

单氯代苯酚在惰性和催化电极上的电还原脱氯机理研究

黄彬彬^{1,2†}, 曹兴凯^{1,2}, 李晶^{1,2}

(1. 湖南大学 环境科学与工程学院, 湖南 长沙 410082;

2. 环境生物与控制教育部重点实验室(湖南大学), 湖南 长沙 410082)

摘要:选取邻氯苯酚、间氯苯酚和对氯苯酚为目标污染物,采用循环伏安法(CV)考察其在惰性(玻碳,GC)及催化(Ag和Pd)电极上的电还原脱氯活性及机理,探讨污染物的分子结构对电化学还原脱氯过程的影响.结果显示,三种单氯代苯酚在GC电极上的电子转移系数(k 值)均大于0.5,表明单氯代苯酚在GC电极上的C-Cl键断裂过程遵循分步离解电子转移机理.而在Ag和Pd电极上,单氯代苯酚的还原峰电位出现显著正移,显示出其对单氯代苯酚具有极强的电催化脱氯活性.同时,催化(Ag和Pd)电极上的 k 值远远小于0.5,表明C-Cl键的还原裂解遵循同步离解电子转移机理.研究进一步显示,三种单氯代苯酚的电催化脱氯活性遵循对氯苯酚>间氯苯酚>邻氯苯酚的顺序,这主要归因于空间位阻效应,致使处于邻位的氯原子最难与电极表面结合;三种单氯代苯酚的最低未占分子轨道能(E_{LUMO})的大小为:邻氯苯酚>间氯苯酚>对氯苯酚,表明其还原脱氯的难易程度遵循相反的顺序.最后,基于单氯代苯酚的分子结构特性,选取 E_{LUMO} 作为结构参数,成功建立了其与电还原脱氯活性间的良好线性自由能关系(LFERs).

关键词:电还原脱氯;单氯代苯酚;离解电子转移机理;分子结构;线性自由能关系

中图分类号:X592

文献标志码:A

Study on the Mechanism for Electroreductive Dechlorination of Mono-chlorophenols on Inert and Catalytic Electrodes

HUANG Binbin^{1,2†}, CAO Xing kai^{1,2}, LI Jing^{1,2}

(1. College of Environmental Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China;

2. Key Laboratory of Environmental Biology and Pollution Control (Hunan University),
Ministry of Education, Changsha 410082, China)

Abstract: In this study, o-CP, m-CP and p-CP were selected as the target pollutants, and then the performance and mechanism of electroreductive dechlorination of mono-chlorophenols on inert (GC) and catalytic (Ag and Pd) electrodes were studied by cyclic voltammetry (CV). In addition, this study also explored the impact of molecular structure on the process of electrochemical reduction of mono-chlorophenols. The results showed that all the obtained values of k of these three types of mono-chlorophenols from GC electrode were all greater than 0.5, indicating that reductive cleavage of C-Cl bond on GC electrode followed a stepwise mechanism. Nevertheless, a noticeable positive

* 收稿日期:2020-08-11

基金项目:国家自然科学基金资助项目(5177091149), National Natural Science Foundation of China(5177091149)

作者简介:黄彬彬(1984—),男,河南安阳人,湖南大学副教授,博士

† 通信联系人, E-mail: binbinhuang@hnu.edu.cn

shift of the reduction peak potential of mono-chlorophenols on Ag and Pd electrodes was observed. Pd exhibited excellent electrocatalytic properties towards dechlorination of mono-chlorophenols. Moreover, the involved values of k on catalytic electrodes (Ag and Pd) were far less than 0.5, which indicated that reductive cleavage of C-Cl bond followed a concerted mechanism. This research further showed that the electrocatalytic dechlorination reactivity of these three types of mono-chlorophenols followed a descending trend as p -CP > m -CP > o -CP. This phenomenon was mainly due to the existence of steric hindrance, which made it the most difficult for chlorine atom at ortho-position to combine with the electrode surface. In addition, the values of the lowest unoccupied molecule orbital energy (E_{LUMO}) of these three types of mono-chlorophenols followed a descending order as: o -CP > m -CP > p -CP, indicating that the reductive dechlorination of mono-chlorophenols followed the opposite order. Finally, based on the molecular structure characteristics of mono-chlorophenols, the parameter E_{LUMO} was selected and successfully developed a good linear free energy relationships (LFERs) with the electroreductive dechlorination reactivity in this research.

Key words: electroreductive dechlorination; mono-chlorophenols; dissociative electron transfer mechanism; molecular structure; linear free energy relationships

氯苯酚类化合物作为一种重要的化工原料,被广泛地用于生产杀菌剂、药物、农药、染料等化学制品^[1-2]. 氯苯酚类物质很容易进入到环境中,并且由于其不可生物降解性而造成环境污染^[3]. 同时,由于该类物质在食物链中的生物累积效应以及致癌性、遗传毒性,氯苯酚类物质对水生生物和人类的健康构成了巨大威胁,因此,大多数氯苯酚类物质被列为优先控制污染物^[4]. 为了处理这类环境污染物,许多有效的技术已经被开发出来并成功应用于有机氯化物的污染控制过程,比如吸附、光催化、高级氧化等^[5]. 其中电化学还原法由于其反应条件温和、选择性高、易操作、环境友好等优点而受到广泛关注^[6-7].

近年来,人们已经在多种电极材料上开展了电化学还原去除有机氯污染物的研究. 相比于其他电极材料, Pd 和 Ag 电极电催化还原有机氯化物反应的还原电位更正, 电流效率更高, 表现出更高的催化活性^[8]. 同时, 研究表明, 电化学还原脱氯机理还受到溶剂以及有机氯化物分子结构的影响^[9]. 氯苯酚类污染物在水溶液中的电化学还原已经有了大量的研究, 主要是通过间接还原途径产生的活泼性氢原子去除污染物^[10]. 但是, 有机氯化物在水中的溶解度较低, 同时还原所需的较负电位会导致大量 H_2 的生成、较长的处理时间以及电流效率的急剧下降等问题^[9]. 并且, 由于在水相中电势窗较窄, 有机氯化物的特征还原峰不能很好地显现出来, 因此在水相中很难进行直接还原脱氯的相关机理研究. 另外, 由于脱氯过程

中同时涉及到电子和质子转移, 选用疏质子有机溶剂如 DMF (N,N-二甲基甲酰胺) 能更好地帮助我们理解还原机理. 由于玻碳电极 (GC) 具有催化惰性, 通常将给定电极上有机氯化物的还原峰电位与玻碳电极上的还原峰电位进行比较, 从而判断该材料的电催化活性^[8]. 不同分子结构的有机氯化物可能遵从两种不同的电子转移机理^[11]: 同步离解电子转移机理和分步离解电子转移机理. 当前, 还缺少氯代苯酚类物质在金属电极上的催化脱氯活性及电子转移机理的研究. 基于此, 本文选择邻氯苯酚、间氯苯酚和对氯苯酚作为研究对象, 一方面系统地研究单氯代苯酚分子结构对电还原脱氯活性及机理的影响; 另一方面, 探讨三种单氯代苯酚在惰性 (GC) 及催化 (Pd 和 Ag) 电极上的电子转移机理, 考察催化电极的电催化脱氯活性, 并揭示分子结构与电还原脱氯活性间的内在联系.

1 材料与方法

1.1 实验试剂及仪器

本实验所使用的主要实验试剂为: N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)、邻氯苯酚购于天津市光复精细化工有限公司 (色谱纯); 四丁基四氟硼酸铵 (TBABF₄)、对氯苯酚、间氯苯酚均购于国药集团化学试剂有限公司 (分析纯); 氧化铝粉末 (0.25 μm) 购于武汉高仕睿联科技有限公司.

实验过程中所用到的主要仪器是:Autolab 工作站(瑞士万通 AUT85812);数显控磁力搅拌器(金坛市大地自动仪器厂 85-2);电子分析天平(TE124S);恒温循环水箱(北京长流科学仪器有限公司 HX-305)。

1.2 实验方法

本文采用循环伏安法对三种单氯代苯酚进行电化学还原脱氯研究,循环伏安实验由 Autolab 电化学工作站(AUT85812)控制进行.本实验为三电极体系,工作电极为 Ag、Pd($\Phi=2$ mm)或 GC 圆盘电极($\Phi=2$ mm),对电极为铂丝电极,参比电极为自制的 Ag/AgCl/Me₄NCl(饱和)电极.在每个实验结束时,参照茂铁/二茂铁对参比电极进行校准(在 DMF 中, $E_{Fc/Fc^+}^0 = 0.475$ V vs SCE),实验中所有电位均转换成饱和甘汞电极(SCE)标准。

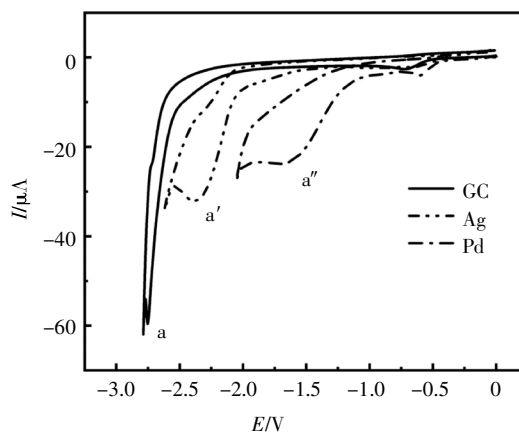
本实验在自制的六孔电解池中进行,所有的实验均在 25 °C 水浴条件下进行. DMF 为溶剂, 0.1 mol/L TBABF₄ 为支持电解质. 以 0.05 ~ 2 V·s⁻¹ 的扫描速率进行循环伏安实验, 电化学工作站分别记录 Ag、Pd 和 GC 三种工作电极的伏安曲线图. 整个实验过程均在充满氩气条件下进行. 在每个实验之前, 在 Master-*Tex* (Buehler) 抛光垫上用 0.05 μm 的氧化铝悬浮液将工作电极抛光至镜面光洁度. 然后, 在乙醇溶液中超声清洗电极约 5 min.

2 结果与讨论

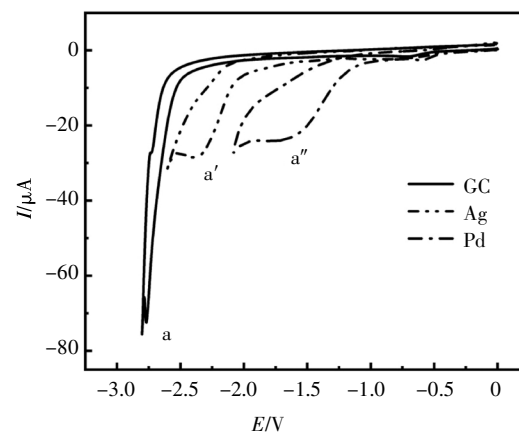
2.1 单氯代苯酚的循环伏安行为研究

图 1 为三种单氯代苯酚在 GC、Ag、Pd 电极上的循环伏安图, 表 1 列出了各物质在不同电极上的伏安数据. 其中图 1(a)为在包含了 0.1 mol/L TBABF₄ 和 5 mmol/L 邻氯苯酚的 DMF 溶液中, 以 0.2 V·s⁻¹ 扫描速率分别记录邻氯苯酚在 GC、Ag、Pd 电极上的循环伏安曲线. 由图可知, GC 电极在 -2.75 V (峰 a) 处出现了一个显著的还原峰, 且从图上向正向扫描的数据来看, 没有出现任何的氧化峰, 表示该还原反应不可逆. 同时 Ag 和 Pd 电极分别在 -2.38 V (a')、-1.71 V (a'') 也出现了类似的还原峰. 参照以往氯蒽、苄基氯等氯代有机物的电化还原脱氯循环伏安结果^[12-13], 将此还原峰归因于邻氯苯酚的还原脱氯过程. 与惰性电极 GC 相比, Ag 和 Pd 电极上的还原峰电位分别正移了 0.37 V 和 1.04 V, 表明 Ag 和 Pd 电极对邻氯苯酚的电还原脱氯过程具有优异的催化活性. 同时, 比较表 1 中的数据可知, Pd 电极对邻氯苯酚的电催

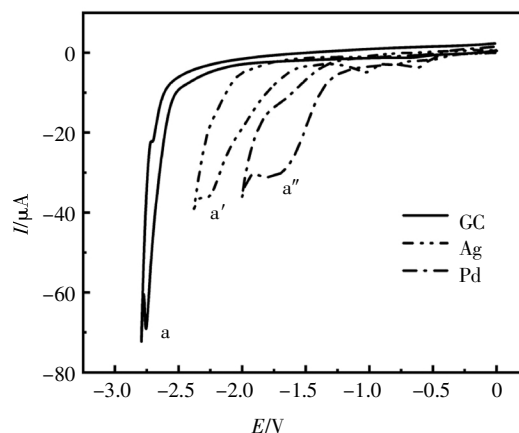
化脱氯活性明显高于 Ag 电极. 类似地, 在图 1(b)和图 1(c)中, 间氯苯酚和对氯苯酚在 GC、Ag、Pd 三种电极上显示出相似的循环伏安行为. 这就表明三种单氯代苯酚在惰性(GC)及催化电极(Ag 和 Pd)上均可发生不可逆的电还原脱氯过程, 且三种物质在不同电极上的电还原脱氯活性呈现出 Pd 电极 > Ag 电极 > GC 电极的趋势。



(a) 邻氯苯酚的循环伏安图



(b) 间氯苯酚的循环伏安图



(c) 对氯苯酚的循环伏安图

图 1 三种单氯代苯酚在 GC、Ag、Pd 电极上的循环伏安图

Fig.1 Cycle voltammogram curves of three mono-chlorophenols on GC, Ag and Pd electrodes

表 1 三种单氯代苯酚在 GC、Ag、Pd 电极上的伏安数据以及 k 值Tab.1 Voltammetric data and k values of three mono-chlorophenols on GC, Ag and Pd electrodes

电极	E_p/V			$\Delta E_p^a/V$			k		
	邻氯苯酚	间氯苯酚	对氯苯酚	邻氯苯酚	间氯苯酚	对氯苯酚	邻氯苯酚	间氯苯酚	对氯苯酚
GC	-2.75	-2.75	-2.75	0	0	0	0.559	0.542	0.574
Ag	-2.38	-2.33	-2.27	0.37	0.42	0.48	0.128	0.173	0.161
Pd	-1.71	-1.69	-1.67	1.04	1.06	1.08	0.155	0.125	0.149

注: a: $\Delta E_p = E_p^M - E_p^{GC}$, E_p^M , E_p^{GC} 分别表示在 $0.2 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫描速率时, 金属电极与玻碳电极上的还原峰电位值。

2.2 单氯代苯酚电还原脱氯过程中的电子转移机理

氯代有机物在阴极发生的直接还原脱氯反应是通过电子从电极表面传递到有机物, 诱导 C-Cl 键断裂完成的, 属于离解电子转移过程 (dissociative electron transfer). 有机卤化物的还原裂解存在两种可能的电子转移机理^[14]: 一种是产生不稳定阴离子自由基中间产物的分步离解电子转移机理, 另一种是电子转移和 C-X 键断裂发生在同一步骤中的同步离解电子转移机理. 分步离解电子转移机理的速率控制步骤为 C-X 键的裂解反应. 与此相对, 电子转移过程为同步离解电子转移机理的速率控制步骤. 通常, 电子转移系数 (α) 可作为区分分步离解电子转移机理和同步离解电子转移机理的指标, 但是在某些情况下却不适用. 比如, 当 C-Cl 键断裂和电子转移两个步骤都对还原过程中的动力学控制有着显著影响时, 则无法从 $\partial E_p / \partial \log v$ 或半峰宽获得 α 的真实值^[15]. 为了区别 α , 本研究将公式(1)计算出的值表示为 k . k 分为以下两种情况^[15]: 1) 若 C-Cl 键断裂步骤控制着反应过程中的动力学, 则 k 约等于 1; 2) 若在还原反应中电子转移为速率控制步骤, 则 k 等同于真实的 α . 在这些条件下, 可以得到介于 0.5 和 1 以及 0 和 0.5 之间的 k 值, 因此, k 可以作为区分分步离解电子转移机理与同步离解电子转移机理的良好指标.

$$k = -\frac{1.15RT/F}{\partial E_p / \partial \log v} \quad (1)$$

式中: R 为摩尔气体常数, $J/(\text{mol} \cdot \text{K})$; F 为法拉第常数, C/mol ; T 为反应温度, K ; E_p 为还原峰电位, V ; v 为扫描速率, $V \cdot \text{s}^{-1}$.

为了进一步考察单氯代苯酚电还原过程的速控步骤, 本研究以对氯苯酚为例, 开展了其在 GC、Ag、Pd 三种电极上不同扫描速率 ($0.05 \sim 2 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$) 下的循

环伏安实验. 如图 2 与图 3 所示, 还原峰电流 I_p 随着扫描速率的增大而增大, 且还原峰电位 E_p 随着扫描速率增大而负移, 特别是在高扫描速率的情况下, 负移趋势更加明显. 这是由于对氯苯酚的电还原过程同时受到电子转移和质量转移的联合控制^[16]. 同时, GC、Ag、Pd 三种电极上的还原峰电流 I_p 与 $v^{1/2}$ 之间均呈现出良好的线性关系, 表明在阴极还原过程中, 对氯苯酚从溶液到电极表面的扩散控制起主导作用.

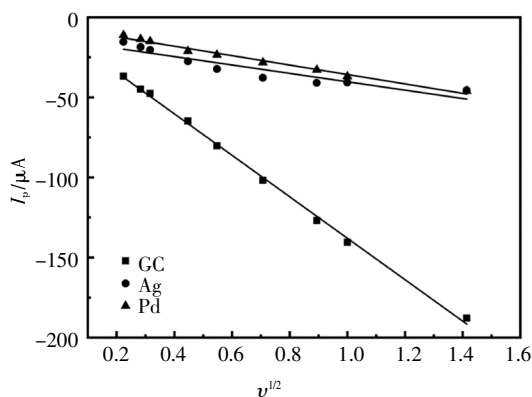


图 2 对氯苯酚的还原峰电流与扫描速率的关系
Fig.2 Dependence of the reduction peak current of p-CP on scan rate

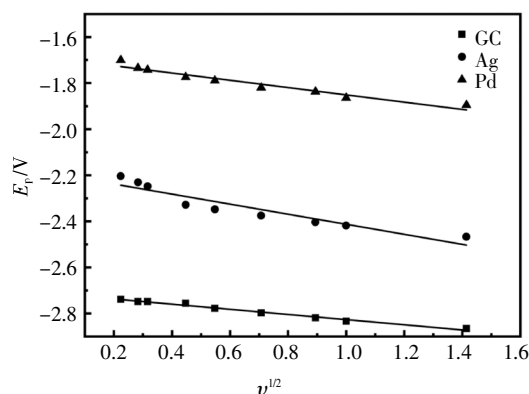
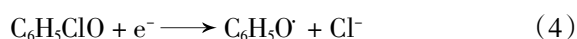
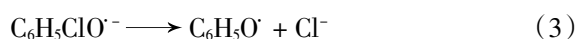


图 3 对氯苯酚的还原峰电位与扫描速率的关系
Fig.3 Dependence of the reduction peak potential of p-CP on scan rate

表 1 列出了三种单氯代苯酚分别在 GC、Ag、Pd 三种电极上的 k 值. 由表中数据可知, 三种单氯代苯酚在 GC 电极上的 k 值均大于 0.5, 表明发生在惰性电极上的 C-Cl 键断裂过程遵循分步离解电子转移机理(式(2)(3)). 与惰性电极相比, Ag、Pd 两种催化电极上的 k 值均远远地小于 0.5, 这就表明电子转移和 C-Cl 键断裂发生在同一过程中, 还原裂解 C-Cl 键遵循同步离解电子转移机理(式(4)). 类似地, 之前有关于对氯苯腈的电化学还原脱氯报道, 其在 Ag 电极上遵循分步离解电子转移机理^[13]. 鉴于在 Ag 电极上电化学还原芳香族卤化物的催化作用随着苯环上取代基吸电子能力的增强而降低^[15], 而单氯代苯酚分子中的 -OH 为强给电子基团, 这也就使得其在催化电极上的还原裂解更倾向于遵从同步离解电子转移机理^[15].



当芳香族氯化物的还原裂解发生在惰性电极(GC)上时, GC 电极充当外球电子转移供体. 由于苯环含有 π^* 轨道, 从 GC 电极给出的 e^- 易进入到 π^* 轨道形成瞬态阴离子自由基, 因此 C-Cl 键裂解步骤也可以看作是分子内的离解电子转移过程, 该过程遵循分步离解电子转移机理. 与惰性电极相比, Ag、Pd 电极对有机氯化物的还原裂解显示出了优异的催化活性. 在这种情况下, 催化电极发生内球电子转移过程, 有机氯化物分子与金属电极表面的相互作用(吸附)参与到了还原过程中, 这将改变离解电子转移的动力学及热力学, 显著降低 C-Cl 键断裂反应的内在能垒, 促使还原电位正移^[17], 从而改变电子转移过程机理. 根据以往电化学还原有机卤化物的研究结果^[12], 将 Ag、Pd 电极对单氯代苯酚的电催化作用与离解电子转移机理相关联, 可以得出只有当单氯代苯酚的电子转移过程遵循同步离解电子转移机理时, 催化作用才能显现出来, 这也与本研究的结果一致.

2.3 分子结构对电还原脱氯活性与机理的影响及预测

综上, 比较 Ag、Pd 电极与 GC 电极上的还原峰电位, 可以得出单氯代苯酚在 Ag、Pd 电极表面均能

发生催化还原脱氯反应. 三种单氯代苯酚在 GC 电极上的 k 值均大于 0.5, 而在 Ag、Pd 电极上的 k 值均远远小于 0.5, 这表明单氯代苯酚的还原裂解从分步离解电子转移机理转变成了同步离解电子转移机理. 在 Ag、Pd 电极上表现出来的催化性能, 不仅与离解电子转移动力学相关, 而且应该是还原裂解机理改变的原因. Ag 等催化电极的催化活性本质上归因于内在能垒的降低^[17]. 在催化还原过程中, 有机氯化物底物以及生成的产物与 Ag 等催化电极表面的相互作用降低了还原脱氯的内在能垒. 内在能垒的降低使得要克服的热力学驱动力随之降低, 因此导致 Ag 等催化电极的还原电位正移. 芳香族卤化物分子中如果含有吸电子基团, 可以容纳来自电极的电子, 使得还原裂解反应更容易遵从分步离解电子转移机理. 而单氯代苯酚分子中 -OH 为强给电子基团, 从而使得其在催化电极上的还原裂解更倾向于遵从同步离解电子转移机理. 同时, 根据表 1 中的数据, 可以得出单氯代苯酚的分子结构决定了其电催化脱氯活性, 且电催化脱氯活性遵循对氯苯酚 > 间氯苯酚 > 邻氯苯酚的顺序. 这主要归因于空间位阻效应, 致使处于邻位的 Cl 最难与电极表面结合.

此外, 根据前线轨道理论, 每个种类的物质(分子、原子、离子)都具有两个前线轨道, 即最高占据分子轨道(HOMO)和最低未占分子轨道(LUMO)^[18]. HOMO 反映了一个分子与其他分子相互作用时的供电子能力, LUMO 则反映了该分子接受电子的能力^[19]. 在还原反应中存在着这样的假设: 电子很容易首先转移到受体的 LUMO 中^[18]. 因此, 本研究选取量子化学参数 LUMO 来解释分子结构对还原脱氯反应活性的影响. 邻氯苯酚、间氯苯酚和对氯苯酚的 E_{LUMO} 值分别为 -0.025 4、-0.026 0、-0.027 6 eV^[20], 较低的 E_{LUMO} 值更容易发生还原反应, 因此, 单氯代苯酚发生还原脱氯反应的趋势为: 对氯苯酚 > 间氯苯酚 > 邻氯苯酚. 这也与本研究中催化电极对三种单氯代苯酚催化脱氯活性的顺序一致.

考虑到参数 E_{LUMO} 与单氯代苯酚的电还原脱氯活性密切相关, 本研究选取单氯代苯酚的还原峰电位 E_p 作为衡量其电还原脱氯活性的指标, 拟建立分子结构特性与脱氯活性间的线性自由能关系.

图 4 为三种单氯代苯酚在催化(Ag 和 Pd)电极上的还原峰电位 E_p 值与其 E_{LUMO} 值之间的关系图. 从

图中可知 Ag 电极和 Pd 电极上的线性回归系数分别为 0.935 和 0.958, 表明在催化电极上二者均呈良好的线性关系. 总之, 基于单氯代苯酚分子结构特性的量子化学参数 E_{LUMO} 与其 E_p 之间呈较好的线性自由能关系, 可较准确地反映分子结构-反应活性间的关系, 为预测其他有机氯化物的脱氯活性及机理提供了重要参考.

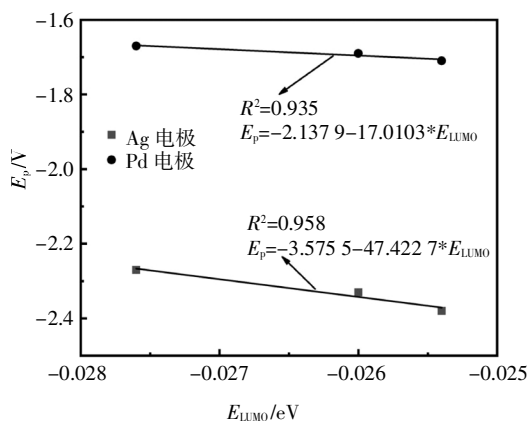


图4 单氯代苯酚的 E_{LUMO} 与其在催化电极上的还原峰电位 E_p 的相关性分析

Fig.4 Correlation analysis of E_{LUMO} of mono-chlorophenols with their reduction peak potential E_p on catalytic electrodes

3 结论

本研究采用循环伏安法系统地考察了单氯代苯酚在惰性(GC)及催化(Ag 和 Pd)电极上的电还原脱氯机理, 研究了不同电极材料以及单氯代苯酚的分子结构对电化学还原脱氯过程的影响. 结果显示, 在 GC 电极上三种单氯代苯酚的 k 值均大于 0.5, 表明单氯代苯酚的 C-Cl 键还原裂解遵循分步离解电子转移机理. 而在 Ag、Pd 电极上, 还原峰电位发生了显著的正移, 显示出了较强的电催化脱氯活性. 同时, 三种单氯代苯酚在催化电极上的 k 值均远远地小于 0.5, 表明 C-Cl 键还原裂解遵循同步离解电子转移机理. 当单氯代苯酚的还原裂解发生在惰性(GC)电极上时, GC 电极仅充当外球电子供体. 而在催化电极上则为内球电子转移过程, 底物和产物与电极表面的相互作用参与到还原过程中, 改变了离解电子转移过程的热力学及动力学, 使得还原电位正移, 从而改变了电子转移机理. 三种单氯代苯酚的电催化脱氯活性呈现出对氯苯酚 > 间氯苯酚 > 邻氯苯酚的趋势, 这主要归因于空间位阻效应, 致使处于邻位的

Cl 最难与电极表面结合. 此外, 三种单氯代苯酚的量子化学参数 E_{LUMO} 的大小顺序为: 邻氯苯酚 > 间氯苯酚 > 对氯苯酚, 表明其还原脱氯的难易程度遵循相反的顺序. 最后, 表征单氯代苯酚分子结构特性的量子化学参数 E_{LUMO} 与衡量其电还原脱氯活性的还原峰电位 E_p 之间构建了良好的分子结构-反应活性线性自由能关系, 这将为预测其他有机氯化物的脱氯反应活性及机理提供重要参考.

参考文献

- [1] MUNOZ M, DE PEDRO Z M, CASAS J A, *et al.* Chlorophenols breakdown by a sequential hydrodechlorination-oxidation treatment with a magnetic Pd-Fe/ γ - Al_2O_3 catalyst [J]. *Water Research*, 2013, 47(9): 3070-3080.
- [2] AEPPLI C, TYSKLIND M, HOLMSTRAND H, *et al.* Use of Cl and C isotopic fractionation to identify degradation and sources of polychlorinated phenols: mechanistic study and field application [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(2): 790-797.
- [3] LI K J, YANG Y, BACHA A U R, *et al.* Efficiently complete degradation of 2,4-DCP using sustainable photoelectrochemical reduction and sequential oxidation method [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 378: 122191.
- [4] ZHENG K Y, SONG Y Q, WANG X, *et al.* Understanding the electrode reaction process of dechlorination of 2,4-dichlorophenol over Ni/Fe nanoparticles: Effect of pH and 2,4-dichlorophenol concentration [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2019, 84: 13-20.
- [5] WANG Q F, WANG J T, WANG D H, *et al.* Recyclable and effective Pd/poly(*N*-isopropylacrylamide) catalyst for hydrodechlorination of 4-chlorophenol in aqueous solution [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 280: 158-164.
- [6] ZHOU J S, LOU Z M, YANG K L, *et al.* Electrocatalytic dechlorination of 2,4-dichlorobenzoic acid using different carbon-supported palladium moveable catalysts: Adsorption and dechlorination activity [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 244: 215-224.
- [7] MA X Y, SUN Z R, HU X. Electrocatalytic dechlorination of chlorophenols on palladium/graphene-Nafion/titanium mesh electrode [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2018, 26: 72-82.
- [8] HUANG B B, ISSE A A, DURANTE C, *et al.* Electrocatalytic properties of transition metals toward reductive dechlorination of polychloroethanes [J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 70: 50-61.
- [9] ISSE A A, HUANG B B, DURANTE C, *et al.* Electrocatalytic dechlorination of volatile organic compounds at a copper cathode. Part I: Polychloromethanes [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 126: 347-354.
- [10] MAO R, LI N, LAN H C, *et al.* Dechlorination of trichloroacetic acid

- using a noble metal-free graphene-Cu foam electrode via direct cathodic reduction and atomic H [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(7):3829-3837.
- [11] 黄彬彬. 过渡金属电极对挥发性有机氯化物的电催化还原研究 [D]. 广州:华南理工大学, 2012.
- HUANG B B. Electrocatalytic properties of transition metals towards reduction of chlorinated volatile organic compounds (Cl-VOCs) [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2012. (In Chinese)
- [12] ISSE A A, FALCIOLA L, MUSSINI P R, *et al.* Relevance of electron transfer mechanism in electrocatalysis: the reduction of organic halides at silver electrodes [J]. *Chemical Communications (Cambridge, England)*, 2006(3):344-346.
- [13] ISSE A A, GOTTARDELLO S, DURANTE C, *et al.* Dissociative electron transfer to organic chlorides: electrocatalysis at metal cathodes [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2008, 10(17):2409-2416.
- [14] RICHARD C. Elements of molecular and biomolecular electrochemistry. an electrochemical approach to electron transfer chemistry [J]. *Angewandte Chemie*, 2007, 46:1367-1368.
- [15] ISSE A A, MUSSINI P R, GENNARO A. New insights into electrocatalysis and dissociative electron transfer mechanisms: the case of aromatic bromides [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(33):14983-14992.
- [16] HUANG B B, LI J, CAO X K, *et al.* Electrochemical reduction of p-chloronitrobenzene (p-CNB) at silver cathode in dimethylformamide [J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 296:980-988.
- [17] HUANG B B, ZHU Y Y, LI J, *et al.* Uncovering the intrinsic relationship of electrocatalysis and molecular electrochemistry for dissociative electron transfer to polychloroethanes at silver cathode [J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 231:590-600.
- [18] HUANG B B, QIAN W T, YU C X, *et al.* Effective catalytic hydrodechlorination of o-, p- and m-chloronitrobenzene over Ni/Fe nanoparticles: Effects of experimental parameter and molecule structure on the reduction kinetics and mechanisms [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 306:607-618.
- [19] JIANG Y, ZHU X P, XING X. Electrochemical oxidation of phenolic compounds at boron-doped diamond anodes: structure-reactivity relationships [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2017, 121(22):4326-4333.
- [20] 刘辉. 酚类、胺类和农药类化合物性质的测定及 QSPR 研究 [D]. 桂林: 桂林理工大学, 2008.
- LIU H. Determination of the properties of phenols, amines and pesticides and QSPR research [D]. Guilin: Guilin University of Technology, 2008. (In Chinese)