

DOI: 10.13822/j.cnki.hxsj.2022.0228

化学试剂, 2022, 44(7), 1071~1078

## 非晶合金在水处理应用中的研究进展

梁雄, 张振轩\*, 马将\*

(深圳大学 机电与控制工程学院, 广东 深圳 518060)

**摘要:** 非晶合金又称金属玻璃, 是属于能量状态丰富的非平衡态亚稳材料。开发非晶合金新的功能性应用是当前材料科学及工程领域的研究前沿及热点。由于非晶合金的高导电性、抗腐蚀性以及良好的生物相容性近年来已经被成功作为一种环境友好的催化剂应用于水处理领域中染料废水的降解。一方面, 非晶合金如铁基非晶合金因本身具有较低的氧化还原电位使其可以直接作为电子供体对水中的有机污染物进行还原降解; 另一方面, 非晶合金结合高级氧化技术(如类芬顿反应)可以对有机污染物实现更加彻底的降解及矿化, 将其变成二氧化碳和水。重点介绍了非晶合金在水处理应用中的研究背景、制备方法、催化降解性能和机制等内容, 旨在为非晶合金在深度净水处理技术的催化应用提出新的发展方向, 并为未来大规模工业应用提供有价值的科学参考。

**关键词:** 非晶合金; 金属玻璃; 水处理; 高级氧化技术; 催化降解

**中图分类号:** O643.3    **文献标识码:** A    **文章编号:** 0258-3283(2022)07-1071-08

**Progress on Application of Amorphous Alloys in Water Treatment** LIANG Xiong, ZHANG Zhen-xuan\*, MA Jiang\* (College of Mechatronics and Control Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China), Huaxue Shiji, 2022, 44(7), 1071~1078

**Abstract:** Amorphous alloys, also known as metallic glasses, are non-equilibrium metastable materials with rich energy state. The development of new functional applications of amorphous alloys is the research frontier and hotspot in the field of materials science and engineering. Due to their high conductivity, corrosion resistance, and good biocompatibility, amorphous alloys have been successfully used as a class of environment-friendly catalysts in the degradation of dye wastewater in the field of water treatment in recent years. On the one hand, amorphous alloys such as iron-based amorphous alloys can be directly used as electron donors to reduce and degrade organic pollutants in water matrix owing to their low redox potential. On the other hand, amorphous alloys combined with advanced oxidation processes (such as Fenton-like reaction) can degrade and mineralize organic pollutants more thoroughly, transforming them into carbon dioxide and water. This paper focuses on the research background, preparative methods, catalytic degradation performance, and mechanism of amorphous alloys in water treatment, aiming to put forward new development directions for catalytic application of amorphous alloys in the field of advanced water purification technology, as well as to provide valuable scientific reference for large-scale industrial application in the future.

**Key words:** amorphous alloys; metallic glasses; water treatment; advanced oxidation processes; catalysis degradation

非晶态合金又称金属玻璃, 是一种原子在三维空间中丧失了长程有序, 而保持了短程有序的新型金属材料<sup>[1,2]</sup>, 因其具有独特的物理、化学及机械性质在科学和工业界受到广泛关注<sup>[3]</sup>。目前, 非晶合金的实际应用主要集中于制备软磁材料如变压器, 以及一些具有高强度弹力的结构部件<sup>[4]</sup>。开发非晶合金新的功能性应用已成为当前材料科学与工程领域的研究前沿及热点。近年来大量关于非晶合金催化降解水中有机污染物的工作见诸报道, 其高效的催化降解效果、良好的耐腐蚀性能和出色的可重复利用性受到了研究人员的重点关注, 是未来实现工业化规模水处理的理想材料。本文通过对非晶合金的制备方法与性质、其在水处理应用中的效果与机制等进行综述,

旨在为进一步寻找更高效经济的非晶合金水处理催化剂、阐明催化降解机制、争取尽早实现大规模工业应用提供有价值的科学参考。

收稿日期: 2022-04-02; 网络首发日期: 2022-05-05

基金项目: 广东省基础与应用基础研究基金项目(2020B1515120092); 国家自然科学基金项目(51971150, 52122105, 51871157)。

作者简介: 梁雄(1982-), 男, 湖北黄冈人, 博士, 研究员, 主要研究方向为新型金属材料的制造成型及功能化应用。

通讯作者: 张振轩, E-mail: zxzhang@szu.edu.cn; 马将, E-mail: majiang@szu.edu.cn。

引用本文: 梁雄, 张振轩, 马将. 非晶合金在水处理应用中的研究进展[J]. 化学试剂, 2022, 44(7): 1071-1078。

## 1 非晶合金的制备方法与其性质

非晶合金主要通过金属熔体在快速冷却条件下制备得到,以阻止其原子在冷却过程中规则排列成型,从而避免晶化(见图1)<sup>[5]</sup>。对于二元非晶合金制备,通常需要  $10^5 \sim 10^6$  K/s 的冷却速率来实现完全非晶态。世界上首个非晶合金  $\text{Au}_{75}\text{Si}_{25}$  带材便是在这样的冷却速率下于 1960 年由美国加州理工学院的 Duwez 教授制备得到<sup>[6]</sup>。这种极快的冷却速率大大限制了非晶合金在三维空间的成型尺寸 ( $<100 \mu\text{m}$ ),也进一步制约了它的功能性应用。

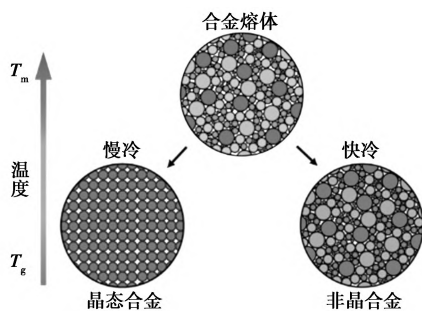


图1 金属熔体快速冷却制备非晶合金的示意图

Fig.1 Manufacture of amorphous alloys by metal melt spinning

多年来,科研人员不断引入新的制备技术,积极寻求非晶合金的玻璃形成能力(Glass Forming Ability, GFA)的突破,这也一直是非晶合金领域的核心研究问题之一。第一个 Pd-Cu-Si 块体非晶合金由哈佛大学的 Chen 等<sup>[7]</sup>通过将 Pd、Cu、Si 的金属混合熔炼并用水淬法在较低的冷却速率 ( $10^2$  K/s) 下制备得到,尺寸首次突破 1 mm。随后,包括 Mg 基、La 基、Zr 基、Ti 基、Fe 基、Co 基、Ni 基等在内不同基底的块体非晶合金也通过金

属熔体快速冷却的方法陆续被制备出来<sup>[8]</sup>。到 20 世纪末,日本东北大学的 Inoue 等<sup>[9]</sup>改变了之前重点关注制备工艺条件的思路,通过多组分合金混合的策略提升熔体粘度从而提升非晶合金的形成能力,通过铜模吸铸法制备的棒状  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$  块体非晶合金直径可达 72 mm。2021 年,深圳大学 Li 等<sup>[10]</sup>设计了一种简便、灵活的热连接工艺,以带有特殊设计的互锁结构的非晶合金板材为原料,通过对组装的板材进行热压塑性成形,制备出了直径大于 100 mm 的巨型非晶合金。通过该方法制造出来巨型  $\text{La}_{62}\text{Al}_{14}\text{Cu}_{24}$  非晶合金性能几乎与铸态样品相同。利用互锁装配结构与热塑成形工艺相结合,提高了过冷态金属流体的结构成形填充性能,可以制造出复杂、精细的非晶合金三维结构件。自从 20 世纪 60 年代问世至今,非晶合金的制备技术从最初的熔融甩带法制备带材(1960s)、球磨法制备粉末(1980s),到铜模吸铸法制备块体(1990s),再到近十年运用制造的理念突破非晶合金的本征形成能力通过 3D 打印法制备复杂几何结构(2010s)和界面设计制备巨型非晶合金(2020s)不断地发展完善(见图2)<sup>[5]</sup>。所制备非晶合金的尺寸实现了从毫米、厘米,再到分米的突破。

非晶合金独特的无序原子排列结构以及处于热力学亚稳态的特点赋予了其相比于对应晶态合金更加优异的性能,比如高强度、高弹性、优异的软/硬磁性、良好的耐磨性和抗腐蚀性<sup>[11]</sup>。基于这些特点,非晶合金的出现为催化反应及催化剂的选择打开了一扇新的大门。由于晶态金属材料如 Fe、Co、Ni、Pt、Pd 等本身就是重要的催化剂,如催化领域经典的类芬顿反应就是以零价铁或过渡



图2 非晶合金的制备技术发展示意图

Fig.2 Development of manufacture techniques for amorphous alloys

金属如 Co、Ni 等替代 Fe( II) 对 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 催化产生自由基等活性物质降解有机污染物。此外, 电解水析氢或析氧等催化反应往往需要用到 Pt 和 Pd 等贵金属材料。这些晶态金属材料对应基底的非晶合金如 Fe 基、Co 基、Ni 基、Pt 基和 Pd 基非晶合金等具有潜在更高的催化反应活性。一方面, 非晶合金处于亚稳态表面原子活性很高, 更容易参与氧化还原反应, 表现出高反应活性; 另一方面, 通过成分调控、表面微纳结构调控( 表面纳米工程)、能量状态调控( 超声振动) 可以进一步提升反应活性<sup>[12-14]</sup>。人们将非晶合金引入到上述重要的催化反应中, 在还原/氧化催化( 有机污染物降解) 以及电催化( 电解水析氢、析氧) 领域的尝试都取得了积极的效果, 比对应的晶态金属材料表现出更加出色的催化性能。

适用于催化反应的非晶合金主要以条带或粉末为主, 这与其比表面积以及在催化反应中可以提供的活性位点有关, 因此块体非晶合金往往较少用于催化反应。熔融甩带法是目前比较成熟的生产非晶合金条带的方法( 见图 3)<sup>[4]</sup>, 所制备的条带厚度一般在 10~70 μm, 成本低廉且易于回收, 非常适合催化反应使用。尤其对于大规模工业生成制备的非晶合金条带, 其“废料”可以成为很好的二次利用催化剂原材料。

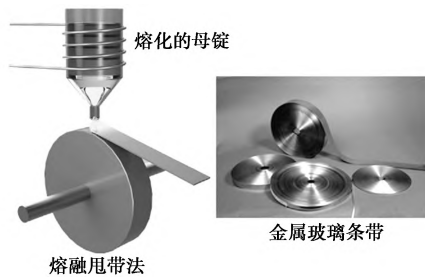


图 3 熔融甩带法制备非晶合金条带<sup>[4]</sup>  
**Fig.3** Manufacture of amorphous alloy ribbon by melt-spinning<sup>[4]</sup>

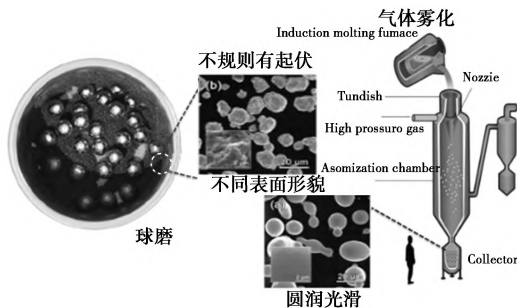
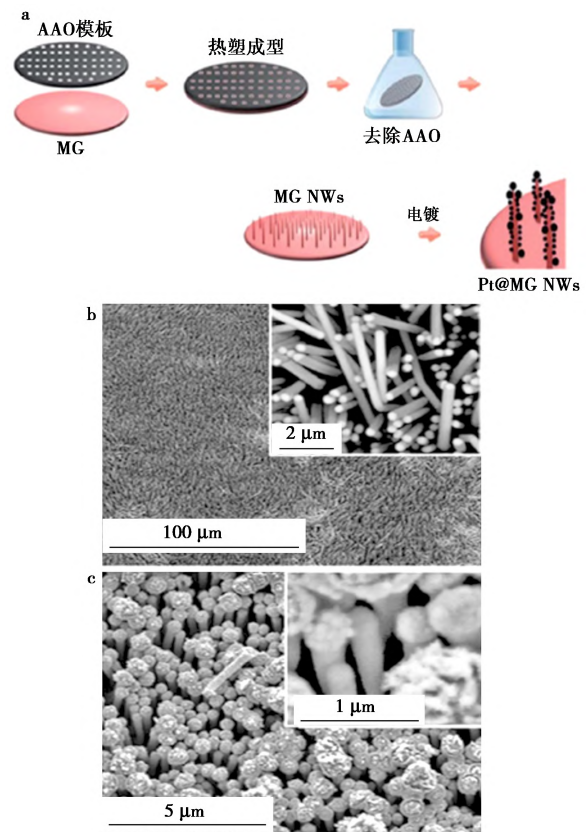


图 4 球磨法和气体雾化法制备非晶合金粉末<sup>[4,15]</sup>  
**Fig.4** Manufacture of amorphous alloy powder by ball milling and gas atomization<sup>[4,15]</sup>

球磨和气体雾化法是制备非晶合金粉末的主要方法( 见图 4)<sup>[15]</sup>。非晶合金粉末相比于条带拥有更高的比表面积, 可以提供更多的催化反应活性位点。

3D 打印法是近年来新发展的制备复杂几何和宏观多孔非晶合金的方法, 多孔结构的制备也成为催化性能提升的一种新思路<sup>[16]</sup>。利用非晶合金良好的热塑性, 引入纳米表面工程将带有纳米级孔的阳极氧化铝模板( AAO) 与非晶合金圆片叠置于模具中, 通过热力耦合制造技术在原有非晶合金的材料表面制备出微纳结构如纳米线<sup>[12]</sup>( 图 5), 可以进一步提升其催化性能。未来从制备方法入手, 寻求更加高效经济的非晶合金的催化剂将会是相关学科领域重要的发展方向。



a. 表面负载 Pt 的 Pd 基非晶合金纳米线制备示意图;  
 b. Pd 基非晶纳米线的 SEM 图;  
 c. 表面负载 Pt 的 Pd 基非晶纳米线 SEM 图

图 5 Pd-Ni-Cu-P 非晶合金纳米线的制备<sup>[12]</sup>  
**Fig.5** Manufacture of Pd-Ni-Cu-P amorphous alloy nanowires<sup>[12]</sup>

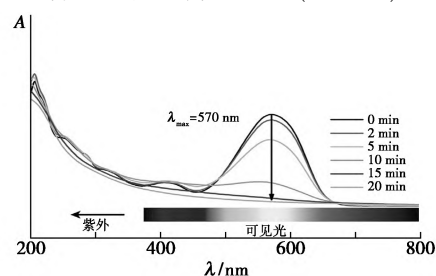
## 2 非晶合金在水处理中的应用

水环境化学污染是当今世界面临的重要问题, 污染物在水体中的环境行为、迁移转化、去除

方式和生态毒理效应是科学界广泛关注的焦点<sup>[17]</sup>。我国本身是染料生产的大国,在染料工业飞速发展的同时产生大量的有机染料废水。由于非晶合金具有高导电性、良好的耐腐蚀性以及生物相容性,近年来作为一种环境友好的催化剂已经被成功应用于水处理领域中染料废水的降解。一方面,非晶合金因本身具有较低的氧化还原电位使其可以直接作为电子供体对水中的有机污染物进行还原降解;另一方面,基于非晶合金的高级氧化技术(如类芬顿、过硫酸盐高级氧化技术)可以产生自由基等活性物质对有机污染物实现更加彻底的降解及矿化,将其变成二氧化碳和水。

### 2.1 有机染料废水的处理效果

染料废水通常根据其不同的分子类型呈现出不同的颜色,脱色是染料废水处理的一个重要环节,通过紫外-可见分光光度法可以快速有效地表征染料分子的脱色情况。根据朗伯-比尔定律,在单位时间内吸光度  $A$  的变化可以作为染料分子母体化合物催化降解的一个重要表征手段,用于评价非晶合金的催化降解能力(见图 6)<sup>[18]</sup>。



箭头由上到下表示时间逐渐加长

图 6 有机染料分子的降解过程及对应吸收光谱变化<sup>[18]</sup>

Fig.6 Degradation processes of organic dyes and the relative changes of absorption spectra<sup>[18]</sup>

Zhang 等<sup>[19]</sup>通过制备 Fe-Mo-Si-B 非晶合金条带实现了酸性橙 II 的快速还原降解。Wang 等<sup>[15,20]</sup>分别通过制备 Fe 基和 MgZn 基的非晶合金粉末实现了直接蓝 6 的高效还原降解,其中  $\text{Fe}_{73}\text{Nb}_3\text{Si}_7\text{B}_{17}$  和  $\text{Mg}_{73}\text{Zn}_{21.5}\text{Ca}_{5.5}$  粉末对直接蓝 6 的降解速率比相应铁粉分别快 200 倍和 1 000 倍以上。清华大学 Tang 等<sup>[21]</sup>运用商业铁基非晶 Fe-Si-B 条带研究了其对酸性橙 II 和直接蓝 6 的还原降解,结果表明 Fe-Si-B 条带降解酸性橙 II 和直接蓝 6 的速率比 300 目铁粉分别快 1300 倍和 60 倍;运用铁基非晶条带  $\text{Fe}_{84}\text{B}_{16}$  实现了其对直接蓝 6 的快速还原降解,其中  $\text{Fe}_{84}\text{B}_{16}$  的反应激活能为 25.43 kJ/mol, 低于同样条件下 300 目铁粉的

31.98 kJ/mol, 远低于普通热化学反应的激活能, 具有很高的催化活性, 并且  $\text{Fe}_{84}\text{B}_{16}$  对染料分子的降解速率是其对应晶态金属和 300 目铁粉的 1.8 和 89 倍, 表明非晶合金可以提供更多的活性位点, 提高催化反应速率<sup>[22]</sup>。此外, Al 基和 Co 基非晶合金也被证明可以用来降解染料废水, 并且在 pH 适用范围及降解效率方面表现出一定优势<sup>[23,24]</sup>。Yang 等<sup>[16,25]</sup>运用 3D 打印技术制备了具有多孔块体结构的 Zr 基和 Fe 基非晶合金, 成功实现了染料废水的高效催化降解, 其中将 Fe 基非晶合金与 Cu 按照一定比例调控, 可以实现对罗丹明 B 的降解速率比商业铁粉高 620 倍以上。尽管上述 Fe 基、MgZn 基、Al 基、Co 基和 Zr 基非晶合金都对染料废水的催化降解表现出优异性能, 但 Fe 基非晶合金更因其独特的高效催化性能和低廉的价格受到更加广泛的关注。

非晶合金除了还原降解之外, 还可以结合高级氧化技术对有机污染物实现更加高效彻底的降解。Wang 等<sup>[26]</sup>通过制备  $\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7$  条带, 结合类芬顿反应实现了甲基蓝的快速降解, 相比于 Fe-Si-B 非晶条带, Fe-P-C 条带表现出更低的激活能和更高的降解效率, 原因在于在催化反应进行中产生的 3D 纳米多孔结构以及条带自身形成的原电池效应增强了催化反应中的质子转移和电子迁移, 从而提高了降解效率。Jia 等<sup>[27]</sup>制备了  $\text{Fe}_{83}\text{Si}_2\text{B}_{11}\text{P}_3\text{C}_1$  非晶条带, 并研究了其对工业染料(罗丹明、甲基蓝、甲基橙及混合液)废水的催化降解特性。通过微合金化调节非晶合金的原子排位情况, 实现了电子结构的有效调控, 通过表面电子离域促使其在催化降解过程中得到更高效的电子转移速率, 从而提高废水处理效率。此外, Fe 基非晶合金在催化降解过程中会发生原位自重构, 自发生成多层梯度结构, 提高了催化降解中的稳定性。

### 2.2 有机染料废水的矿化

虽然通过染料废水在催化降解过程中吸光度的变化可以直观得到非晶合金的降解性能, 但染料分子母体化合物的消失并不意味着彻底的矿化, 有机化合物分子通过一系列反应进而生成潜在毒性更高的无表观颜色的中间体化合物。所以研究降解过程中有机物转化成无害无机物( $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ ) 的效率也是十分必要。矿化速率是表征催化效率的一个重要参数, 它可以根据总有机碳 (TOC) 含量的测定来进行衡量。较高的矿化速率

意味着染料中复杂的有机物可以迅速分解为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  等无机物; 矿化率则表明染料有机大分子最终转化为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  的程度。Jia 等<sup>[28]</sup> 研究显示, 对于铁基非晶合金条带  $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ , 尽管其在特定条件下 20 min 可以对含有 20 mg/L 的甲基蓝污水进行几乎 100% 的脱色, 但对应 TOC 去除率(矿化率)只有 50%。Jia 等<sup>[27]</sup> 的另一工作也得到了类似的结论, 即当甲基蓝、甲基橙和罗丹明 B 及其混合废水在一定时间范围内达到完全脱色时, 其 TOC 去除率仅在 50%~65% 之间。表明单一通过有机染料脱色这一指标并不能全面衡量非晶合金对有机污染物催化降解去除的效果。矿化率可以更加准确地评价非晶合金降解有机染料废水的催化性能。

### 2.3 非晶合金在水处理中金属元素的浸出及循环使用次数

用于有机染料废水催化降解的非晶合金本身是由两种或两种以上的多元金属组成, 在催化降解过程中的金属是否会浸出导致二次环境污染, 以及非晶合金催化材料的使用寿命是其进一步大规模工业应用的重要考虑因素。首先, 有机染料废水催化降解过程中控制金属浸出率是十分重要的。非晶合金具有非均相结构, 其与均相催化剂相比可以有效地还原溶液中的金属离子, 降低有机废水处理过程中金属浸出的影响。例如 Liang 等<sup>[29]</sup> 的研究结果证实  $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Cu}_1\text{Nb}_3$  非晶合金条带 (500 mg/L) 降解孔雀石绿染料 (20 mg/L) 时, Fe 和 Si 元素的浸出仅为 23.0、58 mg/L, 基本可以忽略不计。参考文献 [28] 的研究也得到了类似的结论, 在投加铁基非晶条带 (500 mg/L) 的条件下, 整个降解过程 Fe 元素的浸出低于 25 mg/L。

此外, 在实际染料废水处理应用中, 非晶合金的稳定性和可重复使用性也十分重要。人们对非晶合金催化降解有机染料废水的循环使用次数进行了探究。东南大学的 Wang 等<sup>[26]</sup> 研究了 Fe-Si-B 和 Fe-P-C 两种铁基非晶合金条带类芬顿反应催化降解甲基蓝的循环性能, 结果表明两种条带可以在保持降解性能不降低的情况下分别循环使用 12 次和 22 次, 并且降解速率呈现越来越快的趋势。这与非晶合金催化反应进行过程中其表面形貌及物化性质的改变有关。随着反应进行, 非晶合金条带表面被氧化腐蚀形成多孔的微纳结构, 增强了质子迁移和电子转移速率, 剥落的氧化

层又使得更多新的反应活性位点暴露出来。同时, 多元合金组分的存在形成的“原电池”效应也进一步提高了催化性能。这种非晶合金条带表面被氧化腐蚀成多孔或者花瓣形状的微纳结构在清华大学 Chen 等<sup>[30]</sup> 和深圳大学 Zhang 等<sup>[31]</sup> 的工作中也可以见到, 是提升非晶合金催化性能的一种潜在手段。多数的研究工作表明在循环使用多次后, 非晶合金仍能保持较高的催化性能, 拥有良好的规模化催化应用前景。

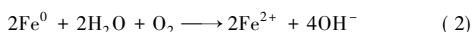
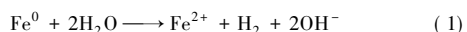
### 2.4 非晶合金在水处理中的新应用

尽管非晶合金在催化降解染料废水方面取得了大量有意义的研究成果, 但相比于纷繁复杂且数量庞大的水环境化学污染问题, 非晶合金的催化降解应用其实还远未完全开发。从原理上讲, 无论是还原降解还是高级氧化降解, 非晶合金催化降解体系对有机污染物具有广谱降解能力。山东大学 Wang 等<sup>[32]</sup> 研究了铁基非晶合金条带活化  $\text{H}_2\text{O}_2$  对苯酚的降解, 结果显示在优化的条件下  $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$  非晶合金条带可以在 10 min 内对 1000 mg/L 的苯酚实现 99% 以上的去除, 并且在循环使用 8 次后依然保持优异的性能。深圳大学 Zhang 等<sup>[31]</sup> 选取一种饮用水消毒副产物 3,5-二氯水杨酸, 研究了铁基非晶合金条带  $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$  在中性条件下活化  $\text{H}_2\text{O}_2$  对消毒副产物的降解性能, 结果表明非晶合金可以高效降解有机氯代消毒副产物, 并且降解效率要显著优于对应晶态材料和零价铁。经过降解后, 运用中国仓鼠卵巢细胞对降解前后的水样综合进行了评价, 饮用水样品细胞毒性相比于未降解前降低了约 88.1%, 表明非晶合金不仅可以催化降解有机污染物, 还可以同时降低水样的综合生物毒性。未来可以将非晶合金的催化应用拓展至更多的水环境污染降解中, 尤其是高风险含有芳香环的难降解有机污染物, 如药品和个人护理品、抗生素等。

### 3 非晶合金催化降解水中有机污染物的机制

非晶合金主要通过还原和高级氧化两种途径对有机污染物进行降解。对于还原降解机制, 非晶合金本身可以视作一种特殊的零价金属, 如铁基非晶合金是一种特殊的零价铁。非晶合金作为电子供体可以直接还原降解有机污染物。Tang 等<sup>[21]</sup> 工作证实, Fe-Si-B 非晶合金表面的零价元素  $\text{Fe}^0$ 、 $\text{Si}^0$ 、 $\text{B}^0$  作为电子供体可以有效还原降解酸性橙 II 和直接蓝 6 分子。式 (1) 和式 (2) 分别

表示铁基非晶合金在酸性和碱性环境中的还原反应式。



对于还原降解,往往需要大量催化剂的投加,加之不能将有机污染物彻底矿化进一步限制了它的应用前景。高级氧化技术(AOPs)成为人们更加青睐的一种非晶合金催化降解有机污染物的选择,主要包括类芬顿高级氧化技术和过硫酸盐高级氧化技术,通过非晶合金分别活化过氧化氢( $\text{H}_2\text{O}_2$ )和过硫酸盐(过一硫酸盐 PMS、过二硫酸盐 PDS)来实现。在酸性条件下,非晶合金活化 $\text{H}_2\text{O}_2$ 可以产生羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ );对应的非晶合金活化 PDS 或 PMS 可以同时产生硫酸根自由基( $\cdot\text{SO}_4^-$ )和 $\cdot\text{OH}$ (见图 7)<sup>[33]</sup>。这两种自由基具有非常强的氧化能力,可以与有机污染物发生快速的链式反应将其转换为无毒的 $\text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 。铁基非晶合金活化 $\text{H}_2\text{O}_2$ 反应原理为式(3)~(6),活化 PDS 和 PMS 的反应原理分别为式(7)~(8)和式(9)~(12):

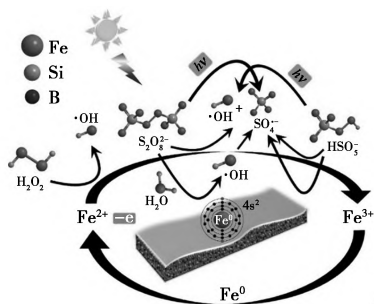
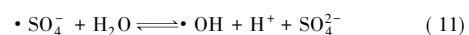
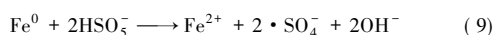
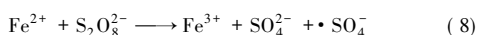
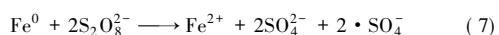
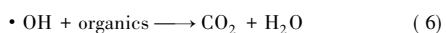
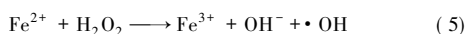
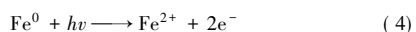
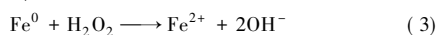


图 7 酸性条件下 Fe-Si-B 非晶合金条带活化过氧化氢及过硫酸盐产生自由基的机理<sup>[33]</sup>

Fig.7 Mechanisms of generation of free radicals by activation of hydrogen peroxide and persulfate by Fe-Si-B amorphous ribbon under acid condition<sup>[33]</sup>

在非晶合金高级氧化技术中,除了自由基氧化降解机制,近年来有研究表明对于类芬顿反应在酸性条件下主要生成 $\cdot\text{OH}$ ,而在中性或近中性条件下

主要生成高价铁如 $\text{Fe(IV)}$ 或 $\text{Fe(V)}$ <sup>[34-36]</sup>。深圳大学 Zhang 等<sup>[31]</sup>在中性条件下通过 Fe-Si-B 非晶合金条带活化 $\text{H}_2\text{O}_2$ ,借助电子顺磁共振波谱及液相色谱质谱验证了产生的活性物质是高价铁 $\text{Fe(IV)}$ 而非传统认为的自由基(见图 8)。相比于自由基氧化会快速无选择性地降解废水中多种共存物质,利用效率低,这是一种相对温和但选择性更好的全新非晶合金催化降解机制,为复杂废水中有机污染物的选择性高效降解提供了新思路。

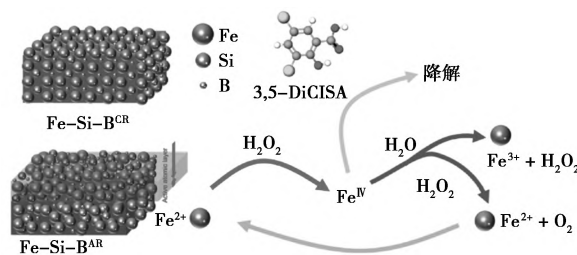


图 8 中性条件下 Fe-Si-B 非晶合金条带活化过氧化氢产生高价铁 $\text{Fe(IV)}$ 的机理<sup>[31]</sup>

Fig.8 Mechanisms of generation of high valent iron  $\text{Fe(IV)}$  by activation of hydrogen peroxide by Fe-Si-B amorphous ribbon under neutral condition<sup>[31]</sup>

#### 4 结论与展望

非晶合金这种具有独特原子排列结构和亚稳态性质的新型金属材料,其高效的催化效率、少量的金属浸出和出色的循环使用性能使其成为水处理领域十分具有前景的催化剂。通过非晶合金高级氧化技术可以对废水中有机染料实现快速脱色及矿化降解,未来可以进一步拓展至复杂水环境中新兴高风险有机污染物如饮用水消毒副产物、药品和个人护理品和抗生素等的催化降解。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,将有助于进一步明确非晶合金的催化反应机制。目前发展成熟的熔融甩带法可以为大规模非晶合金催化剂的制备及研究提供材料保障。未来可继续通过成分优化、纳米表面工程以及能量状态调控等手段探寻更加高效经济的非晶合金催化材料。

#### 参考文献:

- [1]汪卫华.金属玻璃研究简史[J].物理,2011,40(11):701-709.
- [2]汪卫华.非晶态物质的本质和特性[J].物理学进展,2013,33(5):177-351.
- [3]WANG W H.Bulk metallic glasses with functional physi-

- cal properties [J]. *Adv. Mater.*, 2009, **21**( 45 ): 4 524–4 544.
- [4] ZHANG L C, JIA Z, LYU F, et al. A review of catalytic performance of metallic glasses in wastewater treatment: Recent progress and prospects [J]. *Prog. Mater. Sci.*, 2019, **105**: 100–576.
- [5] ZHANG C, OUYANG D, PAULY S, et al. 3D printing of bulk metallic glasses [J]. *Mater. Sci. Eng. R*, 2021, **145**: 100–625.
- [6] KLEMENT W, WILLENS R H, DUWEZ P O L. Non-crystalline structure in solidified gold-silicon alloys [J]. *Nature*, 1960, **187**( 4 740 ): 869–870.
- [7] CHEN H S, TURNBULL D. Formation, stability and structure of palladium-silicon based alloy glasses [J]. *Acta Metall.*, 1969, **17**( 8 ): 1 021–1 031.
- [8] INOUE A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys [J]. *Acta Mater.*, 2000, **48**( 1 ): 279–306.
- [9] INOUE A, NISHIYAMA N, KIMURA H. Preparation and thermal stability of bulk amorphous Pd<sub>40</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>10</sub>P<sub>20</sub> alloy cylinder of 72 mm in diameter [J]. *Mater. T. JIM*, 1997, **38**( 2 ): 179–183.
- [10] LI H, LI Z, YANG J, et al. Interface design enabled manufacture of giant metallic glasses [J]. *Sci. China Mater.*, 2021, **64**( 4 ): 964–972.
- [11] ZHANG L C, LIANG S X. Fe-based metallic glasses in functional catalytic applications [J]. *Chem. Asian J.*, 2018, **13**( 23 ): 3 575–3 592.
- [12] YAN Y, WANG C, HUANG Z, et al. Highly efficient and robust catalysts for the hydrogen evolution reaction by surface nano engineering of metallic glass [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2021, **9**( 9 ): 5 415–5 424.
- [13] HOU L, WANG Q, FAN X, et al. Effect of Co addition on catalytic activity of FePCCu amorphous alloy for methylene blue degradation [J]. *New J. Chem.*, 2019, **43**( 16 ): 6 126–6 135.
- [14] LV Z, YAN Y, YUAN C, et al. Making Fe-Si-B amorphous powders as an effective catalyst for dye degradation by high-energy ultrasonic vibration [J]. *Mater. Des.*, 2020, **194**: 108–876.
- [15] WANG J Q, LIU Y H, CHEN M W, et al. Rapid degradation of azo dye by Fe-based metallic glass powder [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2012, **22**( 12 ): 2 567–2 570.
- [16] YANG C, ZHANG C, XING W, et al. 3D printing of Zr-based bulk metallic glasses with complex geometries and enhanced catalytic properties [J]. *Intermetallics*, 2018, **94**: 22–28.
- [17] TANG W, PEI Y, ZHENG H, et al. Twenty years of China's water pollution control: Experiences and challenges [J]. *Chemosphere*, 2022, **295**: 133–875.
- [18] LIANG S X, ZHANG W, WANG W, et al. Surface reactivation of FeNiPC metallic glass: A strategy for highly enhanced catalytic behavior [J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 2019, **132**: 89–98.
- [19] ZHANG C, ZHANG H, LV M, et al. Decolorization of azo dye solution by Fe-Mo-Si-B amorphous alloy [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2010, **356**( 33 ): 1 703–1 706.
- [20] WANG J Q, LIU Y H, CHEN M W, et al. Excellent capability in degrading azo dyes by MgZn-based metallic glass powders [J]. *Sci. Rep.*, 2012, **2**( 1 ): 418.
- [21] TANG Y, SHAO Y, CHEN N, et al. Insight into the high reactivity of commercial Fe-Si-B amorphous zero-valent iron in degrading azo dye solutions [J]. *RSC Adv.*, 2015, **5**( 43 ): 34 032–34 039.
- [22] TANG Y, SHAO Y, CHEN N, et al. Rapid decomposition of direct blue 6 in neutral solution by Fe-B amorphous alloys [J]. *RSC Adv.*, 2015, **5**( 8 ): 6215–6221.
- [23] WANG P, WANG J Q, LI H, et al. Fast decolorization of azo dyes in both alkaline and acidic solutions by Al-based metallic glasses [J]. *J. Alloys Compd.*, 2017, **701**: 759–767.
- [24] QIN X, XU J, ZHU Z, et al. Co<sub>78</sub>Si<sub>8</sub>B<sub>14</sub> metallic glass: A highly efficient and ultra-sustainable Fenton-like catalyst in degrading wastewater under universal pH conditions [J]. *J. Mater. Sci. Technol.*, 2022, **113**: 105–116.
- [25] YANG C, ZHANG C, CHEN Z J, et al. Three-dimensional hierarchical porous structures of metallic glass/copper composite catalysts by 3D printing for efficient wastewater treatments [J]. *ACS Appl. Mater. Inter.*, 2021, **13**( 6 ): 7 227–7 237.
- [26] WANG Q, CHEN M, LIN P, et al. Investigation of FePC amorphous alloys with self-renewing behaviour for highly efficient decolorization of methylene blue [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2018, **6**( 23 ): 10 686–10 699.
- [27] JIA Z, WANG Q, SUN L, et al. Attractive in situ self-constructed hierarchical gradient structure of metallic glass for high efficiency and remarkable stability in catalytic performance [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2019, **29**( 19 ): 1 807–857.
- [28] JIA Z, KANG J, ZHANG W C, et al. Surface aging be-

- haviour of Fe-based amorphous alloys as catalysts during heterogeneous photo Fenton-like process for water treatment [J]. *Appl. Catal. B*, 2017, **204**: 537-547.
- [29] LIANG S X, JIA Z, ZHANG W C, et al. Rapid malachite green degradation using  $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Cu}_1\text{Nb}_3$  metallic glass for activation of persulfate under UV-Vis light [J]. *Mater. Des.*, 2017, **119**: 244-253.
- [30] CHEN S Q, HUI K Z, DONG L Z, et al. Excellent long-term reactivity of inhomogeneous nanoscale Fe-based metallic glass in wastewater purification [J]. *Sci. China Mater.*, 2020, **63**(3): 453-466.
- [31] ZHANG L, QIU L, ZHU Q, et al. Insight into efficient degradation of 3,5-dichlorosalicylic acid by Fe-Si-B amorphous ribbon under neutral condition [J]. *Appl. Catal. B*, 2021, **294**: 120-258.
- [32] WANG P, BIAN X, LI Y. Catalytic oxidation of phenol in wastewater — A new application of the amorphous  $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$  alloy [J]. *Chin. Sci. Bull.*, 2012, **57**(1): 33-40.
- [33] LIANG S X, JIA Z, ZHANG W C, et al. Ultrafast activation efficiency of three peroxides by  $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$  metallic glass under photo-enhanced catalytic oxidation: A comparative study [J]. *Appl. Catal. B*, 2018, **221**: 108-118.
- [34] KIM H H, LEE H, LEE D, et al. Activation of hydrogen peroxide by a titanium oxide-supported iron catalyst: Evidence for surface Fe(IV) and its selectivity [J]. *Environ. Sci. Tech.*, 2020, **54**(23): 15 424-15 432.
- [35] WANG Z, QIU W, PANG S, et al. Relative contribution of ferryl ion species (Fe(IV)) and sulfate radical formed in nanoscale zero valent iron activated peroxydisulfate and peroxymonosulfate processes [J]. *Water Res.*, 2020, **172**: 115-504.
- [36] DONG H, LI Y, WANG S, et al. Both Fe(IV) and radicals are active oxidants in the Fe(II)/peroxydisulfate process [J]. *Environ. Sci. Tech. Lett.*, 2020, **7**(3): 219-224.