

胡启立, 庞舒月. 富含氧空位氧化镁微米棒选择性除磷性能与机理 [J]. 中国环境科学, 2025,45(2):776-786.

Hu Q L, Pang S Y. Selective phosphate removal of oxygen vacancy-rich magnesium oxide microrods: Performance and mechanism [J]. China Environmental Science, 2025,45(2):776-786.

## 富含氧空位氧化镁微米棒选择性除磷性能与机理

胡启立<sup>1,2\*</sup>, 庞舒月<sup>2</sup> (1.四川轻化工大学化学与环境工程学院, 四川 自贡 643000; 2.成都理工大学生态环境学院, 四川 成都 610059)

**摘要:** 通过化学沉淀法耦合高温煅烧制备了富含氧空位氧化镁(OV-MgO)微米棒, 探究了吸附剂投加量、溶液 pH 值以及共存离子和腐殖酸对其除磷特性的影响, 采用吸附动力学和等温线模型分析了磷酸盐吸附的传质过程和平衡特性, 并通过 X 射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、电子顺磁共振(EPR)和 X 射线光电子能谱(XPS)等揭示了磷酸盐的吸附机理。结果表明, OV-MgO 微米棒是一种介孔材料, 总孔容为 0.18cm<sup>3</sup>/g, 在 pH=3~6 时具有良好的耐酸性。磷酸盐吸附受 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 离子的影响, 但其吸附量仅分别下降了 5.18% 和 4.67%, 表现出极高的选择性。溶液中存在的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 和 Ca<sup>2+</sup> 离子可通过形成鸟粪石晶体和磷酸钙沉淀促进磷酸盐吸附。磷酸盐在 OV-MgO 微米棒上吸附遵循分形伪一级动力学模型(Adj. R<sup>2</sup>=0.9979 和 RMSE=3.25)。Vermeulen 模型的拟合结果表明, 颗粒内扩散是速率控制步骤。Langmuir 等温线模型预测的最大吸附量为 267.1mg/g (以 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P 计)。磷酸盐吸附机理主要包括配体交换、表面沉淀和氧空位捕捉。

**关键词:** 吸附; 磷酸盐; 氧空位; 选择性; 机理

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2025)02-0776-11

**Selective phosphate removal of oxygen vacancy-rich magnesium oxide microrods: Performance and mechanism.** HU Qi-li<sup>1,2\*</sup>, PANG Shu-yue<sup>2</sup> (1.School of Chemical and Environmental Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China; 2.College of Ecology and Environment, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China). *China Environmental Science*, 2025,45(2): 776-786

**Abstract:** Oxygen vacancy-rich magnesium oxide (OV-MgO) microrods were prepared through the combination of chemical precipitation method with high-temperature calcination. The effects of adsorbent dosage, pH values of the solution, coexisting ions and humic acid on the phosphate removal performance were explored. The adsorption kinetic and isotherm models were used to analyze the mass transfer process and the equilibrium characteristics of phosphate adsorption. X-ray diffraction (XRD), Fourier Transform infrared spectroscopy (FTIR), electron paramagnetic resonance (EPR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) were adopted to reveal the phosphate adsorption mechanisms. The results indicated that OV-MgO microrod was a mesoporous material with a total pore volume of 0.18cm<sup>3</sup>/g, and had a good acid resistance. The phosphate adsorption was influenced by SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ions, but its adsorption capacity only decreased by 5.18% and 4.67%, respectively, exhibiting an extremely high selectivity. NH<sub>4</sub><sup>+</sup> and Ca<sup>2+</sup> ions present in the solution contributed to the phosphate adsorption based on the formation of struvite crystals and calcium phosphate precipitates. The adsorption of phosphate on OV MgO nanorods followed the fractal-like pseudo-first-order kinetic model (Adj. R<sup>2</sup>=0.9979 and RMSE=3.25). The fitting result of the Vermeulen model indicated that the intraparticle diffusion was the rate-controlling step. The maximum adsorption capacity predicted by the Langmuir isotherm model was 267.1mg/g (as PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P). The adsorption mechanisms of phosphate mainly included ligand exchange, surface precipitation and oxygen vacancy capture.

**Key words:** adsorption; phosphate; oxygen vacancy; selectivity; mechanism

磷和氮是我国水体富营养化的两种限制性营养元素<sup>[1-4]</sup>。为了有效降低水体富营养化治理成本,应采取“放宽控氮、集中控磷”的策略<sup>[5]</sup>。因此,研发高效的除磷技术对减轻受纳水体磷污染具有重要的现实意义。选择性吸附具有操作简单、二次污染小、成本效益高、甚至完全去除微量污染物等优势,在处理含磷废水时极具竞争和发展潜力<sup>[6-7]</sup>。常用的吸附剂有

生物质基材料、天然矿物类材料、金属氧化物、金属有机框架(MOFs)、层状双氢氧化物(LDHs)等。其中,金属氧化物因其对磷酸盐具有很高的特异性

收稿日期: 2024-07-01

基金项目: 四川省自然科学基金(2024NSFSC0888);四川轻化工大学第二批人才引进项目(2024RC060)

\* 责任编辑, 讲师, huqili@suse.edu.cn

亲和力和被认为是一种极具应用前景的吸附材料,在强化除磷研究中受到广泛关注<sup>[8]</sup>。据报道,铝改性沸石<sup>[1]</sup>、La/Fe 氧化物<sup>[9]</sup>和 CeO<sub>2</sub> 颗粒<sup>[10]</sup>的最大吸附量分别为 26.2、94.9 和 77.08mg/g。在处理过程中存在的主要问题是磷酸盐的吸附量偏低,并且易受溶液中共存离子的干扰,这就限制了它们在工业规模上的应用。因此,迫切需要开发一种高效、选择性好的除磷吸附剂以有效控制磷排放。

近年来,氧空位捕捉在污水除磷研究中逐渐受到关注。在金属(氢)氧化物表面引入氧空位以增加配位不饱和金属原子的数量,有助于提高其吸附性能<sup>[11-12]</sup>。在金属(氢)氧化物中引入氧空位的常用方法包括水热/溶剂热法、共沉淀法、溶胶-凝胶法、高温煅烧及其组合。例如,碳模板法耦合高温煅烧合成的介孔 La/Zr 氧化物,其最大吸附量为 94.3mg/g<sup>[11]</sup>。共沉淀法制备的富含氧空位的 LAH-1/10 复合材料,其吸附量高达 128.2mg/g<sup>[13]</sup>。据报道,金属镁在地壳中的丰度高达 0.029,并且对磷酸盐具有很高的亲和力( $pK_{sp}=23.98$ )<sup>[14]</sup>。借此,本研究采用化学沉淀法耦合高温煅烧制备了富含氧空位氧化镁微米棒,有效克服了当前除磷材料吸附量低、选择性差等问题,通过探究其除磷性能与机理,可为研发富含氧空位的金属氧化物材料提供理论参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 OV-MgO 制备

本研究使用的化学试剂均为分析纯,采用化学沉淀法耦合高温煅烧制备富含氧空位氧化镁微米棒,具体制备过程如下:准确称取 5.128g 六水合硝酸镁溶于 100mL 去离子水中,在磁力搅拌下滴加 25mL 碳酸钠溶液(0.8mol/L),继续搅拌 12h。经离心、洗涤、干燥后研成粉末(该粉末记为 OV-MgO 的前体物),并置于马弗炉中煅烧,以 5°C/min 的升温速率升至 500°C,并保持 4h,即可获得 OV-MgO 微米棒。

### 1.2 材料表征

采用场发射扫描电子显微镜(FESEM)耦合能谱仪(EDS)观察磷酸盐吸附前后 OV-MgO 的表面形貌特征并测定其表面元素含量(JSM-7800F Prime, JEOL, 日本),全自动比表面积及孔隙度分析仪(BET)测定 OV-MgO 的比表面积、孔容和孔径分布(Quadrascorb-evo<sup>TM</sup>, Quantachrome, 美国);激光粒度

分析仪(LPSA)测定 OV-MgO 的粒径分布(Mastersizer 2000, Malvern, 英国); Zeta 电位仪测定磷酸盐吸附前后 OV-MgO 的零电荷点(Zetasizer Nano S90, Malvern, 英国);X 射线衍射仪(XRD)分析磷酸盐吸附前后 OV-MgO 的晶体结构(SmartLab 9, Rigaku 日本);电子顺磁共振仪(EPR)测定前体物以及磷酸盐吸附前后 OV-MgO 的氧空位(A-300, Bruker, 德国);傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)识别磷酸盐吸附前后 OV-MgO 的表面官能团(Nicolet 670, Thermo Fisher Scientific, 美国);X 射线光电子能谱仪(XPS)分析 Mg 1s、O 1s 和 P 2p 的化学态(ESCALAB 250Xi, Thermo Fisher Scientific, 美国)。

### 1.3 批实验

本研究所述的磷酸盐浓度或吸附量均以 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P 计,采用电阻率为 18.2MΩ·cm 的去离子水配置所需浓度的磷酸盐溶液。除非另有说明,所有批实验按如下方式进行:将 0.05g 吸附剂分别加入一系列含有 100mL 磷酸盐溶液(100mg/L)的锥形瓶中,并置于恒温水浴摇床中,转速为 150r/min,反应温度为 25°C,反应时间为 24h。测量前,待测水样均采用 0.45μm 一次性滤膜过滤。反应后,溶液中的 Mg<sup>2+</sup> 浓度通过离子色谱仪测定(ICS600, Thermo Fisher Scientific, 美国),并采用紫外-可见分光光度计在波长 700nm 处测定磷酸盐浓度(UV759CRT, 佑科仪器, 中国)。研究了吸附剂投加量(0.1~0.7g/L)、初始磷酸盐浓度(20~200mg/L)、溶液 pH 值(3~11)、反应时间(2min~24h)、共存无机离子(Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>;浓度为 1 和 3mmol/L)和腐殖酸(HA;浓度为 30 和 50 mg/L)对磷酸盐吸附性能的影响,所需的溶液 pH 值通过 NaOH 或 HCl 溶液(1mol/L)进行调节,将不同反应时间和初始磷酸盐浓度下所获得的实验结果分别用于动力学和等温线研究。

### 1.4 吸附动力学和等温线模型

为了探究磷酸盐吸附过程中的动态吸附行为和传质路径,本研究采用伪一级动力学模型、分形伪一级动力学模型和 Vermeulen 模型分析磷酸盐在 OV-MgO 微米棒上吸附的动力学数据。

$$q_t = q_e \cdot [1 - e^{-k_1 t}] \quad (1)$$

$$q_t = q_e \cdot \left\{ 1 - e^{-\frac{k_1 q_e (1-n)}{1-n} t} \right\} \quad (2)$$

$$q_t = q_e \cdot \sqrt{1 - e^{-\frac{D\pi^2}{r^2}t}} \quad (3)$$

式中: $q_t$  和  $q_e$  分别表示  $t$  时刻和平衡时刻 OV-MgO 对磷酸盐的单位吸附量(mg/g); $k_1$  为伪一级速率常数 ( $\text{min}^{-1}$ );  $k_{1,0}$  为分形伪一级速率常数( $\text{min}^{-(1-h)}$ ); $h$  为分形指数,是一个无量纲常数( $0 \leq h \leq 1$ ); $D$  为颗粒内扩散系数( $\text{cm}^2/\text{min}$ ); $r$  为吸附剂颗粒的平均半径(cm); $t$  为反应时间(min).

为了评估 OV-MgO 微米棒对磷酸盐的亲合力和预测最大吸附量,本研究采用 Langmuir 和

Freundlich 等温线模型分析不同初始磷酸盐浓度下的平衡数据.

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

式中: $q_e$  为平衡时刻 OV-MgO 对磷酸盐的单位吸附量,mg/g; $C_e$  为平衡时刻的磷酸盐浓度,mg/L; $q_{\max}$  为最大吸附量,mg/g; $K_L$  为吸附平衡常数,L/mg; $K_F$  和  $n$  为与温度有关的经验常数( $K_F$  的单位为  $\text{L}^{1/n}/(\text{g}\cdot\text{mg}^{(1+1/n)})$ ,  $n$  是无量纲的).

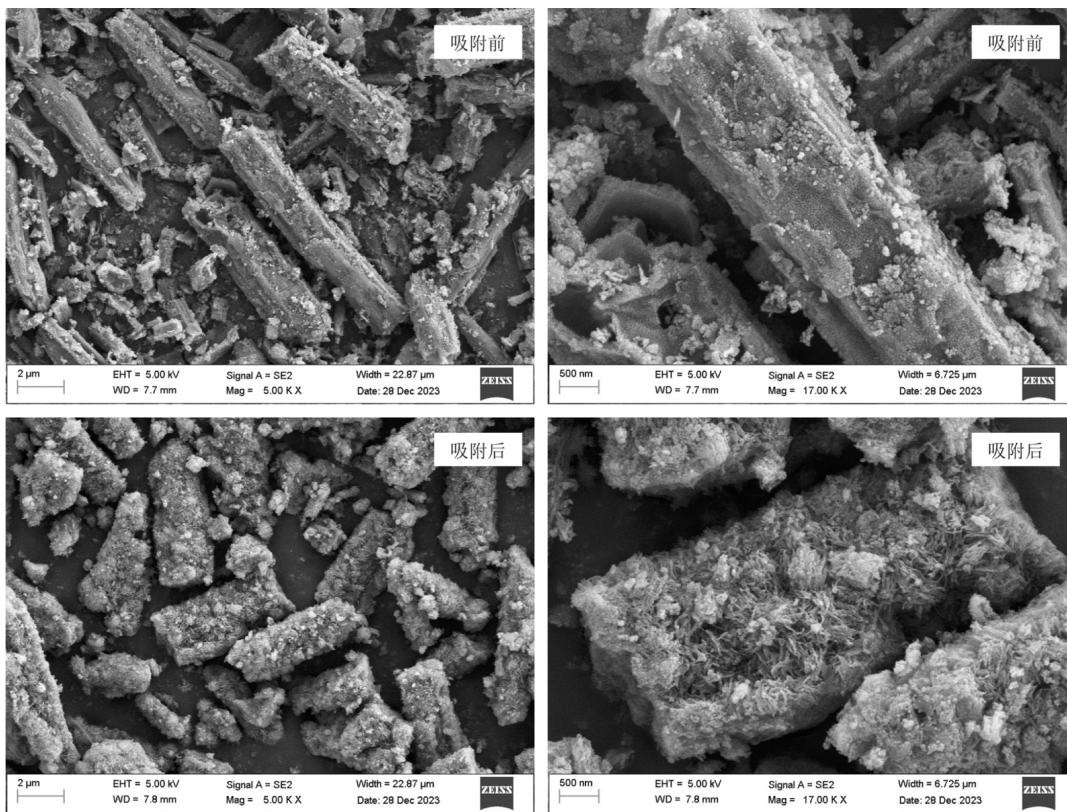


图1 磷酸盐在 OV-MgO 微米棒上吸附的 SEM 图

Fig.1 SEM images for phosphate adsorption on OV-MgO microrods

### 1.5 误差分析

本研究通过 OriginPro 2021 软件内置的 Levenberg-Marquardt 算法对动力学和等温线数据进行拟合,拟合曲线的置信水平为 95%.误差统计量可用于定量评价动力学和等温线模型的拟合质量,如校正决定系数(Adj.  $R^2$ )和均方根误差(RMSE). Adj.  $R^2$  的优势在于消除了自由度的不利影响,即其值不受模型参数个数的影响;而 RMSE 消除了动力学和等温线数据点数量的影响.

$$\text{Adj. } R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \left( \frac{n-1}{n-p} \right) \quad (6)$$

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2} \quad (7)$$

式中: $y_i$  为实测的吸附量( $y$  表示  $q_t$  或  $q_e$ );  $\hat{y}_i$  为模型预测的吸附量; $\bar{y}$  为所有实测吸附量的平均值; $n$  为动力学或平衡数据的数量; $p$  为动力学或等温线模型参

数的数量.

## 2 结果与讨论

### 2.1 OV-MgO 的物理性质

为了观察磷酸盐吸附前后 OV-MgO 的表面形貌特征,本研究采用了场发射扫描电子显微镜对其进行表征.如图 1 所示,OV-MgO 呈棒状结构,表面较为光滑、致密且缺乏多孔结构,其表面附着了一些碎屑物.吸附磷酸盐后,OV-MgO 微米棒的颗粒尺寸变得更加均匀.表面也变得相对疏松,并附有許多细小的薄片.EDS 测试结果表明,镁(Mg)、氧(O)、碳(C)元素的质量百分比分别为 29.3%、30.8%和 39.5%;吸附磷酸盐后,镁元素的含量下降至 19.5%,表明吸附过程中有大量的镁离子溶出.经离子色谱仪测定,溶液中  $Mg^{2+}$  离子浓度约为 3.2mg/L.此外,磷元素的含量达到 7.3%,表明 OV-MgO 微米棒对磷酸盐具有很高的亲和力.

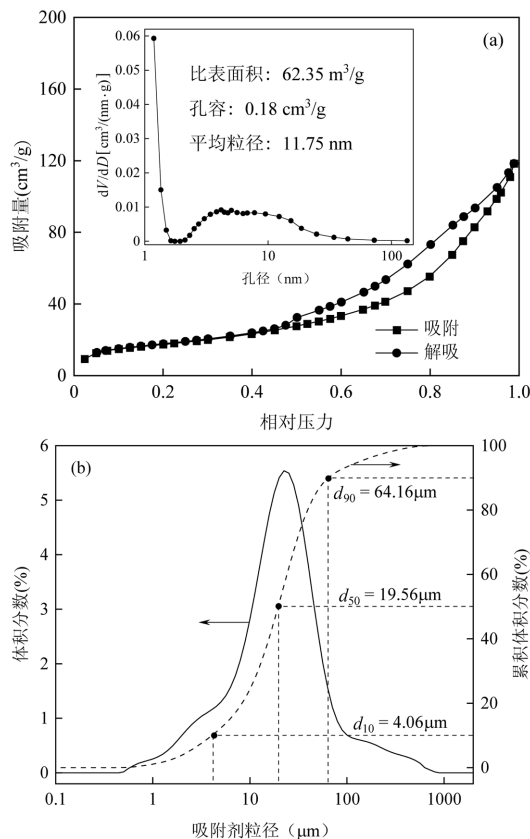


图 2 OV-MgO 微米棒的物理性质

Fig.2 Physical properties of OV-MgO microrods

如图 2(a) 所示,OV-MgO 的比表面积为  $62.35\text{m}^2/\text{g}$ ,总孔容为  $0.18\text{cm}^3/\text{g}$  和平均孔径为

$11.75\text{nm}$ .  $N_2$  吸附-解吸等温线显示了 IV 型并具有 H3 滞后环.在低相对压力下,  $N_2$  以单层吸附为主;随着相对压力的增加,  $N_2$  的吸附量迅速增加;当相对压力增加到一临界值时,会在孔中发生冷凝现象.当孔隙宽度超过一定的临界宽度时,毛细凝结会伴随着滞后环,表明 OV-MgO 微米棒是一种介孔材料<sup>[17]</sup>.OV-MgO 的微孔( $<2\text{nm}$ )、介孔( $2\sim 50\text{nm}$ )和大孔( $>50\text{nm}$ )分别占 4.04%、83.1%和 12.8%.如图 2(b)所示,OV-MgO 的颗粒尺寸主要集中在  $3.17\sim 70.96\mu\text{m}$  之间,达到 84.5%,其平均粒径为  $19.56\mu\text{m}$ .

### 2.2 OV-MgO 除磷特性

投加量是衡量吸附剂除磷效果的重要工艺参数之一,适量地投加吸附剂可兼顾除磷效率和运行成本.如图 3(a)所示,随着 OV-MgO 投加量的增加,吸附量逐渐降低,在  $0.1\sim 0.7\text{g/L}$  范围内,吸附量相应地从  $304\text{mg/g}$  下降至  $141.5\text{mg/g}$ .这是因为在有限体积的磷酸盐溶液中,高投加量导致吸附剂表面活性位点不能被充分利用<sup>[18]</sup>.此外,在高投加量下,OV-MgO 微米棒可能发生团聚,致使其可利用的活性位点减少,进一步降低吸附量.相比之下,磷酸盐的去除率随着投加量的增加而迅速增加,这归因于高投加量下有足够多的吸附位点容纳水中的磷酸盐.当 OV-MgO 投加量为  $0.7\text{g/L}$  时,磷酸盐的去除率达到 99.1%,可对水中磷酸盐进行深度去除.值得注意的是,当投加量超过  $0.5\text{g/L}$  时,除磷效率几乎保持不变.为了降低成本并保持较高的除磷效率, $0.5\text{g/L}$  被认为是最佳投加量,并在后续的实验中使用.

溶液 pH 值不仅会影响吸附质的化学形态,而且会影响吸附剂的表面电荷和官能团解离,从而影响 OV-MgO 的除磷效率<sup>[19]</sup>.如图 3(b)所示,在初始  $\text{pH} = 3\sim 11$  范围内,OV-MgO 的表面始终带正电荷,表明在所研究的 pH 值范围内,OV-MgO 都可以通过静电吸引捕获溶液中的磷酸盐.磷酸盐吸附后,OV-MgO 的 zeta 电位均下降,它的零电荷点在  $\text{pH} = 3.63$  处取得.值得注意的是,在  $\text{pH} = 3.63\sim 11$  范围内,OV-MgO 的 zeta 电位为负,但是仍有大量的磷酸盐被吸附,这表明静电吸引并不是磷酸盐吸附的主要原因.如图 3(c)所示,在  $\text{pH} = 3\sim 6$  时,吸附量几乎保持不变.这是因为在低 pH 值条件下,OV-MgO 微米棒在磷酸盐溶液中发生质子化,形成  $\equiv\text{MgOH}^+$ <sup>[20]</sup>,使得吸附

剂表面带正电荷,可通过静电吸引捕获溶液中的磷酸盐.如图 3(d)所示,在该 pH 值范围内,磷酸盐以  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  为主,因其吸附自由能较低而更容易被 OV-MgO 吸附<sup>[21]</sup>.当溶液 pH 值超过 6 时,OV-MgO 对磷酸盐的吸附量开始下降.在  $\text{pH}=7\sim 11$  时,磷酸盐形态由  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  转变为  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,吸附自由能增大,并且随着溶液 pH 值的升高,OV-MgO 表面质子化减弱,在高 pH 值条件下甚至使吸附剂表面携带负电荷,对磷酸

盐产生静电排斥,同时大量的  $\text{OH}^-$  离子会与磷酸盐竞争吸附位点,导致吸附量下降<sup>[22]</sup>.当达到吸附平衡时,所有溶液 pH 值均保持在 11.2 以上,这是由于吸附剂表面质子化以及溶液中磷酸根离子与吸附剂表面羟基发生配体交换所致.

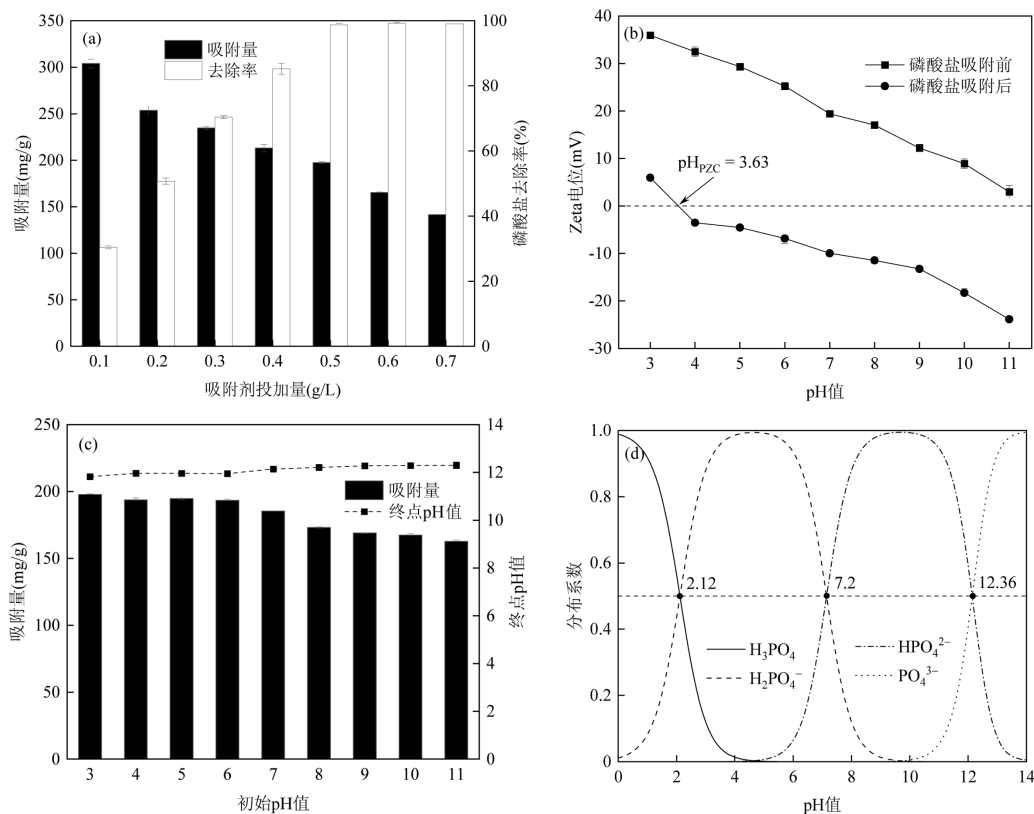
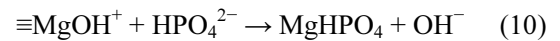
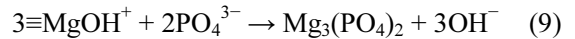


图3 OV-MgO 微米棒的除磷特性

Fig.3 Phosphate removal performance of OV-MgO microrods

实际含磷废水中往往存在多种成分,必须考虑共存的典型化合物对磷酸盐吸附性能的影响<sup>[17]</sup>.共存阴离子通常会与磷酸盐竞争吸附剂表面的活性位点,从而干扰磷酸盐吸附<sup>[23]</sup>.如图 4 所示, $\text{Cl}^-$ 和  $\text{NO}_3^-$ 离子对磷酸盐吸附仅有轻微的抑制作用,并且随着它们的浓度增加而未显著抑制磷酸盐吸附.由于  $\text{SO}_4^{2-}$ 的离子半径与磷酸盐相似,在磷酸盐吸附过程中会占据吸附位点<sup>[24]</sup>. $\text{HCO}_3^-$ 是弱酸根离子,在水溶液中发生水解产生  $\text{OH}^-$ 离子,致使溶液 pH 值增加,不利于磷酸盐吸附<sup>[25]</sup>. $\text{SO}_4^{2-}$ 和  $\text{HCO}_3^-$ 离子在高浓度 (3mmol/L)下对磷酸盐吸附干扰相对较大,但吸附量

仅分别下降了 5.18%和 4.67%.由此可见,OV-MgO 微米棒对磷酸盐具有很高的选择性,有利于选择性回收磷酸盐.对不同的阳离子而言,不同浓度的  $\text{Na}^+$ 和  $\text{K}^+$ 离子对磷酸盐吸附几乎没有影响,而  $\text{NH}_4^+$ 和  $\text{Ca}^{2+}$ 离子对磷酸盐吸附具有明显的促进作用. $\text{NH}_4^+$ 离子在磷酸盐溶液中会与 OV-MgO 微米棒溶出的  $\text{Mg}^{2+}$ 离子反应,从而形成鸟粪石晶体 ( $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ),有利于磷酸盐去除<sup>[24]</sup>.由于  $\text{Ca}^{2+}$ 离子能与磷酸盐反应形成磷酸钙沉淀,并且它还能够降低带负电荷的吸附剂表面与磷酸盐之间的静电排斥,从而促进了磷酸盐去除<sup>[26]</sup>.在高浓度

(3mmol/L)的 $\text{NH}_4^+$ 和 $\text{Ca}^{2+}$ 离子存在下,磷酸盐吸附量没有明显增加,这是由于溶液中磷酸盐几近完全去除.由于腐殖酸(HA)易被金属氧化物吸附<sup>[27]</sup>,本研究采用HA作为代表性的溶解性有机物来研究其对磷酸盐吸附性能的影响.HA对磷酸盐吸附的干扰作用较小,在50mg/L HA存在下,吸附量仅降低了3.47%.因此,OV-MgO微米棒具有从复杂水体中选择性回收磷酸盐的特性.

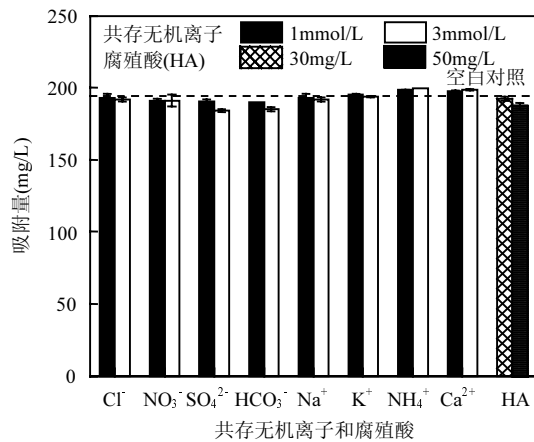


图4 共存无机离子和腐殖酸对磷酸盐吸附的影响

Fig.4 Effects of coexisting inorganic ions and humic acid on phosphate adsorption

### 2.3 动力学和等温线分析

磷酸盐在OV-MgO微米棒上吸附的动力学过程如图5(a)所示.在最初的200min内,吸附量快速增加;随着吸附的进行,吸附量的增长速率变缓,并最终在24h达到吸附平衡,OV-MgO对磷酸盐的平衡吸附量为197.5mg/g.这种变化趋势主要取决于吸附过程中吸附剂的活性位点数量和磷酸盐的传质效率.与伪一级动力学模型相比,分形伪一级动力学模型能更准确地描述磷酸盐在OV-MgO微米棒上吸附的动力学数据.伪一级动力学模型的基本假设是吸附速率常数 $k_1$ 不随时间而变化,这无法描述非均相吸附系统中扩散受限的传质过程<sup>[28]</sup>.分形伪一级动力学模型假设在非均匀的吸附剂表面上吸附质在吸附过程中逐渐占据具有更高活化能的活性位点,从而导致吸附速率常数随时间以幂函数形式不断减小<sup>[29]</sup>.从数学的角度分析,伪一级动力学模型是分形伪一级动力学模型在 $h=0$ 时的一个特例.由于在进行曲线拟合时,可调参数 $h$ 将使得曲线拟合更加灵活.如表1所示,分形伪一级动力学

模型具有更高的Adj.  $R^2$ 值和更低的RMSE值,并且预测的吸附量(199.1mg/g)与实测值(197.5mg/g)更接近,表明磷酸盐在OV-MgO微米棒上吸附遵循分形伪一级动力学模型.非均相吸附系统中的传质过程通常包含体相运输、膜扩散、颗粒内扩散和吸附反应四个连续的步骤<sup>[30]</sup>.Vermeulen模型能够很好地描述磷酸盐在OV-MgO微米棒上吸附的动力学数据,并且误差统计量进一步确认了拟合优度,表明颗粒内扩散是整个磷酸盐吸附过程中的速率控制步骤.

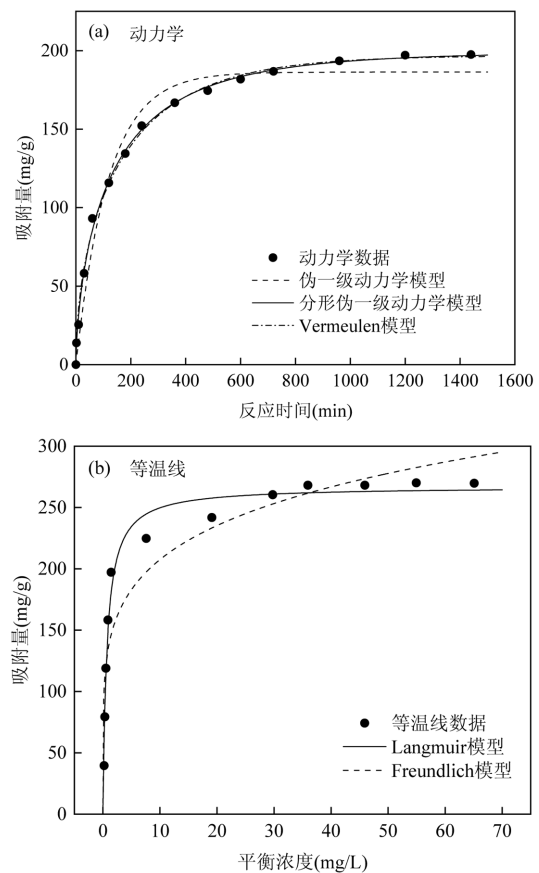


图5 磷酸盐在OV-MgO微米棒上吸附动力学和等温线分析  
Fig.5 Kinetic and isotherm analysis for phosphate adsorption on OV-MgO microrods

本研究采用Langmuir和Freundlich模型分析磷酸盐在OV-MgO微米棒上吸附的平衡数据.如图5(b)所示,吸附量随浓度的增加而增加,这是由于低能量的活性位点在高浓度梯度下被磷酸盐逐渐占据.Langmuir模型提供的拟合曲线可以更好地描述平衡数据,并且具有更高的Adj.  $R^2$ 值(0.9744)和更低的RMSE值(13.1).因此,磷酸盐在OV-MgO微米棒

上的吸附服从 Langmuir 模型.从数学的角度分析, Freundlich 模型本质上可看作是一个幂函数.在高浓度下, Freundlich 模型不收敛,因而无法准确描述等温线数据.在低浓度下,它不满足亨利定律,因缺乏坚实的热力学基础而饱受质疑.因此, Freundlich 模型

仅适用于中等浓度范围内的等温线数据.相比之下, Langmuir 模型既可以在低浓度下简化为线性等温线模型,又可以在高浓度下收敛.因此, Langmuir 模型提供的拟合曲线与平衡数据更吻合,预测的最大吸附量为 267.1mg/g.

表 1 动力学和等温线模型的拟合结果  
Table 1 Fitting results of kinetic and isotherm models

动力学模型	参数	值	等温线模型	参数	值
伪一级动力学模型	$q_e$ (mg/g)	186.3	Langmuir 模型	$q_{max}$ (mg/g)	267.1
	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$8.50 \times 10^{-3}$		$K_L$ (L/mg)	1.44
	Adj. $R^2$	0.9761		Adj. $R^2$	0.9744
	RMSE	11.0		RMSE	13.1
分形伪一级动力学模型	$q_e$ (mg/g)	199.1	Freundlich 模型	$K_F$ ( $\text{L}^{1/n}/(\text{g} \cdot \text{mg}^{(1+1/n)})$ )	136.7
	$k_{1,0}$ ( $\text{min}^{-(1-n)}$ )	$2.53 \times 10^{-2}$		$n$	5.52
	$h$	0.346		Adj. $R^2$	0.8528
	Adj. $R^2$	0.9979		RMSE	31.4
	RMSE	3.25			
Vermeulen 模型	$q_e$ (mg/g)	196.8			
	$D$ ( $\text{cm}^2/\text{min}$ )	$1.35 \times 10^{-9}$			
	Adj. $R^2$	0.9964			
	RMSE	4.29			

在本研究中,比较了 6 种典型金属(氢)氧化物与 OV-MgO 微米棒的除磷特性.如表 2 所示,  $\text{LaMnO}_3$  钙钛矿氧化物(LMO-AA3)和铁钛二元氧化物(Fe-Ti)的零电荷点分别出现在  $\text{pH} = 6.52$  和  $\text{pH} = 6$ , 在碱性条件下因静电排斥而不利于磷酸盐去除.铁锰二元氧化物(FMBO)可通过简单的共沉淀法制取,但其吸附量较低(28.6mg/g),除磷效果不佳.此外, LMO-AA3 和 FMBO 所含的 Mn 元素具有毒性,在除磷过程中可能溶出,存在二次污染的风险.氧化铈( $\text{CeO}_2$ )、镁镧层状双氢氧化物( $\text{MgLa-LDH}$ )和磁性多孔镍镧层状双金属氧化物( $\text{NiLa-LDOs/Fe}_3\text{O}_4$ )具有较好的除磷特性,但这些吸附剂中所含的稀土

元素(Ce 和 La)价格昂贵,导致处理成本较高.相比之下, OV-MgO 微米棒不含有毒有害成分,在除磷过程中不会造成二次污染.在各种无机阴离子和腐殖酸存在时, OV-MgO 微米棒具有很高的选择性,可用于从复杂水体中选择性回收磷酸盐.若将其作为缓释肥料,既降低了处理成本,又有望实现资源化利用.本研究通过化学沉淀法耦合高温煅烧即可快速制备 OV-MgO 微米棒,其富含氧空位这一特性是其他金属(氢)氧化物所无法比拟的.由于 OV-MgO 表面氧空位的强化除磷作用,最大吸附量达到 267.1mg/g.因此, OV-MgO 微米棒具有高效、经济和环保等特点,具备大规模应用的潜力.

表 2 金属(氢)氧化物的除磷特性比较  
Table 2 Performance comparison of metal (hydr)oxides for phosphate removal

吸附剂	制备方法	比表面积( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$\text{pH}_{\text{pzc}}$ 值	动力学模型	等温线模型	$q_{\text{max}}$ (mg/g)	参考文献
LMO-AA3	水浴蒸发+煅烧+酸溶解	51.52	6.52	伪二级	Redlich-Peterson	113.48	[31]
FMBO	共沉淀法	213.34	7.81	Elovich	Freundlich	28.6	[32]
Fe-Ti	共沉淀法	384	6	伪二级	Langmuir	42.1	[33]
$\text{CeO}_2$	溶剂热法	25.94	-	伪二级	Langmuir	80.5	[10]
$\text{MgLa-LDH}$	共沉淀法+老化	64	9.37	伪二级	Langmuir	121.6	[34]
$\text{NiLa-LDOs/Fe}_3\text{O}_4$	水热法+共沉淀法+煅烧	97.71	11.7	伪二级	Langmuir	203.1	[35]
OV-MgO	化学沉淀+煅烧	62.35	> 11	分形伪一级	Langmuir	267.1	本研究

## 2.4 OV-MgO 除磷机理

本研究通过 XRD、FTIR、EPR 和 XPS 揭示磷

酸盐在 OV-MgO 微米棒上的吸附机理.如图 6 所示,根据 Jade 6.5 软件内置的标准卡片(PDF#71-1176),在  $2\theta = 36.9^\circ$ 、 $42.9^\circ$ 、 $62.2^\circ$ 、 $74.6^\circ$  和  $78.5^\circ$  处的衍射峰归属于氧化镁的特征峰,分别对应着晶面(111)、(200)、(220)、(311)和(222). OV-MgO 微米棒具有较宽的衍射峰,这表明 OV-MgO 微米棒的结晶度较低.磷酸盐吸附后,OV-MgO 微米棒中检测出  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,表明 OV-MgO 微米棒在磷酸盐溶液中通过表面质子化转化为  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .此外,还检测到了  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  结晶物,这是由于在适宜 pH 值条件下,当构晶离子( $\text{Mg}^{2+}$ 和  $\text{PO}_4^{3-}$ )的浓度超过饱和浓度时,因表面沉淀作用而产生,即表面沉淀是磷酸盐吸附的主要原因之一.

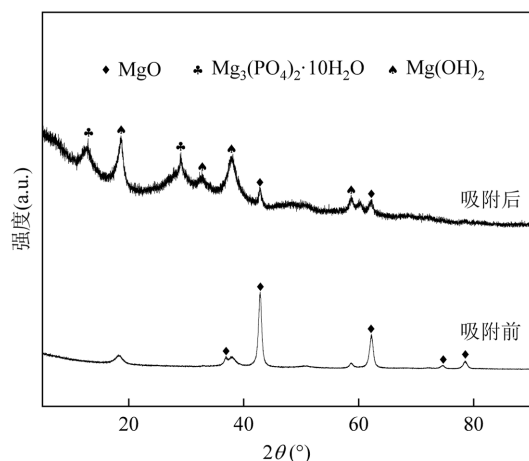


图 6 磷酸盐吸附前后 OV-MgO 微米棒的 XRD 图

Fig.6 XRD patterns of OV-MgO microrods before and after phosphate adsorption

如图 7(a)所示,在  $3702$  和  $449\text{cm}^{-1}$  处的两个峰均属于  $\text{Mg-O}$  振动<sup>[36-37]</sup>.在磷酸盐吸附后,峰强度减弱,表明吸附剂与磷酸盐产生了相互作用.  $1421\text{cm}^{-1}$  处的峰属于  $\text{CO}_3^{2-}$  的特征吸收峰,可归因于 OV-MgO 前体物制备时引入的  $\text{CO}_3^{2-}$  离子以及 OV-MgO 存放过程中吸收空气中的  $\text{CO}_2$  所致<sup>[38]</sup>.  $3424$  和  $1646\text{cm}^{-1}$  的峰分别归因于羟基的伸缩振动和弯曲振动.在磷酸盐吸附后,前者的强度增加,后者为新出现的峰,这是由于 OV-MgO 在磷酸盐溶液中质子化引起的<sup>[39-40]</sup>.在  $573$  和  $1061\text{cm}^{-1}$  处新出现的峰属于  $\text{P-O}$  不对称伸缩振动,表明 OV-MgO 吸附磷酸盐的机制是形成内球形配合物<sup>[36,41]</sup>.

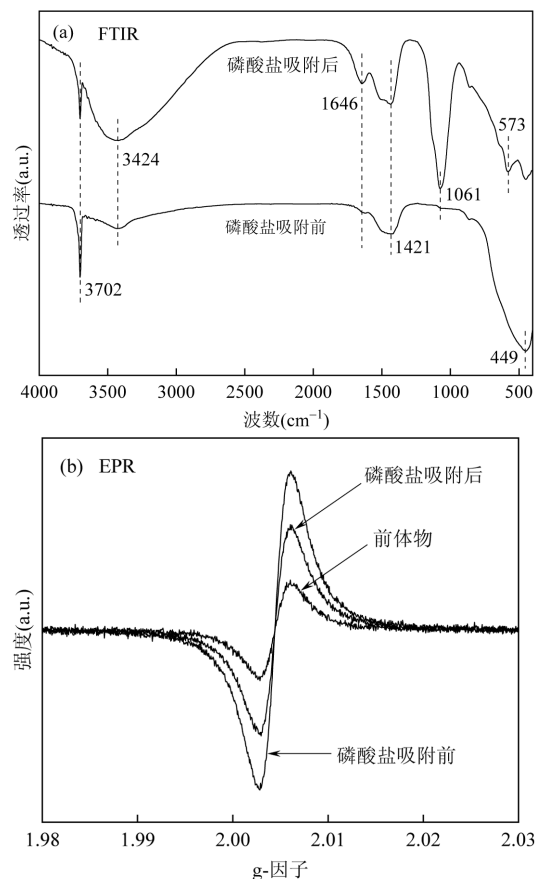


图 7 磷酸盐在 OV-MgO 微米棒上吸附的 FTIR 和 EPR 表征

Fig.7 FTIR and EPR characterizations for phosphate adsorption on OV-MgO microrods

EPR 技术是检测材料是否存在氧空位最直接的工具.如图 7(b)所示,OV-MgO 的前体物在  $g=2.002$  处出现了较弱的峰,表明有少量氧空位形成.这是由于在化学沉淀阶段向硝酸镁溶液中加入碳酸钠溶液引起溶液 pH 值升高所致, pH 值的变化对氧空位的生成有显著影响,这与共沉淀法制备富含氧空位 MgLa-LDH 的研究结果一致<sup>[34]</sup>. OV-MgO 的前体物经过高温煅烧后,在  $g=2.002$  处观察到一个极强的信号,表明有大量氧空位生成.在高温环境下,OV-MgO 前体物的表面氧原子剧烈振动,晶格氧逸出而产生氧空位<sup>[42]</sup>,从而导致 OV-MgO 微米棒中存在大量配位不饱和的  $\text{Mg}^{2+}$  离子.这些配位不饱和位点可与磷酸根离子配位,从而强化除磷.据报道<sup>[11]</sup>,表面氧空位可以降低反应动力学势垒,从而促进磷酸盐化学吸附的反应速率.磷酸盐吸附后,EPR 峰的强度减弱,表明在磷酸盐吸附过程中 OV-MgO 表面上的氧空位捕获了大量的磷酸根离子. Zhou 等<sup>[38]</sup>在聚苯乙烯磺酸

钠存在下通过化学沉淀法耦合高温煅烧制备了 MgO 微球,其最大吸附量(75.13mg/g)远低于

OV-MgO 微米棒(267.1mg/g).因此,富含氧空位 MgO 微米棒具有良好的除磷性能.

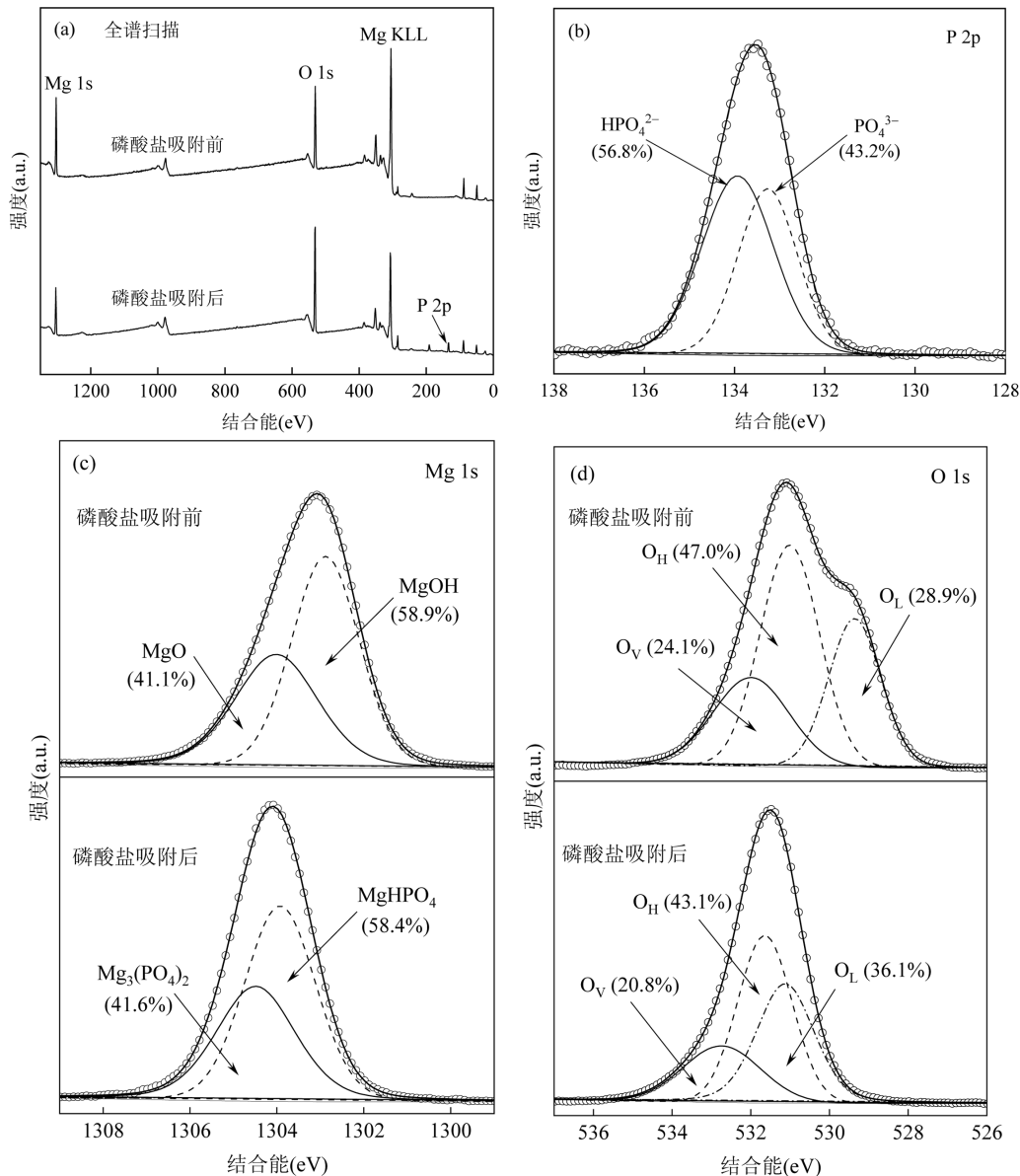


图8 磷酸盐在 OV-MgO 微米棒上吸附的 XPS 光谱

Fig.8 XPS spectra for phosphate adsorption on OV-MgO microrods

为了进一步揭示磷酸盐在 OV-MgO 微米棒上的吸附机理,本研究通过 XPSpeak 41 软件对 O 1s、Mg 1s 和 P 2p 的 XPS 谱图进行分峰,从而确定这些元素所处的化学状态.如图 8(a)所示, XPS 全谱扫描光谱表明, OV-MgO 吸附磷酸盐后出现了 P 2p 的特征峰,确认了磷酸盐被成功地吸附.如图 8(b)所示, OV-MgO 微米棒中 P 2p 的 XPS 光谱可分成两个子峰,分别属于  $\text{PO}_4^{3-}$  和  $\text{HPO}_4^{2-}$ [43],该结果与整个实验过程中溶液中磷酸盐的主要存在形态是一致的.如

图 8(c)所示, Mg 1s 的 XPS 光谱也可以分成两个子峰,分别属于 Mg-OH 和 Mg-O[44].据报道, MgO 和  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  对磷酸盐均具有很高的亲和力,主要通过配体交换与磷酸盐形成内球配合物[14].在磷酸盐吸附后, Mg 1s 特征峰向结合能更大的方向移动,这是由于 OV-MgO 通过配体交换与磷酸盐形成了  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  和  $\text{MgHPO}_4$ .如图 8(d)所示, OV-MgO 微米棒中 O 1s 有三种化学状态,分别是晶格氧( $\text{O}_L$ )、羟基氧( $\text{O}_H$ )和氧空位( $\text{O}_V$ )[34].  $\text{O}_L$  和  $\text{O}_H$  分别属于典型的

金属-氧键和金属-羟基键<sup>[45]</sup>.氧空位通常是键合氧原子从金属位点释放,产生更多的配位空间,从而捕获溶液中的磷酸根离子<sup>[46]</sup>.OV-MgO 在吸附磷酸盐后, O<sub>v</sub> 的含量从 24.1%下降到 20.8%,表明大量的氧空位被磷酸根离子所占据.综上所述,磷酸盐在 OV-MgO 微米棒上的吸附机理主要包括表面沉淀、配体交换和氧空位捕捉.

### 3 结论

3.1 OV-MgO 属于介孔材料,比表面积为 62.35m<sup>2</sup>/g,平均粒径是 19.56μm.

3.2 OV-MgO 具有良好的耐酸性,在 pH = 3~6 时,吸附量几乎保持不变.

3.3 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>离子抑制磷酸盐吸附,但吸附量仅分别下降了 5.18%和 4.67%,因而 OV-MgO 表现出高选择性.此外,溶液中的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>和 Ca<sup>2+</sup>离子可以促进磷酸盐吸附.

3.4 磷酸盐在 OV-MgO 微米棒上吸附服从分形伪一级动力学模型 (Adj. R<sup>2</sup> 为 0.9979 和 RMSE 为 3.25),吸附平衡时间为 24h.

3.5 Vermeulen 模型的拟合结果表明,在磷酸盐吸附过程中,颗粒内扩散是速率控制步骤.

3.6 Langmuir 等温线模型可以很好地描述平衡数据,预测的最大吸附量为 267.1mg/g.

3.7 XRD、FTIR、EPR 和 XPS 等表征结果表明,磷酸盐在 OV-MgO 微米棒上的吸附机理主要包括表面沉淀、配体交换和氧空位捕捉.

#### 参考文献:

- [1] 林建伟,詹艳慧,陆霞.铅改性沸石对水中磷酸盐和铵的吸附特性[J]. 中国环境科学, 2012,32(11):2023-2031.  
Lin J W, Zhan Y H, Lu X. Adsorption of phosphate and ammonium from aqueous solution on zirconium modified zeolite [J]. China Environmental Science, 2012,32(11):2023-2031.
- [2] 高敬毅,崔佳丽,杨栋.生物炭/Ca/La-LDH 对水中磷酸盐的高选择性吸附机制[J]. 中国环境科学, 2024,44(10):5584-5595.  
Gao J Y, Cui J L, Yang D. Mechanism of highly selective adsorption of phosphate in water by biochar/Ca/La-LDH [J]. China Environmental Science, 2024,44(10):5584-5595.
- [3] 陈爱侠,蒲马雪儿,吕露雪,等.热处理耦合酸活化对铝污泥吸附磷酸盐影响[J]. 中国环境科学, 2024,44(12):6753-6763.  
Chen A X, Pu M X E, Lyu L X, et al. [J]. Effect of thermal treatment coupled with acid activation on phosphate adsorption by alum sludge [J]. China Environmental Science, 2024,44(12):6753-6763.
- [4] Schindler D W, Carpenter S R, Chapra S C, et al. Reducing

- phosphorus to curb lake eutrophication is a success [J]. Environmental Science & Technology, 2016,50(17):8923-8929.
- [5] 王洪铸,王海军,李艳,等.湖泊富营养化治理:集中控磷,或氮磷皆控? [J]. 水生生物学报, 2020,44(5):938-960.  
Wang H Z, Wang H J, Li Y, et al. The control of lake eutrophication: Focusing on phosphorus abatement, or reducing both phosphorus and nitrogen? [J]. Acta Hydrobiologica Sinica, 2020,44(5):938-960.
  - [6] Hu Q, Liu H, Zhang Z, et al. Nitrate removal from aqueous solution using polyaniline modified activated carbon: Optimization and characterization [J]. Journal of Molecular Liquids, 2020,309:113057.
  - [7] Suresh Kumar P, Korving L, Keesman K J, et al. Effect of pore size distribution and particle size of porous metal oxides on phosphate adsorption capacity and kinetics [J]. Chemical Engineering Journal, 2019,358:160-169.
  - [8] Liu R, Chi L, Wang X, et al. Review of metal (hydr)oxide and other adsorptive materials for phosphate removal from water [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2018,6(4):5269-5286.
  - [9] Li M, Luo Y, Zhao D, et al. Different La/Fe oxide composites for efficient phosphate removal from wastewater: Properties and mechanisms [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022,10(2):107329.
  - [10] Wu B, Lo I M C. Surface functional group engineering of CeO<sub>2</sub> particles for enhanced phosphate adsorption [J]. Environmental Science & Technology, 2020,54(7):4601-4608.
  - [11] Xiang C, Ji Q, Zhang G, et al. In situ creation of oxygen vacancies in porous bimetallic La/Zr sorbent for aqueous phosphate: Hierarchical pores control mass transport and vacancy sites determine interaction [J]. Environmental Science & Technology, 2020,54(1):437-445.
  - [12] 张迎,朱文杰,张黎明,等.CeO<sub>2</sub> 中氧空位形成、表征及其作用机制研究进展 [J]. 中国稀土学报, 2022,40(1):14-23.  
Zhang Y, Zhu W J, Zhang L M, Research progress on formation, characterization and mechanism of oxygen vacancies in cerium oxide [J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2022,40(1):14-23.
  - [13] Xu R, Zhang M, Mortimer R J G, et al. Enhanced phosphorus locking by novel lanthanum/aluminum-hydroxide composite: Implications for eutrophication control [J]. Environmental Science & Technology, 2017,51(6):3418-3425.
  - [14] Wu B, Wan J, Zhang Y, et al. Selective phosphate removal from water and wastewater using sorption: Process fundamentals and removal mechanisms [J]. Environmental Science & Technology, 2020,54(1):50-66.
  - [15] Yin Y, Xu Y, Zhao Z, et al. Nanoscale MgO confined in magnetic biochar via two-step pyrolysis for enhanced phosphate adsorption [J]. Separation and Purification Technology, 2024,339:126754.
  - [16] Kamali N, Rashidi Mehrabadi A, Mirabi M, et al. Comparison of micro and nano MgO-functionalized vinasse biochar in phosphate removal: Micro-nano particle development, RSM optimization, and potential fertilizer [J]. Journal of Water Process Engineering, 2021,39:101741.
  - [17] Li P, Li J, Chen W, et al. Removal and recovery of phosphate by modified oyster shell and its fertilizer application [J]. Science of the Total Environment, 2024,908:168432.
  - [18] Li S, Xu D, Wu D, et al. Characteristic of geopolymer modified by

- MgO and its adsorption capacity of phosphate and ammonium ions from swine wastewater [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2024,182:1130–1142.
- [19] Kolodynska D. Chitosan as an effective low-cost sorbent of heavy metal complexes with the polyaspartic acid [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011,173(2):520–529.
- [20] Zhu D, Chen Y, Yang H, et al. Synthesis and characterization of magnesium oxide nanoparticle-containing biochar composites for efficient phosphorus removal from aqueous solution [J]. *Chemosphere*, 2020,247:125847.
- [21] Li R, Wang J, Zhou B, et al. Enhancing phosphate adsorption by Mg/Al layered double hydroxide functionalized biochar with different Mg/Al ratios [J]. *Science of the Total Environment*, 2016,559:121–129.
- [22] Liu C, Wang Y, Li X, et al. Highly efficient P uptake by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> loaded amorphous Zr-La (carbonate) oxides: Electrostatic attraction, inner-sphere complexation and oxygen vacancies acceleration effect [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2022,120:18–29.
- [23] Abdellaoui Y, Abou Oualid H, Hsini A, et al. Synthesis of zirconium-modified Merlinoite from fly ash for enhanced removal of phosphate in aqueous medium: Experimental studies supported by Monte Carlo/SA simulations [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021,404:126600.
- [24] Zhao Z, Wang B, Feng Q, et al. Recovery of nitrogen and phosphorus in wastewater by red mud-modified biochar and its potential application [J]. *Science of the Total Environment*, 2023,860:160289.
- [25] Tang Q, Shi C, Shi W, et al. Preferable phosphate removal by nano-La(III) hydroxides modified mesoporous rice husk biochars: Role of the host pore structure and point of zero charge [J]. *Science of the Total Environment*, 2019,662:511–520.
- [26] Wang B, Hu X, Li L, et al. Application and functionalization of toxic waste sludge-derived biochar for efficient phosphate separation from aqueous media: Toxicity diminution, robust adsorption, and inner mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023,468:143745.
- [27] Cheng P, Liu Y, Yang L, et al. Phosphate adsorption using calcium aluminate decahydrate to achieve low phosphate concentrations: Batch and fixed-bed column studies [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023,11(2):109377.
- [28] Hu Q, Liu H, Zhang Z, et al. Development of fractal-like Clark model in a fixed-bed column [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020,251:117396.
- [29] Haerifar M, Azizian S. Fractal-like kinetics for adsorption on heterogeneous solid surfaces [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2014,118(2):1129–1134.
- [30] Tran H N, You S J, Hosseini-Bandegharai A, et al. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review [J]. *Water Research*, 2017,120:88–116.
- [31] Jiang D, Chen Z, Tan D, et al. Tuning surface Mn defects on LaMnO<sub>3</sub> perovskite oxides by selective dissolution strategy for enhanced phosphate removal [J]. *Applied Surface Science*, 2024,678:161106.
- [32] Yun J, Shahi N K, Dockko S. Adsorption performance and mechanism of a starch-stabilized ferromanganese binary oxide for the removal of phosphate [J]. *Chemosphere*, 2024,362:142864.
- [33] Cui J, Yang J, Weber M, et al. Phosphate interactions with iron-titanium oxide composites: Implications for phosphorus removal/recovery from wastewater [J]. *Water Research*, 2023,234:119804.
- [34] Li S, Shao J, Ma B, et al. Oxygen defects of MgLa-LDH enhancing electrostatic attraction and inner-sphere complexation during phosphate adsorption from wastewater [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023,464:142589.
- [35] Vu C T, Wu T. Magnetic porous NiLa-Layered double oxides (LDOs) with improved phosphate adsorption and antibacterial activity for treatment of secondary effluent [J]. *Water Research*, 2020,175:115679.
- [36] Ahmed S, Guo Y, Huang R, et al. Hexamethylene tetramine-assisted hydrothermal synthesis of porous magnesium oxide for high-efficiency removal of phosphate in aqueous solution [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017,5(5):4649–4655.
- [37] Zhu R, Wang X, Panther J G, et al. Micro/nanostructured MgO hollow spheres with selective adsorption performance and their application for fluoride monitoring in water [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022,299:121703.
- [38] Zhou J, Yang S, Yu J. Facile fabrication of mesoporous MgO microspheres and their enhanced adsorption performance for phosphate from aqueous solutions [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2011,379(1–3):102–108.
- [39] Luo H, Wang Y, Wen X, et al. Key roles of the crystal structures of MgO-biochar nanocomposites for enhancing phosphate adsorption [J]. *Science of the Total Environment*, 2021,766:142618.
- [40] Liang H, Wang W, Liu H, et al. Porous MgO-modified biochar adsorbents fabricated by the activation of Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> for phosphate removal: Synergistic enhancement of porosity and active sites [J]. *Chemosphere*, 2023,324:138320.
- [41] Cheng F, Nie F, Zhao C, et al. Efficient and stable removal of phosphate from aqueous solutions by hollow microspheres of MgO/ZrO<sub>2</sub> composite oxide [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022,635:128095.
- [42] Zhuang G, Chen Y, Zhuang Z, et al. Oxygen vacancies in metal oxides: recent progress towards advanced catalyst design [J]. *Science China Materials*, 2020,63(11):2089–2118.
- [43] Song Y, Shan D, Chen R, et al. A novel phosphate conversion film on Mg-8.8Li alloy [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2009,203(9):1107–1113.
- [44] Wang J, Zhang G, Qiao S, et al. Comparative assessment of formation pathways and adsorption behavior reveals the role of NaOH of MgO-modified diatomite on phosphate recovery [J]. *Science of the Total Environment*, 2023,876:162785.
- [45] Liu P, Yang S, Zhang B, et al. Defect-rich ultrathin cobalt-iron layered double hydroxide for electrochemical overall water splitting [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016,8(50):34474–34481.
- [46] He J, Xu Y, Shao P, et al. Modulation of coordinative unsaturation degree and valence state for cerium-based adsorbent to boost phosphate adsorption [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020,394:124912.

**作者简介:** 胡启立(1989–),男,四川成都人,四川轻化工大学讲师,主要从事水污染控制与资源化.发表论文 28 篇.huqili@suse.edu.cn.