1.20V 处(图 3a)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^[2]。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。

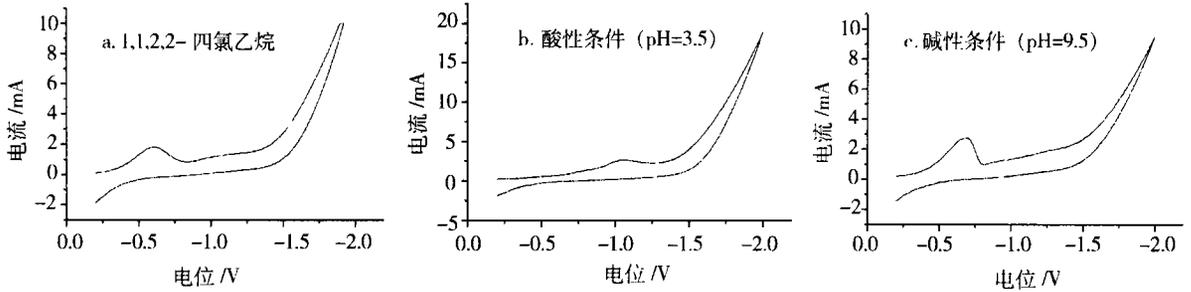


图 3 1,1,2,2-四氯乙烷水溶液在铜电极上的循环伏安图

Fig 3 Cyclic voltammograms of 1,1,2,2-tetrachloroethane at the copper electrode

实验结果显示,酸度和碱度均有利于 1,1,2,2-四氯乙烷在铜电极上的直接还原。综合 1,2-二氯乙烷、四氯化碳和 1,1,2,2-四氯乙烷的实验结果,发现酸度和碱度均有利于氯代烷烃在铜电极上的直接还原,酸性条件有利于电极上得电子后形成的碳负离子与氢离子之间的化学反应,而碱性条件下容易生成还原过程中的中间产物—碳负离子。另外,通过四氯化碳溶液的电流值要大于通过 1,1,2,2-四氯乙烷溶液的电流值,虽然 1,1,2,2-四氯乙烷分子中的氯原子在数量上与四氯化碳一样,但具有排斥电子诱导效应的甲基的引入使中间产物碳负离子的生成比较困难。因此,与四氯化碳相比,1,1,2,2-四氯乙烷的直接还原也比较困难。

综上所述,氯原子数量的增加使氯代烷烃在铜电极上的直接还原变得容易,随着氯原子数量上的增加,氯代烷烃更容易得到电子形成碳负离子,同时,也因负电荷得到分散而提高了碳负离子的稳定性。同时,氯原子数量的增加还使电极上脱氯几率增加,而具有排斥电子诱导效应的烷基的引入使直接脱氯的困难程度提高了。

2.4 酸度对 2,4-二氯苯氧基乙酸在铜电极上电还原特性的影响

图 4 是浓度为 $500\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 的 2,4-二氯苯氧基乙酸水溶液在铜电极上的循环伏安图。在 -0.68V 和 -1.18V 处出现明显的阴极电流峰(图 4a),表明在铜电极表面发生了 2,4-二氯苯氧基乙酸阴极还原反应。还原过程中有中间产物产生,发生连续电子转移过程。

与氯原子比较,羧基 $-\text{COOH}$ 具有更强的吸电子能力^[5],所以,在 -0.68V 处的峰应为羧基在铜电极上的还原峰,而在 -1.18V 处的峰为脱氯还原峰。

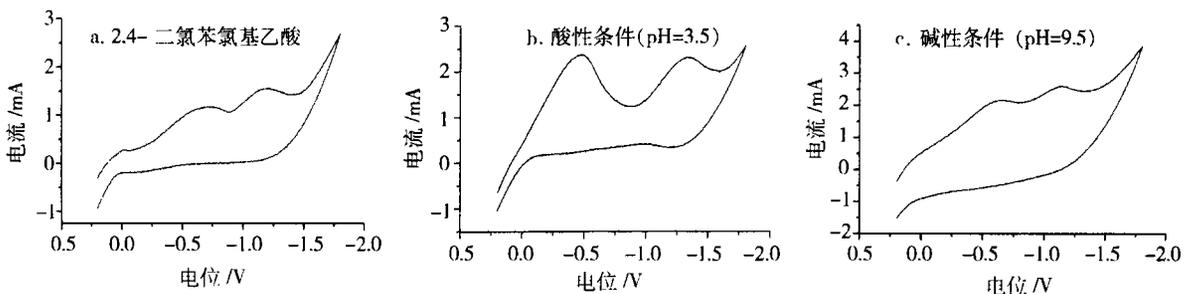


图 4 2,4-二氯苯氧基乙酸水溶液在铜电极上的循环伏安图

Fig 4 Cyclic voltammograms of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid aqueous solution at the copper electrode

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, 因此, 它也是不活泼的, 不能得电子被还原。但氧具有强的吸引电子能力, 它的 π 电子和苯环的 π 电子发生共轭效应, 引起苯核上电子云密度向取代基转移。所以它对苯环的影响表现为 π 电子密度降低, 同时邻、对位降低更多^[3]。2,4-二氯苯氧基乙酸分子中的一个氯原子位于氧和羧基的对位, 所以它的电子云密度有较大幅度的降低, 这有利于此原子在铜电极上直接得电子脱氯形成负离子。图 4c 中的循环扫描速率较小, 仅为 $2V \cdot s^{-1}$, 但是还原峰比较明显, 表明 2,4-二氯苯氧基乙酸很容易在碱性条件下在铜电极上被直接还原。从图 4b 和图 4c 可以看出, 酸性和碱性条件都有利于第二个峰电流的增大, 这也进一步验证了铜电极上直接脱氯的原理。

3 结论

- (1) 氯代烷烃在铜电极表面都有还原电位, 它们能在铜电极表面获电子被直接还原。
- (2) 酸度和碱度均有利于氯代烃在铜电极上的脱氯还原: 碱性条件有利于中间体碳负离子的形成; 在酸性条件下, 碳负离子与氢离子之间反应的几率增大, 导致通过溶液的电流值增加。
- (3) 随着氯原子数量的增加, 由于吸电子能力, 氯代烷烃在铜电极上被还原的能力增强。
- (4) 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, 但碱性条件可能使碳负离子的生成变得容易一些。

参 考 文 献

- [1] 李荻主编, 电化学原理. 北京: 北京航空航天大学出版社, 1999, 364—367
- [2] 俞凌静主编, 基础理论有机化学. 北京: 人民教育出版社, 1980, 181—192, 463—466, 477—479
- [3] 梁世懿, 成本诚, 高等有机化学——结构·反应·合成. 北京: 高等教育出版社, 1993, 102—105, 113—119
- [4] Li T, Farrell J. Electrochemical Investigation of the Rate-Limiting Mechanisms for Trichloroethylene and Carbon Tetrachloride Reduction at Iron Surface. *Environ. Sci. Technol.*, 2001, 35: 3560—3565
- [5] 徐寿昌主编, 有机化学. 北京: 高等教育出版社, 1993, 254—256, 365—367, 375—377

THE ELECTROCHEMICAL REDUCTION CHARACTERISTICS OF CHLORINATED HYDROCARBONS AT THE COPPER ELECTRODE AND THE INFLUENCE OF pH

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)

ABSTRACT

The electrochemical reduction characteristics of chlorinated hydrocarbon at the copper electrodes were investigated by using cyclic voltammetry technique. The experimental results showed that chlorinated paraffin hydrocarbons could be reduced directly at the copper electrode, and chlorinated aromatic hydrocarbons were not as easily reduced directly at the copper electrode. Both acidity and basicity favor dechlorination of chlorinated hydrocarbons at the copper electrode. The intermediate product——carbanions are easier to form in the alkaline medium; in the acidic medium the probability of the reaction between carbanions and hydrogen ions raises, which causes magnification of the current through the solution. pH strongly influenced the electrochemical reduction characteristics of the chlorinated hydrocarbons at the copper electrode; furthermore, the influence mainly depends on the properties of the substituents in carbochain (or benzene ring), their configurations and numbers, and their location versus chlorine in the benzene ring.

Keywords chlorinated hydrocarbon, cyclic voltammetry, electrochemical reduction.