

# 制备 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Ac}$ 用于微波降解 TBBPA

韩小彦, 林冠宇, 高鹏远

(中南民族大学 化学与材料科学科学学院, 武汉 430074)

**摘要** 通过低温水热反应加高温煅烧的方法制备了  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Ac}$ , 利用 XRD、FESEM 对其进行了表征, 研究了制备的  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Ac}$  在微波辅助条件下对四溴双酚 A (TBBPA) 的降解性能. 结果表明: 随着煅烧温度的升高, 材料的结晶性提高, 400℃ 煅烧所得  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Ac}$  样品的降解性能最佳. 对于 21.7 mg/L 的 TBBPA, 催化剂  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Ac}$  用量为 0.6 g, 微波功率 500 W, 辐射时间 10 min, 四溴双酚 A 几乎可完全除去, 辐照时间 2 min 可除去 85% 的四溴双酚 A.

**关键词**  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Ac}$ ; 微波; 低温水热; 高温煅烧; 四溴双酚 A; 降解

**中图分类号** X703.1 **文献标识码** A **文章编号** 1672-4321(2017)03-0014-04

## Preparation of $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Ac}$ for Degradation of TBBPA under Microwave Irradiation

Han Xiaoyan, Lin Guanyu, Gao Pengyuan

(College of Chemistry and Materials Science, South-Central University for Nationalities, Wuhan 430074, China)

**Abstract**  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Ac}$  were prepared by low temperature hydrothermal method followed by high temperature calcination. The samples were characterized by XRD and FESEM. The degradation performances of the prepared  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Ac}$  for the degradation of TBBPA under microwave irradiation were investigated. The results showed that the crystallization of the samples increased with the calcination temperature. Samples calcined at 400℃ demonstrated the best degradation performance. The use of 0.6 g catalyst  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Ac}$  under microwave power 400 W yielded a nearly complete removal of TBBPA (21.7 mg/L) in 10 min and 85% removal of TBBPA in 2 min irradiation.

**Keywords**  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Ac}$ ; microwave irradiation; low temperature hydrothermal; high temperature calcination; TBBPA; degradation

四溴双酚 A (TBBPA) 是目前工业中应用最广泛的一种溴代阻燃剂, 占全球溴代阻燃剂市场的约 60%, 全球年产量约 12 万 t, 我国年产量约为 2 万 t<sup>[1, 2]</sup>. 含有 TBBPA 的物质在生产和使用过程中, 使大量的 TBBPA 释放而进入环境中, 是目前环境中检出频率和检出浓度最高的环境激素类物质之一<sup>[3-5]</sup>. 同时, TBBPA 也是一类潜在的持久性、生物蓄积性和毒性物质<sup>[6, 7]</sup>. 但是, 近年来 TBBPA 的研究主要是针对其含量检测及其区域分布和迁移转化等, 关于它们的降解性和生态毒理性的研究较少. 与同类溴系阻燃剂如多溴联苯醚 (PBDEs) 相比,

TBBPA 降解技术研究尚处在探索研究阶段. 到目前为止, 有关以直接治理和消除 TBBPA 为目标的研究报道还很少见<sup>[8-10]</sup>, 可供选择的降解方法和实际处理效果更是不理想, 因此亟需研究可以有效降解的新方法.

对于高毒性难降解有机污水的处理, 通常采用具有强氧化能力的高级氧化法. Fenton 法是最常见的高级氧化技术, 该技术的关键是活化  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{O}_2$  产生大量强氧化性的  $\cdot\text{OH}$ <sup>[11, 12]</sup>. 与  $\text{H}_2\text{O}_2$  相比,  $\text{O}_2$  大量存在于大气中, 丰富廉价, 氧化过程的原子经济性高. 由于  $\text{O}_2$  活化生成的活性氧物种 ( $\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$  和

收稿日期 2016-08-05

作者简介 韩小彦 (1981-), 女, 讲师, 博士后, 研究方向: 功能材料, E-mail: hanxiaoyan002@126.com

基金项目 中央高校基本科研业务费专项 (CZQ14008, CZW15064); 湖北省自然科学基金资助项目 (2014CFC1119)

·OH) 具有远大于基态分子氧的反应活性,可以广泛应用于有机污染物的净化处理<sup>[13]</sup>,因此活化空气中的氧分子降解污染物的研究前景诱人。

尖晶石型氧化物<sup>[14,15]</sup>是一类非化学计量的金属复合氧化物,由于结构中存在缺陷,在氧化还原反应中有优异的传递氧和电子的功能,因而催化活性高,还具有热稳定性好、耐腐蚀等突出优点。前期研究发现<sup>[16]</sup>,尖晶石结构的  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Ac}$  (Ac 代表活性炭) 在微波条件下,由于分子氧被活化,对 RhB 有机染料表现出良好的降解活性。 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Ac}$  在微波效应作用下能有效地活化分子氧快速降解有机污染物,是一种极有应用价值的高效降解污染物反应体系。因此,为了进一步拓展微波辅助改性活性炭法处理废水的应用范围,本文提出了  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Ac}$  应用于微波降解难降解有毒有机污染物 TBBPA 的新思路。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、NaOH、TBBPA、 $\text{NaBH}_4$ 、活性炭(Ac, 50目): AR, 国药; 实验用水为二次蒸馏水。

X-射线衍射仪(XRD, D8 ADVANCE型, 德国 Bruker), 场发射扫描电子显微镜(FESEM, S-4800型, 日本 Hitachi), 紫外可见分光光度计(Uv-Vis, Evolution 201型, Thermo Scientific), 电脑微波超声波组合合成/萃取仪(XH-300A, 北京祥鹤科技发展有限公司)。

### 1.2 活性炭的预处理

用于制备  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Ac}$  催化剂的活性炭要先经过活化处理。取一定量的活性炭,用蒸馏水洗掉表面的灰尘,再用8%的稀盐酸溶液浸泡24h,用蒸馏水洗至中性,再加入适量蒸馏水,煮沸1h,最后在100℃下真空干燥24h,保存备用。

### 1.3 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Ac}$ 的制备

将摩尔比2:1的  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  溶于适量蒸馏水中,室温搅拌至完全溶解。将上述混合溶液滴加至3 mol/L的NaOH溶液中,继续搅拌30 min,再加入一定量的活性炭,恒温25℃搅拌3h,在连续搅拌条件下,加入1 mol/L的  $\text{NaBH}_4$ ,恒温25℃搅拌1h。最后将该悬浊液转移至水热釜中,于100℃或180℃反应48h。反应停止后,所得溶液洗涤至中性并离心,于80℃干燥,得

到黑色前驱物,将其转至马弗炉中氮气气氛300℃或400℃煅烧3h,得到目标产物  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Ac}$ 。其中,25℃样品是室温搅拌反应后,未进行水热釜反应所得样品;100℃和180℃样品分别是水热釜100℃和180℃反应后,未进行煅烧所得样品;300℃和400℃样品分别是水热釜180℃反应后,300℃和400℃煅烧所得样品。

### 1.4 微波辅助降解四溴双酚A

TBBPA的降解实验在微波超声波组合合成仪内进行。向圆底烧瓶中加入50 mL 21.7 mg/L的TBBPA溶液和适量的  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Ac}$  催化剂。为了防止溶液挥发,烧瓶底部垫上冰袋,上端套一个循环水冷凝管。实验温度上限设置为100℃,功率设置为500 W,连续微波反应1 min,取样一次,静置2 min后继续微波反应。将所取样品离心,取上层清液用Uv-Vis分光光度计分别测定吸光度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品的表征

不同温度条件下所制备的催化剂  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Ac}$  的XRD图见图1。由图1可知,随着煅烧温度的升高,样品的结晶性能提高,当反应温度升至180℃时,出现了与尖晶石型  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  标准卡片(JCPDS Card No. 34-0425)一致的特征衍射峰,说明180℃的水热反应之后,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  尖晶石结构已经生成(因此,TBBPA降解实验所用  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Ac}$  催化剂选择温度180℃以上的样品)。继续升高温度至300℃,逐渐出现了Fe的衍射峰,特别是温度升至400℃时,在  $2\theta = 42.758^\circ$ 、 $49.787^\circ$ 、 $73.066^\circ$ 出现了明显的Fe的衍射峰(JCPDS Card No. 52-0513)。Fe的出现可能是在惰性气氛煅烧过程中,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Ac}$  中的活性炭部分还原了其中的高价铁。

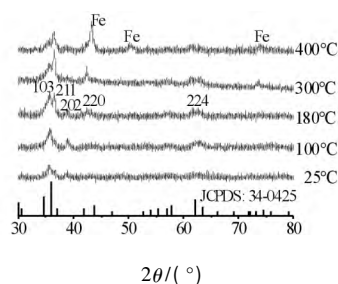
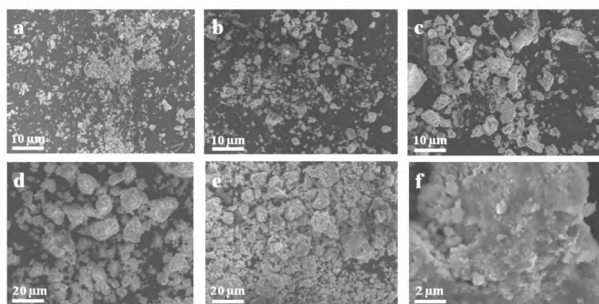


图1 不同温度条件下制备的  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Ac}$  的XRD图

Fig. 1 XRD pattern of  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Ac}$  catalyst under different temperature conditions

不同温度条件下所制备的  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Ac}$  的

FESEM 图见图 2. 图 2a ~ 2e 依次是 25℃、100℃、180℃、300℃ 和 400℃ 样品的 FESEM 图. 由图 2a ~ 2c 可见 25℃、100℃、180℃ 反应所得前驱物的颗粒大小不一, 并且随着反应温度的升高, 颗粒逐渐长大. 图 2d 和图 2e 分别是低温水热反应后, 所得前驱物继续在 300℃ 和 400℃ 煅烧过的样品的 FESEM 图. 与未煅烧的样品相比, 300℃ 和 400℃ 煅烧后的样品明显发生了颗粒的熔融, 使得样品的外形比较规整. 图 2f 是 400℃ 样品在较高倍率下的 FESEM 图, 由图可见大块的熔融团聚体.



a) 25℃; b) 100℃; c) 180℃; d) 300℃; e) 400℃; f) 400℃

图 2 不同温度条件下制备的  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Ac}$  的 FESEM 图

Fig. 2 FESEM images of  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Ac}$  under different preparation temperature

## 2.2 TBBPA 的降解

不同条件下 TBBPA 的降解效果图见图 3. 图 3a 是进行的一系列对比实验: 单纯微波对 TBBPA 的降解实验(图中 MW 曲线); 等量活性炭在微波作用下对 TBBPA 的作用效果(图中 Ac + MW 曲线); 微波下在不同温度制备的  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Ac}$  存在时 TBBPA 的降解实验(图中 180℃、300℃、400℃ 曲线). 由图 3a 可见, 单纯微波对 TBBPA 的降解作用有限. 加入活性炭后, 在微波和活性炭双重作用下 TBBPA 有一定的自降解能力. 微波条件下, 催化剂  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Ac}$  存在时 TBBPA 的降解效果明显提高. 随着制备催化剂温度的升高 TBBPA 的降解效果明显提高. 煅烧后的催化剂(300℃、400℃ 曲线) 降解 TBBPA 的效果较煅烧前的(180℃ 曲线) 更好, 特别是 400℃ 煅烧所得的  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Ac}$  催化剂效果最好, 10 min 内降解了约 98% 的 TBBPA. 400℃ 的  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Ac}$  降解性能最好, 由于高温氮气煅烧过程中  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Ac}$  中的高价铁被活性炭还原生成了部分零价铁及其他新的活性物种<sup>[13]</sup> 或高温煅烧使得材料的结晶性提高, 因此降解性能明显提高. 这些结果与 XRD 和 FESEM 分析的结果一致.

为了研究惰性气氛煅烧对催化剂性能的改善,

图 3b 对比研究了不同温度制备的催化剂在 2 min 内快速降解 TBBPA 的效果. 由图 3b 可见,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Ac}$  催化剂煅烧之后的降解效果明显提高. 400℃ 的  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Ac}$  催化剂 2 min 内快速降解 TBBPA 效率明显, 可达 85%.

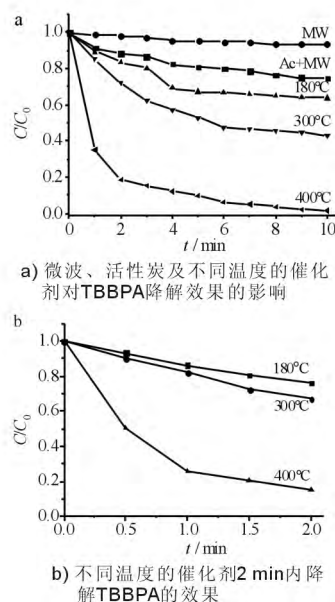


图 3 不同条件下 TBBPA 的降解效果

Fig. 3 Degradation effect of TBBPA under different conditions

微波功率和  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Ac}$  催化剂用量对 TBBPA 降解效果的影响见图 4. 从图 4a 可见, 微波功率大小明显影响催化剂  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Ac}$  降解 TBBPA 的性能, 当微波功率持续增加时, TBBPA 的降解率逐渐增加, 当微波功率设为 500 W 时, TBBPA 在 10 min 可完全降

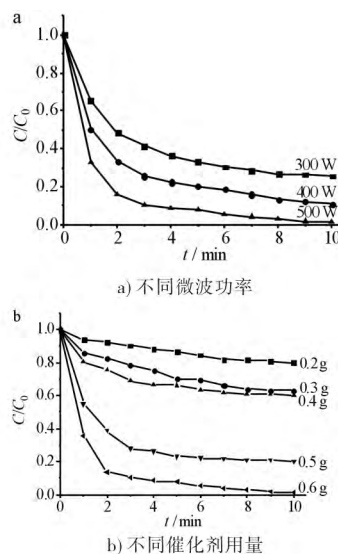


图 4 微波和催化剂用量对 TBBPA 的降解效果

Fig. 4 Degradation effect of TBBPA under microwave and catalyst loads

解。故本实验中微波功率取 500 W 即可。从图 4b 可见,当催化剂用量从 0.2 g 增至 0.6 g 时,TBBPA 的降解率逐渐提高,特别是当催化剂用量取 0.6 g 时,TBBPA 的降解速度明显加快,10 min 内基本完全降解。故为了节约能源,充分利用催化剂,本实验中的优化条件是微波功率 500 W,催化剂用量 0.6 g。

### 3 结论

(1) 以  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  为主要原料,以活性炭为载体,采用低温水热反应加高温煅烧的方法制备了  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Ac}$  催化剂。

(2) 高温煅烧提高了  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Ac}$  催化剂对 TBBPA 的降解率,400℃ 煅烧所得的催化剂的降解效果最好。

(3) 400℃ 所得  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Ac}$  催化剂对 TBBPA 降解的最优条件是微波功率 500 W,催化剂用量 0.6 g。

#### 参 考 文 献

- [1] Birnbaum L S, Staskal D F. Brominated flame retardants: cause for concern? [J]. *Environ Health Persp*, 2004, 112(1): 9-17.
- [2] Ali N, Harrad S, Goosey E, et al. "Novel" brominated flame retardants in Belgian and UK indoor dust: implications for human exposure [J]. *Chemosphere*, 2011, 83(10): 1360-1365.
- [3] Li Y N, Zhou Q X, Wang Y Y, et al. Fate of tetrabromobisphenol A and hexabromocyclododecane brominated flame retardants in soil and uptake by plants [J]. *Chemosphere*, 2011, 82(2): 204-209.
- [4] Hamers T, Kamstra J H, Sonneveld E, et al. *In vitro* profiling of the endocrine-disrupting potency of brominated flame retardants [J]. *Toxicol Sci* 2006, 92(1): 157-173.
- [5] Laborie S, Moreau-Guigon E, Alliot F, et al. A new analytical protocol for the determination of 62 endocrine-disrupting compounds in indoor air [J]. *Talanta* 2016, 147: 132-141.
- [6] Öberg K, Warman K, Öberg T. Distribution and levels of brominated flame retardants in sewage sludge [J]. *Chemosphere* 2002, 48(8): 805-809.
- [7] Mäkiene M S, Mäkiene M R, Koistinen J T, et al. Respiratory and dermal exposure to organophosphorus flame retardants and tetrabromobisphenol A at five work environments [J]. *Environ Sci Technol* 2009, 43(3): 941-947.
- [8] Terakado O, Ohhashi R, Hirasawa M. Thermal degradation study of tetrabromobisphenol A under the presence metal oxide: Comparison of bromine fixation ability [J]. *J Anal Appl Pyrol* 2011, 91(2): 303-309.
- [9] Luo S, Yang S G, Sun C, et al. Feasibility of a two-stage reduction/subsequent oxidation for treating Tetrabromobisphenol A in aqueous solutions [J]. *Water Res*, 2011, 45(4): 1519-1528.
- [10] Xu J, Meng W, Zhang Y, et al. Photocatalytic degradation of tetrabromobisphenol A by mesoporous BiOBr: Efficacy, products and pathway [J]. *Appl Catal B: Environ* 2011, 107(3/4): 355-362.
- [11] 唐和清,阮玉凤,聂刚,等.溶剂热制备纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  及其高效 Fenton 降解 4-氯苯酚 [J]. *中南民族大学学报(自然科学版)* 2016, 35(2): 1-5.
- [12] 唐和清,黄佳,常青.氧化石墨烯/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  复合材料固定辣根过氧化物酶催化去除酚类废水 [J]. *中南民族大学学报(自然科学版)* 2014, 33(1): 19-22.
- [13] Chen Y L, Ai Z H, Zhang L Z. Enhanced decomposition of dimethyl phthalate via molecular oxygen activated by  $\text{Fe}@ \text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$  under microwave irradiation [J]. *J Hazard Mater* 2012, 235-236: 92-100.
- [14] Xu Y, Ai J, Zhang H. The mechanism of degradation of bisphenol A using the magnetically separable  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{peroxymonosulfate}$  heterogeneous oxidation process [J]. *J Hazard Mater* 2016, 309: 87-96.
- [15] Fan Y, Lu X B, Ni Y W, et al. Destruction of polychlorinated aromatic compounds by spinel-type complex oxides [J]. *Environ Sci Technol* 2010, 44(8): 3079-3084.
- [16] 韩小彦,周平,夏向利.水热法制备纳米  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Ac}$  及其微波高效降解罗丹明 B [J]. *中南民族大学学报(自然科学版)* 2017, 36(2): 21-24.