

非晶合金催化降解污水：现状、影响因素与改性策略

王海群², 李春燕^{1,2,3}, 杨陇鹏², 张舒研⁴, 苏正睿², 李春玲⁵, 李晓诚^{1,2}, 寇生中^{1,2}

(1. 兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

(2. 兰州理工大学 材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050)

(3. 兰州理工大学 温州泵阀工程研究院, 浙江 温州 325105)

(4. 杭州极弱磁场国家重大科技基础设施研究院, 浙江 杭州 310051)

(5. 兰州理工大学 机电工程学院, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 随着人类社会的快速发展, 各类污水的排放量逐年增多, 水污染等环境问题日益严重, 寻求有效的污水处理方法已成为一种迫切需求。由于非晶合金是一种具有良好的表面活性、较低的氧化还原电位和优异的催化降解性能的亚稳态金属合金, 被视作是解决以印染污水为主等各种污水的有效催化剂, 目前已经在含有染料、农药等有机污染物和含有重金属、酸碱盐等无机污染物的污水处理方面开展了广泛研究, 但其降解机制因污水的种类和非晶合金体系的不同而存在很大的差异, 致使降解速率高低不同, 因此选择合适的非晶合金成分和恰当的材料改性方法在实现污水高效降解上具有重要意义。本文就污水处理的常规技术, 非晶合金的特性、潜质及其在污水处理中的应用、存在的问题等进行了总结, 同时还系统介绍了各种化学参数等因素对非晶合金催化性能的影响和各种材料改性方法, 以期能够为新型催化剂的研究提供有价值的参考。

关键词: 非晶合金; 催化降解; 污水处理; 改性策略

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2026)08-2099-18

1 引言

水作为人类生存的必要资源, 是万物维系的基本。地球表面72%的区域被水所覆盖, 但陆地上能够被人类所使用的水资源却仅仅只占地球水资源总量的2.53%, 这意味着水资源短缺仍是全人类面临的重大难题之一^[1-2]。而我国水资源匮乏, 人均水平仅为世界水平的1/4, 随着目前工业化的发展, 由此所导致的大量水污染更是加剧了这一危机: 我国75%的湖泊出现了不同程度的富营养化, 90%的城市水系面临着严重的污染, 南方城市高达60%~70%的缺水量更是都归因于水污染。此外, 我国118个大中城市中, 有11个城市地下水受到污染, 其中重度污染比例高达40%, 部分地区地下水水位年均下降1~2米, 每年因水污染造成经济损失超千亿元。由此可见, 处理水污染问题迫在眉睫^[3]。

水污染按照其产生途径可分为天然污染和人为污染, 而由于环境本身的自动调节与净化能力, 由人类活动而产生的人为污染是对水资源威胁最大的污染, 按照产生途径, 其又可分为工业废水污染、城市污水污染、农业回流水污染、固体废物污染及其他污染等, 其中排放及危

害都极大的工业废水污染主要包括造纸废水、印染废水、医药工业废水和高浓度有机废水等^[4]。我国作为染料大国, 印染工业稳步发展的同时, 印染废水排放也逐年增多, 由于其排放量大、成分复杂, 且随市场、季节无规律变化等特点使其治理困难, 成为最难处理的污染之一^[5-6]。

2 污水处理常规方法及现状

目前, 在污水处理领域, 生物法、物理法和化学法是相关行业最常用的3种方法。

(1) 生物法: 生物法一般是通过使用酶或者部分无害的微生物群和有益菌群来实现对污水的吸收和降解, 即利用这些菌之间的协同作用—微生物的新陈代谢, 来处理污水中的有害物质, 使有机物质分解为简单的有机物或无机物, 有害物质分解转化为无害物质。传统的生物法包括厌氧法、好氧法、活性污泥法等, 而新型的方法则包括真菌技术和生物膜法等^[7-8]。生物法由于操作流程简单和二次污染少等特点, 是国内外污水处理领域的中流砥柱, 但其投入的成本比较高, 运用起来不够灵活以及容易受到污水中有机物种类和生长条件的限制, 在实际

收稿日期: 2025-07-15

基金项目: 温州市基础公益科研项目(G2023020); 国家自然科学基金(52261032, 52401202, 51861021, 51661016); 甘肃省科技计划(21YF5GA074, 20YF8GA052); 浙江省基础公益研究计划(LGG22E010008)

作者简介: 王海群, 女, 2000年生, 博士生, 兰州理工大学省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050, E-mail: 2141504986@qq.com

工业应用中存在较大局限性^[9-10]。

(2)物理法:物理法是根据不同物质具有不同物理性质的特点,通过物理作用,对污水中不溶解的、呈悬浮状的污染物质(包括油膜和油珠)进行分离和回收,并不改变其化学性质。最常用的是吸附法,其次是膜分离和萃取法^[11-12]。物理法实施起来成本较低,处理范围广泛,可行性较强,被广泛应用研究,但其并没有从根本上解决问题,只是将污染物从原来的水体转移至另外一个基体,并未充分降解污染物,甚至可能会带来二次污染等问题^[13-14]。

(3)化学法:化学法是通过在污水中添加可以与污染物反应的物质来进行化学反应和传质作用来对废水中呈溶解、胶体状态的污染物进行分离和去除,或将其转化为无害物质^[15-16]。常见的处理方法有絮凝沉淀法、电化学法、氧化法等。化学法可以转化分解污水中的有害物质,污水经处理后较干净,但其条件成本要求高,难以大规模运用^[17-18]。

生物法、物理法和化学法的常用方法及相关优缺点对比如表 1 所示。

其中,经过研究人员对印染废水的不断尝试与广泛研究,发现相较而言,用化学法来处理印染废水的脱色效果更为显著,速率较快,操作简单方便,易于控制且无二次污染,而其中的商业铁粉还原法由于低成本,可后期改进等特点而备受关注,但零价铁不具有耐腐蚀性,是实际应用的一大问题。而非晶合金不但具有优异的耐蚀性能^[19]和良好的催化性能,其中部分金属基非晶合金化学性质较为活泼,甚至对印染废水具有良好的脱色效果,不仅可以提高反应速率,还可以利用零价金属的氧化性来还原印染废水中的染料分子,解决商业铁粉在降解印染废水时被严重腐蚀的问题,加之其优异的可重复使用性更是受到了业内广泛关注,是实现工业化规模水处理的理想材料。目前,利用非晶合金优异的性能处理印染废水已取得了显著的成就并得到一致好评^[16]。

表 1 污水处理方法优缺点对比

Table 1 Comparison of advantages and disadvantages of sewage treatment methods

Processing method	Advantage	Disadvantage
Biological method	Anaerobic oxic (A/O) method	Capable of treating high concentration wastewater and achieving good results
	Biofilm process	Clean and stable, easy to operate
	Fungal technique	Widely applicable, minimal secondary pollution
Physical method	Adsorption method	Good effect, without secondary pollution
	Membrane separation method	Easy to operate, high dye removal rate
	Magnetic separation method	High dye processing efficiency
	Extraction method	Separation effect for higher concentration dyes
Chemical method	Flocculation sedimentation method	Easy to operate, capable of handling large quantities of sewage
	Electrochemical method	High decolorization rate of dye wastewater
	Electrocoagulation method	No chemical reagent contamination
	Ozonation	No secondary pollution, simple operation
	Chlorine oxidation method	Effective odors and chromaticity removal
	Photocatalytic oxidation method	No secondary pollution, wide applicability
	Fenton oxidation method	High degradation efficiency
Reduction method	Low cost and effective degradation of dye wastewater	

3 非晶合金特性及污水处理潜质

非晶合金, 又称金属玻璃, 与传统晶体合金不同, 其由于快速冷却, 凝固时抑制了原子的有序排列结晶, 导致其结构呈长程无序, 短程有序的亚稳态, 组成其物质的分子(或原子、离子)不呈空间有规则的周期性, 没有位错、晶界等缺陷存在, 是一种兼具金属和玻璃优异理化性能和力学性能的新型金属材料。与晶体合金相比, 非晶合金展现出许多独特的性能, 如高强度, 高硬度, 高韧性, 高催化性等, 在各个领域均得到了广泛应用, 近年来, 更是被不断的开发其应用价值^[20-24], 详细性能及应用见表2。

2010年, 科研人员首次将Fe基非晶合金应用于偶氮染料的降解反应, 发现其不仅具有高效脱色性能, 且其降解速率远远高于相同成分的晶态合金。在此基础上, 其他成分的非晶合金也被尝试用于印染废水的处理, 如Mg基、Al基、Cu基、Co基等非晶合金, 其对印染废水处理都具有优异的降解效果。同时, 非晶合金还可以用于降解其他有机物废水, 如苯酚、含油废水等^[16]。而非晶合金在污水处理方面的高反应活性则主要归于以下几点:

(1) 活化能方面: 相较于晶体合金和纯金属体系而言, 非晶合金由于独特的亚稳态结构具有更高的吉布斯自由能, 发生化学反应所需的能量更小, 如表3所示。

(2) 氧化还原电位方面: 一些非晶合金, 以Fe基非晶合金为例, 具有较强的还原性, 能破坏染料分子的稳定结构, 实现污染物的高效降解。

(3) 能带结构方面: 非晶合金原子呈长程无序的排列特征, 不具有规则性, 其价电子所受到的约束力相对于晶态中电子所受到的约束力明显减弱。这种电子结构的特殊性使其在化学反应中更容易失去电子, 从而表现出更高的活性。

4 非晶合金用于污水处理的研究现状

非晶合金对印染废水等的降解主要通过还原和高级氧化2种途径进行。在还原降解机制中, 非晶合金可被视作是一种特殊的零价金属, 本身作为电子供体能够直接还原降解有机污染物, 即充当还原剂, 但该过程需要投入大量催化剂, 且不能彻底矿化有机污染物, 在实际应用上存在较多限制^[25]。高级氧化技术作为备受青睐的处理

方式, 主要包括类芬顿高级氧化技术和过硫酸盐高级氧化技术, 其主要是通过使用非晶合金分别活化过氧化氢和过硫酸盐^[26]。在酸性条件下, 非晶合金可以通过活化过氧化氢产生羟基自由基($\cdot\text{OH}$), 通过活化过硫酸盐产生硫酸根自由基($\cdot\text{SO}_4$)和羟基自由基, 二者皆具有极强的氧化能力, 可以与有机污染物发生链式反应, 将其降解为无毒的二氧化碳(CO_2)和水(H_2O)。在中性或近中性条件下, 类芬顿反应主要生成高价铁, 相比于自由基氧化, 其利用效率较低, 是一种相对温和但选择性更好的降解机制^[26-32]。目前, 在污水催化降解领域研究最多的主要有Fe基、Mg基、Al基、Cu基、Co基等非晶合金。

4.1 Fe基非晶合金

Fe基非晶合金具有均匀的化学成分和独特的亚稳态结构, 由于其组成原子远离平衡位置, 表面原子配位高度处于不饱和状态, 因此具有较高的原子活性, 较好的耐腐蚀性和较强的催化活性, 除此之外, 其制造成本低, 操作简单, 降解效率高, 是一种较为理想的催化剂, 已完全替代了晶态零价铁^[25,33]。近些年, 关于Fe基非晶合金在处理污水方面的研究备受瞩目。

在众多Fe基非晶合金材料当中, Fe-Si-B非晶合金体系在处理偶氮染料废水时具有突出的脱色性能, 自2010年首次被用作降解直接蓝2B偶氮染料开始, 得到了广泛关注^[34], 是其中最传统也是研究最多的合金体系。来自华南理工大学的吉丽^[35]曾通过调节 $\text{Fe}_{78}(\text{Si}, \text{B})_{22}$ 非晶合金条带中Si/B的含量比例发现, 随着比例的升高, 降解性能呈现出先升后降的趋势。其中, Si/B的含量比例为13/9, 即 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ 非晶合金条带时, 其降解能力最优, 这是因为降解反应主要发生在非晶合金表面, 在Fe本身提供电子和作为催化剂的同时, 作为类金属元素的Si和B比例适当时, 它们间的协同作用可以有效降低非晶合金表面氧化层的致密性, 增强表面活性, 提高降解性能等, 其相关的降解路径如图1所示。又在此基础上, 通过试验性的添加Zr、Sn、V、Y、P等元素, 发现添加P元素的 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{11}\text{B}_9\text{P}_2$ 非晶合金条带在反应后其表面会形成较为松散的棉花状结构, 为降解反应提供了较为稳定的催化环境和物质传输通道, 因此具有更为突出的降解性能和重复性。同时, P元素的添加也使原子堆垛结构变得更加

表2 非晶合金的性能及应用

Table 2 Properties and applications of amorphous alloys

Performance	Characteristic	Application
Mechanical property	High strength, high toughness, high hardness, high wear resistance, and low elastic modulus	Springs, sports equipment, new armor piercing core materials, golf racket heads, and micro gears
Magnetic property	High resistivity, high permeability, and low magnetic loss	Transformer iron core, video head, high-frequency power device, and sensor component
Chemical property	Corrosion resistance, hydrogen storage, and catalytic properties	Protective coating, hydrogen storage material, and chemical catalyst

表3 部分非晶合金在染料降解反应中的活化能

Table 3 Activation energies of some amorphous alloys in dye degradation reactions

Amorphous alloy composition	Types of dyes	Temperature/ K	Degradation mechanism	Activation energy, $\Delta E/ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
FeBC ^{AR}	AO 7	298	Restore	6.24
FePC ^{AR}	AO 7	298	Restore	16.59
Cu ₄₆ Zr _{44.5} Al _{7.5} Gd ₂ ^{AR}	AO II	298	Restore	17.00
	MB			49.67
	MO			17.63
	MG			43.39
Fe ₇₈ Si ₉ B ₁₃ ^{AR}	MG	298	Oxidize	43.39
	NG B			20.91
	DB 6			20.50
Co ₆₅ Mo ₁₅ B ₂₀ ^{AR}	DB 6	298	Oxidize	20.50

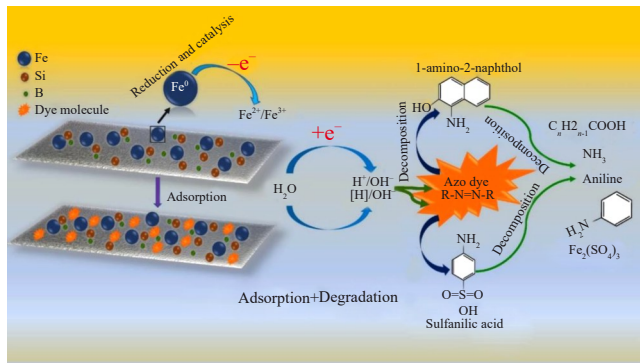


图1 Fe₇₈Si₉B₁₃非晶合金条带降解金橙II染料路径示意图

Fig.1 Schematic diagram of the degradation pathway of gold orange II dye by Fe₇₈Si₉B₁₃ amorphous alloy ribbon^[35]

致密,增加了活性位点,使降解效率进一步提升。Zuo等^[36]则制备了Fe₈₃Si₅B₈P₄非晶合金条带并将其与Fe₈₀Si₁₀B₁₀非晶合金条带进行对比,发现Fe₈₃Si₅B₈P₄由于活化能低、电子转移能力高、Fe含量高因素,加之在强Fe-P键和弱Fe-B键之间形成了原电池,表现出更高的降解效率、稳定性、可重复使用性等。相比于添加P元素,Chen等^[37]则选择了Zr元素,并通过熔融纺丝法制备了3种非晶合金条带:Fe₇₈Si₉B₁₃、(Fe₇₈Si₉B₁₃)_{99.5}Zr_{0.5}和(Fe₇₈Si₉B₁₃)₉₉Zr₁非晶合金条带。经研究发现,随着Zr含量的增加,降解速率逐渐提高,这主要是由于Zr元素的添加提高了自由体积,使反应过程中更容易形成孔结构,增加了比表面积,降解速率更快的(Fe₇₈Si₉B₁₃)₉₉Zr₁非晶条带表面形成的3D纳米多孔结构就比Fe₇₈Si₉B₁₃非晶条带形成的棉絮状结构和(Fe₇₈Si₉B₁₃)_{99.5}Zr_{0.5}非晶条带形成的粗多孔结构具有更高的比表面积,同时该结构的形成也利于内部Fe原子的运输。Sun等^[38]则以FeSiBCrC非晶合金粉末为原料,采用成形精度高、冷却快速的激光粉末床熔融(LPBF)增材制造技术制备了Fe基非晶合金样

品,发现其在甲基橙(MO)染料降解实验中,降解率在10 min内可达到90.99%,同时具有自我更新性能,重复降解12次后,降解效率在35 min内仍高于95%。此外,Fe-Si-B非晶合金对于重金属离子和消毒副产物也具有良好的降解效果,Zhang等^[39]研究发现在使用Fe-Si-B非晶条带处理含有高浓度Cu²⁺污水的过程中,降解过程受反应扩散过程控制,利于对污水的处理,且条带表面会形成含铜氧化物层,与基体呈分离态,便于后续的回收与再利用。Fan等^[40]通过研究Fe₇₈Si₉B₁₃非晶条带对重金属离子Sb(III)的降解性能,发现在降解过程中,Sb(III)首先被氧化成Sb(V),之后再被氧化物吸收,90 min时的去除率可达90%以上。Zhang等^[27]则研究了Fe₇₈Si₉B₁₃非晶条带对于卤化消毒副产物3,5-二氯水杨酸的降解性能,发现Fe₇₈Si₉B₁₃非晶条带由于较高的表面迁移率使得Fe²⁺容易被氧化,从而加快了降解过程,在160 min时的降解率可以达到95%左右,远高于晶体条带和商业铁粉。

除了Fe-Si-B非晶合金体系,Fe-P-C非晶合金体系也是Fe基非晶合金中重要的合金体系,虽然相对于Fe-Si-B非晶合金体系,其相关研究较少,但其本身所具有的生产成本低,降解效率高等特点还是吸引了研究者的目光。来自东南大学的陈明秀^[41]使用了Fe₈₀P₁₃C₇非晶合金条带来探究其对合成染料的降解,发现其降解反应主要依靠于条带表面附件所产生的具有强氧化性的·OH,如图2所示,且在相同条件下,相对于Fe₇₈P₉C₁₃非晶合金条带,Fe₈₀P₁₃C₇非晶合金条带的催化降解性能更为优异。经研究发现,其本身具有较高的催化降解反应速率和较低的反应活化能,加之条带表面密集而均匀的3D纳米多孔结构和可以形成原电池结构的强Fe-C键、弱Fe-P键等利于降解过程中电子传输的结构,使其具有更为优异的催化降解性能。除此之外,Fe₈₀P₁₃C₇非晶合金条带在循环降解19次后仍保持较高的催化降解速率,具有较长的使用寿命和较高的可重复利用性。

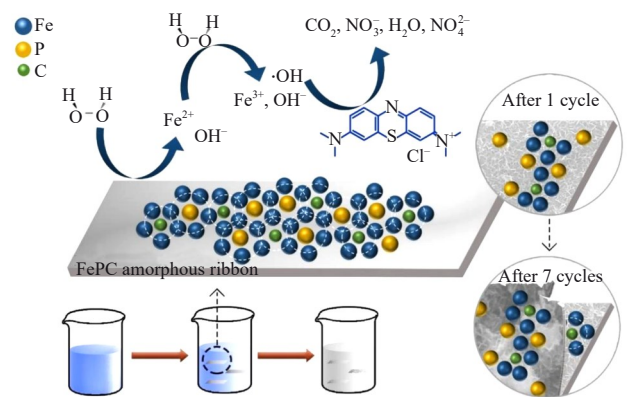


图2 Fe₈₀P₁₃C₇非晶合金条带降解亚甲基蓝染料路径示意图

Fig.2 Schematic diagram of degradation pathway of methylene blue dye by Fe₈₀P₁₃C₇ amorphous alloy ribbon^[41]

除此之外, Fe-B-C 非晶合金由于 Fe-B 和 Fe-C 键之间的键强度差异较大, 相对于其他三元 Fe 基非晶合金具有更好的催化降解能力。Li 等^[42]在其基础上添加了 P 元素制备了 $\text{Fe}_{85}\text{P}_{11}\text{C}_2\text{B}_2$ 非晶合金条带, 并与 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{13}\text{C}_7$ 非晶合金条带进行对比, 发现 $\text{Fe}_{85}\text{P}_{11}\text{C}_2\text{B}_2$ 非晶合金条带由于易于形成 3D 纳米通道和多孔纳米片网络结构以及具有能形成复杂原电池的弱键 Fe-B、Fe-P, 强键 Fe-C 等特点而表现出更高的降解效率。Zuo 等^[43]则选择了 Ti 元素, 制备了 $\text{Fe}_{75}\text{B}_{10}\text{C}_{10}\text{Ti}_5$ 非晶合金条带, 发现其具有优异的光催化活性和原电池效应, 加之较低的 Fe 浸出率和显著的可回收性, 使其应用上具备较大潜力。

近些年来, 也有科研工作者对其他不同体系的 Fe 基非晶合金进行探究。例如, Luo 等^[44]采用气溶胶法制备了一种新型空心球结构的 $\text{Fe}_{41}\text{Co}_7\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ 非晶合金催化剂, 同时具有高反应性、高稳定性等: 其空心球结构在催化过程中容易破裂, 内表面能与溶液反应, 可以提供新的活性位点, 有利于催化效率的提高。催化体系中的元素具有协同催化作用, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 和 $\text{Mo}^{4+}/\text{Mo}^{6+}$ 相互转化, 加速了它们与 H_2O_2 的反应, 形成了自稳定的氧化还原循环过程。除此之外, Mo 元素和 Cr 元素在表面形成了 MoO_2 和 Cr_2O_3 等离子化合物, 起到了保护膜的作用, 使催化剂更为稳定, 可重复使用性更高。Wang^[45]则针对 Fe 基非晶合金应用上普遍存在的催化稳定性低, pH 工作范围窄等问题开发了 FeCoNiMnCuTi 高熵非晶合金。由于其含有 Fe、Cu 2 种高芬顿活性元素, Co、Mn 2 种能增大 pH 工作范围的元素, Ni、Ti 2 种可以提高催化稳定性的元素等, 加之高熵非晶合金本身的鸡尾酒效应可以显著促进光芬顿过程, 以及异质光芬顿和半导体光催化在高熵非晶合金染料分解体系中的协同作用, 使其具有极为优异的催化性能和稳定性。

4.2 Mg 基非晶合金

与 Fe 基非晶相似, Mg 基非晶合金制造成本低廉, 容易制备, 耐蚀性高, 且密度小, 强度高, 在与印染废水中的染料分子降解的过程中更易形成较高的比表面积, 从而加快催化降解的效率, 更是具有优秀的生物相容性, 在近些年的研究中, 还发现其在印染废水处理中具有重复性好, 利于回收等优点, 甚至可以用来降解其他有机污染物废水, 如苯酚等^[46]。

Mg 基非晶合金最早是由 Wang 等^[47]采用球磨法制备出其粉末并对直接兰 6 染料进行催化降解时发现的, 其降解速率是商业铁粉的一千多倍, 同时, 其在较为复杂的环境下也能保持较好的催化降解性能, 自此, 它开始进入科研人员的视野。来自山东大学的陈其^[48]为探究 Mg 基非晶合金在催化降解过程中的降解机理等问题, 使用单辊甩带法同时制备了纯 Mg 晶体条带、 $\text{Mg}_{78}\text{Zn}_{22}$ 半非晶合金条带、 $\text{Mg}_{73}\text{Zn}_{22}\text{Ca}_5$ 全非晶合金条带等, 发现在通过使用柠檬酸溶液进行预处理后, $\text{Mg}_{78}\text{Zn}_{22}$ 半非晶合金条带的降解速率常数 k 增加到 0.084 min^{-1} , 表现出更优异的降解性能。这主要是因为其表面存在发达的丝瓜状多孔骨架结构, 既可以将基体中的 Mg 原子输送到表面, 又可以为降解反应提供丰富的活性位点。同时, 其由 Zn 和 ZnO 组成的骨架本身也可以产生 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 促进降解, 相关机制如图 3 所示^[48]。赵洋强等则以 $\text{Mg}_{69}\text{Ni}_{15}\text{Gd}_{10}\text{Ag}_6$ 非晶合金为例, 探究了其对甲基紫染料的光催化降解性能, 发现与晶体合金相比, $\text{Mg}_{69}\text{Ni}_{15}\text{Gd}_{10}\text{Ag}_6$ 非晶合金具有稳定性高、降解效率高的特点, 在 10 min 内就能达到 97.6% 的降解率, 且其降解主要依靠于中心碳原子发生羟基化反应以及 C=C 键断裂生成二苯甲酮等。此外, 邱克强等^[50]还使用 $\text{Mg}_{75}\text{Zn}_{20}\text{Ca}_5$ 非晶条带活化过氧化氢实现了对氧乐果农药污水的降解。

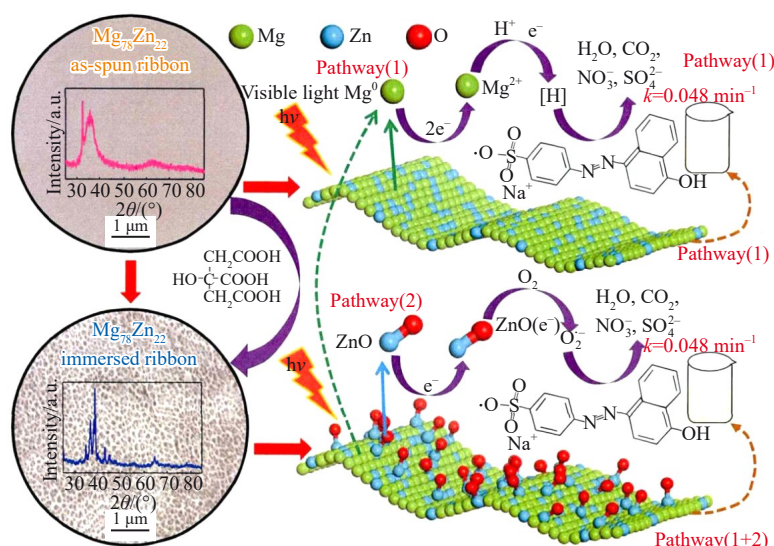


图3 $\text{Mg}_{78}\text{Zn}_{22}$ 半非晶条带降解酸性橙II染料示意图

Fig.3 Schematic diagram degradation of acid orange II dye by $\text{Mg}_{78}\text{Zn}_{22}$ semi-amorphous ribbon^[48]

4.3 Al基非晶合金

目前,Al基非晶合金对印染废水催化降解的研究相对较少,经研究发现,Al基非晶合金具有广泛的pH适用性,除了酸性条件下具有较强的催化降解效果外,其在碱性条件下也可以通过化学法对偶氮染料进行降解,且在降解过程中表现出较低的激活能和较强的降解效果。除此之外,Al基非晶合金在可见光辐射下可以通过光催化作用产生自由基,加快降解过程的进行,但其也存在反应时间较长等问题^[47]。

Al基非晶合金在2016年首次被应用于催化降解偶氮染料废水, Das等^[51]通过制备Al-Ni-Y-Fe非晶合金粉末并尝试将其用来催化降解染料废水,发现其降解效率要远高于具有相同成分的晶体合金,且降解过程中没有其他副产物产生。后来,为加深对其的研究, Wang等^[52]通过制备 $Al_{91-x}Ni_9Y_x(x=0, 3, 6, 9)$ 非晶合金条带,探究其在酸性、中性以及碱性等不同条件下对直接兰2B染料的降解性能,发现在不同的pH条件下,AlNiY非晶条带的降解机制各不相同。如图4所示,碱性条件下,由于脱合金作用,非晶合金条带表面会形成富镍和富钇的纳米多孔层,较厚的纳米多孔层除了可以增大表面积外,还可能与非晶基体形成微电池,加快降解反应的进行。且随着反应的进行,溶液的pH值降低,表面可能会形成带有正电荷的 $[Al_m(OH)_n]^{(3m-n)+}$,加强偶氮染料的强吸附,协同促进偶氮染料的脱色。中性条件下,降解过程分为2个阶段,第1阶段中表面聚集有混合物,由于存在 Al_2O_3 、 Y_2O_3 等,速率较慢,但其促进了胶体颗粒的形成;第2阶段则主要依靠于所生成的带有正电荷的胶体颗粒 $[Al_m(OH)_n]^{(3m-n)+}$ 对染料分子的强吸附作用,速率较第一阶段加快。酸性条件下,表面的混合物则会被剥离溶解,利于还原性 Al^0 、 Ni^0 和 Y^0 的裸露,使降解过程保持较高的反应速率。除此之外,徐晓辰等^[53]则通过电化学法探究了 $Al_{86}Ni_{10}Y_4$ 非晶合金对直接蓝6染料的性能,发现在不同外界条件下,

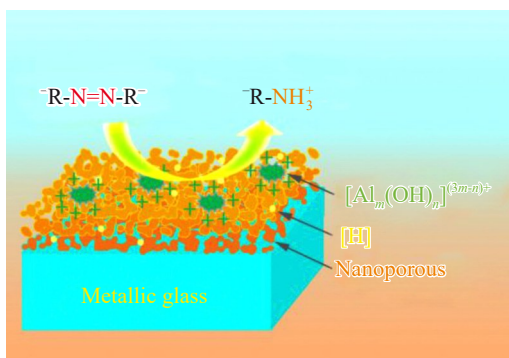


图4 碱性条件下 $Al_{91-x}Ni_9Y_x(x=0, 3, 6, 9)$ 非晶合金条带表面直接兰2B染料的降解示意图

Fig.4 Degradation diagram of direct blue 2B dye on strip surface by $Al_{91-x}Ni_9Y_x(x=0, 3, 6, 9)$ amorphous alloy under alkaline conditions^[52]

如pH值等,使用电化学法的 $Al_{86}Ni_{10}Y_4$ 非晶合金条带均能在20 min内达到高降解率使溶液澄清,且由于存在阳极氧化和腐蚀,降解反应结束后条带表面会形成 $Al(OH)_3$ 絮状沉淀。

4.4 Cu基非晶合金

与Fe基非晶合金相比,Cu基非晶合金在降解染料水溶液上具有很高的降解效率且其循环使用次数更高。在普通催化降解中,Cu基非晶合金只能够在酸性条件下降解印染废水中的有机污染物,不适用于其他高pH环境下染料的降解,但在电化学催化降解上,其中性条件下也具有优异的降解效果,且Cu基非晶合金条作为电极,本身具有导电性好、降解效率高、重复利用率高等优异特点,利于电化学催化降解印染废水的进行。

2020年,Zhao等^[54]通过研究六种标称组成不同的CuZr基非晶合金条带对酸性橙II(AO II)偶氮染料的降解性能,发现其中 $Cu_{47.5}Zr_{46}Al_{6.5}$ 非晶合金条带的性能更为优异,可在30 min内使染料分子完全分解。其对于AO II的高降解效率归因于在反应过程中, H^+/O_2 与Cu和 Cu_2O 纳米粒子反应生成强氧化性的 $\cdot OH$,同时,这也使其具有更为优异的耐久性和重复使用性,在10个循环后降解效率仍维持在97.68%的高降解率。此后,Li等^[55]又开发出了 $Cu_{46}Zr_{44.5}Al_{7.5}Gd_2$ 非晶合金用于催化降解有机污染物,与铁基非晶合金相比,其在降解过程中具有更高的稳定性,可重复使用至少80次,且其循环降解效率仍高于95%,充分展现了其在稳定性和循环寿命上的显著优势。来自太原科技大学的邓志旺^[56]首次将铜基非晶合金条带作为电极,通过单辊甩带法制备了 $Cu_{55}Zr_{45}$ 基非晶合金条带,就其电化学催化降解酸性橙II染料废水的降解行为和机理进行了一系列研究,发现pH值不同时,其降解行为也存在较大差异。如图5所示,在酸性条件下, $Cu_{55}Zr_{45}$ 基非晶合金条带在降解过程中,条带表面会产生

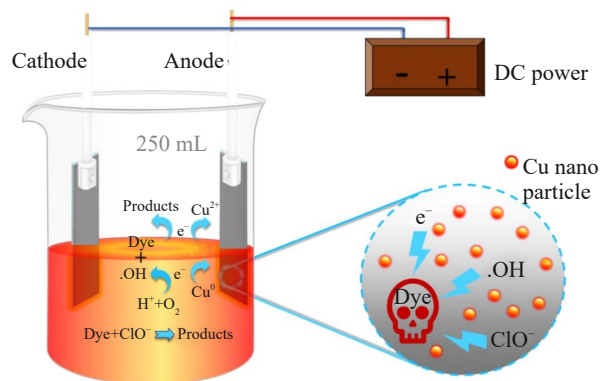


图5 $Cu_{55}Zr_{45}$ 基非晶合金条带电化学降解酸性橙II染料的反应设备和机理示意图

Fig.5 Reaction equipment and mechanism diagram of electrochemical degradation of acid orange II dye by $Cu_{55}Zr_{45}$ -based amorphous alloy ribbon^[56]

纳米铜及其氧化物,其因协同作用产生强氧化性的羟基自由基,同时非晶合金电极表面的直接电子转移和活性氯起到辅助作用,加快降解过程的进行。而在中性条件下,降解过程则主要通过电絮凝来完成。在电化学的作用下,阳极表面析出的铜离子在水溶液中生成沉淀,使染料分子结成絮状物并沉淀分离,从而使染料废水脱色。同时,还产生了一定量的羟基自由基,促进了降解反应。此外,Cu基非晶合金同样适用于农药类污水的降解,杨雪等^[57]采用电化学法研究 $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{36}\text{Al}_7\text{Y}_1$ 非晶合金对顺式氯氰菊酯农药的降解效果,发现顺式氯氰菊酯农药先被吸附后进行氧化还原反应,由于降解过程中非晶合金板表面的氧化层不断脱落,活性位点重复出现,其对于农药分子的具有高效的降解效果。

4.5 Co基非晶合金

Co基非晶合金在催化降解印染废水上简单高效,腐蚀电位高,具有比铁基非晶合金更高的降解效率和降解速率,以及良好的可重复使用性,同时其不受溶液pH限制,在宽pH条件下均表现出优异稳定的催化性能,其中碱性条件下的降解效率更高。

来自辽宁大学的徐继亮^[58]就 $\text{Co}_{78}\text{Si}_8\text{B}_{14}$ 非晶合金条带在酸性和碱性条件下对染料废水的催化降解性能及相关机制进行了探究,并与已被广泛研究的 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_8\text{B}_{14}$ 非晶合金条带进行了对比,发现在相同的反应条件下, $\text{Co}_{78}\text{Si}_8\text{B}_{14}$ 非晶合金条带具有更高的降解效率、降解速率和TOC去除率,且其不论在酸性还是碱性条件下都能快速有效的降解罗丹明B染料,不受溶液pH值的限制。除此之外,其在碱性条件下的降解速率均比酸性条件下更高,降解机制各有不同:酸性条件下,Co基非晶条带表面的 Co^0 在 H^+ 或 H_2O_2 的氧化作用下被氧化为 Co^{2+} ,然后进一步与 H_2O_2 反应生成强氧化性的 $\cdot\text{OH}$ 和 Co^{3+} ,对罗丹明B染料进行催化降解,这一过程起主导作用;而在碱性环境下,起主要作用则是 Co^{3+} 。由于 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ 具有高氧化还原电势, Co^{3+} 可以从染料中获得电子,从而氧化染料,

同时, $\cdot\text{OH}$ 与 Co^{3+} 共同辅助,加快了降解反应的进行,如图6^[59],这也是 $\text{Co}_{78}\text{Si}_8\text{B}_{14}$ 非晶合金条带在碱性条件下的降解速率更高的重要原因。西南大学的唐梅芳^[59]则通过熔融纺丝法制备出了高比表面积的 $\text{Co}_{65}\text{Mo}_{15}\text{B}_{20}$ 非晶合金丝材,并就其对直接蓝6溶液的催化降解性能进行了探究。发现其不仅具有优异的催化性能,还具有良好的循环使用性能、较强的稳定性和较高的长期反应活性,24次循环后的降解效率仍保持在70%以上。在降解过程中, Mo^0 和 Co^0 的共同参与与协同促进作用提供了大量电子基础,这是 $\text{Co}_{65}\text{Mo}_{15}\text{B}_{20}$ 非晶合金具有优异催化降解性能的主要原因。同时,随着降解反应的进行,腐蚀产物从基体自剥落,新的未腐蚀区域暴露在外界,这一现象为内层零价金属直接催化降解染料废水提供了有利通道,促进了降解的同时也使催化剂本身具备了良好的循环使用性能和长期反应活性。

4.6 其他非晶合金

除上述非晶合金外,其他非晶合金诸如Mn基、Mo基、Zn基等非晶合金也被尝试用于印染污水的降解。

Mn基材料由于成本低廉、储量丰富且具有环境友好性等特点,加之在催化反应过程中,金属离子会浸出到溶液中,导致其毒性远低于Cu基、Co基等催化剂,被称为污水处理的绿色催化剂,但以前对Mn基催化剂的研究主要集中在不同价态的Mn氧化物和多金属 MnO_x 异质结构上。考虑到Mn基催化剂和非晶合金本身所具备的优势,以及已有研究表明,B元素在促进催化剂性能上具有关键作用等,Zhang等^[60]通过略微调整B含量设计了MnSiB非晶合金条带,发现其具有优异的催化能力,能够在30 min内完全降解5种有机染料,且重复使用10次仍能保持30 min内90%以上的降解率。与Fe基及其他非晶合金不同,MnSiB非晶合金的活性 Mn^0 主要集中在带状区域,作为反应活性位点与H交换生成活性[H],对染料分子进行催化降解。同时,B(氢)氧化物(HBO)的形成促进了染料降解过程中的层脱落和表面更新,提高了

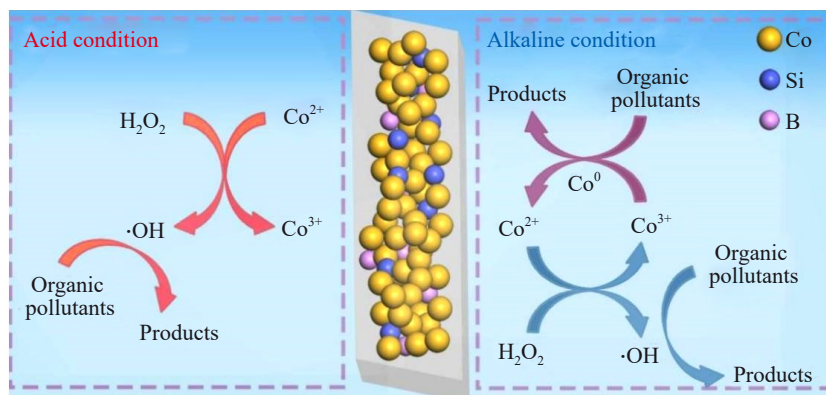


图6 $\text{Co}_{78}\text{Si}_8\text{B}_{14}$ 非晶合金条带在酸性和碱性条件下降解罗丹明B染料的机制示意图

Fig.6 Schematic diagram of the degradation mechanism of rhodamine B dye by $\text{Co}_{78}\text{Si}_8\text{B}_{14}$ amorphous alloy ribbon under acidic and alkaline conditions^[59]

MnSiB 非晶合金条带的可重复使用性。基于 B 的作用,这项工作为制备“绿色”Mn 基非晶合金催化剂提供了新思路,进一步填补了环保非晶合金催化剂家族的不足^[60]。

Ni-Mn 双金属催化剂由于金属之间存在电子转移而表现出超高催化还原能力^[61],受此启发,同时考虑到 Mo 元素的多价态性以及 Co 元素对催化性能的促进作用,西南大学的唐梅芳^[59]通过熔融纺丝法制备出了新型的具有高比表面积 Mo₃₁Co₃₄B₁₅ 非晶合金丝材,并对结晶紫溶液、直接蓝 6 溶液等进行催化降解,发现其表现出高反应活性以及优异的循环稳定性,46 次循环使用后仍保持较高降解效率,且在较宽的 pH 范围内表现出高稳定性。这主要是因为 Mo 能够提高表面还原性,其产生的 Mo⁴⁺可以调节电子转移,加快表面 Co³⁺向 Co²⁺的转变这一过程,从而形成双金属内循环机制,为降解过程提供良好的电子基础,这一发现使得 Mo 基非晶合金成为环境治理的潜在候选者^[59]。

由于不同金属在偶氮染料降解中的作用十分复杂,Wang 等^[62]选择了无毒的轻质元素设计了一种高 Ca 含量的 Zn-Ca 基非晶合金复合材料 Zn₄₅Mg₁₁Ca₄₀Sr₄并通过熔融纺丝和机械研磨制成粉末,发现活性元素 Ca 在偶氮染料的降解中起着重要作用。粉末材料中含有大量的金属玻璃相和 CaZn₂ 结晶相,是典型的原位非晶合金复合材料,反应活化能为 8.99 kJ/mol,其可以在 0~60 °C 的温度范围内快速降解直接蓝 6 染料溶液,且在 1 min 内就可去除 77% 的偶氮染料分子,具有优异的降解性能。降解反应后,合金表面会形成纳米片状沉积物网络,表现出零价金属的典型表面形貌特征,表明合金粉末的偶氮染料降解行为主要遵循零价金属还原机制,这项工作为偶氮染料快速降解技术的发展提供了新视角。

5 非晶合金降解性能的影响因素

使用非晶合金作为催化剂时,其本身的催化效率会受到各种因素的影响,目前所研究的影响非晶合金催化

剂催化性能的影响因素主要包括催化剂用量、染料浓度、温度、pH 值、过氧化物浓度、光照强度和表面形貌等,而对于电催化、电化学催化降解过程,其催化性能还会受到电流密度、电解质浓度等因素的影响^[63]。

5.1 催化剂用量的影响

在非均相催化体系中,催化剂的用量对催化性能的影响一般与总体反应速率成正比。例如,使用 Fe-Nb-Cu-Si-B 非晶合金粉末降解甲基橙(MO)溶液时,如图 7 所示,当催化剂用量从 0.05 g 增加到 0.11 g 时,脱色时间随之减少,从 11 min 减少至 7 min。反应速率常数 k 则随之增加,从 0.172 min⁻¹ 增加到 0.294 min⁻¹^[64]。用 Fe₇₈Si₉B₁₃ 非晶合金条带降解 BR3B-A 染料溶液和苯酚时也会出现类似的情况^[65-67]。这主要是因为增加催化剂的用量会增多活性位点的数量,促进 Fe²⁺ 等的产生,从而提高·OH/SO₄⁻ 的数量,加快过氧化物的活化速率,进而促进染料分子的快速降解。

5.2 染料浓度的影响

染料浓度在染料降解过程中也起着重要作用,对于降解效率存在较大影响,一般情况下,较低的染料浓度有利于染料的分解。例如,使用 Fe_{73.5}Si_{13.5}B₉Cu₁Nb₃ 非晶条带降解孔雀绿染料时,如图 8a 所示,当染料浓度为 5 μL/L 时,其完全降解仅需 15 min,反应速率常数为 0.1991 min⁻¹,但当浓度提高到 100 μL/L 时,15 min 时的降解率只有 38%,反应速率常数降低到 0.0414 min⁻¹,降解性能明显下降^[65]。用其降解曙红 Y 染料时,如图 8b 所示,当染料浓度从 20 μL/L 提高到 120 μL/L 时,染料脱色率急剧下降,5 min 时的降解率下降了近 30%^[68]。这种情况的出现,可能是因为在低浓度下,紫外可见光容易穿透染料分子,促进过氧化物活化,从而加快染料的降解。而增加染料浓度,一方面,使紫外可见光不容易穿透染料分子,活化过氧化物;另一方面,增加了染料分子数量的同时,阻塞了催化剂表面,导致降解效率降低^[69]。

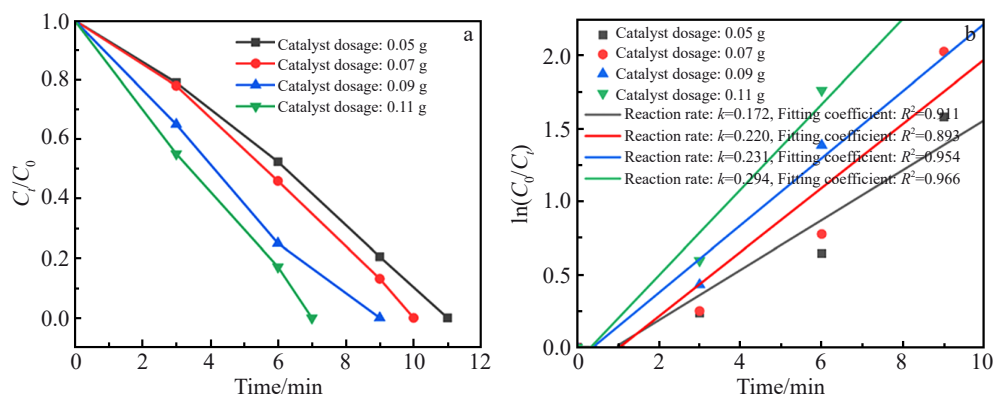


图 7 催化剂用量对 Fe-Nb-Cu-Si-B 非晶合金粉末降解甲基橙染料的影响

Fig.7 Effects of catalyst dosage on the degradation of methyl orange dye by Fe-Nb-Cu-Si-B amorphous alloy powder (C_0 is the initial concentration of Mo dye at $t=0$, C_t is the concentration at time t): (a) C_t/C_0 vs. time and (b) $\ln(C_t/C_0)$ vs. time^[64]

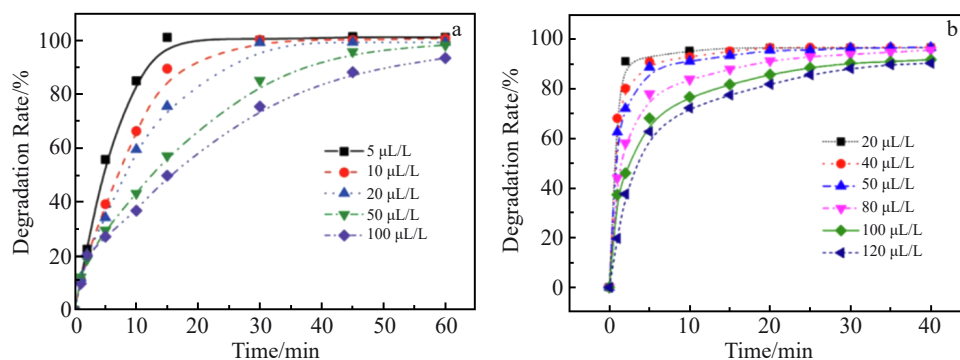


图8 染料浓度对 $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Cu}_1\text{Nb}_3$ 非晶合金条带降解孔雀绿染料和曙红Y染料的影响

Fig.8 Effects of dye concentration on the degradation of peacock green dye (a)^[65] and eosin Y dye (b)^[68] by $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Cu}_1\text{Nb}_3$ amorphous alloy ribbon

5.3 温度的影响

温度对于脱色行为有着显著影响,一般情况下,在一定温度范围内,速率常数总是随着反应温度的升高而增加,脱色时间则随着反应温度的升高而减少。例如,使用 $\text{Fe}_{77.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 非晶合金(Fe^{am})条带和多孔 $\text{Fe}_{77.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9/\text{Cu}$ 非晶合金($\text{Fe}^{\text{am}}/\text{Cu}$)条带降解金橙II偶氮染料时,如图9所示,当反应温度从25℃升高到55℃时, $\text{Fe}^{\text{am}}/\text{Cu}$ 条带5 min时的去除效率从56.7%升高到78.9%,反应速率常数则从 0.154 min^{-1} 升高到 0.301 min^{-1} , Fe^{am} 条带的去除效率也得到明显提升,反应速率常数从 0.086 min^{-1} 升高到 0.219 min^{-1} ^[70]。使用 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ 非晶合金条带降解直接蓝6溶液时也出现了类似的情况,随着反应温度从303 K提高到333 K,完成脱色所需的时间从60 min减少至30 min左右,反应速率常数则显著提高^[71]。这主要是因为温度的升高增加了反应物的平均能量和每单位体积活化分子的百分比,从而增大了有效碰撞的比例,提高了化学反应速率^[70]。

5.4 pH值的影响

工业染料废水通常呈碱性和部分酸性,pH值的轻微变化总是会导致降解效率的巨大改变。例如,在酸性条

件下,使用铁基非晶合金降解甲基橙、BR 3B-A、孔雀绿等染料溶液时,完成脱色仅需10~30 min,且随着pH的降低,降解效率显著提高^[65,72-73]。这主要是因为自由基的快速产生为染料分子的降解和矿化提供了充足的 $\cdot\text{OH}/\cdot\text{SO}_4$ 。但在pH=0时,强氧化性的 $\cdot\text{OH}$ 可能会在非晶合金表面形成钝化膜,反而会阻碍降解反应的进行^[64]。而在碱性条件下,非晶合金中的过渡金属会变为覆盖在合金表面的氢氧化物,减小过渡金属和过氧化物之间的反应面积,化学降解被削弱,物理吸附起主要作用,总体降解速率相对酸性条件下显著降低^[65]。但也存在部分非晶合金在碱性条件下会存在强氧化性的离子、自由基等,降解速率较好甚至更高,且随着pH的升高,降解效率也显著提高。

5.5 过氧化物浓度的影响

使用非晶合金作为催化剂时,添加少量的过氧化物可以显著提高降解效率。例如,使用 $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Cu}_1\text{Nb}_3$ 非晶合金条带降解亚甲基蓝溶液时,随着 H_2O_2 溶液浓度的增加,降解速率显著提高,使用 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ 非晶合金条带降解亚甲基蓝溶液时也出现了类似的情况,如图10所示^[72]。这主要是因为 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{PS}/\text{PMS}$ 等过氧化物在降解过

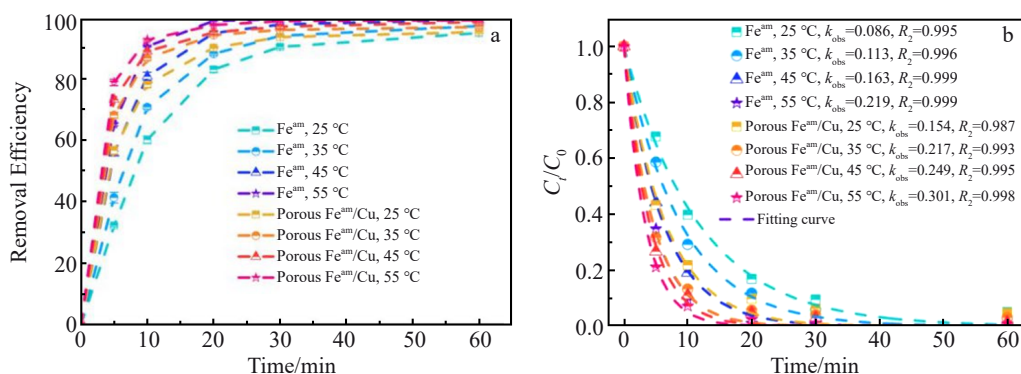


图9 温度对 $\text{Fe}^{\text{am}}/\text{Cu}$ 条带和 Fe^{am} 条带降解金橙II染料的影响

Fig.9 Effects of temperature on the degradation of gold orange II dye by $\text{Fe}^{\text{am}}/\text{Cu}$ and Fe^{am} ribbons: (a) removal efficiency and (b) C/C_0 nonlinear fitting^[70]

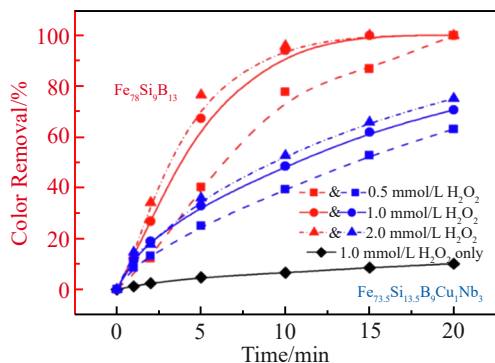


图10 过氧化物浓度对 $Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Cu_1Nb_3$ 非晶合金条带和 $Fe_{78}Si_9B_{13}$ 非晶合金条带降解亚甲基蓝染料的影响

Fig.10 Effects of peroxide concentration on the degradation of methylene blue dye by $Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Cu_1Nb_3$ amorphous alloy ribbon and $Fe_{78}Si_9B_{13}$ amorphous alloy ribbon^[72]

程中产生的·OH/·SO₄起主要的氧化作用,加之过氧化物的添加可以提高条带和染料溶液界面附近的降解效率,从而提高整体降解效率。但是过氧化物的过量添加可能会生成氧化能力较低的·HO₂等自由基,消耗强氧化性·OH/·SO₄自由基的同时,还会占据活性位点,反而会阻碍降解过程的进行^[69]。

5.6 光照强度的影响

光照强度对非晶合金降解染料的过程也存在影响。例如,使用 $Fe_{78}Si_9B_{13}$ 非晶条带降解结晶紫溶液时,如图 11 所示,不论使用何种过氧化物,光照前后都存在显著差距,相对于无光照条件,光照条件下的降解效率得到明显提高^[28]。这主要是因为光照的存在增强了光化学反应,改善了诸如 $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ 等化学循环过程,产生更多氧化性甚至强氧化性自由基,从而提高了降解效率^[69]。

5.7 表面形貌的影响

非晶合金的表面形貌对于其降解效率具有重要影响,一般情况下,比表面积更大的非晶合金,如非晶合金粉末等,降解效率往往也更高。例如,同时使用

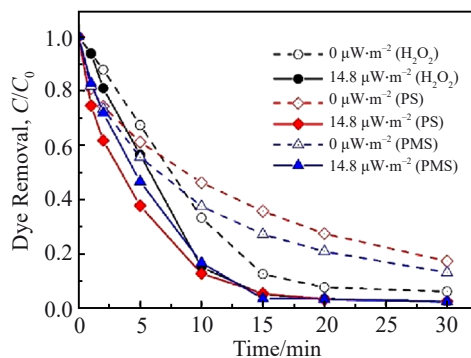


图11 光照强度对 $Fe_{78}Si_9B_{13}$ 非晶合金条带降解结晶紫染料的影响

Fig.11 Effects of light intensity on the degradation of crystal violet dye by $Fe_{78}Si_9B_{13}$ amorphous alloy ribbon^[28]

$Fe_{80}Si_1P_{10}C_9$ 非晶合金的条带(MSR)、球磨粉(BMP)和多级雾化粉(MAP)降解亚甲基蓝溶液时,如图 12、图 13 所示,BMP的降解速率最快,仅需 7 min 就可完全降解,其次是 MSR,需要 13 min 左右,MAP的降解速率最慢,需要 17 min 左右,其反应速率常数 k 分别为 0.5333, 0.4043 和 0.2664 min^{-1} 。造成这种现象的原因主要是: BMP 表面粗糙且具有很大的比表面积,加之降解过程中的反应产物蓬松多孔,加快了降解的进行,因此具有更高的降解效率。而与此相对,MAP的比表面积虽然也大,但其表面光滑且大部分被氧化物覆盖,导致反应仅在局部发生,降解效率大大降低。而 MSR 虽然比表面积最小,但反应过程中形成了具有大孔径的花状网络结构,为反应的进行提供了新通路,提高了降解速率,因此具有较高的降解效率^[74]。

5.8 电流密度的影响

电流密度对于电催化和电化学催化的降解效率具有重要作用,通常情况下,一定程度上电流密度的增加可以加快降解速率。例如,使用 $Fe_{75}Si_{12.5}B_{12.5}$ 非晶条带降解金橙II溶液时,随着电流从 50 mA 增大到 500 mA,降解速率

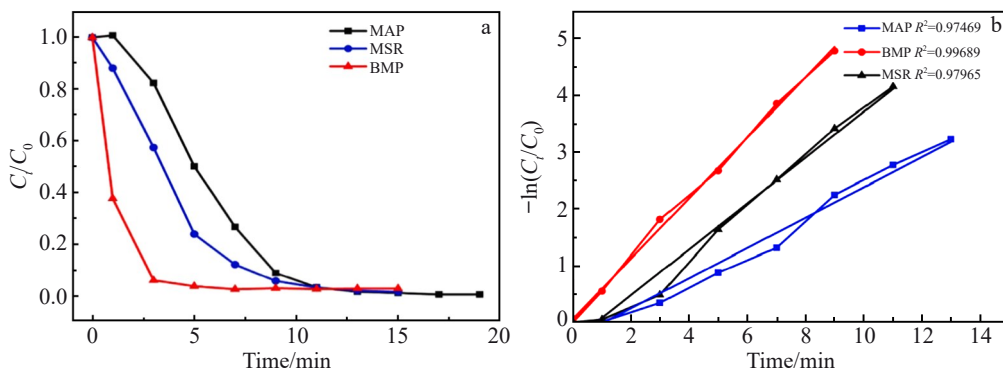


图12 表面形貌对 $Fe_{80}Si_1P_{10}C_9$ 非晶合金降解亚甲基蓝染料的影响

Fig.12 Effects of surface morphology on the degradation of methylene blue dye by $Fe_{80}Si_1P_{10}C_9$ amorphous alloy: (a) C/C_0 vs. time and (b) $-\ln(C/C_0)$ vs. time^[74]

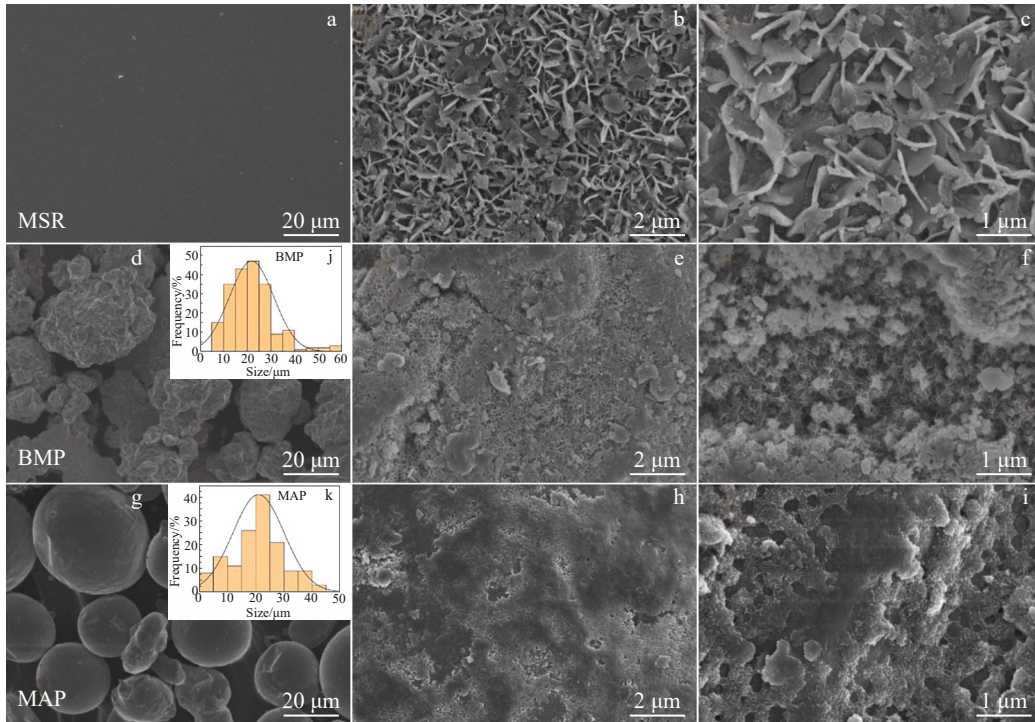


图 13 MSR、BMP 和 MAP 降解前及 16 次降解循环后的表面形貌；BMP 的粒度分布图及 MAP 的粒度分布图

Fig.13 Surface morphologies of MSR (a-c), BMP (d-f), and MAP (g-i) before degradation (a, d, g) and after 16 degradation cycles (b-c, e-f, h-i); particle size distribution diagrams of BMP (j) and MAP (k)^[74]

明显增快,达到90%以上的降解效率所需的时间从20 min 减少至3 min^[75]。使用 $Fe_{80}Si_7B_{13}$ 非晶条带降解石油废水时也出现了类似的情况,如图14所示,随着电流密度的增大,降解速率和COD去除率逐步增加。当电流密度达到 5 mA/cm^2 时,仅30 min,COD去除率就达到了90%的最大值^[76]。这主要是因为外加电流加快了电子之间的交换,从而使条带的氧化速率大幅度增加,提高了降解速率。但当电流密度超过 5 mA/cm^2 后,增大电流密度对降解反应的加快作用明显变小, 15 mA/cm^2 时甚至阻碍了降解过程的进行。这种情况的出现主要是因为高电流密度提高了溶液中 $\cdot OH$ 浓度的同时,也加剧了副反应和极化作用,阻碍了 $\cdot OH$ 的生成,从而影响降解效果^[77]。

5.9 电解质浓度的影响

电解质浓度对于电催化和电化学催化的降解效率存在一定影响,一般情况下,降解效率与电解质浓度呈反比。例如,使用 $Fe_{75}Si_{12.5}B_{12.5}$ 非晶条带降解金橙II溶液时,如图15所示,随着电解质浓度的升高,降解效率呈下降趋势。当电解质浓度为 0.004 mol/L 时,反应10 min时的降解效率可达97.1%,但当电解质浓度提高到 0.25 mol/L 时,反应10 min时的降解效率仅有90.3%。这主要是因为电解质在一定程度上会阻碍染料分子的运动,其浓度的增加会降低染料分子与还原氢发生反应的概率,从而导致降解速率略微下降^[75]。

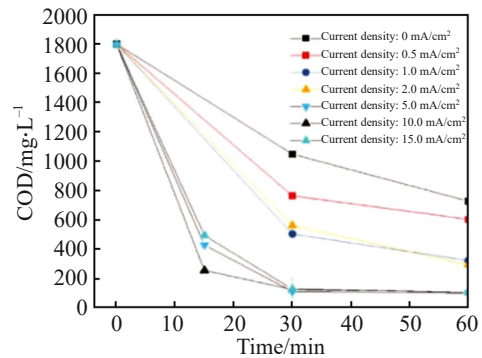


图 14 电流密度对 $Fe_{80}Si_7B_{13}$ 非晶合金条带降解石油废水的影响
Fig.14 Effect of current density on the degradation of petroleum wastewater by $Fe_{80}Si_7B_{13}$ amorphous alloy ribbon^[76]

6 非晶合金污水处理存在的主要问题及提高催化性能的改性策略

目前,使用非晶合金处理以印染污水为主的各种污水时,主要存在以下问题:

(1)催化活性受环境pH影响大:非晶合金催化剂对pH值比较敏感,大多数催化剂仅在酸性条件下表现出良好的催化活性,因此通常要求pH不超过3,需要在降解前调节pH,实际应用上过于受限和繁琐。部分适用于中性或是碱性条件下的催化剂则由于成本或是自身毒性的问题难以被大规模应用。

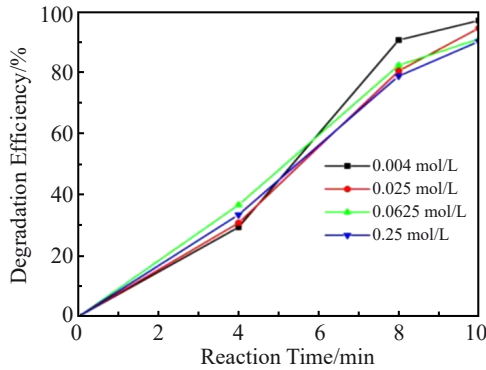


图 15 电解质浓度对 Fe₇₅Si_{12.5}B_{12.5} 非晶合金条带降解金橙 II 染料的影响

Fig.15 Effect of electrolyte concentration on the degradation of gold orange II dye by Fe₇₅Si_{12.5}B_{12.5} amorphous alloy ribbon^[75]

(2)高催化活性与高循环性难以兼得:非晶合金催化剂本身存在催化活性-循环性能倒置关系,即催化活性高的非晶合金催化剂循环性能差,而循环性能好的非晶合金催化剂催化活性低,这是其在实际应用中的一大障碍。

(3)无法长期使用:现有的大多数非晶合金催化剂在循环使用次数上存在限制,循环稳定性较差,多次使用后催化降解性能会大幅度降低,无法发挥其原本的作用,难以满足长期使用的需求^[78]。

传统的非晶合金材料往往难以获得令人满意的催化性能,因此,通过改性策略增强非晶材料的催化性能是材料开发中的一种重要方法,其可以显著增强非晶合金材料的导电性,提高催化活性,延长使用寿命等。常见改性方法主要是结构设计和表面改性:结构设计包括自支撑结构设计和相结构设计,而表面改性主要是纳米粒子改性和单原子改性等^[79]。除此之外,还有交变磁场技术、高频机械振动技术、球磨处理、真空退火、脱合金处理等后期处理方法。

6.1 自支撑结构设计

自支撑结构设计是将导电基板和非晶材料结合,使其成为一种不需要粘结剂的电极,直接参与催化反应,常见的基板材料有 Ti 箔、泡沫镍、泡沫铜、碳纳米管等。该结构设计提高了其本身稳定性的同时,也提高了其导电性,促进了催化降解过程中电子的转移,加快了氧化还原过程,从而提高了催化降解性能。在电催化/电化学催化过程中还减少了电能的消耗。由于其合成过程简单,是一种直接而有效的改性策略,目前主要应用于提高析氢析氧催化剂的催化性能。常用的自支撑非晶材料制备方法有电沉积法、化学沉积法、液相还原法、酸处理法、水热法等^[79]。例如, Kim 等^[80]就采用电沉积法将碳纸与非晶态 Co-P-B 三元催化剂结合,制备了 Co₃₉P₂₀B₂₁/CP 催化剂,如图 16 所示,与其他相关催化剂相比,其表现出更高的固有活性和催化性能。

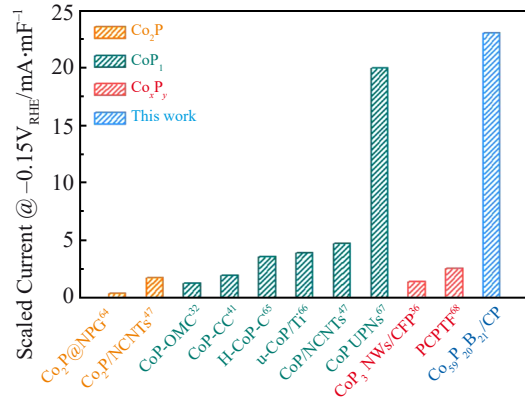


图 16 Co₃₉P₂₀B₂₁/CP 催化剂与文献中报道的其他 CoP_x 电催化剂的 HER 性能比较

Fig.16 Comparison of HER performance between Co₃₉P₂₀B₂₁/CP catalyst and other CoP_x electrocatalysts reported in the literature^[80]

6.2 相结构设计

相结构设计是结合晶体或非晶成分以构建晶体/非晶或是非晶/非晶异质界面,以晶体/非晶的非均相界面为主。该结构设计充分利用了晶体相电子转移速率优异和非晶相催化活性位点丰富的优势提高了催化性能和稳定性。比较典型的例子有二维晶体/非晶材料、晶体/非晶核壳材料等^[79]。例如, Peng 等^[81]通过离子束沉积等方法成功制备了 Fe₇₆Si₈B₁₃Nb₃ 非晶/纳米晶双相复合材料,并对其进行了退火处理,如图 17 所示,以经 600 °C 退火的 Fe₇₆Si₈B₁₃Nb₃ 非晶/纳米晶双相复合材料(A@600)为例,由于样品中存在不同成分的晶相和非晶相,原电池微电池效应得到进一步增强,加之,存在可以充当活性位点的高密度空位的复合相边界和利于电子传输的低电阻率晶体对应物,其表现出优异的循环稳定性和染料降解效率,是商用 Fe 粉的 300 倍左右。

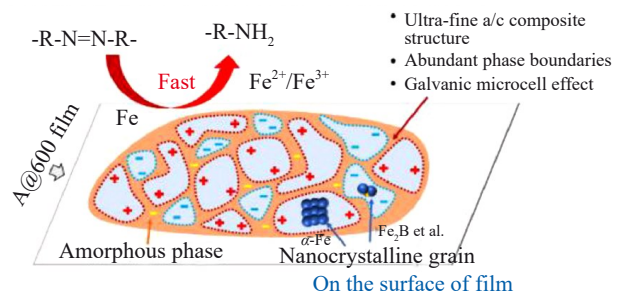


图 17 样品 A@600 的催化降解过程示意图

Fig.17 Schematic diagram of the catalytic degradation process of sample A@600^[81] (the orange area represents the amorphous phase, the blue area represents the crystalline phase, the nanocrystalline phase, the amorphous phase, and the potential difference between the α -Fe(Si) phase are surrounded by red dashed lines, and other intermetallic compounds are surrounded by blue dashed lines)

6.3 纳米粒子改性及单原子改性

纳米粒子改性是将纳米粒子负载到非晶材料表面，使其充当催化活性位点或与基材相互作用产生催化活性相，以提高催化性能。单原子改性则与此相似，是将单原子负载到非晶材料表面。除了提高催化性能外，还提高了催化稳定性^[79]。例如，Guo等^[82]就通过液相合成法将非晶MoS₃锚定在Pt纳米枝晶上，制成Pt-a-MoS₃ NDs催化剂，该过程主要包括将H₂PtCl₆和(NH₄)₂MoO₄混合后加入表面活性剂，防止Mo被还原为单体，之后加入容易分解的Na₂S₂O₃，为反应提供足够的电子，其形成机制如图18所示。与Pt-Mo NDs、PtS NDs、Pt NDs及商用Pt/C等催化剂相比，Pt-a-MoS₃ NDs催化剂在酸性及碱性条件下均表现出优异的催化活性和良好的催化稳定性、循环稳定性等。

6.4 交变磁场技术

交变磁场(alternating magnetic field, AMF)技术是通过对非晶合金材料施加外部交变磁场，一方面使非晶合金的表面电化学双电层变薄，减小电荷转移电阻，增强电

子转移作用；另一方面，在非晶合金表面形成了非均匀磁场，其产生的开尔文力加速了界面双电层电子的转移，促进了·OH的生成，从而提高了催化剂的催化活性。同时，其产生的洛伦兹力加快了顺磁性O₂的气解吸附和磁致震动效应，两者间的协同作用加速了化学循环，使非晶合金表面存在可持续性的高活性强氧化物质，从而获得高循环稳定性。以FeSiB非晶条带为例，在交变磁场下，由于存在开尔文力，传质作用增强，界面电荷转移加快，促进了更多活性氧物质的产生，同时，高频振动和洛伦兹力可以促进顺磁性O₂的脱附，从而加速Fe³⁺/Fe²⁺循环，故施加了外加交变磁场的FeSiB非晶条带催化剂的催化活性显著提高，相关机制如图19所示。相对于未进行交变磁场技术的FeSiB非晶条带而言，其降解不同种类偶氮染料污水的速率提升了177%~470%。同时，其循环稳定性大大提高，重复使用100次以上依旧保持较高的催化活性，寿命提升了10倍以上^[78]。

6.5 高频机械振动技术

经过超声振动处理后，非晶粉末发生了结构回春，提

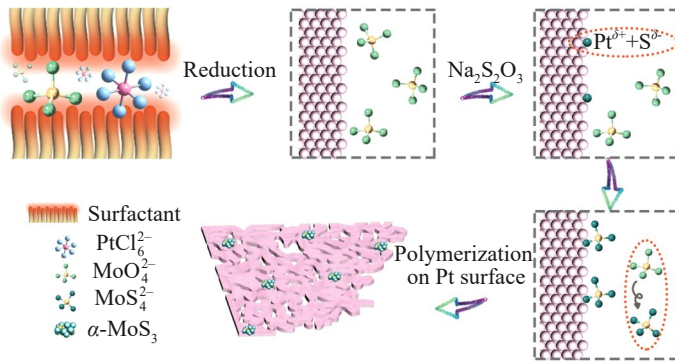


图18 Pt-a-MoS₃ NDs生长机制示意图

Fig.18 Schematic diagram of the growth mechanism of Pt- α -MoS₃ NDs^[82]

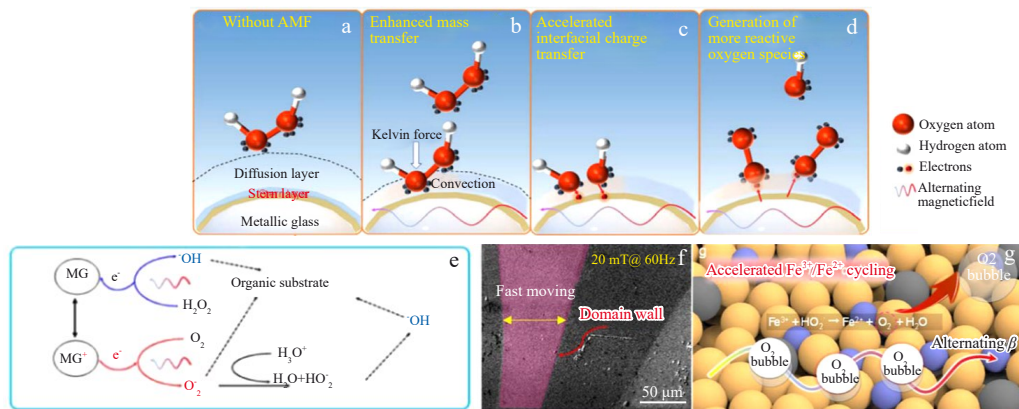


图19 无AMF和有AMF时FeSiB非晶合金条带界面反应示意图，有AMF时FeSiB非晶合金条带降解有机底物的机制，高频振动和洛伦兹力的促进作用

Fig.19 Schematic diagrams of interface reaction between FeSiB amorphous alloy ribbons with and without AMF (a-d); mechanism diagram of degradation of organic substrates by FeSiB amorphous alloy ribbon with AMF (e); promotion effects of high-frequency vibration and Lorentz force (f-g)^[78]

供了大量活性位点,降低了反应活化能,有效提高了降解能力。除此之外,非晶粉末的表面或内部形成了利于传质的微通道,促进了表面钝化层的剥落,加快了降解过程的进行。以 $Fe_{78}Si_9B_{13}$ 非晶合金粉末为例,降解过程中, $Fe_{78}Si_9B_{13}$ 非晶合金粉末中的Fe在酸性亚甲基蓝溶液中与 H_2O_2 反应,生成强氧化性的 $\cdot OH$,使染料分子发生氧化还原反应,并通过交联断裂分解成包括 H_2O 、 CO_2 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 等在内的小分子,相关途径如图20所示。本研究中,经过超声振动二次处理后, $Fe_{78}Si_9B_{13}$ 非晶合金粉末活化能几乎降低了2倍,且表面出现了大量纳米级裂纹和3D花状纳米结构,钝化层也开始剥落,降解能力大大提高,仅20 min左右就完全降解^[83]。

6.6 球磨处理

通过球磨处理等方法进行表面活化,或是将非晶块

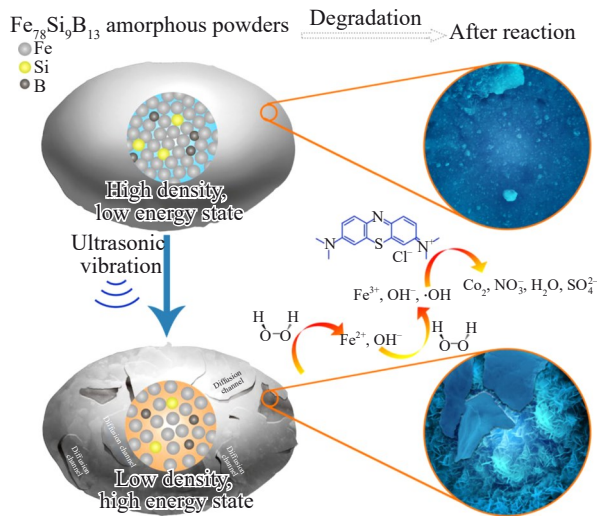


图20 原始 $Fe_{78}Si_9B_{13}$ 非晶合金粉末和超声振动处理后 $Fe_{78}Si_9B_{13}$ 非晶合金粉末降解亚甲基蓝溶液的途径

Fig.20 Degradation pathways of methylene blue solution by the original $Fe_{78}Si_9B_{13}$ amorphous alloy powder and the $Fe_{78}Si_9B_{13}$ amorphous alloy powder after ultrasonic vibration treatment^[83]

体或带材制成粉末等,可以显著增加非晶材料的比表面积,提供更多的活性位点,从而提高其催化降解性能。但其过程需要在高真空环境下进行,以防止表面形成氧化层,整体上耗能耗时,是较传统的后期处理方法^[83]。以 $Fe_{73.5}Si_{15.5}B_7Nb_3Cu_1$ 非晶合金条带为例,同时使用不经球磨处理的 $Fe_{73.5}Si_{15.5}B_7Nb_3Cu_1$ 非晶合金条带(AQ带)和经球磨处理的 $Fe_{73.5}Si_{15.5}B_7Nb_3Cu_1$ 非晶合金条带(BM带)在相同条件下降解酸性橙7溶液(AO7),如图21所示,BM带仅需50 min就能使溶液完全澄清,而AQ带处理的溶液60 min后仍然呈现淡黄色,显然球磨活化后的非晶合金条带具有更高的降解效率,这主要是因为经球磨处理后的非晶合金条带产生的应力梯度利于在降解过程中形成3D纳米多孔结构,为反应提供了大量活性位点^[84]。

6.7 真空退火

通过退火处理,非晶条带内部的原子由于退火过程中退火温度给予的活性,部分原子重新排列组合,会形成一定量的纳米晶和纳米相等,使处理后的条带内部的晶体与非晶基体之间存在电化学电势差异,形成原电池效应,加快催化降解过程中电子的转移,从而提高催化降解能力,除此之外,还可能会形成利于催化的表面结构,提供更多的活性位点。但过高的退火温度也会导致表面氧化,反而降低催化降解能力。因此其难点在于确定最佳的退火条件。以 $Fe_{75}P_{15}C_{10}$ 非晶合金条带为例,同时准备原始 $Fe_{75}P_{15}C_{10}$ 非晶条带、662 K退火后的 $Fe_{75}P_{15}C_{10}$ 非晶条带和722 K退火后的 $Fe_{75}P_{15}C_{10}$ 非晶条带降解活性红195染料,如图22所示,相对于原始条带,退火后的条带由于平均原子距离变小且存在纳米晶、纳米相等,使得表面多孔状结构变得十分致密,孔隙更加深入条带内部,可以将内部的物质不断向表面输送,从而提高降解效率^[85]。

6.8 脱合金处理

脱合金处理是一种通过选择性腐蚀去除非晶合金中的某些组分,从而在合金表面形成多孔结构和具有催化

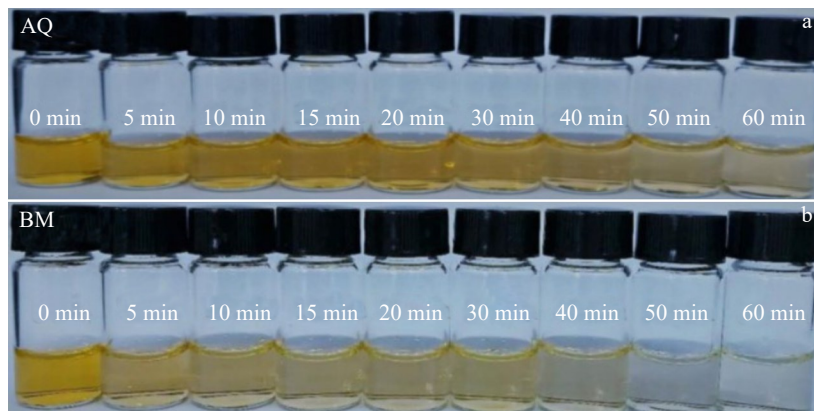


图21 AQ带和BM带降解酸性橙7染料的褪色效果图

Fig.21 Fading effects of AQ (a) and BM (b) ribbons on degradation of acid orange 7 dye^[84]

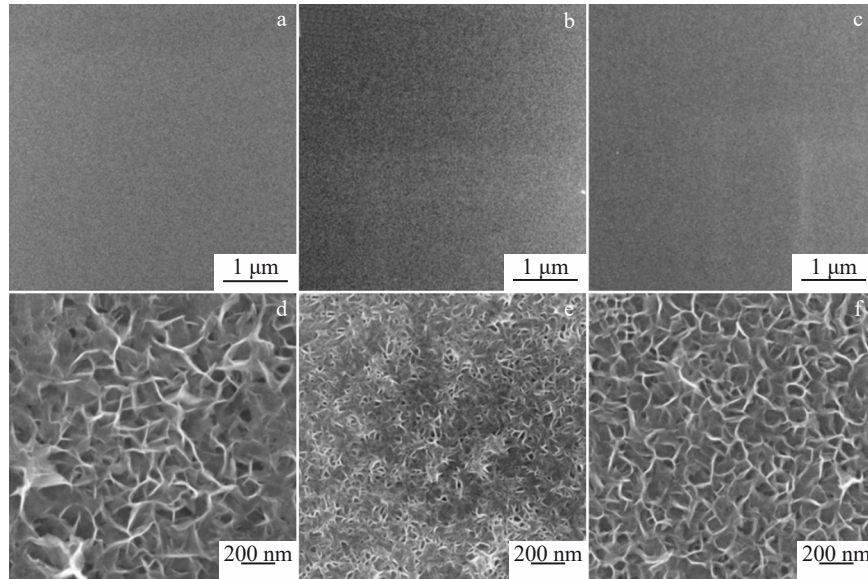


图22 催化降解前原始 $Fe_{75}P_{15}C_{10}$ 非晶条带,662 K退火后 $Fe_{75}P_{15}C_{10}$ 和722 K退火后 $Fe_{75}P_{15}C_{10}$ 非晶条带;催化降解后原始 $Fe_{75}P_{15}C_{10}$ 非晶条带,662 K退火后 $Fe_{75}P_{15}C_{10}$ 和722 K退火后 $Fe_{75}P_{15}C_{10}$ 非晶条带表面SEM形貌

Fig.22 SEM morphology of $Fe_{75}P_{15}C_{10}$ amorphous ribbon before catalytic degradation (a); SEM images of original $Fe_{75}P_{15}C_{10}$ amorphous ribbons after annealing at 662 K (b) and 722 K (c); SEM image of original $Fe_{75}P_{15}C_{10}$ amorphous ribbon after catalytic degradation (d); $Fe_{75}P_{15}C_{10}$ amorphous ribbon after annealing at 662 K (e) and 722 K (f)^[85]

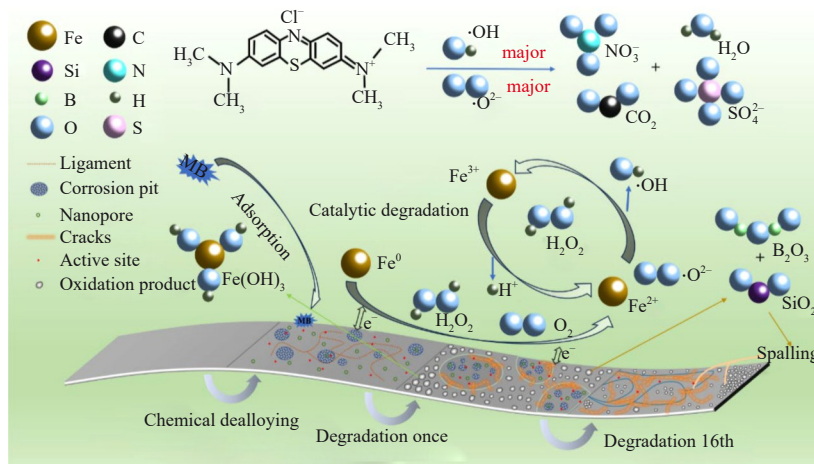


图23 大比表面积Fe-Si-B非晶合金条带降解亚甲基蓝染料的机制示意图

Fig.23 Mechanism schematic diagram of degradation of methylene blue dye by Fe-Si-B amorphous alloy ribbon with large specific surface area^[87]

能力的氧化物的方法。脱合金处理后形成的多孔结构极大增加了材料的比表面积,提供了更多的活性位点,加快了电荷的转移,从而显著提高了催化活性^[86]。以Fe-Si-B非晶合金条带为例,如图23所示,降解过程中, Fe^{2+} 在 H_2O_2 的存在下生成大量 $\cdot OH$,并通过氧化反应降解亚甲基蓝染料分子, Fe^0 则在 $\cdot O_2^-$ 的存在下产生的少量 $\cdot O_2^-$,促进染料分子的降解,这构成了催化降解的主要机制。而 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 相互转化生成Fe的氢氧化物以及非晶合金条带对染料分子的吸附作用等则为辅助降解机制。通过化学脱合金在光滑的带状表面产生腐蚀坑、韧带和纳米孔等结构来增加非晶合金带的比表面积,提供更多的活性

位点和电子转移通道,则会加快 $\cdot OH$ 的生成,加之过程中条带表面氧化物的脱落提供了新的活性位点和电子传递通道,大大提高了催化降解性能^[87]。

7 总结与展望

本文就污水处理的常规技术,非晶合金的特性、潜质及其在污水处理中的应用等进行了总结,简要叙述了当前存在的主要问题,同时还系统介绍了各种因素对非晶合金催化性能的影响和各种材料改性方法,以期寻找降解效率更高的污水处理材料提供帮助。

随着印染行业的发展,染料的种类愈加复杂,能够针

对不同类型污染物进行有效降解的非晶合金极具研究意义,加之其具有良好的表面活性、较低的氧化还原电位和优异的催化降解性能,在污水处理中具有广阔的应用前景,尤其是在降解有机污染物方面表现出色,而综合评估现有的研究成果,不同的非晶合金体系也展现出各自的优势和潜力:

1) Fe基非晶合金是目前研究最深入、应用最广泛的合金体系,其成本低廉、制备简单、酸性条件下降解效率高,在实现工业化规模应用方面最具潜力;而 Co基非晶合金本身具有最突出的宽 pH 适应性和高效稳定的催化性能,在处理成分复杂多变的实际工业废水方面潜力巨大。

2) Cu基非晶合金则具有突出的循环稳定性和使用寿命,在对高重复使用性要求严格的应用上具有竞争力;而 Mg基和 Al基非晶合金的研究虽相对较少,但 Mg基非晶合金本身的低成本和良好的生物相容性以及 Al基非晶合金独特的 pH 适用范围和光催化潜力等使其具有极大探索价值。

3) 此外, Mn基、Mo基非晶合金等新兴体系也各具特色,为新型催化剂的开发提供了思路。对它们的研究未来也可以进一步拓展至更为复杂水环境中新兴高风险有机污染物的催化降解,如饮用水消毒副产物、个人护理品、药品和抗生素等。但不可否认的是,目前其仍存在一些挑战和不足,如循环稳定性差、受 pH 值影响大等,因此开发宽 pH 响应型和高稳定性的非晶合金体系仍是重中之重。且目前对于复杂有机污染物造成的污水污染的研究还不够完善,对于相关机制的研究相对单一,仍需进一步准确鉴定降解过程中的关键活性物质,深入研究有机污染物的中间转化过程,建立污染物协同降解理论模型,以进一步明确非晶合金的催化反应机制,促进其更好地满足现代生活和生产的需要。在此基础上,也需要进一步探究开发非晶合金和其他不同种类的材料或催化剂的复合材料,以寻求降解效率更高、成本更低的污水处理材料。

参考文献 References

- [1] Petersen L, Heynen M, Pellicciotti F. *Freshwater Resources: Past, Present, Future*[M]. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2017: 1
- [2] Deb S, Dutta P. *Adaptive Soil Management: From Theory to Practices*[M]. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2017: 215
- [3] Qian Yi(钱易). *Engineering*[J], 2016, 2(1): 51
- [4] Liu Ruiling(刘瑞聆). *From the Classification of Water Pollution to Improve the Adjustment Range of Law of the Prevention and Control of the Water Pollution(从水污染的分类看水污染防治法的调整范围)*[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2011
- [5] Shi Shuangxin(石双欣), Wei Jing(卫静). *Journal of Green Science and Technology(绿色科技)*[J], 2021, 23(2): 63
- [6] Bai Jingming(白靖铭). *Construction and Budget(建筑与预算)*[J],

- 2020(6): 70
- [7] Zhang Yifan(张一帆). *Textile Auxiliaries(印染助剂)*[J], 2025, 42(1): 12
- [8] Chen Bingcun(陈炳存). *Environment & Development(环境与发展)*[J], 2019, 31(2): 91
- [9] Li Wen(李雯). *Architectural Engineering Technology and Design(建筑工程技术与设计)*[J], 2015(22): 1321
- [10] Hua Li(花莉), Xie Jingkun(解井坤), Zhu Chao(朱超) et al. *Journal of Northwest A&F University(Natural Science Edition)(西北农林科技大学学报,自然科学版)*[J], 2015, 43(10): 103
- [11] Yagub M T, Sen T K, Afroze S et al. *Advances in Colloid and Interface Science*[J], 2014, 209: 172
- [12] Cai Mi(蔡觅). *Removal of Cadmium from Soil by Adsorption(吸附法去除土壤中镉元素的研究)*[D]. Tianjin: Tianjin University, 2018
- [13] Ma Yaya(马娅娅). *Study on the Degradation Performance and Mechanism of Azo Dyes by Fe-based Amorphous Alloy(铁基非晶合金对偶氮染料的降解性能及机理研究)*[D]. Urumqi: Xinjiang University, 2021
- [14] Li Xingzhou(李星洲). *The Magnetocaloric Effect and Catalytic Performance of Fe-based Amorphous Alloys(铁基非晶合金磁热与催化特性研究)*[D]. Nanjing: Southeast University, 2018
- [15] Lu D Z, Fang P F, Liu X Z et al. *Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2015, 179: 558
- [16] Ma Linlin(马林林). *Degradation of Azo Dye Wastewater by Amorphous Alloys(非晶合金降解偶氮染料废水的研究)*[D]. Nanning: Guangxi Minzu University, 2021
- [17] Gu Tao(古桃). *Study on the Fenton-Like Oxidation of Dye Wastewater with Copper Based Catalysts(铜系催化剂类芬顿氧化法处理染料废水的研究)*[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2018
- [18] Li C Y, Zhai W Z, Tian L et al. *Physica Status Solidi (A) - Applications and Materials Science*[J], 2023, 220: 2300297
- [19] Zheng Hangbing(郑航兵), Yan Mengyang(闫梦阳), An Rong(安蓉) et al. *Chinese Journal of Rare Metals(稀有金属)*[J], 2023, 47(6): 854
- [20] Zhang D, Qin Y, Feng W et al. *Surface & Coatings Technology*[J], 2019, 363: 87
- [21] Zhang L C, Jia Z, Lyu F et al. *Progress in Materials Science*[J], 2019, 105: 100576
- [22] Nan H B, Li C Y, Gao K X et al. *Tribology International*[J], 2026, 217: 111612
- [23] Yang L P, Li C Y, Wang H Q et al. *Intermetallics*[J], 2026, 191: 109190
- [24] Wang Shunping(王顺平), Li Chunyan(李春燕), Wang Haibo(王海博) et al. *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2022, 51(5): 1759
- [25] Tang Y, Shao Y, Chen N et al. *RSC Advances*[J], 2015, 5(43): 34032
- [26] Chen Y N, Xiao S M, Yang Y S et al. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*[J], 2025, 726: 137831
- [27] Zhang L B, Qiu L X, Zhu Q Y et al. *Applied Catalysis B:*

- Environment and Energy*[J], 2021, 294: 120258
- [28] Liang S X, Jia Z, Zhang W C et al. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*[J], 2018, 221: 108
- [29] Kim H H, Lee H, Lee D et al. *Environmental Science & Technology*[J], 2020, 54(23): 15424
- [30] Wang Z, Qiu W, Pang S Y et al. *Water Research*[J], 2020, 172: 115504
- [31] Dong H Y, Li Y, Wang S C et al. *Environmental Science & Technology Letters*[J], 2020, 7(3): 219
- [32] Liang Xiong(梁雄), Zhang Zhenxuan(张振轩), Ma Jiang(马将). *Chemical Reagents*(化学试剂)[J], 2022, 44(7): 1071
- [33] Gautam R K, Rawat V, Banerjee S et al. *Journal of Molecular Liquids*[J], 2015, 212: 227
- [34] Zhang C Q, Zhang H F, Lv M Q et al. *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2010, 356(33–34): 1703
- [35] Ji Li(吉丽). *Research on Azo Dye Degradation Properties Regulation and Its Mechanisms of Fe-based Amorphous Alloy*(Fe基非晶合金的偶氮染料降解性能调控及其机理研究)[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2020
- [36] Zuo M Q, Yi S, Choi J. *Journal of Environmental Sciences*[J], 2021, 105: 116
- [37] Chen Q, Yan Z C, Zhang H et al. *Materials*[J], 2020, 13(17): 3694
- [38] Sun Z Z, Liu J, Shi Y et al. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*[J], 2024, 195: 112252
- [39] Zhang X Y, Liu J K, Li J Q et al. *Applied Physics A*[J], 2020, 126(4): 291
- [40] Fan M L, Yuan Z Z, Zhang X Y et al. *Functional Materials*[J], 2022, 53(7): 7109
- [41] Chen Mingxiu(陈明秀). *Catalytic Degradation Performance of $Fe_{80}P_{13}C_7$ Amorphous Alloy on Synthetic Dyes*($Fe_{80}P_{13}C_7$ 非晶合金对合成染料的催化降解性能研究)[D]. Nanjing: Southeast University, 2019
- [42] Li H G, Wang J F, Pan J J et al. *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2023, 26: 6842
- [43] Zuo M Q, Moztahida M, Lee D S et al. *Chemosphere*[J], 2022, 287(P2): 132175
- [44] Luo W H, Chen Q J, Ji L et al. *Journal of Rare Earths*[J], 2022, 40(4): 605
- [45] Wang N. *Surfaces and Interfaces*[J], 2022, 33: 102265
- [46] Deng Z, Zhang C, Liu L. *Intermetallics*[J], 2014, 52: 9
- [47] Wang J Q, Liu Y H, Chen M W et al. *Scientific Reports*[J], 2012, 2: 418
- [48] Chen Qi(陈其). *Study on Dye Degradation Performance and Mechanism of Mg/Al Based Amorphous Alloy*(Mg/Al基非晶合金的染料降解性能及其机理研究)[D]. Jinan: Shandong University, 2021
- [49] Zhao Yangqiang(赵洋强), Zhang Qi(张琦), Tang Bin(汤彬) et al. *Journal of Taiyuan University of Technology*(太原理工大学学报)[J], 2019, 50(5): 556
- [50] Qiu Keqiang(邱克强), Wang Tingfeng(王廷洋), Yue Chunyu(岳春雨) et al. *Journal of Shenyang University of Technology*(沈阳工业大学学报)[J], 2016, 38(3): 268
- [51] Das S, Garrison S, Mukherjee S. *Advanced Engineering Materials*[J], 2016, 18(2): 214
- [52] Wang P P, Wang J Q, Li H et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 701: 759
- [53] Xu Xiaochen(徐晓辰), Qiu Keqiang(邱克强). *Journal of Liaoning Technical University(Natural Science Edition)*(辽宁工程技术大学学报, 自然科学版)[J], 2022, 41(5): 446
- [54] Zhao B W, Zhu Z W, Qin X D et al. *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2020, 46: 88
- [55] Li Z K, Qin X D, Zhu Z W et al. *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2020, 8(21): 10855
- [56] Deng Zhiwang(邓志旺). *Research on the Performance of Cu-based Amorphous Electrochemical Degradation of Azo Dye Wastewater*(铜基非晶合金电化学降解偶氮染料废水的性能研究)[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Science and Technology, 2022
- [57] Yang Xue(杨雪). *Effect of $Cu_{46}Zr_{47-x}Al_7Y_x$ Amorphous Alloys on the Degradation of Dye/Pesticide Wastewater*($Cu_{46}Zr_{47-x}Al_7Y_x$ 非晶合金对染料/农药废水降解效果的研究)[D]. Shenyang: Shenyang University of Technology, 2021
- [58] Xu Jiliang(徐继亮). *Degradation Properties of Co-based Amorphous Alloy for Activating Hydrogen Peroxide in Treating dye Wastewater*(钴基非晶合金活化过氧化氢降解染料废水的性能研究)[D]. Shenyang: Liaoning University, 2021
- [59] Tang Meifang(唐梅芳). *Study on the Degradation Performance of Mo-Co/Fe-based Amorphous Alloy Dye Wastewater and Its Mechanism Analysis*(Mo-Co/Fe基非晶合金染料废水降解性能研究及其机理分析)[D]. Chongqing: Southwest University, 2023
- [60] Zhang Y Y, Liang S X, Huang Z H et al. *Applied Surface Science*[J], 2024, 644: 158673
- [61] Wan Y P, Zhao W R, Tang Y et al. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*[J], 2014, 148–149: 114
- [62] Wang G J, Wang X, Yang W et al. *Materials*[J], 2024, 17(13): 3356
- [63] Li C Y, Zhai W Z, Tian L et al. *Physica Status Solidi (A) - Applications and Materials Science*[J], 2023, 220(15): 2300297
- [64] Tan L, Wang X Y, Wang S K et al. *New Journal of Chemistry*[J], 2023, 47: 11723
- [65] Liang S X, Jia Z, Zhang W C et al. *Materials & Design*[J], 2017, 119: 244
- [66] Cheng Y Q, Ma E. *Progress in Materials Science*[J], 2011, 56: 379
- [67] Das J, Tang M B, Kim K B et al. *Physical Review Letters*[J], 2005, 94: 205501
- [68] Wang J C, Jia Z, Liang S X et al. *Materials & Design*[J], 2018, 140: 73
- [69] Zhang L C, Jia Z, Lyu F et al. *Progress in Materials Science*[J], 2019, 105: 100576
- [70] Wei Jing(韦靖). *Study on the Regulation of Reaction Activity in the Degradation of Azo Dye by Fe-based Amorphous Alloys*(铁基

- 非晶合金对偶氮染料降解反应活性调控研究[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2023
- [71] Xu Xiaochen(徐晓辰). *Degradation Properties of Two Kinds of Wastewater by Using Three Kinds of Amorphous Alloys*(3种非晶合金对两种废水的降解性能研究)[D]. Shenyang: Shenyang University of Technology, 2021
- [72] Jia Z, Kang J, Zhang W C *et al.* *Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2017, 204: 537
- [73] Jia Z, Zhang W C, Wang W M *et al.* *Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2016, 192: 46
- [74] Ma Y Y, Xie L, Li Q *et al.* *Journal of Physics and Chemistry of Solids*[J], 2022, 163: 110596
- [75] Huang Lei(黄磊). *Study on Influencing Factors and Mechanism of Degrading Azo Dye Wastewater by Fe-Si-B Amorphous Alloys*(Fe-Si-B非晶合金降解偶氮染料废水的影响因素及其机理研究)[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2022
- [76] Liu Kaiwen(刘凯文), Yang Xun(杨迅), Zhang Huhu(张虎虎) *et al.* *China Petroleum Machinery*(石油机械)[J], 2020, 48(5): 78
- [77] Wang Zhe(汪喆). *Application of Amorphous Alloy in Degradation of Petroleum Wastewater*(非晶合金降解油田废水的应用)[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2019
- [78] Ge Y X, Zhu P Y, Yu Y *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2022, 10(43): 23314
- [79] Jia B B, Liu G, Zhang B H *et al.* *Advanced Functional Materials*[J], 2024, 34(44): 2405867
- [80] Kim J, Kim H, Kim S K *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2018, 6(15): 6282
- [81] Peng X J, Han J H, Wang Y T *et al.* *Applied Materials Today*[J], 2022, 29: 101689
- [82] Guo K, Zheng J Y, Bao J C *et al.* *Small*[J], 2023, 19(26): 2208077
- [83] Lv Z W, Yan Y Q, Yuan C C *et al.* *Materials & Design*[J], 2020, 194: 108876
- [84] Miao F, Wang Q Q, Di S Y *et al.* *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2020, 53: 163
- [85] Wang Weimin(王伟民), Chen Qi(陈其), Wang Li(王丽) *et al.* *Chinese Patent*(中国专利), CN202210661892. 4[P]. 2023
- [86] Li R, Liu X J, Wu R Y *et al.* *Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla)*[J], 2019, 31(49): 1904989
- [87] Yang L P, Li C Y, Zhai W Z *et al.* *Materials Today Communications*[J], 2025, 43: 111781

Catalytic Degradation of Wastewater by Amorphous Alloys: Current Status, Influencing Factors, and Modification Strategies

Wang Haiqun², Li Chunyan^{1,2,3}, Yang Longpeng², Zhang Shuyan⁴, Su Zhengrui², Li Chunling⁵,
Li Xiaocheng^{1,2}, Kou Shengzhong^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

(2. School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

(3. Wenzhou Engineering Institute of Pump & Valve, Lanzhou University of Technology, Wenzhou 325105, China)

(4. National Institute of Extremely-weak Magnetic Field Infrastructure, Hangzhou 310051, China)

(5. School of Mechanical and Electrical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: With the rapid development of human society, the discharge of various types of sewage has increased year by year, and environmental problems such as water pollution have become increasingly serious. Seeking effective sewage treatment methods has become an urgent need. Due to its excellent surface activity, low oxidation-reduction potential, and outstanding catalytic degradation performance, amorphous alloys are regarded as effective catalysts for solving various types of wastewater, such as dyeing wastewater. Currently, extensive research has been conducted on the treatment of wastewater containing organic pollutants such as dyes and pesticides, as well as inorganic pollutants such as heavy metals and acid-base salts. However, the degradation mechanism of amorphous alloys varies greatly depending on the type of wastewater and the amorphous alloy system, resulting in different degradation rates. Therefore, selecting suitable amorphous alloy components and appropriate material modification methods is crucial for achieving efficient degradation of wastewater. This review summarized the conventional techniques for wastewater treatment, the characteristics and potential of amorphous alloys, their applications in wastewater treatment, and the existing problems. It also reviewed the influence of various chemical parameters and other factors on the catalytic performance of amorphous alloys, as well as various material modification methods, aiming to provide valuable references for the research of new catalysts.

Key words: amorphous alloy; catalytic degradation; wastewater treatment; modification strategy

Corresponding author: Li Chunyan, Ph. D., Professor, State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, E-mail: lichunyan@lut.edu.cn