

无机阴离子对超声处理 $\text{Fe}_{81}\text{B}_{10}\text{Si}_9$ 非晶合金降解偶氮染料性能影响机制研究

张思颖¹, 李伟¹, 阮嘉艺¹, 陈霄宁¹, 李路遥^{1,2}, 王壮¹, 马将², 袁晨晨¹

(1. 东南大学 材料科学与工程学院, 江苏 南京 211189)

(2. 深圳大学 机电与控制工程学院, 广东 深圳 518060)

摘要: 长期以来, 以偶氮染料为代表的各种工业染料废水造成了严重的环境问题。非晶合金凭借其独特的无序结构、较高的吉布斯自由能以及优异的耐腐蚀性, 已成为一种极具前景、用于废水处理的催化剂。本研究采用超声预处理 $\text{Fe}_{81}\text{B}_{10}\text{Si}_9$ 非晶合金, 显著提升了其催化性能, 经500 J超声处理的样品表现出最优表观反应速率常数 ($k_{\text{obs}}=1.66 \text{ min}^{-1}$), 显著高于未处理样品。系统评估了典型无机阴离子 (Cl^- 、 H_2PO_4^- 、 NO_2^- 、 SO_4^{2-}) 在非均相类芬顿体系 ($\text{Fe-MG}/\text{H}_2\text{O}_2$) 中催化降解亚甲基蓝的影响机制。研究发现, 随着阴离子浓度升高, Cl^- 、 H_2PO_4^- 和 NO_2^- 均对降解产生不同程度抑制 ($k_{\text{obs}} < 0.2 \text{ min}^{-1}$), 而 SO_4^{2-} 对其降解过程影响较弱 ($k_{\text{obs}}=0.76 \text{ min}^{-1}$)。以 Cl^- 为代表对其协同作用过程进行了机理分析: 淬灭结果表明, 活性物种以 $\cdot\text{OH}$ 为主, 并受溶液离子环境与表面通道协同调控。揭示了超声诱导的表面重构与价态调节对复杂阴离子环境下催化稳定性的促进作用, 为复杂水体环境中高性能非晶合金催化剂的设计与应用提供了一定的理论支撑。

关键词: $\text{Fe}_{81}\text{B}_{10}\text{Si}_9$ 非晶合金; 超声处理; 偶氮染料降解; 无机阴离子

中图分类号: TG139+.8

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2026)09-2306-11

1 引言

随着工业化和城市化的快速推进, 染料工业作为纺织、印染及造纸等行业的重要支撑产业, 发展规模日益扩大, 其中偶氮染料在染料中的占比超过50%, 居废水排放量之首^[1]。偶氮染料废水中有机物表现出浓度高、毒性大、色度高、难降解等特点, 对水资源与生态系统安全构成严峻威胁^[2-4]。因此, 对偶氮染料废水进行处理与减排显得尤为关键。

目前, 偶氮染料废水的常见处理方法可分为3类: 物理处理法(例如膜分离法、吸附法、离子交换法等)、生物处理法(包括厌氧法、好氧法、厌氧-好氧组合法)和化学处理方法(可细分为还原法、普通氧化法、高级氧化法)^[5]。芬顿(Fenton)氧化法作为一种特殊的高级氧化法因其优异的处理效能而备受关注。该技术通过 Fe^{2+} 与 H_2O_2 发生化学反应生成羟基自由基($\cdot\text{OH}$), 破坏偶氮分子的共轭发色体系, 从而实现有机染料的快速降解^[6]。Fenton反应可分为均相和非均相两类^[7], 均相反应在实际应用中存在明显局限性, 如产生高铁量的污泥, 依赖特定pH范围(2.5~3.0)等。为克服这些缺陷, 研究者开发了非均相Fenton氧化技术(即类Fenton反应), 以固态催化

剂取代液态 Fe^{2+} ^[8], 显著提升了催化剂的循环稳定和环境适应性。常见的类Fenton催化剂包括铁基催化剂、铁矿类催化剂、负载铁型催化剂、半导体催化剂等^[9-14], 其中铁基催化剂具有以下优势: (1)易于储存、使用和回收, 具备良好的重复利用性; (2)可以在较宽的pH范围内使用; (3)抑制氢氧化铁沉淀生成, 无二次污染^[15]。然而, 固态铁基催化剂中Fe主要以 Fe^{3+} 形式存在, Fe^{3+} 转化为 Fe^{2+} 的反应速率常数仅 $0.001\sim 0.01 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, 难以满足实际的工业生产需求。因此, 开发兼具高催化活性和优良稳定性的非均相Fenton催化剂仍是当前染料降解领域的核心挑战。

铁基非晶合金凭借其无序原子结构所形成的高活性表面、优异的化学均匀性及可调控的电子特性, 表现出远优于同成分晶态合金或传统零价铁材料的反应活性^[16]。同时, 其优异的耐腐蚀性保证了催化剂的长期稳定性, 可作为理想的非均相Fenton催化剂用于废水处理。例如, Tang等人^[17]制备的 $\text{Fe}_{84}\text{B}_{16}$ 非晶合金带材在处理直接蓝6偶氮染料时, 脱色速率远超300目的零价铁粉(89倍以上)和退火态 $\text{Fe}_{84}\text{B}_{16}$ 晶化合金(1.8倍以上)。Xie等人^[18]采用高能球磨法制备的 $\text{Fe}_{76}\text{B}_{12}\text{Si}_9\text{Y}_3$ 非晶合金粉末在降解甲基橙偶氮染料时, 发现其降解效率较相近粒径的零

收稿日期: 2025-10-29

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(9Z12000077D24)

作者简介: 张思颖, 女, 2003年生, 硕士生, 东南大学材料科学与工程学院, 江苏 南京 211189, E-mail: 220252717@seu.edu.cn

价铁粉高出1000倍以上。

当前,针对铁基非晶合金降解性能优化研究主要聚焦在以下几个方面:首先,通过调控环境参数(如pH、 H_2O_2 浓度、温度、光照等外场能量输入)提升铁基非晶合金处理偶氮染料的效率^[19-24]。研究表明,适量增加 H_2O_2 浓度有助于提高降解效率,但过量则会导致自由基淬灭,抑制降解反应^[22]。Jia等人^[23]采用 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ 非晶合金条带处理活性鲜红3B-A偶氮染料时发现,无光照条件下反应200 min时脱色率仅为78%;而施加光照后,反应加速,光照强度达 $7.7\ \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 时,仅需60 min即可实现98%的高效脱色率。其次,相较于晶态合金,非晶合金具备更灵活的成分可调性,通过引入新组元、调整元素比例或添加微量元素等方法,亦可增强其催化性能。例如,Chen等人^[25]向Fe-Si-B合金中加入Zr元素制得 $(\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13})_{99}\text{Zr}$ 非晶合金条带。在处理亚甲基蓝(methylene blue, MB)偶氮染料时的表观反应速率常数(k_{obs})可达到 $0.240\ \text{min}^{-1}$,反应速率较 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ 非晶条带提高了26.3%,其中, k_{obs} 为单位时间内染料浓度的降低速率,其数值大小揭示了降解反应的快慢。此外,由于降解反应主要发生于催化剂表面,其表面形貌的变化也会显著影响降解效率。Qin等人^[26]研究表明 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ 非晶粉末降解酸性橙II的速率高达 $1.09\ \text{min}^{-1}$,远优于同成分的非晶条带($0.238\ \text{min}^{-1}$)^[27],这主要归因于具有更大的比表面积的非晶粉末提供了更多丰富的活性位点。此外,研究人员采取脱合金处理法通过化学或电化学腐蚀选择性溶解非晶合金表面的特定组分,形成具有多孔结构的非晶催化剂,显著增加了比表面积和活性位点密度,从而进一步改善其催化性能。例如,Deng等人^[28]通过化学脱合金法在Fe-Si-B-Nb非晶合金条带表面构建纳米多孔结构,使其比表面积相较于原始条带增加25倍,降解直接蓝15偶氮染料至90%脱色率所需时间缩短为原始样品的一半。

除此之外,非晶合金处于亚稳态,其内部能量状态易受外界条件如温度或应力等影响^[29-30],因此,通过处理工艺对非晶合金微观结构进行调控,亦可优化其催化性能。目前,许多研究围绕着各种处理工艺展开,以实现非晶合金的能量状态的精准调控,如退火^[31]、低温热循环^[32]、高压处理^[33]、轧制^[34]、球磨^[35]等。安婉莹等人^[36]研究发现机械循环过程中应变速率随机机械循环强度提高而增加,循环加载耗散分量在热力学能量转换中起主导作用,提高机械循环强度可促进黏弹性变形,激活非晶合金固有的缺陷,从而增加 $\text{Pd}_{20}\text{Pt}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}\text{P}_{20}$ 非晶合金动力学非均匀性。Xu等人^[34]对废旧的1K101和1K107条带以及自主研发的FeSiPBC条带进行轧制处理,引入内应力并降低激活能,从而提升降解性能,相应的降解反应激活能从 $26.0\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 降低到 $20.3\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。值得注意的是,当退火温度低于结晶温度时,晶体的形成会引入大量晶界,抑

制电子传输,降低催化效率。Jia等人^[37]对 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ 非晶合金进行515~580℃的退火处理,发现 $\alpha\text{-Fe}$ 晶相的体积分数从0%增加至54.2%,而 $\cdot\text{OH}$ 的产率和染料降解速率却显著降低。相反,当退火温度高于结晶温度时,由于晶相与金属间化合物之间的原电池反应使得催化降解性能明显提升^[38-39]。Liang等人^[40]报道了退火诱导晶化的 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ 和 $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{3.5}\text{B}_9\text{CuNb}_3$ 非晶合金催化降解性能不降反升的异常现象,并指出原电池效应促进电子转移,从而增强催化活性。因此,如何通过后处理工艺精准调控非晶合金的微观结构,构建高活性、高稳定性的新型催化剂,仍是当前的研究热点。

非晶合金因其出色的综合性能已实现工业化量产。其中,Fe-Si-B系非晶合金凭借优异的软磁特性,在电子器件中得到广泛应用。然而,废弃铁基非晶合金的回收处理过程成本较高,且易引发环境问题。近期研究发现,Fe-Si-B非晶合金在有机染料降解中表现出良好的脱色能力,显示其在废水治理中的潜在价值,能够实现资源再利用与污染控制的协同效应。然而,长期服役过程中材料受氧化及结构弛豫影响,导致催化性能下降,制约了其在环境催化领域的再生利用。

现有的再生方法如低温热循环^[41]、激光熔覆涂层^[42]、脱合金等处理方法^[43],普遍存在着加工复杂、能耗高的问题,相比而言,超声振动是一种新型、高效的后处理方法。胡徐哲等^[44]发现超声振动可诱导Zr基非晶合金结构弛豫,自由体积减少,显微硬度和弹性模量显著提高。Presz^[45]和Wang^[46]等人指出高频的机械振动会导致粉末内部产生残余应力,并在极短时间内增加非晶粉末的能量,使非晶合金在处理过程中发生结构弛豫和回春,形成新的亚稳态结构,这为设计催化性能优异的Fe-Si-B“活性玻璃”提供了新途径。目前,超声振动处理在Fe-Si-B非晶合金降解领域的研究仍较少,特别是其对染料分子的脱色机理及路径等,仍需要深入研究。同时,染料废水的化学环境复杂,降解过程往往会受到多种无机阴离子的干扰,这些离子对降解性能的影响及其背后机理仍然值得深入探讨。郑第等^[6]发现阴离子 S^{2-} 对Fenton试剂催化氧化降解具有强烈抑制作用, H_2PO_4^- 和 Cl^- 也表现出不同程度的抑制效应。Qi等人^[47]报道 Cl^- 对木质素基单原子催化剂作为过一硫酸(PMS)活化剂降解萘普生的体系具有双重作用,低浓度抑制,高浓度反而促进降解。Huang等人^[48]则指出对 $\text{Fe}(\text{II})/\text{PMS}$ 降解马来酸体系产生负面效应,并导致氯化副产物和可吸附有机卤化物生成。

本工作选用的 $\text{Fe}_{81}\text{B}_{10}\text{Si}_9$ 粉末为雾化制备的典型Fe-Si-B系铁基非晶合金,有利于探索“废弃软磁材料再利用为环境催化剂”的工程路径,并且雾化粉末制备路线本身适合规模化生产,可直接获得粒径可控的非晶粉末形态,在制备成本和工程放大可行性方面具备显著优

势,有利于面向废水处理场景的低成本应用。Fe 为 Fenton 体系核心活性元素, Si、B 有助于形成稳定非晶结构,使得该成分在气雾化工艺下可稳定获得全非晶结构,便于研究结构弛豫/回春对催化性能的影响机制。

在实际应用之前,系统评估无机阴离子对非晶合金催化体系的影响至关重要。本研究采用超声机械振动对气雾法制备的 $\text{Fe}_{81}\text{B}_{10}\text{Si}_9$ 非晶合金粉末进行后处理,探索超声诱导非晶合金高效降解染料废水的物理机制。同时通过添加不同无机阴离子模拟真实废水环境,探究不同无机阴离子对超声处理后 $\text{Fe}_{81}\text{B}_{10}\text{Si}_9$ 降解染料废水性能的影响机制,以期为实际工程应用提供理论依据与技术支撑。

2 实验

使用气雾化法制备的 $\text{Fe}_{81}\text{B}_{10}\text{Si}_9$ 非晶合金粉末作为原料,采用高频超声振动设备(BRANSON 2000X ea/ac 型)对其进行超声振动处理。处理参数为:触发压力 300 N、振幅 44.4 μm 、工作气压 500 kPa,超声振动能量分别设置为 250、500 和 750 J。由于经超声振动处理后的非晶粉末具有较高的比表面积和表面能,易氧化,因此处理完毕的样品及时真空密封。

通过高能 X 射线衍射(high-energy X-ray diffraction, HE-XRD)分析超声前后样品的结构变化。采用扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM, QUANTA FEG 450, FEI, Hillsboro, OR, USA)对超声处理前后的样品以及在不同无机阴离子条件下降解反应后样品的表面形貌演变进行观察,进一步采用 X 射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)分析无机阴离子对降解前后 $\text{Fe}_{81}\text{B}_{10}\text{Si}_9$ 非晶合金表面化学成分及元素电子态的影响,从而系统性地研究无机阴离子对 $\text{Fe}_{81}\text{B}_{10}\text{Si}_9$ 非晶合金催化降解废水性能的作用机制。

使用去离子水制备浓度为 100 mg/L 的 MB 溶液 250 mL,装入 500 mL 烧杯中并置于恒温水浴锅中,控制反应温度为室温(25 $^{\circ}\text{C}$)。初始溶液用 0.1 mol/L 盐酸溶液调至 pH 为 3,溶液中 H_2O_2 初始浓度为 3.5 mmol/L,最后加入 25 mg 的非晶合金粉末。在降解过程中,以 450 r/min 的速度搅拌溶液,每隔固定时间间隔,使用注射器取样 3 mL 溶液,经孔径为 0.22 μm 的聚醚砜滤膜(天津金腾实验设备有限公司)过滤,将滤液注入透明比色皿,采用紫外-可见分光光度计(ultraviolet-visible spectrophotometer, UV-Vis, 岛津 UV-1280)测试其吸收光谱(波长范围:200~800 nm)选取超声处理后降解性能最优的非晶合金样品,将 4 种无机盐分别加入到 MB 溶液中进行降解实验,探究不同无机阴离子对超声优化的 $\text{Fe}_{81}\text{B}_{10}\text{Si}_9$ 非晶合金粉末影响,通过测量吸收光谱上特定波长处的吸光度(式(1)),定量溶液中物质的浓度。

$$A = \lg\left(\frac{I_0}{I_t}\right) = abc \quad (1)$$

式中^[49], A 是吸光度; I_0 为入射光强度; I_t 为透射光强度; a 为吸光系数; b 为光程长度,即光通过溶液的路径长度; c 为溶液的浓度。在评估样品对 MB 溶液的降解性能时,关键评价指标包括脱色率(η)、 k_{obs} 和激活能(E_a)。脱色率反映了样品对 MB 溶液的降解程度,可由式(2)计算。 k_{obs} 则揭示了降解反应的快慢,即单位时间内 MB 浓度的降低速率。本研究中的降解反应符合化学反应动力学中的一阶反应理论模型, k_{obs} 可由式(3)线性拟合得到。 E_a 反映了降解反应发生的难易程度。一般来说, E_a 越低,反应越容易自发进行。 E_a 可通过阿伦尼乌斯方程式^[50](4)计算。

$$\eta = (1 - C_t/C_0) \times 100\% = (1 - A_t/A_0) \times 100\% \quad (2)$$

$$-\ln(C_t/C_0) = tk_{\text{obs}} \quad (3)$$

$$\ln k_{\text{obs}} = \ln A - E_a/RT \quad (4)$$

式中, C_0 和 A_0 代表 MB 溶液的初始浓度和初始吸光度, t 为反应时间, C_t 和 A_t 是经历反应时间 t 后染料溶液的浓度和吸光度, A 为指前因子, R 为气体常数($R=8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), T 为反应体系温度。

3 结果与讨论

3.1 超声振动诱导微观结构演变

超声振动处理示意图如图 1a₁ 所示,超声处理装置包括超声波发生器、变幅杆、换能器和工具头,其中换能器可将高频超声信号转换为机械振动,变幅杆对振动幅度进行放大,最终工具头进一步扩大振幅并将振动能量聚焦于样品接触界面,从而实现材料的超声处理。图 1a₂ 为基于本工作前期研究以及文献总结^[51-52]的超声诱导粉末颗粒形貌演变的示意图,用于辅助说明表面裂纹、突起和焊接/破碎等过程,描述了超声诱导的形变过程。在超声作用下,颗粒表面逐渐出现裂纹,并形成点状突起伴随少量表层脱落,相邻颗粒在超声振动作用下发生固相焊接。图 1b~1e 展示了未超声处理以及 500 J 超声处理后样品在不同放大倍数下的 SEM 图像。未经超声处理的样品(0 J)表面相对平整光滑,颗粒形态以球形为主,部分呈现线形、椭球形或哑铃形等不规则形状,超声处理后(500 J)的样品表面形成大量点状突起,增加反应位点并形成高效的传输路径,从而显著提升反应效率。随着超声能量进一步提高,氧化层被严重破坏,暴露出更多富 Fe 的非晶合金新鲜活性表面。此外,超声诱导的高能无序状态和弱键合特性,有助于降低降解反应能垒^[52-53],进一步加速了 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的氧化还原循环,从而促进强氧化活性自由基的生成^[54]。同时,超声作用引起的粉末颗粒破碎与焊接,消除孔隙、形成良好界面结合^[55],暴露出更多活性位点,有利于降解过程中催化剂与有机

溶剂之间的反应。

为深入探究超声振动对非晶合金微观结构的影响，对未处理(0 J)以及经 500 和 750 J 超声处理的样品进行 HE-XRD 分析。图 1f 展示了不同样品(0、500 和 750 J)的结构因子($S(q)$)曲线， q 为空间倒易矢量或散射矢量，用于描述原子在倒空间中的排列相关性。0 和 500 J 超声样品均在 $20\sim40\text{ nm}^{-1}$ 范围内表现出非晶合金特有的漫散射峰，而经 750 J 处理的样品则出现典型的尖锐晶体衍射峰，表明高能超声振动处理促使非晶合金结构年轻化，无序度升高且内部原子排列更加松散，但随着超声能量的持续增加，将会引起局域结构重组，样品发生部分晶化，不利于催化。通过对 $S(q)$ 进行傅里叶变换得到 $G(r)$ ，如图 1g 所示， $G(r)$ 为约化对分布函数， r 为实空间原子间距离，用于反映不同原子间距处的局域配位结构信息。可以看到，0 与 500 J 样品的 $G(r)$ 曲线与金属熔体类似，表明其结构仍保持短程有序、长程无序的非晶态结构特征。随着超声能量增加，第一衍射峰位置从 0 J 样品的 30.9 nm^{-1} 逐渐偏移至 750 J 样品的 31.1 nm^{-1} ，表明非晶合金的平均原子体积逐渐减小，其致密化程度逐步增加。此结果与我们先前的研究一致，进一步验证了超声作用下材料结

构的演变机制^[56]。

3.2 超声振动预处理样品的降解性能评估

研究表明适度的超声振动处理促使非晶合金结构年轻化^[52]，这极大地提高了铁基非晶合金粉末的偶氮染料降解性能^[56-57]，因此，为了获取最优的降解催化性能，对超声振动处理(0~750 J)的 Fe₈₁B₁₀Si₉ 非晶合金粉末进行了一系列 MB 溶液降解实验。图 2 给出了 0、250、500 和 750 J 粉末样品降解 MB 溶液的紫外-可见吸收光谱，其中 664 nm 的最大吸收峰归因于发色键的 $n-\pi^*$ 转变^[58]，其强度代表溶液的浓度，如图 2a 所示，使用未经超声处理样品的 MB 溶液的特征峰强度随着处理时间延长而缓慢下降。相比之下，使用 250、500 和 750 J 样品的 MB 溶液特征峰强度均在 6 min 内趋于 0 (见图 2b~3d)，表明超声振动处理的样品均具备使 MB 染料完全降解的能力，并且超声处理后的样品降解速率显著提高。

为了比较不同时间超声处理后样品的降解能力，图 3a 展示了更为直观的归一化浓度及脱色率与反应时间的关系图。图中可观察到 0 J 样品的降解能力极其有限；相比之下，250、500 和 750 J 样品分别仅需 5、4、6 min 即可达到 97% 以上的脱色率，表明超声振动处理显著增强

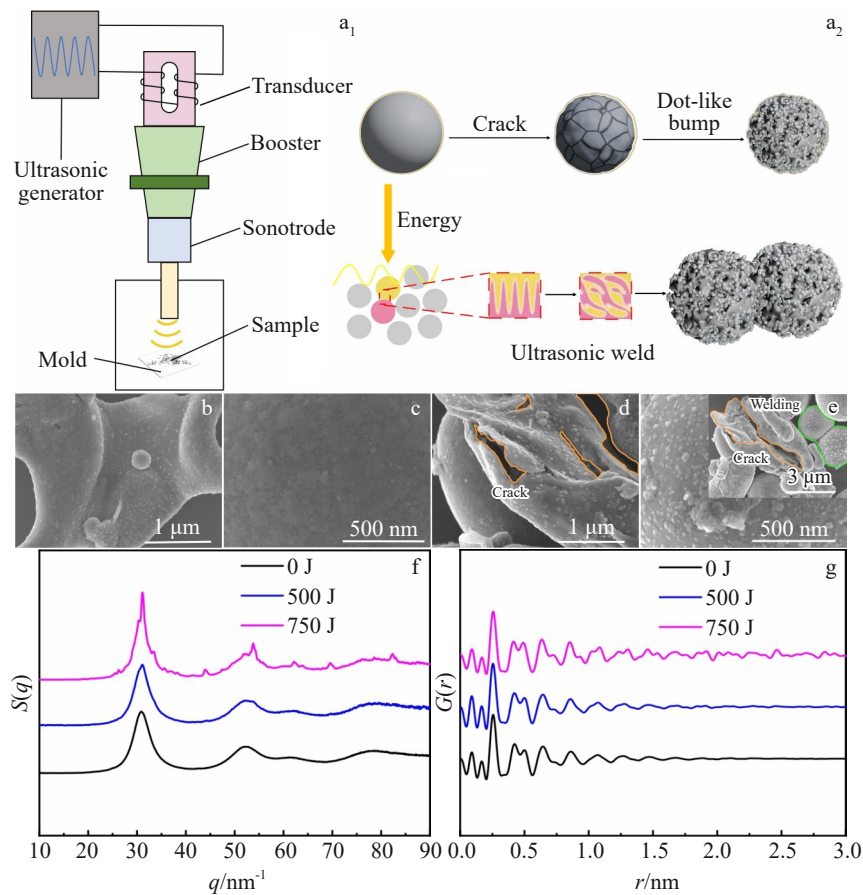


图1 超声振动设备及其诱导粉末颗粒形貌重构机理示意图与超声处理前和500 J处理后样品的SEM照片及样品的 $S(q)$ 和 $G(r)$ 曲线
Fig.1 Schematic diagrams of ultrasonic vibration device (a₁) and ultrasonic treatment-induced particle morphology reconfiguration (a₂); SEM images of 0 J (b–c) and 500 J (d–e) samples; $S(q)$ (f) and $G(r)$ (g) curves of 0, 500, and 750 J samples

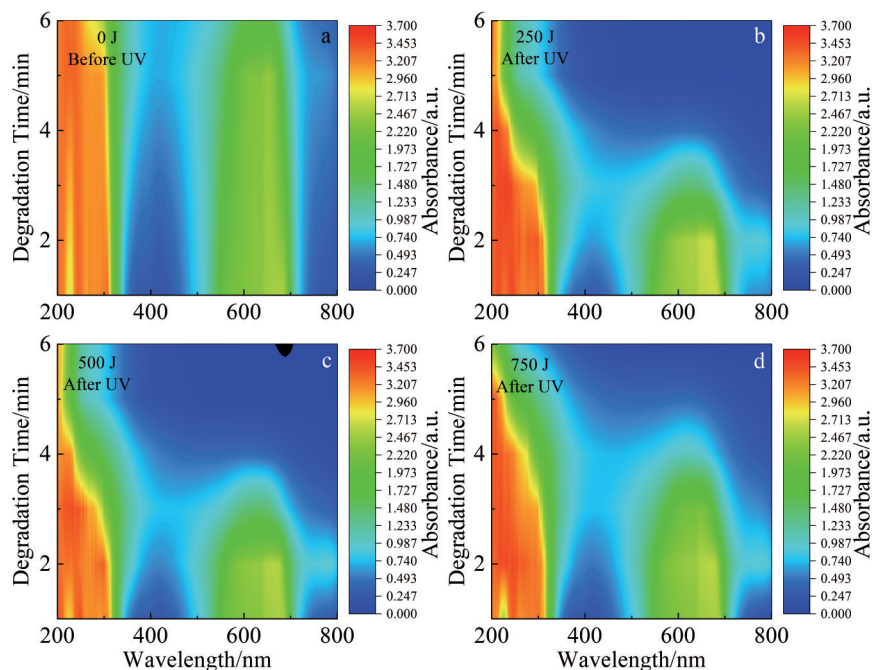
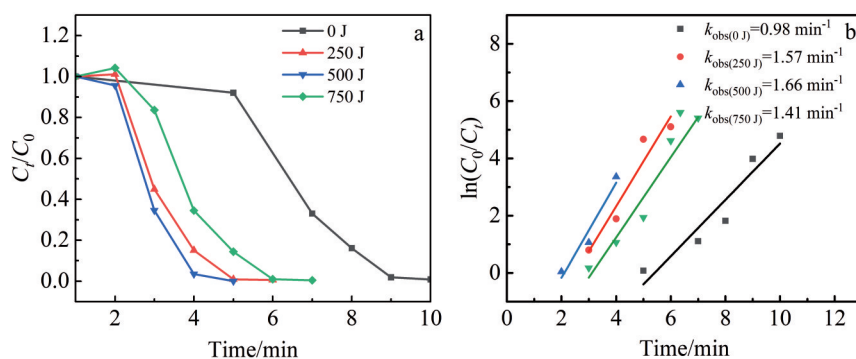


图2 超声处理样品降解MB溶液过程中的紫外-可见吸收光谱

Fig.2 UV-Vis absorption spectra during MB degradation treated with 0 J (a), 250 J (b), 500 J (c), and 750 J (d) samples

图3 超声处理样品降解MB溶液过程归一化浓度 C/C_0 变化曲线及所有样品 $\ln(C_0/C_t)$ 随反应时间的变化曲线Fig.3 C/C_0 as a function of reaction time during the MB degradation using 0, 250, 500, and 750 J samples (a) and $\ln(C_0/C_t)$ versus reaction time of all samples (b)

了非晶合金的催化降解性能。为了进一步量化降解动力学差异,基于式(3)进行线性拟合得到0、250、500和750 J样品的 k_{obs} 值分别为0.98、1.57、1.66和1.41 min^{-1} ,如图3b所示。对比发现,250、500和750 J样品的 k_{obs} 分别为0 J样品的1.6倍、1.7倍和1.4倍,该结果进一步证实超声振动能够大幅提高非晶合金的降解性能。此外,0、250、500和750 J样品的MB溶液浓度在初始阶段几乎没有变化,这主要归因于生成 $\cdot\text{OH}$ 以及 $\cdot\text{OH}$ 与有机发色团分子结合需要一定时间^[59]。

经500 J处理的样品展现出最优的降解活性,其性能明显优于原始样品及其他超声能量处理样品。这一提升幅度远超传统球磨或退火的处理效果,高于Tan等人^[60]报道的Fe-Nb-Cu-Si-B非晶粉末在超声Fenton体系中降解甲基橙的 k_{obs} 值(0.864 min^{-1})。究其原因可归功于超

声诱导的多重效应:一方面表面形貌的重构增加了活性位点的暴露,另一方面超声可能引发非晶合金回春效应,增加了自由体积与化学活性^[55]。接下来,本研究将以500 J样品为样本,着重探讨无机阴离子对500 J样品降解偶氮染料废水性能的影响。

3.3 无机阴离子对超声处理铁基非晶合金降解MB性能的影响

适度的超声处理能够显著优化非晶合金的结构状态与表面反应特性。然而,实际染料废水体系通常较为复杂,溶液中普遍存在多种无机阴离子。已有研究表明,加入无机阴离子会加剧MB染料离子在溶液中的聚集^[61],这一现象被称为“同离子效应”。染料的溶解性主要取决于其分子在水中的聚集和电离,而无机盐的加入会改变该平衡。具体而言,无机离子可削弱染料分子间p轨道

电子的斥力,增强疏水亲和力,从而促进染料聚集体的形成^[39],这种聚集态将在一定程度上限制染料的溶解与离子化程度,降低其与·OH的结合力,最终阻碍降解过程的进行。

基于此,在确定最优超声处理条件后,本节进一步考察典型无机阴离子对超声处理非晶合金样品降解性能的影响,并探讨其潜在的作用机制。选取降解性能最优的500 J超声处理样品,向MB溶液中加入不同浓度(0、2、5、10 g/L)的Cl⁻、H₂PO₄⁻、NO₂⁻和SO₄²⁻,系统性地分析其降解动力学变化。如图4和图5所示,随着Cl⁻浓度升高,*k*_{obs}先由1.66 min⁻¹降低至0.11 min⁻¹,当离子浓度增加10 g/L时*k*_{obs}增加到0.16 min⁻¹。以上现象表明降解速率减缓,但超声处理后形成的表面点状突起和多孔结构提供了更多的反应通道和活性位点,使得部分·OH仍可持续生成,缓解了Cl⁻引起的抑制效应。该抑制效应可归因于以下机制:(1)Cl⁻与·OH反应生成活性较低的氯自由基(Cl·或ClO·),消耗了体系中的活性自由基总量;(2)同离子效应加剧了MB分子的聚集。这一发现与Qi等^[47]报道的Cl⁻在低浓度下抑制、高浓度下促进的“双重效应”有所不同,可能源于超声处理后表面化学状态的差异。

相比之下,SO₄²⁻对降解速率的影响较弱,当添加量为2 g/L SO₄²⁻时*k*_{obs}从1.73 min⁻¹降至0.76 min⁻¹,5 g/L时*k*_{obs}值略有回升;在10 g/L条件下,*k*_{obs}值由1.73 min⁻¹下降至0.84 min⁻¹,降幅远低于Cl⁻组。这表明低浓度SO₄²⁻可能与·OH竞争,抑制降解速率;在一定浓度范围内,SO₄²⁻

可通过与活化剂反应生成SO₄·⁻等活性物种,使降解速率恢复或略有提升^[16];过高浓度则可能因离子强度过大、反应物扩散受限或自由基自猝灭等原因,使*k*_{obs}的数值再度下降。且超声振动处理诱导表面形成了更有利于传质的微观结构,部分抵消了同离子效应的影响。这与Zhou等人^[16]报道的研究结果基本一致,他们的研究指出SO₄²⁻对Fe-MG/H₂O₂体系的降解性能影响较小。

H₂PO₄⁻对降解反应的速率有显著抑制作用,但超声处理后的样品在初期仍能维持一定反应活性,显示出一定的抗沉积能力。当离子浓度增加至10 g/L时,*k*_{obs}由初始的1.71 min⁻¹显著下降至接近零值,显著延长了第一和第二反应阶段时间,第一阶段放缓可能是由于H₂PO₄⁻在水中呈弱酸性,加入后导致溶液的pH发生变化,氧化层溶解速率降低,同时Fenton反应过程中Fe³⁺易与H₂PO₄⁻反应生成磷酸铁沉淀,形成一层致密的保护层,阻碍反应的进一步进行;第二阶段放缓可能是由于溶液中生成了新的自由基,活性远低于·OH。

NO₂⁻对离子降解速率的抑制效果最为明显,即使在低浓度下也显著抑制降解速率,可能由以下两点因素导致:(1)可能与MB竞争催化剂表面的活性位点;(2)与·OH生成稳定络合物,破坏Fenton反应中与H₂O₂的循环过程,抑制·OH的持续生成,这与郑第等^[6]在Fenton体系中的观察一致,主要归因于NO₂⁻与Fe²⁺形成稳定络合物,阻碍了Fe²⁺/Fe³⁺循环。然而,在本研究中反应初期可以观察到抑制效应有所延缓,可能是由于超声处理降低了

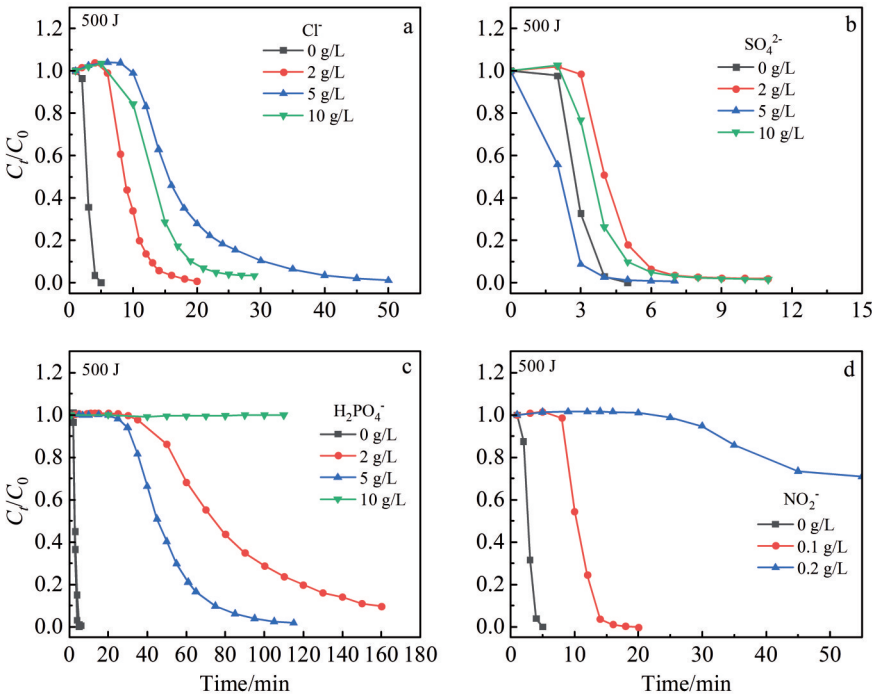


图4 不同浓度无机阴离子影响下500 J样品降解MB溶液过程中归一化浓度*C/C₀*的变化曲线

Fig.4 *C/C₀* as a function of time during the MB degradation treated with the 500 J sample under cases of different addition concentrations of inorganic anions: (a) Cl⁻, (b) SO₄²⁻, (c) H₂PO₄⁻, and (d) NO₂⁻

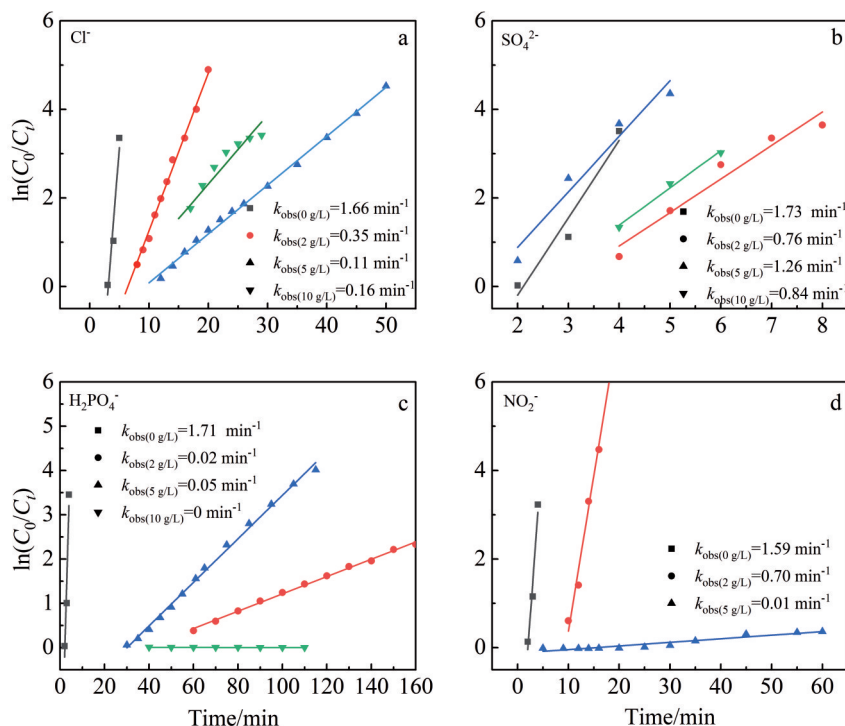


图5 不同浓度阴离子条件下500 J样品降解MB溶液的 $\ln(C_0/C_t)$ 随时间的关系曲线

Fig.5 $\ln(C_0/C_t)$ versus reaction time during the MB degradation treated with the 500 J sample under different concentrations of Cl^- (a), SO_4^{2-} (b), H_2PO_4^- (c), and NO_2^- (d)

样品的反应活化能,从而表现出更强的 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 循环能力。

综上所述,在不同无机阴离子存在条件下, $\text{Fe}_{81}\text{B}_{10}\text{Si}_9$ 非晶合金对亚甲基蓝的降解行为表现出显著差异。其中,在无阴离子添加的条件下表现出最高的降解效率,其次为 SO_4^{2-} 环境; Cl^- 的加入对降解活性产生一定抑制;当体系中存在 H_2PO_4^- 和 NO_2^- 时,该合金的降解催化性能进一步下降,表现出最低的降解效率($k_{\text{obs}} < 0.2 \text{ min}^{-1}$)。

3.4 无机阴离子条件下的自由基反应与催化降解机制

上述结果表明,不同种类和浓度的阴离子会通过自由基消耗、络合沉积及表面覆盖等作用途径对反应速率

和降解效率产生显著影响。这说明催化体系性能不仅取决于材料本身的结构状态,还受到溶液化学环境的调控。为了进一步揭示超声诱导结构演变与降解性能之间的内在联系,并阐明在复杂反应环境下活性提升的根本原因,本节结合表征与动力学分析,对反应过程中的自由基种类及主要反应路径进行深入探讨。采用多种自由基淬灭剂(甲醇(MeOH)、叔丁醇(TBA)、糠醇(FFA))来探索参与催化过程中可能的自由基种类。 MeOH 可高效淬灭 $\cdot\text{OH}$ 与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,且反应速率较快; TBA 对 $\cdot\text{OH}$ 具有选择性淬灭作用; FFA 则能有效捕获 $\cdot\text{OH}$ 与单线态氧($^1\text{O}_2$)。

淬灭实验结果如图6所示,在无盐体系中,加入 TBA

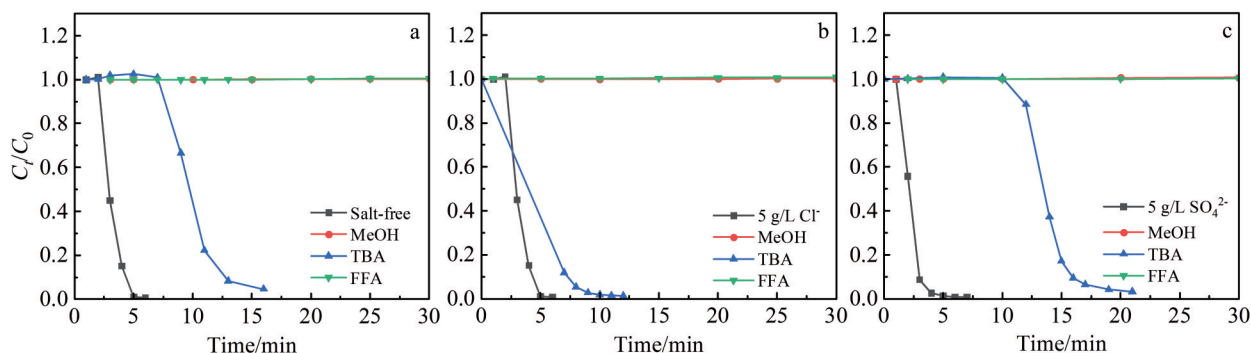


图6 不同淬灭剂影响下MB溶液的归一化浓度 C/C_0 随时间的变化曲线

Fig.6 C/C_0 as a function of time during the MB degradation treated with the 500 J sample under different quenchers: (a) salt-free system; (b) 5 g/L Cl^- ; (c) 5 g/L SO_4^{2-}

后降解速率显著降低,且反应初始阶段的持续时间明显延长,表明 $\cdot\text{OH}$ 在反应过程中发挥主导作用。TBA的存在抑制了 $\cdot\text{OH}$ 的生成速率,从而减缓了其累积过程并延缓整体反应进程。当加入更强效的淬灭剂MeOH和FFA时,降解反应几乎被完全抑制,表明除了 $\cdot\text{OH}$ 发挥主导作用外, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $^1\text{O}_2$ 也发挥了重要作用。淬灭实验证实超声处理后的非晶合金降解MB过程涉及 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $^1\text{O}_2$ 多种活性物种,在添加5 g/L Cl^- 和 SO_4^{2-} 的体系中,淬灭实验结果与无盐体系基本一致,表明这些阴离子主要通过改变自由基生成路径或反应物在溶液-催化剂界面的传质效率影响降解,而非引入其他活性物种。

3.5 亚稳结构和表面通道协同增效降解机制

催化过程作为一种典型的表面介导反应,其效率与催化剂表面形貌及化学状态密切相关^[62]。本研究通过SEM和XPS系统分析了不同反应环境下非晶合金的表面结构演变与价态变化,以揭示其协同增效降解机制。图7a为无盐条件下进行催化反应后样品的表面形貌,低倍镜下可见样品颗粒边缘模糊,部分粒子相互粘连,表面反应过程中表面发生腐蚀和沉积;高倍镜下可见絮状及颗粒状附着物,局部呈现多孔结构,由文献推测其为 FeOOH 、 Fe_2O_3 等Fenton反应副产物^[16]。该沉积层结构疏松,未阻碍样品表面活性位点的暴露,因此降解速率较

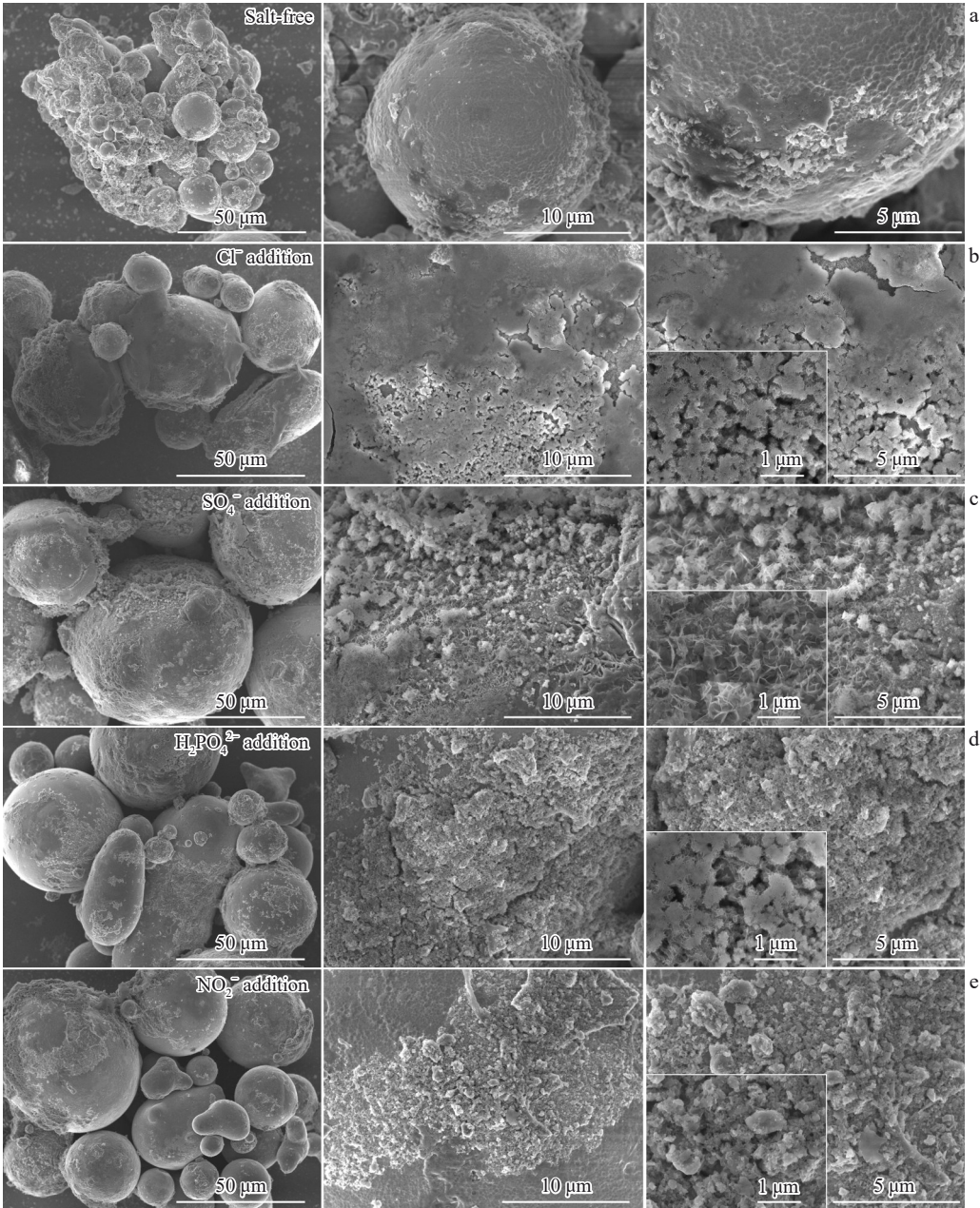


图7 不同反应环境下非晶合金样品表面的SEM照片

Fig.7 SEM images of the surface morphology of samples reacted under different environments: (a) salt-free condition; (b) 5 g/L Cl^- ; (c) 5 g/L SO_4^{2-} ; (d) 5 g/L H_2PO_4^- ; (e) 5 g/L NO_3^-

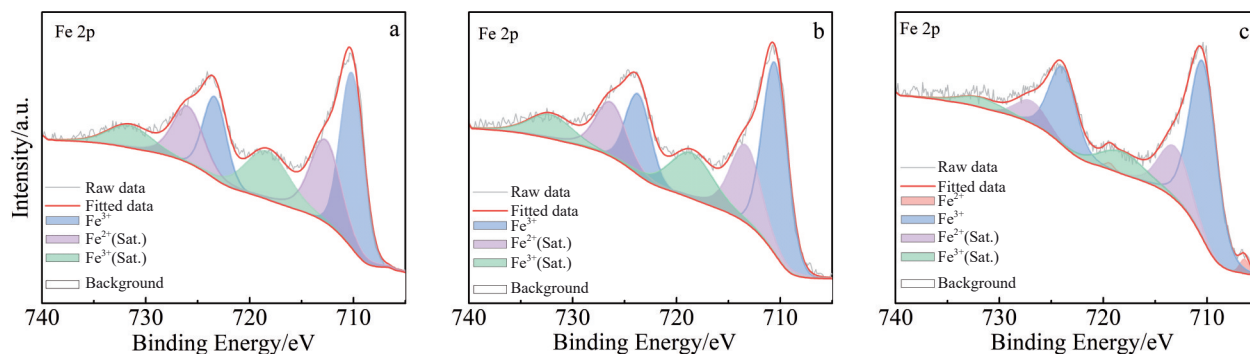


图8 未反应样品、无盐体系反应后样品和加入5 g/L Cl^- 反应后样品的铁元素XPS表征图谱

Fig.8 XPS elemental characterization profiles of iron under different reaction environments: (a) unreacted sample; (b) salt-free; (c) 5 g/L Cl^-

高。图7b为5 g/L Cl^- 存在条件下反应后的表面形貌,与无盐体系相比,样品表面出现更多孔洞与条纹状腐蚀纹理,并伴有针状/孔洞状纳米结构,加剧了表面腐蚀。表面附着的沉积物呈层状或鳞片状,但覆盖度较低,参与反应的活性位点较少,与观测到的降解速率降低相符。图7c为5 g/L SO_4^{2-} 体系中反应后的样品表面,腐蚀程度较轻,但仍可观察到腐蚀陷坑,相比之下,陷坑的孔洞结构更加完整,进一步放大观察到表面密集的颗粒状附着物,结构疏松,未显著抑制活性位点暴露,因此降解性能未受明显影响;高倍图像显示类纤维状沉积形貌,推测为硫酸铁类沉积物。图7d为5 g/L H_2PO_4^- 条件下反应后的样品表面,腐蚀并不明显,可见连续致密的沉积层,进一步放大后发现,样品表面被完整致密的覆盖层包裹,膜层连续,缺乏孔隙结构。该致密层阻碍反应物传质与活性位点暴露,导致催化效率显著降低。图7e为5 g/L NO_2^- 体系中反应后的样品表面,样品表面附着有不规则块状或片状物沉积物呈无序堆积的胶状或层状结构,可能为反应产物与MB降解副产物混合物,该沉积层致密且覆盖完全,阻碍了降解反应的进行。

基于典型的类Fenton反应链,铁的价态直接影响 $\cdot\text{OH}$ 生成效率进而主导降解过程。为了深入探究最具代表性的 Cl^- 对非晶合金表面状态的影响,采用了XPS分析了经 Cl^- 溶液反应前后的样品,使用XPS进一步了解无机阴离子对降解前后 $\text{Fe}_{81}\text{B}_{10}\text{Si}_9$ 非晶合金表面化学成分和电子状态的影响。如图8所示,反应前样品中, Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 共存,主峰面积相近,卫星峰完整,呈现典型暴露态非晶合金的混合氧化态特征。反应后, Fe^{2+} 信号完全消失, Fe^{3+} 信号显著增强,卫星峰强度提升,表明铁价态由低向高转变,Fenton反应主导过程,自由基生成活跃,降解效率提高。在 Cl^- 影响下, Fe^{3+} 信号略有减弱,卫星峰强度轻微下降, Fe^{2+} 仍未重现,表明 Cl^- 可能与 Fe^{3+} 形成络合物或干扰其电子态,降低表面 Fe^{3+} 比例或其光电子逃逸能力,导致表面价态演化趋缓,反应路径偏移,催化活性受到抑制。

综上所述,非晶合金的降解性能由其表面形貌结构与化学状态共同决定,腐蚀形貌与沉积物特性影响活性位点暴露和传质过程;表面铁价态分布控制自由基生成动力学。本研究从表面形貌和Fe价态演变两个层面,对超声诱导亚稳结构与无机阴离子协同作用下的降解行为给出了解释。

为进一步推进非晶合金催化剂在复杂废水体系中的应用,未来工作可聚焦以下方向:一是通过调控表面氧化层稳定性或引入抗络合物合金元素;二是进一步扩展到其他Fe基或多元非晶体系;三是构建光-电-催化耦合体系,利用多种自由基协同路径缓解离子抑制效应,为实现高盐、高色度工业废水的高效稳定降解提供新策略。

4 结论

1) 超声处理可显著提升 $\text{Fe}_{81}\text{B}_{10}\text{Si}_9$ 非晶合金催化降解性,其中500 J超声处理样品活性最高,其 k_{obs} 可达 1.66 min^{-1} 。

2) 超声处理改变了非晶合金对无机阴离子的响应特性,非晶合金表面活性位点增加、缺陷和亚稳结构丰富,使阴离子作用更为复杂。 Cl^- 、 H_2PO_4^- 和 NO_2^- 均表现出抑制效应,顺序为: $\text{NO}_2^- > \text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{Cl}^-$ 。其中, Cl^- 与 $\cdot\text{OH}$ 反应生成活性较低的氯自由基并促进MB分子聚集,加剧非晶合金表面腐蚀,但超声诱导形成的多孔结构缓解了抑制。

3) 降解机制以自由基反应为主,无机阴离子主要通过改变自由基生成路径、竞争活性位点、形成表面沉积层或络合物等途径影响降解效率。

参考文献 References

- [1] Chen Y N, Chen F C, Li L et al. *Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2024, 12(3): 873
- [2] Goswami D, Mukherjee J, Mondal C et al. *Science of The Total Environment*[J], 2024, 954: 176426
- [3] Phan K H, Le L T, Ninh T T N et al. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*[J], 2024, 10: 101018

- [4] Singh G B, Vinayak A, Mudgal G *et al. Environmental Technology & Innovation*[J], 2024, 36: 10383
- [5] Rodríguez-Couto S, Osma J F, Toca-Herrera J L. *Engineering in Life Sciences*[J], 2009, 9(2): 116
- [6] Zheng Di(郑 第), Hong Jun(洪 军), Yuan Lianxin(袁连新) *et al. Environmental Science & Technology*(环境科学与技术)[J], 2009, 32(5): 119
- [7] Xiao J Y, Guo S F, Wang D *et al. Chemistry - A European Journal*[J], 2024, 30(24): e202304337
- [8] Oturan N, Oturan M A. *Electrochemical Water and Wastewater Treatment*[M]. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2018: 193
- [9] Baldrian P, Merhautová V, Gabriel J *et al. Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2006, 66(3–4): 258
- [10] Gogoi A, Navgire M, Sarma K C *et al. Chemical Engineering Journal*[J], 2017, 311: 153
- [11] Li J, Ren Y, Ji F Z *et al. Chemical Engineering Journal*[J], 2017, 324: 63
- [12] Ramirez J H, Maldonado-Hódar F J, Pérez-Cadenas A F *et al. Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2007, 75(3–4): 312
- [13] Yang W L, Zhou M H, Oturan N *et al. Electrochimica Acta*[J], 2019, 297: 582
- [14] Zhang L B, Wang Y Q, Shi Y H *et al. Chemical Engineering Journal*[J], 2022, 447: 137406
- [15] Javaid R, Qazi U Y. *International Journal of Environmental Research and Public Health*[J], 2019, 16(11): 2066
- [16] Zhou M J, Zhang W T, Li Z *et al. Rare Metals*[J], 2023, 42(10): 3443
- [17] Tang Y, Shao Y, Chen N *et al. RSC Advances*[J], 2015, 5: 6215
- [18] Xie S H, Huang P, Kruzic J J *et al. Scientific Reports*[J], 2016, 6: 21947
- [19] Ge Y X, Zhu P Y, Yu Y *et al. Journal of Materials Chemistry A*[J], 2022, 10(43): 23314
- [20] Lassoued A, Li J F. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2021, 32(16): 21727
- [21] Liang S X, Jia Z, Zhang W C *et al. Materials & Design*[J], 2017, 119: 244
- [22] Sun Z Z, Liu J, Shi Y *et al. Journal of Physics and Chemistry of Solids*[J], 2024, 195: 112252
- [23] Jia Z, Zhang W C, Wang W M *et al. Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2016, 192: 46
- [24] Zuo M Q, Yi S, Choi J. *Journal of Environmental Sciences*[J], 2021, 105: 116
- [25] Chen Q, Yan Z C, Zhang H *et al. Materials*[J], 2020, 13(17): 3694
- [26] Qin X D, Zhu Z W, Liu G *et al. Scientific Reports*[J], 2016, 5: 18226
- [27] Tang Y, Shao Y, Chen N *et al. RSC Advances*[J], 2015, 5: 34032
- [28] Deng Z, Zhang X H, Chan K C *et al. Chemosphere*[J], 2017, 174: 76
- [29] Zhang L T, Liang S Y, Li B W *et al. Review of Materials Research*[J], 2026, 2: 100168.
- [30] Xing G H, Hao Q, Zhu F *et al. Science China Physics, Mechanics & Astronomy*[J], 2024, 67(5): 256111
- [31] Qi Z G, Chen Q, Wang Z X *et al. npj Materials Degradation*[J], 2024, 8: 28
- [32] Ketkaew J, Yamada R, Wang H *et al. Acta Materialia*[J], 2020, 184: 100
- [33] Pan J, Wang Y X, Guo Q *et al. Nature Communications*[J], 2018, 9: 560
- [34] Xu H J, Shao Y, Chen S Q *et al. Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2021, 572: 121117
- [35] Miao F, Wang Q Q, Di S Y *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2020, 53: 163
- [36] An Wanying(安婉莹), Liang Shuyi(梁淑一), Zhang Langting(张浪婷) *et al. Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2025, 74(16): 53
- [37] Jia Z, Duan X G, Qin P *et al. Advanced Functional Materials*[J], 2017, 27(38): 1702258
- [38] Chen S Q, Chen N, Cheng M T *et al. Intermetallics*[J], 2017, 90: 30
- [39] Zhang L C, Jia Z, Lyu F C *et al. Progress in Materials Science*[J], 2019, 105: 100576
- [40] Liang S X, Jia Z, Liu Y J *et al. Advanced Materials*[J], 2018, 30(45): 1802764
- [41] Zhang Y R, Yang D, Xiang Q C *et al. China Foundry*[J], 2025, 22: 99
- [42] Ding J, Liu C, Sun G C *et al. Progress in Natural Science: Materials International*[J], 2024, 34(4): 787
- [43] Liu W F, Li X X, Yu C J *et al. Journal of Physics and Chemistry of Solids*[J], 2025, 199: 112527
- [44] Hu Xuzhe(胡徐哲), Huang Lanping(黄兰萍), Zhang Wang(张望) *et al. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*(粉末冶金材料科学与工程)[J], 2017, 22(1): 15
- [45] Presz W, Kulik T. *Archives of Civil and Mechanical Engineering*[J], 2019, 19: 100
- [46] Wang D P, Yang Y, Niu X R *et al. Physical Review B*[J], 2017, 95: 235407
- [47] Qi Y F, Li J, Zhang Y Q *et al. Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2021, 286: 119910
- [48] Huang Y, Sheng B, Wang Z H *et al. Water Research*[J], 2018, 145: 453
- [49] Beer. *Annalen der Physik*[J], 1852, 162(5): 78
- [50] Arrhenius S. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*[J], 1889, 4(1): 226
- [51] Yuan C C, Liu R, Lv Z W *et al. Intermetallics*[J], 2022, 144: 107527
- [52] Yuan C C, Lv Z W, Li X *et al. Intermetallics*[J], 2023, 153: 107803
- [53] Ruan J Y, Li W, Yuan C C *et al. Science China Physics, Mechanics & Astronomy*[J], 2026, 69: 236111
- [54] Ma Y Y, Xie L, Li Q *et al. Journal of Physics and Chemistry of Solids*[J], 2022, 163: 110596
- [55] Liang X, Wu K, Fu J N *et al. Journal of Non-Crystalline*

- Solids*[J], 2022, 582: 121458
- [56] Lv Z W, Yan Y Q, Yuan C C *et al. Materials & Design*[J], 2020, 194: 108876
- [57] Li W, Ruan J Y, Gu Z H *et al. Acta Materialia*[J], 2025, 301: 121531
- [58] Reichardt C. *Chemical Reviews*[J], 1994, 94(8): 2319
- [59] Wang Q Q, Chen M X, Lin P H *et al. Journal of Materials Chemistry A*[J], 2018, 6(23): 10686
- [60] Tan L, Wang X Y, Wang S K *et al. New Journal of Chemistry*[J], 2023, 47(24): 11723
- [61] Chen S Q, Li M, Ma X Y *et al. Chemosphere*[J], 2021, 264: 128392
- [62] Chen S Q, Li M Ji Q M *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2022, 117: 49

Effect of Inorganic Anions on Degradation Performance of Azo Dyes by Ultrasonically-Treated $\text{Fe}_{81}\text{B}_{10}\text{Si}_9$ Metallic Glass

Zhang Siying¹, Li Wei¹, Ruan Jiayi¹, Chen Xiaoning¹, Li Luyao^{1,2}, Wang Zhuang¹, Ma Jiang², Yuan Chenchen¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China)

(2. College of Mechatronic and Control Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China)

Abstract: In recent years, industrial dye wastewater like azo dyes has caused severe environmental problems. Metallic glasses (MGs) are considered as promising catalysts for efficient water remediation due to their unique disordered structure, high Gibbs free energy, and excellent corrosion resistance. Ultrasonic pre-treatment was employed to enhance the catalytic performance of $\text{Fe}_{81}\text{B}_{10}\text{Si}_9$ MG. Results show that the sample treated with ultrasonic energy of 500 J exhibits the optimal reaction rate constant (k_{obs}) of 1.66 min^{-1} compared with the untreated sample. The impact of typical anions (e.g., Cl^- , H_2PO_4^- , NO_2^- , and SO_4^{2-}) on the methylene blue solution degradation during the Fenton-like process (Fe-MG/ H_2O_2) was investigated. With the increase in anion concentration, Cl^- , H_2PO_4^- , and NO_2^- all inhibit the degradation to varying degrees ($k_{\text{obs}} < 0.2 \text{ min}^{-1}$), whereas SO_4^{2-} has a relatively weaker effect on the degradation process ($k_{\text{obs}} = 0.76 \text{ min}^{-1}$). Using Cl^- as a representative, the synergistic mechanism involved in the process was analyzed. Quenching experiment results indicate that $\cdot\text{OH}$ are the dominant active species, which is synergistically regulated by solution chemistry and surface pathways. The ultrasonic-induced surface morphology reconstruction and valence state regulation enhance the catalytic stability in complex anionic environments. This work provides theoretical guidance for designing and developing high-performance MG catalysts in complex water environment.

Key words: $\text{Fe}_{81}\text{B}_{10}\text{Si}_9$ metallic glass; ultrasonic processing; azo dye degradation; inorganic anions

Corresponding author: Yuan Chenchen, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, P. R. China, E-mail: yuance@seu.edu.cn