[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

水溶液中 2,4,6-三溴苯酚在银阴极上的选择性脱卤

朱英红 徐颖华 马昊 赵峰鸣 马淳安*

(浙江工业大学化学工程与材料学院, 绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地, 杭州 310032)

摘要: 采用循环伏安法比较了玻碳、光亮银和粗糙化银电极对 2,4,6-三溴苯酚还原脱卤反应的电催化活性, 初步研究了碱性水溶液中 2,4,6-三溴苯酚在粗糙化银电极上的还原脱卤历程; 在此基础上, 利用恒电位电解法进一步探索了 2,4,6-三溴苯酚在粗糙化银电极上的电还原脱卤历程. 结果表明, 粗糙化银电极对 2,4,6-三溴苯酚的选择性还原脱卤反应具有优良的电催化活性, 且其活性优于光亮银和玻碳电极; 2,4,6-三溴苯酚在粗糙化银电极上的还原反应是个逐步脱卤过程, 推测得出其邻位和对位 C—Br 键的还原断裂所需的活化能非常接近, 而反应中间产物 2,4-二溴苯酚的对位 C—Br 键的还原断裂所需的活化能比邻位要低; 2,4,6-三溴苯酚能实现完全脱卤生成苯酚, 主要路径为 2,4,6-三溴苯酚→2,4-二溴苯酚→2-溴苯酚→苯酚.

关键词: 选择性脱卤; 2,4,6-三溴苯酚; 银电极; 废水处理

中图分类号: O646

Selective Dehalogenation of 2,4,6-Tribromophenol in Aqueous Solution on a Silver Cathode

ZHU Ying-Hong XU Ying-Hua MA Hao ZHAO Feng-Ming MA Chun-An*

(State Key Laboratory Breeding Base of Green Chemistry-Synthesis Technology, College of Chemical Engineering and Materials, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, P. R. China)

Abstract: The electrocatalytic activity of a roughened silver electrode towards the reductive dehalogenation of 2,4,6-tribromophenol was compared to a glassy carbon electrode and a polished silver electrode in basic aqueous solution by cyclic voltammetry (CV). Furthermore, the course of reductive dehalogenation of 2,4,6-tribromophenol was studied by CV and controlled-potential electrolysis. Results indicated that roughened silver exhibited more powerful electrocatalytic activity than the glassy carbon electrode and the polished silver electrode for the selective dehalogenation of 2,4,6-tribromophenol. The reduction of 2,4,6-tribromophenol was determined to be a stepwise dehalogenation as follows: 2,4,6-tribromophenol→2,4-dibromophenol→2-bromophenol→phenol. In addition, the activity energy needed for the dissociative reduction of the *ortho* carbon-halogen bond was similar to the *para* carbon-halogen bond for 2,4,6-tribromophenol and a higher energy was probably required for 2,4-dibromophenol to cleave the *ortho* carbon-halogen bond compared to the *para* carbon-halogen bond.

Key Words: Selective dehalogenation; 2,4,6-tribromophenol; Silver electrode; Wastewater treatment

卤代芳烃及其衍生物化学性质稳定, 易在生物体内累积, 具有较高的毒性和较强的致癌、致突变和致畸作用, 相当一部分被列为美国 EPA (Environmental Protection Agency) 环境优先控制污染物, 一旦

进入环境将对人类及生态环境造成长期威胁, 因此卤代芳烃的治理技术日益引起全球的关注^[1-10]. 卤代芳烃通常以 Lewis 酸的形式存在难以失去电子, 而且氧化不完全容易产生毒性更大、稳定性更强的产

Received: October 29, 2008; Revised: March 19, 2009; Published on Web: April 10, 2009.

*Corresponding author. Email: science@zjut.edu.cn; Tel/Fax: +86-571-88320813.

国家基础研究重大项目前期研究专项基金(2003CCA01300)和浙江工业大学校级科学研究基金(X1018103)资助

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

物^[1,2],氧化处理常常难以奏效,所以还原脱卤处理逐渐受到重视.还原脱卤的方法主要有生物厌氧还原^[3,4]、零价态金属还原^[5-8]和电化学还原^[9-18].

生物厌氧还原主要是通过筛选或构建高效菌株,通过添加供电子体(通常是易降解化合物)进行还原.该方法虽然廉价,但是反应条件过于苛刻,且还原效率较低,因此其适用范围非常有限.

零价态金属还原方法分单金属还原^[5]和双金属还原两种^[6-8].单金属还原虽然简单廉价,但是还原活性不高(如 Fe/Fe²⁺标准电势为-0.45 V),这使得卤代芳烃还原需要在酸性甚至强酸性环境下进行,且对相当部分卤代芳烃不具有还原能力,同时金属易形成表面惰性层(氢氧化物)使活性不断降低,并产生大量金属泥等二次污染;在贵金属的协同作用下(催化加氢),双金属还原活性得到极大的提高,但贵金属的回收成为了另一个难题.

与其他还原方法相比,电化学还原反应条件更加温和、反应选择性更高,但是多数卤代芳烃的还原电位很负,在常规阴极材料(碳^[10]、铜^[11]、铅^[12]、汞^[13]等)上很难实现还原. Pd 等贵金属电极对卤代芳烃的还原具有较高的电催化活性,但电流效率仍然较低^[14-17].最近的研究表明银电极对卤代芳烃的还原脱卤反应具有很强的电催化活性^[18,19],银电极对卤代芳烃具有特殊的吸附力,两者形成的吸附态能使卤代芳烃还原过程的活化能显著降低.但奇怪的是,很少有文献报道水溶液中卤代芳烃在银电极上的电化学还原脱卤反应^[20].

本文选用 2,4,6-三溴苯酚作为卤代芳烃的模型污染物,研究碱性水溶液中 2,4,6-三溴苯酚在银电极上的选择性还原脱卤反应,初步得出了 2,4,6-三溴苯酚的电化学还原脱卤历程,希望能为地下水及废水中含卤代芳烃的电催化还原脱卤技术提供理论依据.

1 实验部分

1.1 电化学测试

循环伏安曲线采用恒电位仪(PAR Model 273 英国)测定.电解池采用三电极体系,阴、阳极室间用多孔烧结玻璃分隔,工作电极分别为粗糙化银电极(Ag(r))($\phi=2$ mm)、光亮银电极(Ag(p))($\phi=2$ mm)和玻碳电极($\phi=2$ mm),辅助电极为大面积铂片,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),电解液为 0.5 mol·L⁻¹ NaOH 水溶液,实验温度(25±1) °C.文中的电极电位值均相

对于饱和甘汞电极. 2,4,6-三溴苯酚, 2,4-二溴苯酚, 2,6-二溴苯酚, 2-溴苯酚和 4-溴苯酚等试剂由阿法埃莎(天津)化学有限公司提供,纯度均在 98.0%以上.玻碳电极和光亮银电极的预处理方法及粗糙化银电极的制备方法参见文献[20].

1.2 恒电位电解

采用恒电位仪(PAR Model 273 英国)进行恒电位电解实验.电解实验在两腔室电解池中进行,电解池的阴、阳极室用阳离子膜(Nafion[®] 117)分隔,阴、阳极室的体积均为 50 mL.阴极为粗糙化银电极(2 cm×3 cm×0.1 cm),阳极为光亮铂电极(2 cm×3 cm×0.05 cm),参比电极为饱和甘汞电极.阴极液为 0.5 mol·L⁻¹ NaOH+10 mmol·L⁻¹ 溴代苯酚的水溶液(40 mL),阳极液为 0.5 mol·L⁻¹ NaOH 的水溶液(40 mL).电解过程中温度控制在(25±2) °C,阴极液用磁力搅拌器进行激烈搅拌,阳极液保存静止.

1.3 产物分析

产物分析分三步进行,(1)取 1 mL 电解液,用浓盐酸酸化到 pH≈1.0,然后用去离子水稀释到 5 mL;(2)用 10 mL 乙醚分两次对酸化电解液进行萃取,然后混合萃取剂;(3)取萃取剂(25 μ L)进样.电解产物用配置有色谱柱(Symmetry[®] Columns: 250 mm length×4.6 mm i.d., 5 μ m particle size)和光电二极管检测器(2996 Photodiode Array Detector)的高效液相色谱仪(Waters)测定.流动相为三氟甲酸、甲醇、水,其体积比为 1:500:500,测定波长为 285 nm.

2 结果与讨论

2.1 循环伏安曲线

图 1 为 2,4,6-三溴苯酚在银电极和玻碳电极上的循环伏安曲线.由图可见,在玻碳电极上除了析氢电流外没有明显的电流响应,说明 2,4,6-三溴苯酚在玻碳电极上不容易实现还原.相对玻碳电极,银电极表现出了良好的电催化活性. Ag(p)电极上出现了一个明显的还原峰($E_p=-1.27$ V)而没有相对应的氧化峰,说明 2,4,6-三溴苯酚在 Ag(p)电极上的还原反应是不可逆的.与 Ag(p)电极不同, Ag(r)电极不但具有更大的背景电流密度(双电层充电引起)而且有两个电位更正的还原峰 ($E_p=-1.03, -1.17$ V),这表明 Ag(r)电极的电催化活性高于 Ag(p)电极.

大量研究表明^[18-20],多数卤代有机物在银电极上的还原反应遵循过渡态机理.在过渡态机理中,最为关键的步骤是有机物分子上卤原子和银电极的相

图1 2,4,6-三溴苯酚的循环伏安曲线

Fig.1 Cyclic voltammograms of 2,4,6-tribromophenol temperature: 298 K; electrolyte: 10 mmol·L⁻¹ 2,4,6-tribromophenol+ 0.5 mol·L⁻¹ NaOH aqueous solution; scan rate: 100 mV·s⁻¹; “GC electrode” represents “glassy carbon electrode”, “Ag(p) electrode” represents “polished silver electrode” and “Ag(r) electrode” represents “roughened silver electrode”

相互作用步骤,这种相互作用能促使卤代有机物吸附到银电极上,进而实现C—X键的还原断裂,正是因为这种相互作用,银电极对还原脱卤反应才具备了优良的电催化性能.粗糙化处理能进一步提高银电极对2,4,6-三溴苯酚还原反应的电催化活性说明电极的表面形貌特征是决定相互作用大小的主要因素之一.

图2为三种溴代苯酚(2,4,6-三溴苯酚、2,4-二溴苯酚、2-溴苯酚)在银电极上的循环伏安曲线.与快速电势扫描时不同(图1a, 100 mV·s⁻¹),在较慢的扫描速度下(25 mV·s⁻¹),2,4,6-三溴苯酚还原过程中出

图2 (a) 2,4,6-三溴苯酚、(b) 2,4-二溴苯酚、(c) 2-溴苯酚在粗糙化银电极上的循环伏安曲线

Fig.2 Cyclic voltammograms of (a) 2,4,6-tribromophenol, (b) 2,4-dibromophenol, (c) 2-bromophenol on roughened silver electrode temperature: 298 K; electrolyte: 10 mmol·L⁻¹ bromophenols + 0.5 mol·L⁻¹ NaOH aqueous solution; scan rate: 25 mV·s⁻¹

现了三个不可逆的还原峰($E_p = -0.93, -1.08, -1.17$ V),这可能是因为在扫描速度较慢时电极表面会产生更多的还原中间产物(如2,4-二溴苯酚和2-溴苯酚等),新出现的还原峰($E_p = -1.17$ V)可能对应于2-溴苯酚的还原.

进一步比较三种底物的循环伏安曲线,可以发现三个显著的特征:(1)溴代苯酚的还原峰数目和苯环上溴原子的数目相同;(2)苯环上的溴原子越多,溴代苯酚的第一个还原峰电位越正;(3)2-溴苯酚的还原峰与2,4-二溴苯酚和2,4,6-三溴苯酚的最后一个还原峰电位(-1.17 V)一致,2,4-二溴苯酚的第一个还原峰和2,4,6-三溴苯酚第二个还原峰电位(-1.08 V)相一致.这三个特征表明,(1)溴代苯酚苯环上的溴原子是逐个分步进行还原的;(2)溴代苯酚苯环上溴原子能增强溴代苯酚和银电极间的相互作用,溴原子越多则这种相互作用越强;(3)2,4,6-三溴苯酚主要的还原路径可能是:2,4,6-三溴苯酚→2,4-二溴苯酚→2-溴苯酚→苯酚.

2.2 恒电位电解实验

为了进一步探索溴代苯酚在银电极上的还原脱溴路径,我们进行了2,4,6-三溴苯酚的恒电位电解实验.图3和图4分别显示了2,4,6-三溴苯酚理论上可能的还原脱溴路径和2,4,6-三溴苯酚在恒电位电解过程中高效液相色谱(HPLC)结果.

如图3所示,2,4,6-三溴苯酚彻底还原脱卤生成苯酚有三种可能途径,在这三种途径中可能产生的中间产物有四种:2,4-二溴苯酚,2,6-二溴苯酚,2-溴苯酚和4-溴苯酚.由图4可见,电解过程中,2,4-二溴苯酚和2-溴苯酚分别是最主要的二溴苯酚和一溴苯酚,这进一步确证2,4,6-三溴苯酚的主要还原路径为2,4,6-三溴苯酚→2,4-二溴苯酚→2-溴苯酚→苯酚.

图3 2,4,6-三溴苯酚在银电极上的还原脱溴路径
Fig.3 Dehalogenation pathways of 2,4,6-tribromophenol in basic aqueous solution on silver cathode

图4 2,4,6-三溴苯酚在恒电位电解过程中高效液相色谱结果
Fig.4 HPLC monitoring of the reduction of 2,4,6-tribromophenol ($10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) on Ag(r) electrode in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH

(—, left coordinate) the molar fraction x of (a) 2,4,6-tribromophenol, (b) 2,4-dibromophenol, (c) 2,6-dibromophenol, (d) 2-bromophenol, (e) 4-bromophenol, (f) phenol; (---, right coordinate) the working potential E_w as a function of the time of electrolysis

在第1 h的电解过程中(电极电位为 -0.8 V , 图4), 生成的主要产物为 2,4-二溴苯酚(24.39%)和 2,6-二溴苯酚(13.38%), 说明 2,4,6-三溴苯酚的第一个还原峰(图2a)对应于其邻位和对位单个溴的还原. 根据 2,4-二溴苯酚和 2,6-二溴苯酚的含量可以进一步得出 $k_{a1}=0.91k_{b1}$, 说明 2,4,6-三溴苯酚邻位和对位 C—Br 键的还原断裂所需的活化能非常接近. 在第2 h的电解过程中(电极电位为 -0.9 V), 2,4-二溴苯酚和 2,6-二溴苯酚的含量进一步增加并出现少量的 2-溴苯酚(6.60%)和 4-溴苯酚(1.26%). 这说明 2,4,6-三溴苯酚的第二个还原峰(图2a)可能对应于 2,4-二溴苯酚的 4 位溴或 2,6-二溴苯酚的 6 位溴的还原. 在第3 h的电解过程中(电极电势为 -1.0 V), 2-溴苯酚和 4-溴苯酚的含量继续增加, 而 2,4-二溴苯酚和 2,6-二溴苯酚的含量则开始减少, 说明此时二溴苯酚还原为一溴苯酚的反应速率超过了三溴苯酚还原为二溴苯酚的反应.

在第4 h的电解过程中(电极电势为 -1.2 V), 根据 2,4-二溴苯酚, 2,6-二溴苯酚, 2-溴苯酚和 4-溴苯酚四种中间产物的含量变化可以得到如下方程式

$$\Delta C_2 = 6.29 \Delta C_4 \quad (1)$$

$$-\Delta C_{2,4} = -1.97 \Delta C_{2,6} \quad (2)$$

上式中 ΔC_2 、 ΔC_4 、 $\Delta C_{2,4}$ 、 $\Delta C_{2,6}$ 分别为 2-溴、4-溴、2,4-二溴和 2,6-二溴苯酚在第4 h的电解过程中的增量. 根据恒电位电解的反应速率方程^[21], 方程式(1)和(2)可以转换为

$$\int_0^1 (k_{a2b} \times C_{2,4} + 2k_{b2} \times C_{2,6}) dt = 6.29 \times \int_0^1 k_{a2a} \times C_{2,4} dt \quad (3)$$

$$\int_0^1 (k_{a2a} + k_{a2b}) \times C_{2,4} dt = 1.97 \times \int_0^1 2k_{b2} \times C_{2,6} dt \quad (4)$$

上式中 k_{a1} 、 k_{b1} 、 k_{a2a} 、 k_{a2b} 、 k_{b2} 分别为 2,4,6-三溴苯酚还原为 2,4-二溴苯酚, 2,4,6-三溴苯酚还原为 2,6-二溴苯酚, 2,4-二溴苯酚还原为 4-溴苯酚, 2,4-二溴苯酚还原为 2-溴苯酚和 2,6-二溴苯酚还原为 2-溴苯酚的反应速率常数. 对方程(3)和(4)进行求解可得

$$k_{a2b} = 3.84 k_{a2a} \quad (5)$$

方程式(5)表明, 2,4-二溴苯酚对位 C—Br 键还原断裂所需的活化能比邻位低, 这和 Rondinini 等人^[2]的实验结果(2,4-二溴苯酚邻位溴比对位更容易还原)不同, 这可能是由于两个体系的 pH 值不同. 根据卤代有机物在银电极上还原的过渡态机理, 2,4-二溴苯酚只有通过相互作用吸附到电极上形成特殊的吸附态($R \cdots Br \cdots Ag$)后才能得到电子实现还原. 在中性溶剂(乙腈+四乙基高氯酸铵)中, 2,4-二溴苯酚主要以分子形态存在, 由于推电子共轭效应, 分子态 2,4-二溴苯酚的羟基氢带部分正电, 它和带负电的银电极发生吸附作用从而辅助 2,4-二溴苯酚和银电极产生吸附中间态($R \cdots Br \cdots Ag$)^[2,19], 因为邻位溴更靠近羟基氢, 所以优先形成的吸附中间态($R \cdots Br \cdots Ag$)发生在邻位溴和银电极之间, 因此邻位 C—Br 键更容易发生还原断裂; 在碱性水溶液中(水+氢氧化钠), 2,4-二溴苯酚则主要以阴离子形式存在, 由羟基氢的离去而形成的氧负离子(O^-), 具有三对孤对电子, 其带很强的负电, 与银电极之间有很强的静电排斥作用, 这使更靠近氧负离子(O^-)的邻位溴不容易接近银电极从而抑制吸附中间态 ($R \cdots Br \cdots Ag$) 的形成, 因此邻位 C—Br 键更难发生还原断裂. 另外, 与中性环境的羟基相比, 碱性环境的氧负离子(O^-)带更多负电, 因此其具有更大的推电子能力, 这使碱性环境的邻位溴通过吸电子诱导效应获得了更多的电子, 因此邻位 C—Br 键具有更高的电子云密度, 其更不容易发生还原断裂.

3 结论

循环伏安实验和恒电位电解实验表明, 粗糙化银电极对 2,4,6-三溴苯酚在碱性水溶液中的还原脱

溴反应具有优良的电催化性能, 电极表面形貌特征是决定银电极电催化活性高低的一个主要因素, 2,4,6-三溴苯酚的溴原子能逐个在银电极上还原最后完全脱溴生成苯酚. 根据现有的实验数据我们推测, 2,4,6-三溴苯酚的主要还原路径为 2,4,6-三溴苯酚 $\rightarrow$ 2,4-二溴苯酚 $\rightarrow$ 2-溴苯酚 $\rightarrow$ 苯酚, 2,4,6-三溴苯酚邻位和对位 C—Br 键的还原断裂所需的活化能非常接近, 而中间产物 2,4-二溴苯酚的对位 C—Br 键还原断裂所需的活化能比邻位低.

References

- 1 Barbeau, C.; Deschenes, L.; Karamanev, D.; Comeau, Y.; Samson, R. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **1997**, **48**: 745
- 2 Rondinini, S.; Mussini, P. R.; Specchia, M.; Vertova, A. *J. Electrochem. Soc.*, **2001**, **148**(7): D102
- 3 Booker, R. S.; Pavlostathis, S. G. *Water Res.*, **2000**, **34**(18): 4437
- 4 Kao, C. M.; Chai, C. T.; Liu, J. K.; Yeh, T. Y.; Chen, K. F.; Chen, S. C. *Water Res.*, **2004**, **38**(3): 663
- 5 Matheson, L. J.; Tratnyek, P. G. *Environ. Sci. Technol.*, **1994**, **28**(12): 2045
- 6 Zhou, H. Y.; Xu, X. H. *Journa of Chemical Industry and Engineering (China)*, **2004**, **55**(11): 1912 [周红艺, 徐新华. 化工学报, **2004**, **55**(11): 1912]
- 7 Patel, U. D.; Suresh, S. *J. Hazard. Mater.*, **2007**, **147**(2): 431
- 8 Tong, S. P.; Hu, L. H.; Wei, H.; Ma, C. A. *Environmental Science*, **2005**, **26**(4): 59 [童少平, 胡丽华, 魏红, 马淳安. 环境科学, **2005**, **26**(4): 59]
- 9 Sun, Z. R.; Li, B. H.; Hu, X.; Shi, M.; Ge, H.; Peng, Y. Z. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*, **2008**, **59**(5): 1271
- [孙治荣, 李保华, 胡翔, 石敏, 葛惠, 彭永臻. 化工学报, **2008**, **59**(5): 1271]
- 10 Kulikov, S. M.; Plekhanov, V. P.; Tsyganok, A. I.; Schlimm, C.; Heitz, E. *Electrochimica Acta*, **1996**, **41**(4): 527
- 11 Xu, W. Y.; Gao, T. Y.; Zhou, R. F.; Ma, L. M. *Environmental Science*, **2005**, **26**(4): 51 [徐文英, 高廷耀, 周荣丰, 马鲁铭. 环境科学, **2005**, **26**(4): 51]
- 12 Ross, N. C.; Spackman, R. A.; Hitchman, M. L.; White, P. C. *J. Appl. Electrochem.*, **1997**, **27**: 51
- 13 Merica, S. G.; Bunce, N. J.; Jedral, W.; Lipkowski, J. *J. Appl. Electrochem.*, **1998**, **28**(6): 645
- 14 Cui, C. Y.; Quan, X.; Chen, S.; Zhao, H. M.; Li, X. Y.; Cui, X. Y.; Zhao, Y. Z. *Journal of Safety and Environment*, **2005**, **5**(4): 51 [崔春月, 全燮, 陈硕, 赵惠敏, 李新勇, 崔昕毅, 赵雅芝. 安全与环境学报, **2005**, **5**(4): 51]
- 15 Tsyganok, A. I.; Otsuka, K. *Appl. Catal. B*, **1999**, **22**(1): 15
- 16 Yang, B.; Yu, G.; Huang, J. *Environ. Sci. Technol.*, **2007**, **41**: 7503
- 17 Yang, B.; Yu, G.; Huang, J. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2006**, **22**(3): 306 [杨波, 余刚, 黄俊. 物理化学学报, **2006**, **22**(3): 306]
- 18 Bellomunno, C.; Bonanomi, D.; Falciola, L.; Longhi, M.; Mussini, P. R.; Doubova, L. M.; Silvestro, G. D. *Electrochimica Acta*, **2005**, **50**(11): 2331
- 19 Rondinini, S.; Mussini, P. R.; Muttini, P.; Sello, G. *Electrochimica Acta*, **2001**, **46**(21): 3245
- 20 Xu, Y. H.; Zhu, Y. H.; Zhao, F. M.; Ma, C. A. *Appl. Catal. A*, **2007**, **324**: 83
- 21 Bard, A. J.; Faulkner, L. R.; *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. 2th ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2001: 423–425