

doi:10.16112/j.cnki.53-1223/n.202508180003

引用格式:苟益,杜景红,汪梓龙,等. AlCoCrFeNiCu 高熵合金电芬顿法降解罗丹明 B 的体系因素研究[J]. 昆明理工大学学报(自然科学版),2026,51(1):14-24.

Citation: GOU Yi, DU Jinghong, WANG Zilong, et al. The System Factors of Rhodamine B Degradation by AlCoCrFeNiCu High-Entropy Alloy Electro-Fenton Method[J]. Journal of Kunming University of Science and Technology (Natural Science), 2026, 51(1): 14-24.

AlCoCrFeNiCu 高熵合金电芬顿法降解 罗丹明 B 的体系因素研究

苟 益,杜景红*,汪梓龙,何胜阳,吕佳豪,秦朝乾
(昆明理工大学 材料科学与工程学院,云南 昆明 650093)

摘要: 为探究 AlCoCrFeNiCu 高熵合金为阳极时,体系因素对电芬顿法降解罗丹明 B 降解效果的变化规律,提高降解效率,本研究采用 UV-Vis、FT-IR、SEM、EDS 和 XRD 等测试方法,研究了不同电压值、电解质投放量和反应溶液 pH 值对降解率、降解反应动力学的影响以及高熵合金反应前后组织形貌的变化. 结果表明:电压值对罗丹明 B 降解率的影响最大,其次为电解质投放量、pH 值;当电压值从 3 V 增加到 9 V,电解质投放量从 20 mmol/L 增加到 50 mmol/L 时,罗丹明 B 的降解率和反应动力学常数逐渐增大;当 pH 值从 2 增加到 5 时,罗丹明 B 的降解率和反应动力学常数先增大后减小;AlCoCrFeNiCu 高熵合金电芬顿法降解罗丹明 B 符合一级反应动力学特征,电压值增加会改变罗丹明 B 的降解反应级数;AlCoCrFeNiCu 高熵合金降解罗丹明 B 是通过电芬顿反应产生的 H_2O_2 提供羟基自由基($\cdot OH$)破坏罗丹明 B 共轭结构中的 $C=O$ 和 $C=N$ 结构以及苯环结构进行的;AlCoCrFeNiCu 高熵合金由规则的树枝晶构成,电芬顿反应使其发生了晶间腐蚀,枝晶间孔隙增大,反应前后 AlCoCrFeNiCu 高熵合金物相未发生明显变化,都是 FCC 为主、BCC 为辅的双相结构. 根据正交试验得出最佳工艺参数:电压值为 7 V,电解质投放量为 40 mmol/L, pH 值为 4,此时降解率达 93.98%.

关键词: AlCoCrFeNiCu 高熵合金;电芬顿法;罗丹明 B;降解率;动力学

中图分类号: X703;O646 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-855X(2026)01-0014-11

The System Factors of Rhodamine B Degradation by AlCoCrFeNiCu High-Entropy Alloy Electro-Fenton Method

GOU Yi, DU Jinghong*, WANG Zilong, HE Shengyang, LYU Jiahao, QIN Chaoqian
(Faculty of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: To investigate the variation patterns of the degradation effect of Rhodamine B via the electro-Fenton method when using AlCoCrFeNiCu high-entropy alloy as the anode, and to improve degradation efficiency, this study employed UV-Vis, FT-IR, SEM, EDS, and XRD analyses to investigate the effects of different voltage levels, electrolyte dosage, and reaction solution pH values on the degradation rate and degradation reaction kinet-

收稿日期:2025-08-18. 基金项目:云南省科技人才与平台计划项目(202105AD160020).

作者简介:苟益(1999-),男,硕士研究生. 主要研究方向:功能材料、催化. E-mail:3459672537@qq.com

通信作者:杜景红(1972-),女,博士,教授. 主要研究方向:宝石材料、首饰用材料的制备. E-mail:cldjh@sina.com

ics, as well as changes in the microstructure and morphology of the high-entropy alloy before and after the reaction. Results indicate that voltage exerts the strongest influence on the Rhodamine B degradation rate, followed by electrolyte dosage and pH value. When the voltage increases from 3 V to 9 V and the electrolyte dosage increases from 20 mmol/L to 50 mmol/L, the degradation rate and reaction kinetic constant of Rhodamine B gradually increase. When the pH value increases from 2 to 5, the degradation rate and reaction kinetic constant of Rhodamine B first increase and then decrease. The electro-Fenton degradation of Rhodamine B by the AlCoCrFeNiCu high-entropy alloy follows first-order reaction kinetic characteristics, and increasing the voltage will change the reaction order of Rhodamine B degradation. The degradation of Rhodamine B by the AlCoCrFeNiCu high-entropy alloy occurs via hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$) generated from H_2O_2 produced by the electro-Fenton reaction, which disrupt the $\text{C}=\text{O}$ and $\text{C}=\text{N}$ bonds in the conjugated structure and the benzene ring structure of Rhodamine B. The AlCoCrFeNiCu high-entropy alloy is composed of regular dendritic crystals. The electro-Fenton reaction induces intergranular corrosion, increasing the pores between dendrites. The phase composition of the AlCoCrFeNiCu high-entropy alloy does not change significantly before and after the reaction, maintaining a dual-phase structure dominated by FCC with BCC as a secondary phase. Optimal process parameters determined by orthogonal experiments were a voltage of 7 V, an electrolyte dosage of 40 mmol/L, and a pH value of 4, achieving a degradation rate of 93.98%.

Keywords: AlCoCrFeNiCu high-entropy alloy; electro-Fenton method; Rhodamine B; degradation rate; kinetics

0 引言

随着工业化进程的发展,有机废水对人类社会和自然环境的污染越来越严重,如何对其进行高效处理是人们关注的重要问题.传统的物理法、化学法和生物法不仅对其降解效果有限,还存在着成本高、工艺复杂、易造成二次污染等问题^[1-2].因此,寻找一种高效、经济且对环境友好的有机废水降解技术已成为该领域研究的重要课题.

基于传统芬顿工艺发展起来的电芬顿(electro-Fenton)技术,通过电化学驱动,在阴极原位产生 H_2O_2 ,并通过阴极还原实现 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的循环,从而持续产生强氧化性的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)来降解有机物^[3-4].该方法操作简单、安全性高、可控性强、无二次污染,在有机废水处理中具有显著的优势和应用前景. electro-Fenton 体系中,阳极作为反应的活性位点,对提高处理效率和降低能耗至关重要.目前常用的阳极材料有铂、铁、石墨、硼掺杂金刚石(Boron-Doped Diamond, BDD)、尺寸稳定性阳极(Dimensionally Stable Anode, DSA)等.但是铂成本高;铁片和石墨片易腐蚀、使用寿命短;BDD 阳极制备工艺复杂、成本极其昂贵;DSA 阳极表面涂层在长期运行中容易脱落,导致电极失效.因此,寻找催化活性更好、使用寿命更长、性价比更高的阳极材料是 electro-Fenton 法可持续发展的关键.

近年来,具有独特的高熵效应、晶格畸变效应、迟滞扩散效应和鸡尾酒效应^[5]的高熵合金作为新型阳极材料开始受到关注.李倩^[6]采用 $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFe}_x\text{Ni}$ 合金为阳极、Ti 板为阴极,电芬顿法降解甲基橙,最佳降解率为 83.37%,比铁片的降解率低. Hassan 等^[7]采用 FeCoNiAlBSi 高熵合金为阳极、石墨棒为阴极,对甲基橙降解,并与传统 Fenton 法进行对比,发现 electro-Fenton 法产生的污泥体积更小,对染料的降解率更高.焦守峰^[8]研究了 $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFe}_x\text{Ni}$ 高熵合金作为阳极在 electro-Fenton 法中的耐腐蚀性能,当反应进行到 5 h 时,其腐蚀速率相比铁片最大降低了 84.59%.高熵合金作为阳极,虽然比传统阳极材料具有更加出色的耐腐蚀性和稳定性,但是影响降解过程的因素众多,不仅仅是阳极材料本身,还有电流密度、电压、pH 值、电解质、电极间距等外部因素,而且这些因素相互干扰,导致其降解效率不高.目前,关于体系因素的研究比较缺乏,因此,未来需要进行更加深入系统的研究.

笔者所在的课题组近年在对 AlCoCrFeNiCu 六元系高熵合金研究^[9-11]的过程中发现,通过组分的调整和制备工艺的优化,可以获得强度、硬度、耐腐蚀、耐磨损等性能俱佳的材料.目前 AlCoCrFeNiCu 系高熵合金在结构材料方面的研究报道很多^[5,12-15],但在功能材料方面的研究还比较有限,未见其在电芬顿中

作为阳极材料的相关报道. 为此, 本文采用粉末冶金法制备的 AlCoCrFeNiCu 高熵合金为 electro - Fenton 阳极, 以罗丹明 B 为模拟污染物, 系统研究了电压值、电解质投放量、pH 值这些体系因素对罗丹明 B 降解率、降解反应动力学的影响, 同时对降解前后高熵合金的组织形貌进行了表征. 本研究对优化高熵合金在电芬顿中的应用、提高降解效率均有较好的指导作用.

1 实验部分

首先, 以 Al、Co、Cr、Fe、Ni、Cu 高纯粉末(纯度为 99.99%)为原料, 采用粉末冶金法制备 AlCoCrFeNiCu 高熵合金; 然后, 配制 20 mg/L 的罗丹明 B 溶液, 以 AlCoCrFeNiCu 高熵合金为阳极、石墨为阴极、无水 Na₂SO₄ 为电解质, 用浓 H₂SO₄ 和浓氨水调配溶液的 pH 值后, 将烧杯放入 30 °C 恒温水箱中; 最后, 打开电源, 调节电压后使用静音空气泵在阴极进行曝气, 电芬顿法降解罗丹明 B 废水溶液 5 h, 实验装置如图 1 所示.

每 30 min 取一定量溶液静置或者过滤后取上清液置于比色皿中, 使用上海元析有限公司 UV - 5900PC 型紫外分光光度计检测罗丹明 B 最大吸收波长 554 nm 处的吸光度. 根据罗丹明 B 浓度 - 吸光度标准曲线得到对应的浓度, 按式(1)计算降解率 η :

$$\eta = [(C_0 - C_t) / C_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中: C_0 和 C_t 分别为 electro - Fenton 反应前和反应 t 时刻罗丹明 B 溶液的浓度.

取上清液滴到 KBr 片上, 真空干燥后用 TENSOR27 傅里叶红外光谱仪测得不同降解时间下罗丹明 B 的红外光谱.

本文采用型号为 ZEISS Sigma 500 的场发射扫描电镜(Scanning Electron Microscope, SEM)及能谱仪(Energy - Dispersive Spectroscopy, EDS)观察 electro - Fenton 反应前后 AlCoCrFeNiCu 高熵合金的微观形貌和元素分析. 采用 MiniFlex600 X 射线衍射仪对电芬顿反应前后 AlCoCrFeNiCu 高熵合金进行物相观察, 扫描范围为 20° ~ 90°, 扫描速度为 5 °/min.

2 结果与讨论

2.1 AlCoCrFeNiCu 高熵合金 electro - Fenton 法降解罗丹明 B 的影响因素分析

AlCoCrFeNiCu 高熵合金 electro - Fenton 法降解罗丹明 B 是通过高熵合金中的 Fe 在阳极氧化生成 Fe²⁺, 在阴极进行曝气将 O₂ 还原得到 H₂O₂, 由 Fe²⁺ 和 H₂O₂ 反应产生强氧化性的羟基自由基(\cdot OH)破坏有机污染物的结构进行降解^[16]. 该过程影响因素众多, 考虑到各因素之间的相互影响, 采用正交试验确定最优工艺参数, 选取电解质投放量(A)、电压值(B)、反应溶液的 pH 值(C)三个因素, 每个因素选取三个水平, 按照三因素三水平设计正交试验, 如表 1 所示.

根据设计的正交试验进行罗丹明 B 降解实验, 以降解率作为衡量指标, 采用极差法对正交试验结果进行分析, 结果见表 2.

由表 2 的结果可知, 各因素对罗丹明 B 降解率的显著性水平依次为: 电压值(B) > 电解质投放量(A) > 反应液 pH 值(C). AlCoCrFeNiCu 高熵合金 electro - Fenton 法降解罗丹明 B 的最佳工艺为: B3A3C2, 即电压值为 7 V, 电解质投放量为 40 mmol/L, 反应溶液的 pH 值为 4, 该条件下罗丹明 B 的降解率最高, 为 93.98%.

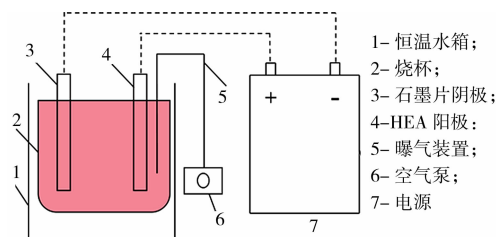


图 1 电芬顿反应装置图

Fig. 1 Diagram of the electro - Fenton reaction device

表 1 正交试验因素和水平表

实验序号	A/(mmol · L ⁻¹)	B/V	C
1	20	3	2
2	30	5	4
3	40	7	6

2.1.1 电压对罗丹明 B 降解率的影响

图 2 为不同电压下 electro-Fenton 法降解罗丹明 B 的降解率与时间的关系图. 由图可知, 随着时间的增加, 不同电压下罗丹明 B 的降解率都是增加的; 在降解初期, 降解时间在 2 h 以内时, 降解率随时间增加较快; 2 h 以后, 降解率随时间的延长变化速度缓慢, 尤其是在 7 V 和 9 V 高电压下的降解率随时间基本趋于稳定. 另外从图中还可以看出, 随着电压的增加, 罗丹明 B 的降解率逐渐增加; 在降解时间为 5 h 时, 电压为 9 V 的降解率为 95.96%, 与 7 V 相比仅仅提高了 1.98%. 因此考虑到能耗问题, 电压为 7 V 即可满足 AlCoCrFeNiCu 高熵合金的降解要求.

2.1.2 电解质投放量对罗丹明 B 降解率的影响

图 3 为电解质投放量不同时, 罗丹明 B 的降解率与时间关系图. 从图中可以看出, Na_2SO_4 投放量不同时, 罗丹明 B 的降解率均随时间的增加而增加; 当降解时间在 0.5 h 以内时, 电解质投放量为 20、30、40 mmol/L 时, 罗丹明 B 降解率相差不大, 均低于 50 mmol/L 时的降解率; 当降解时间超过 1 h, 随着电解质投放量的增加, 降解率依次增加, 这说明随着电解质投放量的增加, 有更多的电子传递, electro-Fenton 反应进行得更快, 罗丹明 B 的降解也会更彻底; 当降解时间为 5 h 时, 50 mmol/L 电解质投放量的降解率为 96.7%, 相比 40 mmol/L 时仅仅提高了 2.72%. 考虑材料成本, 电解质投放量为 40 mmol/L 即可满足降解需求.

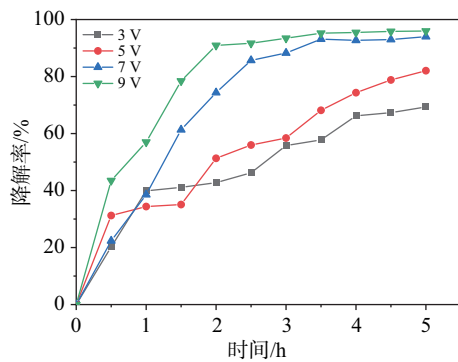


图 2 电压对罗丹明 B 降解率的影响
Fig. 2 The influence of voltages on the degradation rate of Rhodamine B

表 2 正交试验结果分析

Tab. 2 Analysis of orthogonal experiment results

实验序号	A/ (mmol · L ⁻¹)	B/V	C	降解率/%
1	20	3	2	49.46
2	20	5	4	77.01
3	20	7	6	88.97
4	30	3	4	53.30
5	30	5	6	84.85
6	30	7	2	91.27
7	40	3	6	46.91
8	40	5	2	84.51
9	40	7	4	93.98
Ka	71.81	49.89	75.08	
Kb	76.47	82.12	74.76	
Kc	75.11	91.38	73.58	
R	4.66	41.49	1.5	
主次顺序	②	①	③	

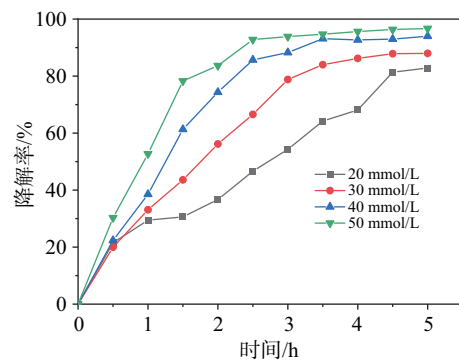


图 3 电解质投放量对罗丹明 B 降解率的影响
Fig. 3 The influence of electrolyte dosage on the degradation rate of Rhodamine B

2.1.3 反应溶液 pH 值对罗丹明 B 降解率的影响

图 4 为不同 pH 值条件下 electro-Fenton 法降解罗丹明 B 的降解率与时间的关系图. 由图可以看出, 随降解时间的增加, 不同 pH 值条件下罗丹明 B 的降解率都是增加的; 当 pH 值 < 7 时, 罗丹明 B 的降解率均超过 80%; 当 pH 值 ≥ 7 时, 降解率均不超过 70%; pH 为 9 时, 罗丹明 B 的降解率仅有 53.76%. 这是由于碱性环境加速了 H_2O_2 分解, 参与 electro-Fenton 反应的 H_2O_2 减少, 使羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 产率降低, 导致降解率不高. 从图中还可以看出, 当降解时间在 2 h 以内时, pH 为 3 的罗丹明 B 降解率最高; 当降解时间超过 2 h 以后, pH 为 4 的降解率提高显著, 超过了 pH 为 3 的降解率; 继续延长至 3.5 h 后, pH 为 3 和 4 的降解率趋于稳定且相差不大, 在时间为 5 h 时, 两者的降解率分别为 94.69% 和 93.98%. 因此考虑到安全、试剂消耗问题, pH 值为 4 即可满足降解要求.

2.2 AlCoCrFeNiCu 高熵合金 electro-Fenton 法中降解罗丹明 B 反应动力学研究

为了进一步探究 AlCoCrFeNiCu 高熵合金为阳极时, electro-Fenton 法降解罗丹明 B 的反应过程, 对不同体系因素条件下罗丹明 B 的降解反应动力学进行研究. 首先需要确定反应级数, 记录初始罗丹明 B 在最大吸收波长 (554 nm) 下的吸光度 A_0 以及不同时间下罗丹明 B 在 554 nm 波长下的吸光度 A_t , 分别采用零级、一级、二级方程对实验数据进行拟合, 以 A_t 、 $\ln(A_t/A_0)$ 、 $1/A_0 - 1/A_t$ 和时间关系作图, 得到反应动力学拟合曲线和相关性系数 R^2 , 见图 5 和表 3. 由表 3 可知, 一级反应的 R^2 最高, 说明 AlCoCrFeNiCu 高熵合金 electro-Fenton 法降解罗丹明 B 的反应最符合一级动力学模型, 即 $\ln(A_t/A_0)$ 与时间 t 呈线性关系, 直线斜率为反应动力学常数 K , 由此可得到一级反应动力学方程式为 $\ln(A_t/A_0) = -0.61756t$.

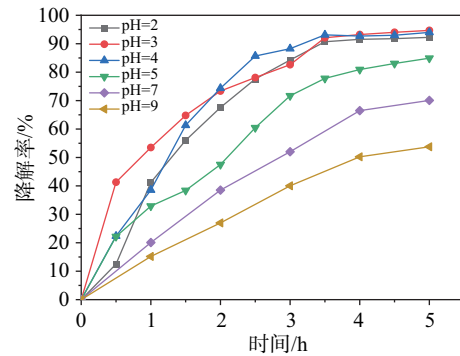


图 4 pH 值对罗丹明 B 降解率的影响
Fig. 4 The influence of pH value on the degradation rate of Rhodamine B

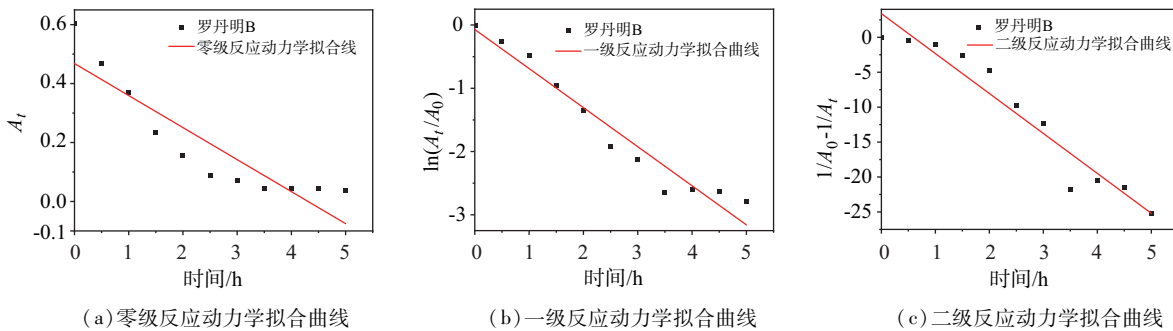


图 5 AlCoCrFeNiCu 高熵合金 electro-Fenton 法降解罗丹明 B 的反应动力学拟合曲线

Fig. 5 The reaction kinetics fitting curve of Rhodamine B degradation by electro-Fenton method with AlCoCrFeNiCu high-entropy alloy

2.2.1 电压对罗丹明 B 降解反应动力学的影响

图 6 和表 4 为不同电压下 AlCoCrFeNiCu 高熵合金电芬顿法降解罗丹明 B 的一级反应动力学拟合曲线和相关参数. 由表 4 可知, 电压为 3、5 和 7 V 时 R^2 均大于 0.90, 符合一级反应动力学模型, 而电压为 9 V 的 R^2 低于 0.90, 说明不符合一级反应动力学模型. 随着电压的增大, 反应动力学常数 K 也逐渐增大, 而且电压从 5 V 增大到 7 V 时, K 增幅为 0.29649 h^{-1} , 比 3 V 到 5 V 时的增幅 0.10122 h^{-1} 大, 说明电压对反应速率的影响明显; 当电压为 7 V 时, K 达到最大值, 说明此时反应速率最快.

2.2.2 电解质投放量对罗丹明 B 降解反应动力学方程的影响

图 7 和表 5 为不同电解质投放量条件下罗丹明 B 的降解反应动力学拟合曲线和相关参数. 由表 5 可知, 四种电解质投放量下, 罗丹明 B 降解反应的 R^2 均大于 0.90, 说明均符合一级反应动力学模型; 随着电解质投放量的增加, 反应动力学常数 K 也增大, 但是增幅逐渐变窄, 当电解质投放量由 40 mmol/L 增大到 50 mmol/L 时, K 从 0.61756 h^{-1} 提高至 0.70971 h^{-1} , 仅提高了 0.09215 h^{-1} , 说明电解质投放量对反应速率的影响越来越小.

2.2.3 pH 值对罗丹明 B 降解反应动力学方程的影响

图 8 和表 6 为不同 pH 值时 electro-Fenton 法降解罗丹明 B 反应动力学拟合曲线和相关参数. 由表 6

表 3 AlCoCrFeNiCu 高熵合金 electro-Fenton 法降解罗丹明 B 的反应级数与相关性系数

Tab. 3 Reaction order and correlation coefficient of Rhodamine B degradation by electro-Fenton method with AlCoCrFeNiCu high-entropy alloy

反应级数	零级	一级	二级
R^2	0.820 19	0.948 63	0.934 19

可知, 相关性系数 R^2 均大于 0.90, 说明 pH 值的增加未改变罗丹明 B 的一级反应级数. 当 pH 从 2 变化到 5 时, 反应动力学常数 K 先略微有所增加, 在 pH 值为 4 时达到最大值 0.61756 h^{-1} , 之后显著下降, 这说明过高或过低的 pH 值(5 或 2)均不能获得较大的降解速率, 只有适中的 pH 值才能获得较高的降解速率, 与上述 pH 值对降解率的影响规律一致.

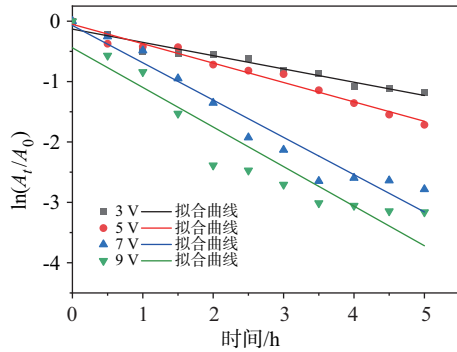


图 6 不同电压下 electro-Fenton 法降解罗丹明 B 的反应动力学拟合曲线

Fig. 6 The reaction kinetics fitting curves of Rhodamine B degradation by electro-Fenton method under different voltages

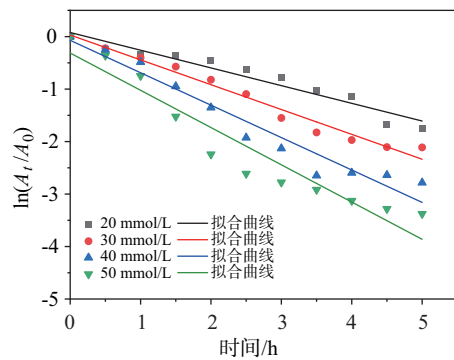


图 7 不同电解质投放量条件下 electro-Fenton 法降解罗丹明 B 的反应动力学拟合曲线

Fig. 7 The reaction kinetics fitting curves of Rhodamine B degradation by electro-Fenton method under different electrolyte dosages

表 5 不同电解质投放量条件下 electro-Fenton 法降解罗丹明 B 的反应动力学相关参数

Tab. 5 The reaction kinetics parameters related to the degradation of Rhodamine B by electro-Fenton method under different electrolyte dosage conditions

电解质投放量/ (mmol · L ⁻¹)	K/h^{-1}	R^2
20	0.337 41	0.938 43
30	0.473 27	0.975 52
40	0.617 56	0.948 63
50	0.709 71	0.918 15

表 4 不同电压下 electro-Fenton 法降解罗丹明 B 的反应动力学相关参数

Tab. 4 The reaction kinetics parameters related to the degradation of Rhodamine B by electro-Fenton method under different voltages

电压值/V	K/h^{-1}	R^2
3	0.219 85	0.956 33
5	0.321 07	0.975 89
7	0.617 56	0.948 63
9		0.893 89

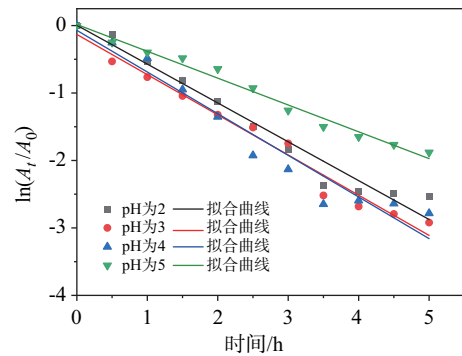


图 8 不同 pH 值条件下 electro-Fenton 法降解罗丹明 B 的反应动力学拟合曲线

Fig. 8 The reaction kinetics fitting curves of Rhodamine B degradation by electro-Fenton method under different pH values

表 6 不同 pH 值条件下 electro-Fenton 法降解罗丹明 B 的反应动力学相关参数

Tab. 6 The reaction kinetics parameters related to the degradation of Rhodamine B by electro-Fenton method under different pH values

pH 值	K/h^{-1}	R^2
2	0.575 86	0.965 68
3	0.595 85	0.977 27
4	0.617 56	0.948 63
5	0.397 77	0.983 68

2.3 AlCoCrFeNiCu 高熵合金 electro - Fenton 法对罗丹明 B 的降解机理分析

为研究 AlCoCrFeNiCu 高熵合金 electro - Fenton 法对罗丹明 B 的降解机理,采用 UV - Vis、FT - IR 对上述最佳条件下的降解过程进行分析.图 9、图 10 分别为 AlCoCrFeNiCu 高熵合金 electro - Fenton 法降解罗丹明 B 的 UV - Vis 图和 FT - IR 图.由图 9 可以看出,未进行降解时罗丹明 B 主要有三个特征吸收峰,波长 256 nm 左右的特征峰是其苯环结构 B 吸收带的峰,360 nm 附近是其共轭结构(氧杂蒽环)中的烯炔吸收峰,554 nm 处对应的是罗丹明 B 的最大吸收波长,主要源自共轭结构中的 C = N 和 C = O 结构^[17-19].当降解时间为 1 h 时,波长 256 nm 左右的峰升高,这主要源于降解反应产生的 H₂O₂ 的特征峰.360 nm 处的峰出现分裂现象,主要是因为降解破坏了罗丹明 B 的共轭结构和苯环结构,使其分解成多个共轭烯炔中间产物^[20].同时,554 nm 处罗丹明 B 的最大吸收波长峰显著降低,说明此时罗丹明 B 共轭结构中的发色基团 C = N 和 C = O 结构逐渐被破坏.当降解时间为 2 h 时,211 nm 处出现了新的吸收峰,对应于苯环的 E₂ 吸收带,可能是罗丹明 B 中的共轭体系被破坏形成了单独的苯环结构^[17],360 nm 处的峰分裂加剧,这可能是因为罗丹明 B 的苯环结构被破坏,开环生成了更长链的共轭烯炔中间产物^[21].随着降解的进行,最大吸收波长 554 nm 处的峰越来越弱,在降解时间为 5 h 时几乎消失,说明罗丹明 B 几乎被完全降解.

由图 10 可以看出,降解未开始时罗丹明 B 的主要吸收峰位置在 1 640 cm⁻¹、1 440 cm⁻¹、1 120 cm⁻¹ 和 613 cm⁻¹ 附近,其中 1 640 cm⁻¹ 为罗丹明 B 羧酸中 O - H 弯曲振动峰和共轭体系中 C = N、C = O 伸缩振动峰^[22-23],1 440 cm⁻¹ 附近为甲基(-CH₃)的面内弯曲振动峰、共轭体系中芳香环 C = C 伸缩振动峰^[24],1 120 cm⁻¹ 为罗丹明 B 中二乙氨基 C - N 和芳香环醚键 C - O - C 伸缩振动峰^[23,25-26],613 cm⁻¹ 为罗丹明 B 芳香环 C - H 面外弯曲振动峰.当降解时间为 1 h 时,3 410 cm⁻¹ 附近出现了较宽的吸收峰,是由 O - H 的伸缩振动引起的^[23],且 1 640 cm⁻¹ 的 O - H 弯曲振动峰强度增强,说明电芬顿反应开始,产生了较多的羟基自由基(·OH).当降解时间为 3 ~ 5 h 时,在 876 cm⁻¹ 处出现了吸收峰,该峰是罗丹明 B 杂蒽环被开环生成独立苯环以及共轭烯炔上的 - C - H - 面外弯曲振动引起的^[23],1 440 cm⁻¹ 处的峰也增强,说明在该阶段生成了共轭烯炔和单独的苯环结构,与图 9 中 360 nm 处峰的分裂和 211 nm 处峰的出现相呼应,这表明罗丹明 B 被降解而发生结构分解.

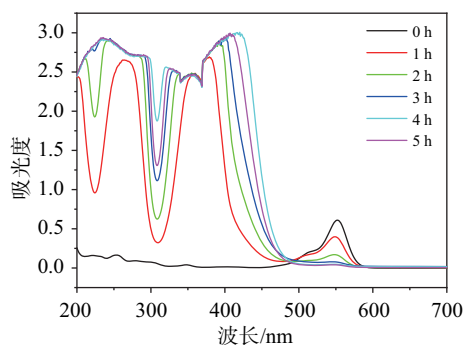


图 9 AlCoCrFeNiCu 高熵合金 electro - Fenton 法降解罗丹明 B 的 UV - Vis 图

Fig. 9 UV - Vis spectra of Rhodamine B degradation by electro - Fenton method using AlCoCrFeNiCu high - entropy alloy

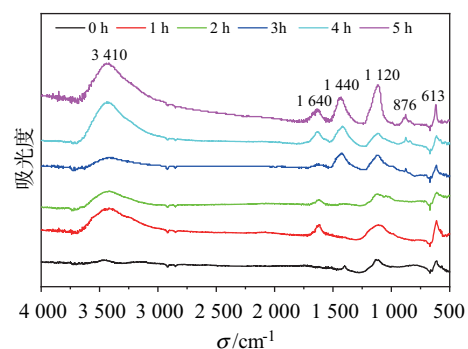


图 10 AlCoCrFeNiCu 高熵合金 electro - Fenton 法降解罗丹明 B 的 FT - IR 图

Fig. 10 FT - IR spectra of Rhodamine B degradation by electro - Fenton method using AlCoCrFeNiCu high - entropy alloy

2.4 electro - Fenton 反应前后 AlCoCrFeNiCu 高熵合金组织结构分析

图 11(a)和(b)分别是 electro - Fenton 反应前后 AlCoCrFeNiCu 高熵合金的 SEM 图.由图 11(a)可以看出,AlCoCrFeNiCu 高熵合金由规则的树枝晶构成,枝晶间空隙较少.由图 11(b)可以看出,高熵合金枝晶间的孔隙明显变大变多,这说明 electro - Fenton 法降解罗丹明 B 过程中,作为阳极的高熵合金发生了晶间腐蚀^[27].

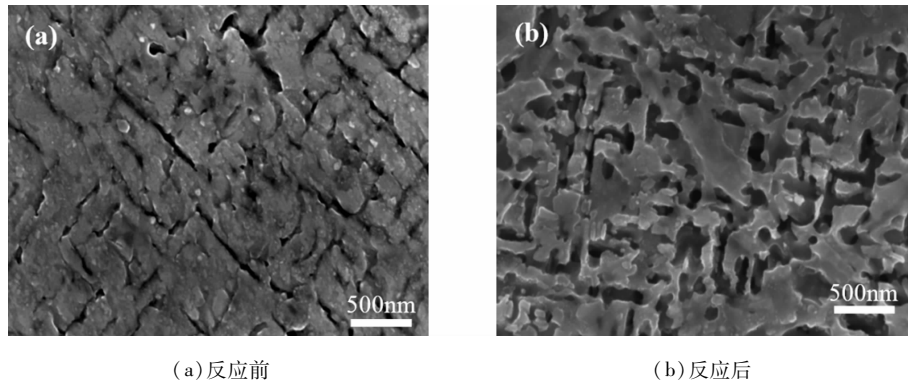


图 11 AlCoCrFeNiCu 高熵合金在 electro - Fenton 法降解罗丹明 B 前后的 SEM 图
Fig. 11 SEM images of AlCoCrFeNiCu high - entropy alloy before and after Rhodamine B degradation by electro - Fenton method

为了进一步研究 AlCoCrFeNiCu 高熵合金中枝晶和枝晶间的元素组成,对电芬顿反应前后的高熵合金进行了 EDS 面扫,结果见图 12 和图 13. 由图 12 可以看出,电芬顿反应前 Fe、Cr、Co、Ni 的相对含量均比较符合合金的设计,这是因为这四种元素的原子半径相近,且相互之间的混合焓相对较低,可以很好地固溶;而 Al、Cu 含量相对较少,主要是因为 Al、Cu 的熔点比其他四种元素低,高温烧结过程中易发生烧损^[28]. Co、Cr、Fe、Ni、Cu 分布均匀,Al 存在部分偏聚,这是因为 Al 具有较大的原子半径,与其他五种元素的原子尺寸差异较大,难以在固溶体中均匀分布. 由图 13 可以看出,电芬顿反应后 AlCoCrFeNiCu 高熵合金中六种元素分布都比较均匀,无明显偏聚现象. 从原子百分比结果来看,Fe、Cr、Co、Ni 的相对含量仍比较符合合金设计,Al、Cu 含量仍然较少,但合金中出现了少量的 O,这说明电芬顿反应后高熵合金发生了氧化.

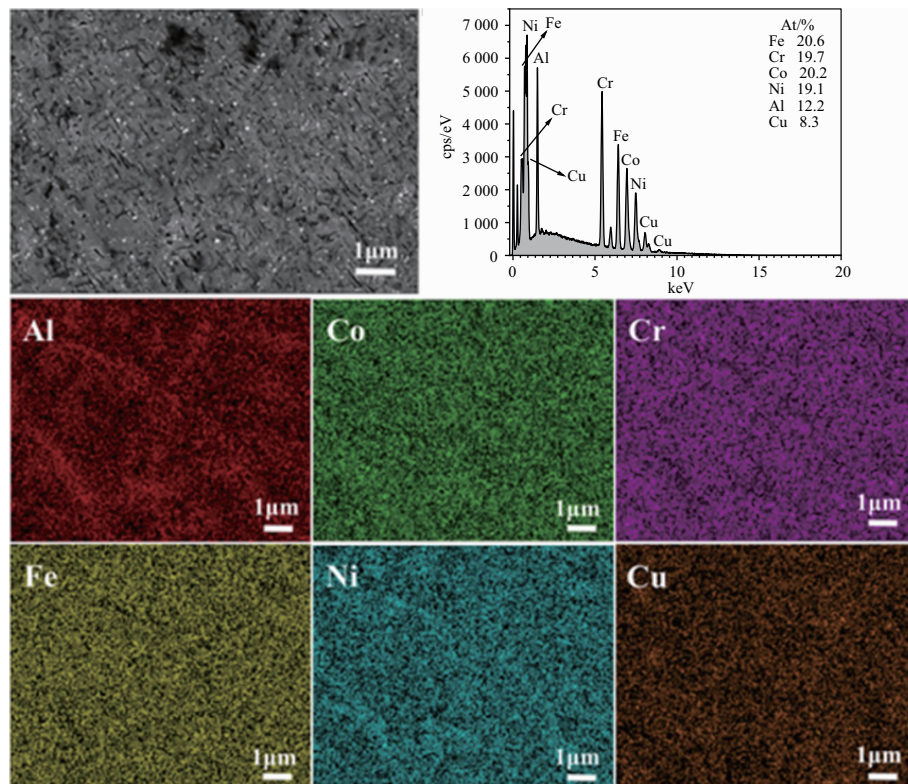


图 12 electro - Fenton 反应前 AlCoCrFeNiCu 高熵合金 EDS 面扫图
Fig. 12 EDS surface scan of AlCoCrFeNiCu high - entropy alloy before electro - Fenton reaction

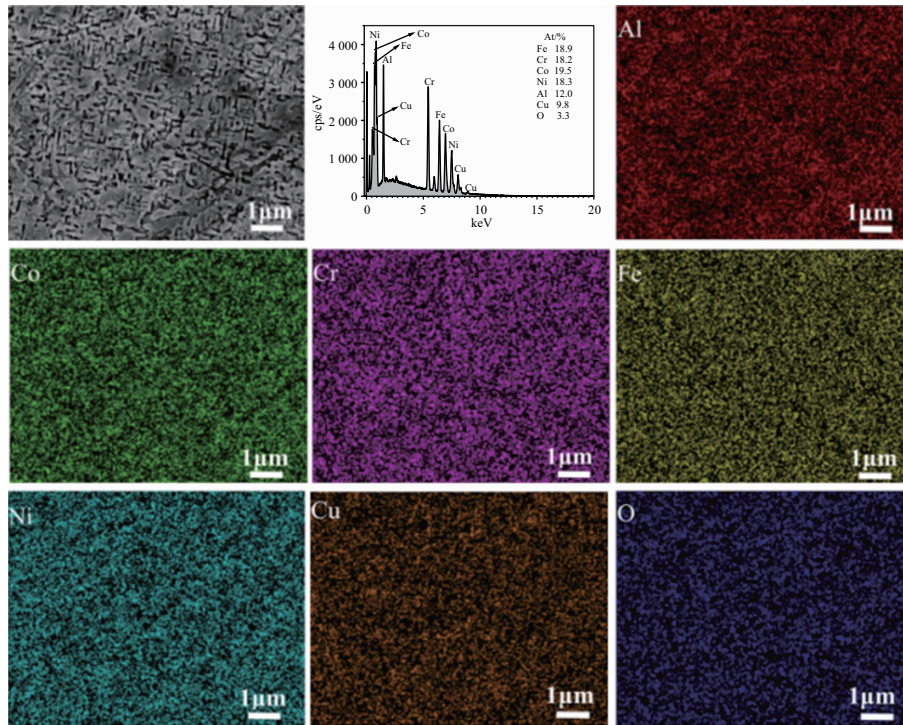


图 13 electro - Fenton 反应后 AlCoCrFeNiCu 高熵合金 EDS 面扫图

Fig. 13 EDS surface scan of AlCoCrFeNiCu high - entropy alloy after electro - Fenton reaction

图 14 为 electro - Fenton 反应前后 AlCoCrFeNiCu 高熵合金的 XRD 图. 由图可知, 反应前后高熵合金的 XRD 图比较相似, 均是以 FCC 为主、BCC 为辅的双相结构. 其中, 2θ 为 43.9° 、 51.1° 和 75.2° 处的衍射峰为 FCC 相, 分别对应于 (111) 面、(200) 面和 (220) 面; 2θ 为 29.5° 、 44.9° 、 65.2° 和 82.4° 处的衍射峰为 BCC 相, 分别对应于 (100) 面、(110) 面、(200) 面和 (211) 面. XRD 结果说明 AlCoCrFeNiCu 高熵合金的物相结构没有发生明显改变, 表明其在 electro - Fenton 反应过程中具有较高的稳定性.

表 7 为目前较为常用的几种阳极材料. 可以发现, 虽然 BDD 和铂电极的降解率较高, 但其制备工艺复杂、成本极其昂贵; 铁电极容易腐蚀、使用寿命短; 真空电弧熔炼法制备的 $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFe}_2\text{Ni}$ 和选择性激光熔化技术制备的 FeMnCoCr 高熵合金的降解率又较低, 对比本文用粉末冶金法制备的 AlCoCrFeNiCu 高熵合金, 具有降解率高、成本低、稳定性高等优点.

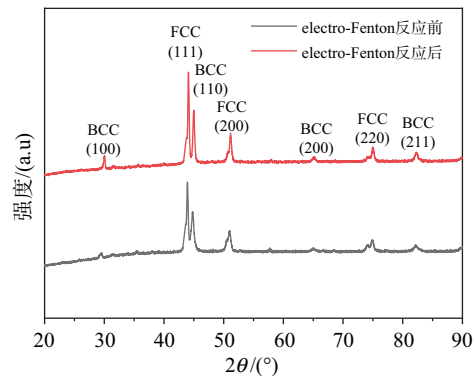


图 14 electro - Fenton 反应前后 AlCoCrFeNiCu 高熵合金的 XRD 图

Fig. 14 X - ray diffraction patterns of AlCoCrFeNiCu high - entropy alloy before and after electro - Fenton reaction

表 7 几种阳极材料的降解效果^[6,29-32]Tab. 7 Degradation performance of several anode materials^[6,29-32]

阳极材料	制备方法	降解对象	降解率/%
$\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFe}_2\text{Ni}$	真空电弧熔炼法	甲基橙	83.37
铁(Fe)	—	活性红 3BS	86
FeMnCoCr	选择性激光熔化技术	酸红 G(ARG)	77.4
硼掺杂金刚石(BDD)	—	亚甲基蓝	99
铂(Pt)	—	茜素红(alizarin red)	93

3 结 论

本文通过系统研究 AlCoCrFeNiCu 高熵合金为阳极时,不同电压值、电解质投放量和 pH 值对电芬顿法降解罗丹明 B 的影响,得到以下结论:

1) 正交试验得到 AlCoCrFeNiCu 高熵合金电芬顿法降解罗丹明 B 的最佳工艺参数为:电压值为 7 V、电解质投放量为 40 mmol/L、反应溶液 pH 值为 4,该条件下降解率可达 93.98%;各因素对罗丹明 B 降解率的显著性水平依次为:电压值 > 电解质投放量 > 反应溶液 pH 值。

2) 罗丹明 B 的降解率随降解时间的增加而提高,随电压值和电解质投放量的增大而增大,而随 pH 值的增大先增大后减小。

3) AlCoCrFeNiCu 高熵合金电芬顿法降解罗丹明 B 符合一级反应动力学特征;增加电压值会改变罗丹明 B 的降解反应级数,电解质投放量和 pH 值的变化不会改变其反应级数;动力学常数随电压值和电解质投放量的增大而增大,随 pH 值的增大先增大后减小。

4) AlCoCrFeNiCu 高熵合金降解罗丹明 B 是通过电芬顿反应产生的 H_2O_2 提供羟基自由基($\cdot OH$)破坏罗丹明 B 共轭体系中的 $C=O$ 、 $C=N$ 和苯环结构进行的。

5) AlCoCrFeNiCu 高熵合金由规则的树枝晶构成,除 Al 有轻微偏析外,其他组元分布均匀,电芬顿反应使高熵合金发生了晶间腐蚀,枝晶间孔隙增大;电芬顿反应前后 AlCoCrFeNiCu 高熵合金物相未发生明显变化,均是以 FCC 为主、BCC 为辅的双相结构。

参考文献:

- [1] SINGH D, SINGH D, MISHRA V, et al. Strategies for biological treatment of waste water: A critical review[J]. Journal of Cleaner Production, 2024, 454: 142266.
- [2] LIU Q. Treatment technology of difficult - biodegradable printing and dyeing waste - water[J]. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2020, 514(5): 052017.
- [3] 杜茂华,李皓芯,任婧,等. 改性阴极生物电芬顿系统降解罗丹明 B[J]. 中国环境科学, 2021, 41(4): 1681 - 1688.
DU M H, LI H X, REN J, et al. Electricity production and Rhodation B degradation in bioelectric Fenton system with modified cathode[J]. China Environmental Science, 2021, 41(4): 1681 - 1688.
- [4] KULEYIN A, GÖK A, AKBAL F. Treatment of textile industry wastewater by electro - Fenton process using graphite electrodes in batch and continuous mode[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(1): 104782.
- [5] 赵远,胡丞杨,李佳霖,等. 高熵合金抗氢脆性能的研究进展[J]. 钢铁研究学报, 2025, 37(1): 1 - 13.
ZHAO Y, HU C Y, LI J L, et al. Resistance to hydrogen embrittlement of high entropy alloys[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2025, 37(1): 1 - 13.
- [6] 李倩. $Al_{0.3}CoCrFe_xNi$ 高熵合金在电芬顿反应中的耐蚀性及其降解印染废水的应用[D]. 西安:西安工业大学, 2022.
LI Q. Corrosion resistance of $Al_{0.3}CoCrFe_xNi$ high entropy alloys in electro - fenton reaction and its application in the degradation of printing and dyeing wastewater[D]. Xi'an: Xi'an Technological University, 2022.
- [7] HASSAN N H, NATSIR N S M, RAHMAN S N A, et al. Development of high entropy alloy (HEA) as catalyst for azo dye degradation in Fenton process[J]. Journal of Physics: Conference Series, 2021, 2129(1): 012101.
- [8] 焦守峰. 高熵合金与 E - Fenton 试剂处理染料废水实验研究[J]. 山西化工, 2024, 44(6): 20 - 22.
JIAO S F. Experimental study on the treatment of dye wastewater with high entropy alloy and E - Fenton reagent[J]. Shanxi Chemical Industry, 2024, 44(6): 20 - 22.
- [9] 江佳阳,杜景红,严继康,等. 粉末冶金法制备 $Al_xCuFeNiCoCr$ 高熵合金及其性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2022, 51(2): 392 - 399.
JIANG J Y, DU J H, YAN J K, et al. Preparation of $Al_xCuFeNiCoCr$ high - entropy alloy by powder metallurgy method and its properties[J]. RARE METAL MATERIALS AND ENGINEERING, 2022, 51(2): 392 - 399.
- [10] HU R, DU J H, ZHANG Y J, et al. Microstructure and corrosion properties of $Al_xCuFeNiCoCr$ ($x=0.5, 1.0, 1.5, 2.0$) high entropy alloys with Al content[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 921: 165455.
- [11] LV J H, DU J H, HU R, et al. Effects of carbon nanotubes and nickel - plated carbon nanotubes on the microstructure and me-

- chanical properties of AlCoCrFeNiCu high entropy alloy[J]. *Metals and Materials International*, 2024, 30(8): 2331 – 2341.
- [12] VAIDYA M, MURALIKRISHNA G M, MURTY B S. High – entropy alloys by mechanical alloying: A review[J]. *Journal of Materials Research*, 2019, 34(5): 664 – 686.
- [13] CHEN X, LI Q H, LIU Y, et al. Oxidation behavior of the AlCoCrFeNiCu_{0.5} high – entropy alloy at 800 °C and 900 °C[J]. *Metals and Materials International*, 2025, 31(7): 1982 – 1995.
- [14] 李礼, 叶宏, 刘越, 等. 激光熔覆 AlCoCrFeNiCu 高熵合金工艺优化及耐蚀性研究[J]. *表面技术*, 2022, 51(7): 388 – 396.
LI L, YE H, LIU Y, et al. Process optimization and corrosion resistance of laser cladding AlCoCrFeNiCu high – entropy alloy[J]. *Surface Technology*, 2022, 51(7): 388 – 396.
- [15] YUAN B L, LI C Q, DONG Y, et al. Selective laser melting of the Al_{0.3}CoCrFeNiCu high – entropy alloy: Processing parameters, microstructure and mechanical properties[J]. *Materials & Design*, 2022, 220: 110847.
- [16] WANG W, WANG Q N, PENG Y Y, et al. Efficient degradation of methyl orange in wastewater via bio – electro – Fenton system: Optimization, pathway investigation and process evaluation[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2024, 99(5): 1240 – 1249.
- [17] 胡坪, 王氢. 仪器分析[M]. 5版. 北京: 高等教育出版社, 2019: 262 – 265.
- [18] RADEMACHER P, KOWSKI K, HOPF H, et al. Photoelectron spectra and electronic structures of highly substituted polyenes[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2001, 567: 11 – 18.
- [19] 田东凡, 王玉如, 宋薇, 等. UV/PMS 降解水中罗丹明 B 的动力学及反应机理[J]. *环境科学学报*, 2018, 38(5): 1868 – 1876.
TIAN D F, WANG Y R, SONG W, et al. Degradation of Rhodamine B in aqueous solution by UV/PMS system: Kinetics and reaction mechanism[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2018, 38(5): 1868 – 1876.
- [20] YUAN H, CAO C Z. A substructure – based topological quantum chemistry approach for the estimation of the ultraviolet absorption energy of some substituted linear conjugated compounds[J]. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2016, 1096: 66 – 73.
- [21] WANG Z C, ZHANG Y F, LI X H, et al. One pot synthesis and crystal of N – benzoyl(benzo)thiazol – 2 – amine borodifluoride complexes(NBO) with aggregation induced luminescence properties[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2025, 1321: 139761.
- [22] WANG L Y, CAO C, QU J Y, et al. Substituent effects on the stretching vibration frequencies of C = C bridge bond in aryl ethylene with furyl or thienyl group[J]. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 2023, 36(2): 43 – 48.
- [23] DUKALI R, RADOVIC I, STOJANOVIC D, et al. Electrospinning of laser dye Rhodamine B – doped poly(methyl methacrylate) nanofibers[J]. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 2014, 79(7): 867 – 880.
- [24] LI S, YANG M X, WANG H, et al. Adsorption of microplastics on aquifer media: Effects of the action time, initial concentration, ionic strength, ionic types and dissolved organic matter[J]. *Environmental Pollution*, 2022, 308: 119482.
- [25] DOROSHENKO I Y. Matrix isolation study of the formation of methanol cluster structures in the spectral region of C – O and O – H stretch vibrations[J]. *Low Temperature Physics*, 2011, 37(7): 604 – 608.
- [26] SINDHUJA S, KARNAN M, GAYATHRI R. Spectral, structural, in silico ADMET biological, factor group, and molecular docking study of 2,6 – dinitrophenol[J]. *Journal of the Indian Chemical Society*, 2024, 101(7): 101144.
- [27] LI F M, HUANG L, ZAMAN S, et al. Corrosion chemistry of electrocatalysts[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(52): 2200840.
- [28] 李礼. 激光熔覆 Al_xCoCrFeNiCu 高熵合金涂层的组织与性能研究[D]. 重庆: 重庆理工大学, 2022.
LI L. Microstructure and properties of laser cladding Al_xCoCrFeNiCu high – entropy alloy coatings[D]. Chongqing: Chongqing University of Technology, 2022.
- [29] 王美陵. 染料废水的电芬顿处理工艺研究[D]. 石家庄: 河北科技大学, 2019.
WANG M L. Study on electron Fenton treatment process of dye wastewater[D]. Shijiazhuang: Hebei University of Science and Technology, 2019.
- [30] CHENG L S, DENG C, HUANG Y S, et al. Mechanical and catalytic degradation properties of porous FeMnCoCr high – entropy alloy structures fabricated by selective laser melting additive manufacturing[J]. *Materials*, 2025, 18(1): 185.
- [31] BRILLAS E, MARTÍNEZ – HUITLE C A. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 166/167: 603 – 643.
- [32] PANIZZA M, CERISOLA G. Electro – Fenton degradation of synthetic dyes[J]. *Water Research*, 2009, 43(2): 339 – 344.