

炭吸附水热法钒酸铋的制备及 光催化降解硬脂酸性能研究

温 静¹, 郝淳林¹, 郭贵宝^{1,2*}

(1. 内蒙古科技大学化学与化工学院, 内蒙古 包头 014010;
2. 内蒙古科技大学工程训练中心, 内蒙古 包头 014010)

摘要:通过炭吸附水热法制备钒酸铋(BiVO_4)催化剂,并系统研究其在可见光照射下光催化降解硬脂酸。通过 TG-DTA 和 XRD 等对催化剂进行了表征。炭吸附水热法有效提高了比表面积,600℃煅烧的 BiVO_4 催化剂光催化降解硬脂酸效果最佳,硬脂酸剩余率仅为 4.2%。此外,该催化剂在多次循环使用后仍保持良好活性和稳定性,展现出优异的重复利用性能。本研究为废弃脂肪酸的高效处理提供了一种新的技术途径。

关键词: BiVO_4 ; 炭吸附水热法; 光催化; 硬脂酸; 降解

中图分类号: O643

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)12-0199-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.12.034

Preparation of bismuth vanadate via carbon adsorption hydrothermal method and study on its performance in photocatalytic degradation of stearic acid

WEN Jing¹, HAO Chun-lin¹, GUO Gui-bao^{1,2*}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou 014010, China; 2. Engineering Training Center, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China)

Abstract: Bismuth vanadate (BiVO_4) catalyst is prepared via carbon adsorption hydrothermal method, and its performance in photocatalytic degradation of stearic acid under visible light irradiation is systematically studied. The prepared catalysts are characterized by means of TG-DTA and XRD. The carbon adsorption hydrothermal method increases effectively the specific surface area of the catalysts. BiVO_4 catalyst calcined at 600℃ has the best performance in photocatalytic degradation of stearic acid, leading to a residual rate of 4.2% only for stearic acid. In addition, the catalyst maintains good activity and stability still after multiple cycles, showing excellent reusability. This study provides a new technical approach for the efficient treatment of waste fatty acids.

Key words: BiVO_4 ; carbon adsorption hydrothermal method; photocatalysis; stearic acid; degradation

随着工业化与城市化进程的不断推进,废弃脂肪酸的处理已成为亟待解决的环境与资源问题。废弃脂肪酸主要来源于食品加工和餐饮废弃油脂等^[1],若不对其进行妥善处理,不仅会对环境造成严重污染,还会浪费大量的可再生资源^[2-3]。硬脂酸作为一种典型的长链脂肪酸,是废弃脂肪酸的主要成分之一,其含量较高且具有典型的长链脂肪酸结构特征,因此常被用作研究废弃脂肪酸降解特性的模型化合物。传统的处理方式,如填埋和焚烧等,不仅占用大量土地资源,还会产生温室气体排放,进一步加重环境负担^[4-5]。近年来,光催化降解技术在污染物处理领域取得了令人瞩目的进展^[6-9]。例如,Juliana C. Garcia 团队^[10]使用 $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ 研究了生物柴油与水接触时的光降解。汞蒸气灯照射 24 h

后,在水相中 22.0% 的油和油脂被去除,脂肪酸甲酯总浓度降低了 33.54%。然而,尽管光催化技术在理论和实践上取得了突破性进展,但其在废弃脂肪酸处理中的应用仍面临挑战。

光催化降解技术的核心在于催化剂的选择。二氧化钛(TiO_2)因成本效益、无毒、化学性质稳定和优异的光催化性能而被广泛应用^[11-13]。然而, TiO_2 粉末在实际应用存在易团聚和光生载流子的复合率较高的问题^[14],限制了光催化效率的进一步提升。因此,开发新型催化剂材料以提高光催化降解效率成为该领域的研究重点。窄带隙半导体 BiVO_4 催化剂因高稳定性和光催化活性展现出巨大的应用潜力^[15]。 BiVO_4 的制备方法主要有溶剂热法、溶胶-凝胶合成法和热水热合成法^[16-18]。然而,这些方法制

收稿日期:2025-03-05;修回日期:2025-09-29

基金项目:稀土铁酸盐光热催化脂肪酸脱羧机理研究(22469017)

作者简介:温静(2000-),女,硕士生;郭贵宝(1970-),男,博士,教授,研究方向为光催化降解,通讯联系人,ggb66733@sohu.com。

备的 BiVO_4 粉末粒径较大,存在团聚和烧结现象,限制了光催化性能^[19-20]。因此,采用炭吸附水热法制备 BiVO_4 催化剂,并应用于光催化降解硬脂酸,具有重要的研究意义。

本研究通过炭吸附水热法制备了粒径较小的 BiVO_4 催化剂,并系统研究其在可见光照射下对硬脂酸的光催化降解。通过热重-差热分析(TG-DTA)和 X 射线衍射(XRD)等技术对所制备的催化剂进行表征。并且考察了制备方法、催化剂用量和反应时间等因素对 BiVO_4 光催化降解硬脂酸的影响。此外,还对该反应的动力学以及催化剂的重复使用性和稳定性进行了评估。

1 实验部分

1.1 实验试剂与材料

五水硝酸铋 [$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$]、偏钒酸铵 (NH_4VO_3)、正十四烷(99%)、正十八烷(99%)、硬脂酸(99%)和氢氧化钠(NaOH),阿拉丁试剂上海有限公司;浓硫酸(AR),北京化工厂;甲醇(AR),国药集团化学试剂有限公司。

1.2 实验设备与仪器

石英反应釜,自制;LED 灯,自制;磁力搅拌器(DF-101S),郑州长城科工贸有限公司;气相色谱仪(7820A)、紫外-可见分光光度计(Cary 100),安捷伦科技有限公司;X 射线衍射仪(MiniFlex 600),日本理学,光源为 $\text{CuK}\alpha$ 射线($\gamma=0.154\ 06\ \text{nm}$),扫描速度为 $10^\circ/\text{min}$,扫描范围为 $10^\circ\sim 90^\circ$;热重分析仪(STA2500),德国耐驰仪器有限公司,空气气氛,温度范围为 $40\sim 900^\circ\text{C}$,升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$;比表面积仪(ASAP 2460),麦克默瑞提克(上海);pH 计(PHS-25),上海仪电科学仪器股份有限公司。

1.3 BiVO_4 光催化剂的制备

以 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 NH_4VO_3 为原料,采用水热法制备 BiVO_4 。将 2 mmol $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于 10 mL 2 mol/L HNO_3 溶液中,搅拌充分溶解,为溶液 A;将 2 mmol NH_4VO_3 溶于 10 mL 2 mol/L NaOH 溶液中力搅拌充分反应,得到 NaVO_3 前驱体溶液 B。将溶液 A 与溶液 B 混合,加入 10 mmol 的炭黑,使用 2 mol/L 的 NaOH 溶液将悬浮液的 pH 调至中性。将悬浮液密封在高压反应釜中,在 180°C 下反应 12 h。滤液用无水乙醇和去离子水洗涤。干燥后充分研磨,得到炭吸附颗粒。将颗粒放入马弗炉中,设置温度分别为 500、600、700、 800°C 煅烧 4 h,得到 BiVO_4 粉末。同时进行对照实验,在相同条件下制

备不添加炭黑的 BiVO_4 粉末。

1.4 光催化过程

以自制 LED 灯($410\ \text{nm LED } 21\ \text{W}/\text{cm}^2$)作为光源,进行光热催化降解硬脂酸实验。实验步骤概述如下:称取适量的催化剂粉末、0.05 mol/L 的硬脂酸、0.05 mol/L 的内标和溶剂加入自制石英反应釜中,密封后在超声波清洗器中超声震荡混匀。将反应釜置于搅拌器上,开启光照和搅拌设备,进行一段时间的光催化反应。反应完成后,停止光照和搅拌,让反应液自然冷却至室温。然后将冷却后的反应液转移至圆底烧瓶中,加入甲醇和浓硫酸,放入油浴锅进行酯化反应。酯化完成后,将产物倒入离心管中,在 3 500 r/min 下离心,取上层清液进行气相色谱(GC)分析。

1.5 产物计算方法

使用正十八烷作为标定物,以硬脂酸为例建立内标法标准曲线。配备 0.05 mol/L 正十八烷内标溶液,分别取 0.01、0.02、0.03、0.04、0.05 mol/L 的硬脂酸放入 5 个 10 mL 的容量瓶中,加入 2.5 mL 正十八烷内标溶液,用正十四烷定容。超声振荡后放入烧瓶,加入甲醇和浓硫酸,在油浴锅中进行酯化。反应后将混合液移入离心管离心,然后取得上层清液进行气相色谱分析。硬脂酸的剩余率可由式(1)进行计算:

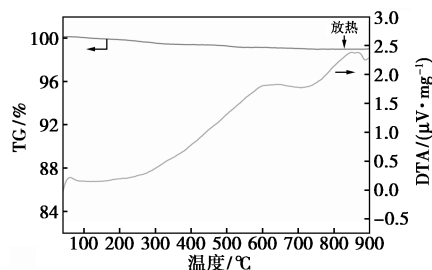
$$\text{剩余率} = (S_{\text{十八酸甲酯}}/S_{\text{十八烷}} - 0.003\ 43) / 0.947\ 45 \times 100\% \quad (1)$$

2 结果与讨论

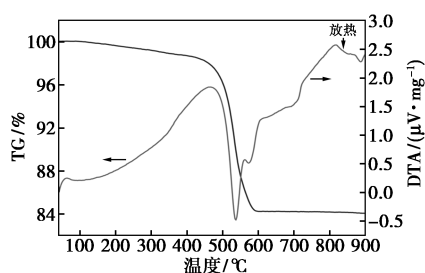
2.1 BiVO_4 催化剂的表征

2.1.1 BiVO_4 前驱体 TG-DTA

图 1 展示了 2 种不同方法制备的 BiVO_4 前驱体的 TG-DTA 曲线。其中,炭吸附水热法的重量变化更为显著。在 350°C 之前的失重主要是由于制备过程中残留的乙醇、催化剂表面吸附的水分以及有机物的燃烧所致,因此曲线变化较为平缓。普通水热法制备的 BiVO_4 在 $350\sim 600^\circ\text{C}$ 区间内的质量损失较



(a) 普通水热法



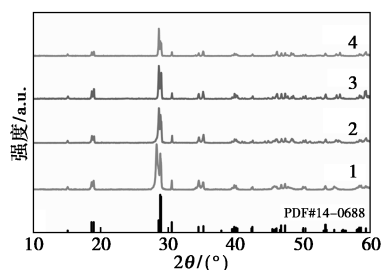
(b) 炭吸附水热法

图 1 BiVO₄ 前驱体的 TG-DTA 曲线

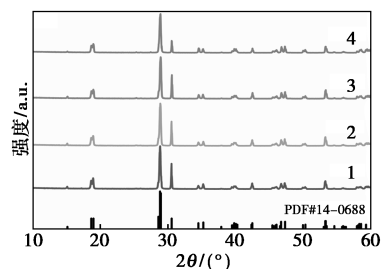
少,表现为一个缓慢的失重过程。炭吸附水热法制备的 BiVO₄ 前驱体从 350℃ 开始重量曲线迅速下降,这是由于加入的炭黑开始分解。在对应的 DTA 曲线中,出现了放热峰。600℃ 后曲线趋于平缓,此时形成了 BiVO₄ 催化剂。随后,选择 500、600、700、800℃ 作为煅烧温度进行实验。

2.1.2 BiVO₄ 结构表征

2 种制备方法在不同温度下煅烧所得 BiVO₄ 催化剂的 XRD 图谱如图 2 所示。在 500~800℃ 范围内有较明显的衍射峰,与单斜晶相 BiVO₄ 标准卡 JCPDS 14-0688 相比,没有出现其他杂质的衍射峰,且衍射峰位置相同,这表明合成的 BiVO₄ 纯度较高。



(a) 普通水热法



(b) 炭吸附水热法

1—500℃;2—600℃;3—700℃;4—800℃

图 2 BiVO₄ 的 XRD 图谱

BiVO₄ 的平均晶粒尺寸通过 Scherrer 公式计算得出,比表面积则通过 BET 测试确定,相关结果见表 1。与普通水热法制备的 BiVO₄ 粉末相比,炭吸附水热法制备的 BiVO₄ 粉体粒径更小,这表明加入

的炭黑作为一种强吸附剂,成功地抑制了粉体在形成过程中的粒径生长。此外,随着煅烧温度的升高,BiVO₄ 粉末的粒径呈现出先减小后增大的趋势。在 600℃ 的煅烧温度下,BiVO₄ 粉末的粒径达到最小值,同时比表面积达到最大值。

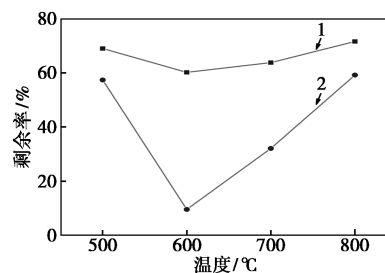
表 1 BiVO₄ 粉末的平均粒径和比表面积

	炭吸附 BiVO ₄				BiVO ₄			
	500	600	700	800	500	600	700	800
粒径/nm	27.2	23.7	26.4	29.6	38.1	35.6	39.7	45.3
比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	2.08	2.66	2.44	1.96	1.89	2.53	2.11	1.48

2.2 BiVO₄ 光催化降解脂肪酸

2.2.1 制备方法对 BiVO₄ 光催化降解脂肪酸的影响

首先,评估了 2 种制备方法所得的 BiVO₄ 对光催化降解硬脂酸的影响,410 nm LED 灯(21 W/cm²)照射 2 h,结果如图 3 所示。从图中可以看出,600℃ 下煅烧的 BiVO₄ 催化剂,硬脂酸剩余率最低。炭吸附水热法制备的 BiVO₄ 催化剂光催化降解硬脂酸,硬脂酸剩余率为 9.6%,明显低于普通水热法制备的。这是由于制备过程炭黑的加入有效抑制了晶粒的生长,所得 BiVO₄ 粉末粒径小,比表面积大,光催化降解硬脂酸效果更好。



1—普通水热法;2—炭吸附水热法

图 3 BiVO₄ 不同制备方法对光催化降解硬脂酸的影响

2.2.2 催化剂用量对 BiVO₄ 光催化降解脂肪酸的影响

进一步研究不同催化剂用量对 BiVO₄ 光催化降解硬脂酸的影响,结果如图 4 所示。光源为 410 nm LED(21 W/cm²),反应时间为 2 h,随着催化剂用量的增加,硬脂酸剩余率呈现先降低后增大的趋势,从 31.9%降低到 9.6%,随后又增长为 46.7%。其中 2 mg/mL 的用量下,硬脂酸剩余率最少为 9.6%。因此,后续实验选用 2 mg/mL 为催化剂用量的最适实验条件。

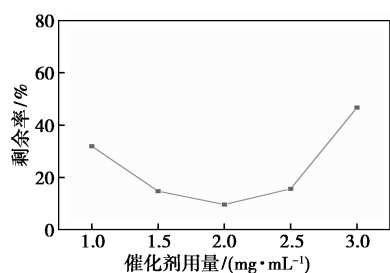
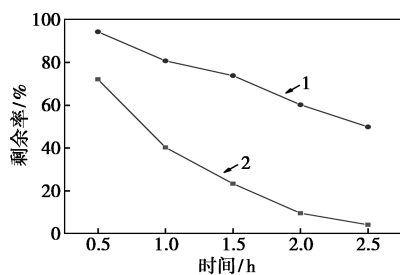


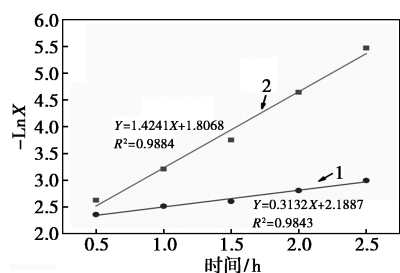
图 4 BiVO₄ 催化剂用量对光热催化降解硬脂酸的影响

2.2.3 BiVO₄ 光催化降解硬脂酸动力学

图 5(a) 为使用正十四烷作为溶剂, 光源为 410 nm LED (21 W/cm²) 反应 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 h 后, 硬脂酸剩余率与时间的关系。从图中可以看出, 随着反应时间的延长, 硬脂酸剩余率呈现递减的趋势。这说明反应时间更久, BiVO₄ 光催化降解硬脂酸效果更好。



(a) 硬脂酸剩余率随时间变换



(b) 动力学曲线

1—普通水热法; 2—炭吸附水热法

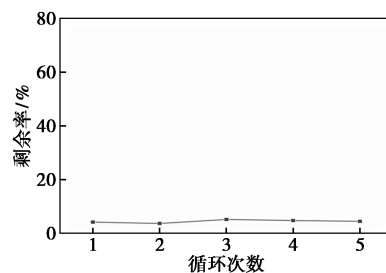
图 5 BiVO₄ 光催化降解硬脂酸动力学

此外, 根据反应不同时间得到的硬脂酸剩余率, 以时间为横坐标, $-\ln X$ 为纵坐标进行拟合, 研究了 BiVO₄ 光催化降解硬脂酸动力学, 实验结果如图 5 (b) 所示。从图中可以看出 $-\ln X$ 与时间呈现较好的线性关系, 基本符合一级反应。由此推断 BiVO₄ 光催化降解硬脂酸符合一级反应动力学, 使用炭吸附水热法制备的 BiVO₄ 催化剂反应速率为 1.4241 h^{-1} , 高于使用水热法制备 (0.3132 h^{-1})。

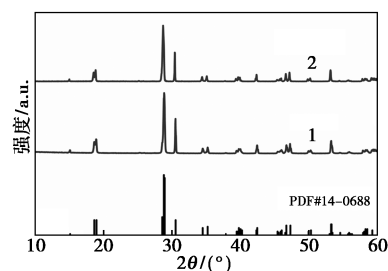
2.2.4 催化剂重复性与稳定性

为了评估 BiVO₄ 催化剂的可重复性, 进行了 5

次催化反应循环实验, 结果如图 6(a) 所示。从图中可以看出, 随着反应的进行, 硬脂酸剩余率略有变化, 但 BiVO₄ 仍具有较好的活性。对使用前后的 BiVO₄ 催化剂进行 XRD 检测, 如图 6(b) 所示, 图像显示, 峰型并没有发生明显变化, BiVO₄ 保持了良好的稳定性, 在可见光照射下发生硬脂酸降解反应后并没有破坏其晶体结构, 展现了出色的重复利用活性。



(a) BiVO₄ 光催化降解硬脂酸循环实验



1—反应前; 2—反应后

(b) 反应前后 BiVO₄ 催化剂 XRD 对比图

图 6 BiVO₄ 催化剂重复性测试

3 结论

利用炭吸附水热法制备了 BiVO₄ 催化剂, 炭黑的加入有效提高了比表面积。在煅烧温度下, BiVO₄ 催化剂表现出优异的光催化降解效率, 硬脂酸剩余率显著降低。催化剂用量为 2 mg/mL 时, 催化剂的活性位点与底物的相互作用最为高效, 硬脂酸的降解效果最佳。动力学研究表明, BiVO₄ 光催化降解硬脂酸符合一级反应, 反应速率常数为 1.4241 h^{-1} 。该催化剂在 5 次循环使用后仍能保持高效降解能力, 而且反应前后催化剂的晶体结构未发生明显变化, 这些特性表明, 炭吸附水热法制备的 BiVO₄ 催化剂在工业上降解废弃脂肪酸具有巨大的应用潜力, 可为废弃脂肪酸的资源化处理提供一种高效、可持续的技术途径。

参考文献

- [1] 李雯婧. 废弃食用油脂特性组分调控及其转化为生物柴油的过程研究[D]. 上海: 同济大学, 2022.

- [2] 任连海.我国餐厨废油的产生现状、危害及资源化技术[J].北京工商大学学报:自然科学版,2011,29(6):11-14.
- [3] 姚志龙,闵恩泽.废弃食用油脂的危害与资源化利用[J].天然气工业,2010,30(5):123-128,151-152.
- [4] 耿土锁.食物性有机垃圾资源化方法[J].贵州环保科技,2002,(2):15-18.
- [5] 王向会,李广魏,孟虹,等.国内外餐厨垃圾处理状况概述[J].环境卫生工程,2005,(2):41-43.
- [6] Dharwadkar S, Yu L, Achari G. Photocatalytic degradation of sulfonamide using a LED-based photocatalytic treatment system[J]. Catalysts, 2021, 11(5):624.
- [7] Ruziwa D T, Oluwalana A E, Mupa M, et al. Pharmaceuticals in wastewater and their photocatalytic degradation using nano-enabled photocatalysts[J]. Journal of Water Process Engineering, 2023, 54: 103880.
- [8] Yadav A A, Kang S W, Hunge Y M. Photocatalytic degradation of Rhodamine B using graphitic carbon nitride photocatalyst[J]. Journal of Materials Science; Materials in Electronics, 2021, 32(11): 15577-15585.
- [9] Li S, Hu J. Photolytic and photocatalytic degradation of tetracycline: Effect of humic acid on degradation kinetics and mechanisms[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 318: 134-144.
- [10] Ambrosio E, Lucca D L, Garcia M H B, et al. Optimization of photocatalytic degradation of biodiesel using $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ by experimental design[J]. Science of the Total Environment, 2017, 581/582: 1-9.
- [11] Teng F, Chen M, Li N, et al. Effect of TiO_2 surface structure on the hydrogen production activity of the $\text{Pt@CuO}/\text{TiO}_2$ photocatalysts for water splitting[J]. ChemCatChem, 2014, 6(3): 842-847.
- [12] Park Y K, Kim B J, Jeong S, et al. Characteristics of hydrogen production by photocatalytic water splitting using liquid phase plasma over Ag-doped TiO_2 photocatalysts[J]. Environmental Research, 2020, 188: 109630.
- [13] Jian Z, Huang S, Cao Y, et al. Hydrothermal preparation and characterization of $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$ composite catalyst and its photolysis of water to produce hydrogen[J]. Photochemistry and Photobiology, 2016, 92(3): 363-370.
- [14] Ma Y, Wang X L, Jia Y S, et al. Titanium dioxide-based nanomaterials for photocatalytic fuel generations[J]. Chemical Reviews, 2014, 114(19): 9987-10043.
- [15] Yang M, He H, Liao A, et al. Boosted water oxidation activity and kinetics on BiVO_4 photoanodes with multihigh-index crystal facets[J]. Inorganic Chemistry, 2018, 57(24): 15280-15288.
- [16] Ren L, Jin L, Wang J B, et al. Template-free synthesis of BiVO_4 nanostructures: I. Nanotubes with hexagonal cross sections by oriented attachment and their photocatalytic property for water splitting under visible light[J]. Nanotechnology, 2009, 20(11): 115603.
- [17] Chen L, Wang J, Meng D, et al. Effects of citric acid and urea on the structural and morphological characteristics of BiVO_4 synthesized by the sol-gel combustion method[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2015, 76(3): 562-571.
- [18] Dabodiya T S, Selvarasu P, Murugan A V. Tetragonal to monoclinic crystalline phases change of BiVO_4 via microwave-hydrothermal reaction: In correlation with visible-light-driven photocatalytic performance[J]. Inorganic Chemistry, 2019, 58(8): 5096-5110.
- [19] Fan H M, Wang D J, Wang L L, et al. Hydrothermal synthesis and photoelectric properties of BiVO_4 with different morphologies: An efficient visible-light photocatalyst[J]. Applied Surface Science, 2011, 257(17): 7758-7762.
- [20] Kho Y K, Teoh W Y, Iwase A, et al. Flame Preparation of visible-light-responsive BiVO_4 oxygen evolution photocatalysts with subsequent activation via aqueous Route[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2011, 3(6): 1997-2004. ■
- [21] Dan M, Mihet M, Borodi G, et al. Combined steam and dry reforming of methane for syngas production from biogas using bimodal pore catalysts[J]. Catalysis Today, 2021, 366: 87-96.
- [22] Yao N, Chen J, Zhang J, et al. Influence of support calcination temperature on properties of Ni/TiO_2 for catalytic hydrogenation of o-chloronitrobenzene to o-chloroaniline[J]. Catalysis Communications, 2008, 9(6): 1510-1516.
- [23] Qiu Z G, Li Q, Shi L, et al. Effect of Ni loading and impregnation method on the hydrodenitrogenation of coal tar over $\text{Ni-Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [J]. Energy Sources Part a-Recovery Utilization and Environmental Effects, 2024, 46(1): 16070-16082.
- [24] 商江伟,裴瑞敏,杨浩,等.胶溶剂用量对 $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂加氢脱氧性能的影响[J].现代化工,2017,37(10):73-76,78.
- [25] 胡贤辉,王兴军,徐超,等.沉淀剂对镍基甲烷化催化剂性能的影响[J].燃料化学学报,2012,40(4):430-435.
- [26] 廖正江,雷琴,张贤明,等.介孔 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂用于月桂酸甲酯加氢脱氧: Al_2O_3 结构和物相的影响[J].石油化工,2022,51(7):737-742. ■
- [27] (上接第 198 页)
- [16] Li X, Qin F, Dai Q, et al. Hydrogenation-dechlorination of 2-chloro-4,6-dinitroresorcinol over Pd/C catalysts[J]. Research on Chemical Intermediates, 2018, 44(10): 6087-6104.
- [17] Martin-Martinez M, Gomez-Sainero L M. Progress in catalytic hydrodechlorination[J]. Catalysts, 2021, 11(2): 272.
- [18] Han Y, Sun J, Fu H, et al. Highly selective hydrodechlorination of 1,2-dichloroethane to ethylene over Ag-Pd/ZrO₂ catalysts with trace Pd[J]. Applied Catalysis A-General, 2016, 519: 1-6.
- [19] Fu G, He Y, Zhang Y, et al. Catalytic performance and durability of Ni/AC for HI decomposition in sulfur-iodine thermochemical cycle, for hydrogen production[J]. Energy Conversion and Management, 2016, 117: 520-527.
- [20] 陈雪琴,何牧,刘静,等.Ni 改性 ZSM-5 催化裂解正己烷的研究[J].现代化工,2021,41(1):174-178.
- [21] Miao C, Zhou G, Chen S, et al. Synergistic effects between Cu and Ni species in $\text{NiCu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts for hydrodeoxygenation of methyl laurate[J]. Renewable Energy, 2020, 153: 1439-1454.