

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

利用鋅鎳及碳布電極對含氯芳香族化合物電化學還原性脫氯之研究 Electrochemically Reductive dechlorination of chlorinated aromatic compounds using zinc, nickel and carbon cloth electrodes

計畫編號：NSC 89-2211-E-002-015

執行期限：88年8月1日至89年7月31日

主持人：曾四恭

執行機構及單位名稱：國立台灣大學環境工程研究

一、中文摘要

本研究使用高氫過電壓之鋅、鎳及碳布電極在 propylene carbonate 系統、水系統及甲醇系統中，利用循環伏安法(Cyclic voltammetry, 簡稱 CV)對氯酚(CPs)作做電化學掃描，研究結果，鎳電極對系統溶液之反應過電位過低，故不適用於脫氯反應。而鋅及碳布電極可探測到氯酚之反應電位，分別介於-1.4 V~-2.7 V 之間，且含氯量愈少所需之反應電位愈大。定電位電解結果，PCP 之電解速率隨電位提高而增加，但電流效率則減少。此外，PCP 可在水中進行還原性脫氯且速率及電流效率皆可得良好結果之研究。由電流效率隨濃度呈指數衰減， H_2 產生及 PCP 濃度擴散為主要原因，增加質傳效果可提高反應效率。在 propylene carbonate 系統中，研究 PCP 在 -2.4 V 之反應機制，從反應物的分析及 H_2 之產生，證實氫原子吸附層之形成為 PCP 主要反應機制，鋅在甲醇系統中可對氯酚進行脫氯，PCP 之 CV 圖亦有二個反應電位分別在 -1.45 V 及 -2.2 V，且完全脫氯產物在本系統中被偵測到，但缺點為電流效率偏低，僅為 1~4% 左右。

關鍵字：氯酚，電化學還原脫氯，鋅電極，鋅金屬，碳布電極，鎳電極

Abstract

Electrochemically reductive dechlorination of chlorophenols on zinc and nickel electrodes in

propylene carbonate solvent is investigated. The reductive dechlorination of variety of chlorophenols on zinc electrode occurred at different potentials. For pentachlorophenol, two reductions were found at -2.4 V and -1.7 V. Two reductions were also found at -2.7 V and -1.95 V for 2,3,4,6-tetrachlorophenol. Only one reduction was found for 2,4,5-trichlorophenol, 2,4-dichlorophenol and 2-chlorophenol, it was observed at -2.2 V, -2.35 V and -2.5 V respectively. The mechanism of PCP reduction in propylene carbonate was mediated by adsorbed atomic hydrogen. The current efficiency decreased with the electrolysis time from 84% to 38%. The reason for low current efficiency was that the rate of the formation of hydrogen was faster than the diffusion of PCP to the surface of zinc electrode.

Keywords: Chlorinated phenols, Electrochemically reductive dechlorination, Zinc cathode, Zinc metal, Carbon cloth electrode, Nickel cathode

二、緣由及目的

研究電解電化學對含氯有機化合物(COC)還原性脫氯之重點包括：電極種類、溶劑種類、電極電位及催化劑之應用(Kulikova et al., 1996;

Zuang and Rusling, 1993; Couture et al., 1992; Kargina et al., 1997; Connors and Rusling, 1983)。Pb 電極，16% Pb/carbon cloth 電極在甲醇中，於反應電位 $E=-3.3V$ vs. Ag/AgCl 之電位下，能對 1,2,3,5-tetrachlorobenzene 完全脫氯為苯(benzene)，而 Pt·Ni 及 Ti 電極則否(Kulikov et al., 1996)，因此，電極特性影響對 COC 之催化能力甚鉅。一般在選擇電極時，以對溶劑具高之過電壓為主，並對反應物具較低之過電壓，以提高反應可行性。Hg、Zn、Pb 電極對氫之過電位較高，一般常用作為還原電極。

除直接用金屬電極進行反應外，目前亦積極發展修飾電極(modified electrode)，藉修飾電極表面產生塗佈層對特定污染物進行反應，同時可解決金屬溶解問題。Zn 電極被應用在含氯脂肪族化合物之電化學反應方面具極佳之效果，六氯環己烷(lindane)能被 Zn 電極轉換成苯，且 trichloroethane 轉換為 ethane 及 ethylene，chloroform 轉換為 methane 超過 95% 之轉換率，然金屬溶解為其問題(Schlimm and Heitz, in press)，以 10% Zn 修正之碳布(carbon cloth)電極還原六氯環己烷可降低溶液 Zn^{2+} 濃度至 2.9ppm，或許可解決此類問題(Kulikov et al., 1996)。

故本研究尋求其它高氫過電位電極，Zn 電極具有高氫過電位應用在含氯脂肪族化合物之電化學還原有良好效果，而在 CPs 之應用則闕如，故本研究亦期用以評估該電極在 CPs 應用之可行性。此外，鎳及碳布電極亦在本研究中使用，鎳電極為中氫過電壓電極，研究重點主要用於瞭解處理效果並與 Zn 電極比較對 CPs 電化學還原脫氯之差異，而疏水性碳布電極因具吸附能力，亦用以評估對 CPs 脫氯之可行性。在系統之選擇上，利用 propylene carbonate 溶劑系統及水溶液系統以循環伏安法(cyclic voltammetry)研究 CPs 之電化學反應電位及特性，以瞭解 CPs 於不同電極之反應電位範圍，作為設定電解電位之基礎。而在定電壓及定電流試驗，除溶劑系統

外，考慮以 MeOH/water 系統進行反應，研究不同形態 CPs 在水溶液系統之可行性，因 MeOH 能有效溶出吸附於土壤中之 CPs，且對環境不具污染性，在用於地下水復育上，配合電化學技術可提供新的 COC 處理技術。

三、實驗設備及方法

一種暫態電化學分析方法循環伏安法用以測量氯酚類化合物電化學反應特性，實驗使用三槽電極，工作電極為鋅、鎳或碳布陰極，參考電極為飽和甘汞電極(SCE)，拉金管(luggin probe)用以量測工作電極表面與參考電極甘汞電極之相對電位。反應電位除非特別註明，所有電極電位以相對於甘汞電極電位表示。實驗電極，陽極為白金電極，陰陽二槽以 Naifon membrane 117 隔離二槽之反應並導電。

量測氯酚於水溶液及丙烯碳酸(Propylene carbonate)溶劑系統之工作電極尺寸為 3 cmx 5 cmx 0.3 cm，白金電極為 2 cmx 4 cmx 0.1 cm，工作電極槽體積為 500 cm³。至於甲醇系統則工作電極尺寸為 1 cmx 2 cm，白金電極為 1 cmx 1 cmx 0.1 cm，工作電極槽體積為 40 cm³，二槽以磁石攪拌器混合溶液，cyclic voltammetry 使用 EG&G Model 273A 之恆位計 (potentiostat/galvanostat)，提供之掃描電壓在 propylene carbonate 系統中鋅及碳布電極從 -1.3 V 到 -2.8 V，鎳電極從 -1.2 V 到 -2.0 V，在水系統為 -1.1 V 到 -2.2 V，在甲醇系統為 -1.1 V 到 -2.6 V，掃描結果輸出至 EG&G Model 230/250 Research Electrochemistry Software 4.23，以便資料整理及編輯，掃描速率分別為 5 mV/s、20 mV/s、50 mV/s、100 mV/s 以瞭解在不同掃描速率下之結果。定電位電解則利用電源供應器或 potentiostat 將電壓設定在適當範圍(-1.9 V~-2.7 V)以電解反應物。

四、結果與討論

(一)鎳、鋅、碳布電極之特性分析

為瞭解不同電極於系統中之反應特性，循環伏安

法首先用於探測各種電極之反應。其中以鎳電極對系統之過電壓最低，起始反應電壓在-1.6 V，至於碳布電極及鋅電極起始反應電位分別為-2.33 V及-2.50 V。觀察實驗過程，電流急速增加之同時有明顯之氫氣逸出，因此電極對系統之過電壓，即為對氫之過電壓，氫離子之來源包括微量水、溶劑及電解質。除研究電極於 Propylene carbonate 中之反應外，鋅電極於水及甲醇溶液中之反應過電位分別為-1.8 V及-2.1 V。其過電位較之於 Propylene carbonate 為低，表示鋅電極對各系統之反應性分別為水>甲醇>Propylene carbonate。

(二) 氫酚於鎳、鋅、碳布電極之反應特性

在研究不同濃度之 CP_s 在 0.25 M TEACl/propylene carbonate 系統中進行 CV 掃描結果。於 PCP 中有兩段不可逆反應波段被觀測到，分別從-1.4 V~-1.7 V 及 -2.1 V~-2.4 V，由於溶劑反應在-2.5 V，PCP 反應在系統產生反應之前，故不至受到干擾，可成功探測反應電位。至於 2,3,4,6-TeCP 亦有二個反應波段被測到，分別從-1.5 V~-1.95 V 及 -2.4 V~-2.7 V，至於 2,4,5-TCP 及 2,4-DCP 僅測到一個反應波段，分別從-1.6 V~-2.2 V 及 -1.7 V~-2.35 V。

至於在碳布電極之反應，20 mM PCP 於 0.25 M TEACl/propylene carbonate，僅一個不可逆反應電位於-2.35 V 被測到，與鋅電極比較則所需之反應電位較高。而鎳電極因對溶液反應性過高，故無氫酚反應電位被觀測。

(三) 定電位電解結果

根據 CPs CV 圖所得之反應電位，本研究進一步進行定電位電解實驗，電解電位範圍依不同系統，在 PCP 之電解分別設定在-1.9 V~-2.3 V，以瞭解 PCP 在利用鋅電極於第二個反應點之電解反應機制及電解效率，並分析不同電位下之反應速率。PCP 在反應電位為-2.1 V 之實驗，經過 7 小時之電解結果，60%之 PCP 在 7 小時內被去除，主要中間產物 2,3,4,6-TeCP 快速產生，而微量之 2,4,6-TCP 及 2,4,5-TCP 亦被測到。

將電位提高至-2.3 V 以研究其電解之差異，累積之情況並未消除，而所不同者為提高電位增加 PCP 之降解速率，亦增加 TeCP 之量。由上述可知，在-2.1 V~-2.3 V 之電解電位，PCP 反應主要以去除單一個氫為主。根據 CV 掃描之結果，2,3,4,6-TeCP 第二個反應電位在-2.7 V，利用二階段式電位在前 3 小時電位為-2.3 V，3 小時後，電位提高至-2.7 V，以研究 2,3,4,6-TeCP 是否能在高電位下迅速降解，PCP 之脫氫速度並未隨電位提高而增加，整個反應與恆電位在-2.3 V 時有相似之結果，而中間產物部份，提高電壓至-2.7 V 時，TeCP 之濃度不再繼續提高，在 3~5 小時維持一定量，5 小時後則濃度開始下降。

(四) 電流效率之研究

利用電化學方法除污染物最大問題在於電流效率，低電流效率造成過多能源浪費使方法變得不適用，計算 CPs 之電解電流效率可依通過反應槽之電量(或電流)作用於污染物之反應比率來計算，電解效率(CE)可由下述獲得：

CE=用於脫氫之電量， Q_r /通過之電量， Q_p

Q_p =使用電流*通過時間

對於 PCP， Q_r 可依下式計算

$$Q_r = (\text{mmol of PCP initial})[(2 \text{ mol of } e^-)(\text{mol\% TeCP}) + (4 \text{ mol of } e^-)(\text{mol\% TCP}) + (6 \text{ mol of } e^-)(\text{mol\% DCP}) + (8 \text{ mol of } e^-)(\text{mol\% MCP}) + (10 \text{ mol of } e^-)(\text{mol\% phenol})]/100$$

利用上述可計算任一時間之電流效率。-2.1 V 之電位電解之電流效率達 60%，而-2.3 V 則為 50%，值得注意者為在水系統之反應其反應速率及電流效率皆有良好結果，電流效率達 58%，證明利用鋅電極可在水系統中對 CPs 進行脫氫，利用碳布電極進行 PCP 脫氫結果，電流效率僅 20%，同一系統用鋅電極可達 58%，主要原因，疏水性碳布電極對溶劑具較大親和力，致近 80%之電量用於溶液本身之反應，而造成低電流效率。

(五) 反應機制

根據 Stern 電雙層理論，PCP 帶有負電僅能存在擴散層而無法到達電極表面，因此 PCP⁻藉由擴散作用往電極傳送，將會被佈滿於電極表面之氫原子所直接還原，另一個角度，H⁺之遷移速度為在所有離子中最快者，此可由電極表面佈滿氫氣而得知，所以電極表面之反應以氫離子之還原為主，故建議氫原子之催化脫氯為其反應機制。

五、計畫成果自評

在本研究中，首度使用高氫過電壓之鋅陰極及碳布電極在 propylene carbonate 系統及水系統中，利用 CV 掃描結果成功地探測到 CPs 之反應電位，分別介於-1.4 V~-2.7 V 之間，且含氯量愈少所需之反應電位愈大。而定電位電解結果，證實氯酚脫氯之可行性。PCP 之電解速率隨電位提高而增加，但電流效率則減少。此外，PCP 可在水中進行還原性脫氯且速率及電流效率皆可得良好結果之研究。由電流效率隨濃度呈指數衰減，H₂ 產生及 PCP 濃度擴散為主要原因，增加質傳效果應可提高反應效率。在 propylene carbonate 系統中，我們研究 PCP 在-2.4V 之反應機制，從反應物的分析及 H₂ 之產生，証實氫原子吸附層之形成為 PCP 主要反應機制。

電解脫氯之反應較快速且為陰極反應，故無界面頓化之問題，然而電流效率之偏低為主要問題。因此，如何提高電流效率非常重要，後續研究可嘗試利用超音波配合電解以提高質傳效率，此外，電極之設計，例如利用旋轉電極，亦為後續可進行研究之方向。

六、參考文獻

- Couture, E., Rusling, J. F. and Znanj, S., 1992. Trans. Inst. Chem. Eng. (U. K.), 70B, 153-157
- Connors, T. F. and Rusling, J. F., 1983. Removal of Chloride from 4-chlorobiphenyl and 4,4'-dichlorobiphenyl by electrocatalytic reduction, J. Electrochem. Soc., 138, 1120

- Kargina, O., MacDougall, B., Kargin, Y. M. and Wang, L., 1997. Dechlorination of monochlorobenzene Using Organic Mediators, J. Electrochem. Soc., 144, 3715-3720
- Kulikov, S. M., Plekhanov, V. P., Tsyganok, A. I., Schlimm, C. and Heitz, E., 1996. Electrochemical reductive dechlorination of chlororganic compounds on carbon cloth and metal-modified carbon cloth cathodes, Electrochimica Acta., 14, 527-531
- Rajeshwar, K., Ibanez, J. G. and Swain, G. M., 1994. Electrochemistry and the environment, J. Appl. Electrochem., 24, 1077-1091
- Zhang, S. and Rusling, J. F., 1995. Dechlorination of polychlorinated biphenyls on soils and clay by electrolysis in a bicontinuous microemulsion, Environ. Sci. Technol., 29, 1195-1199