

赤泥基固体碱催化剂的制备及应用研究

吴晓倩¹, 张 敏¹, 侯颖洁¹, 林李建¹, 胡振光^{1,2*}

(1. 桂林理工大学化学与生物工程学院, 广西 桂林 541006;

2. 南宁市桂工教育科技有限公司, 广西 南宁 530001)

摘要:以工业固体废物赤泥为原料,采用固相反应法成功制备了一种新型赤泥基固体碱催化剂,并将其应用于餐厨废油与甲醇的酯交换反应中,合成生物柴油。研究工作对催化剂的制备工艺进行了优化,并通过热重分析、X 射线衍射、扫描电子显微镜及氮气吸附-脱附等表征手段,系统考察了其热稳定性、晶体结构、微观形貌及孔结构特征。实验结果表明,在醇油摩尔比为 17:1、反应温度 65℃、反应时间 2.5 h、催化剂用量为原料油质量 4% 的优化反应条件下,生物柴油转化率可达 88.67%。表征分析发现,所制备的催化剂具有粒径小、孔体积大等结构特点,有利于催化活性的提升。利用赤泥为载体制备了高活性、低成本的固体碱催化剂,实现了废物的资源化利用,在生物柴油生产中展现出良好的应用潜力。

关键词:赤泥;碳酸钠;催化剂;生物柴油

中图分类号:TQ645.8

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)S2-0206-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.S2.034

Preparation and application research of red mud-based solid base catalyst

WU Xiao-qian¹, ZHANG Min¹, HOU Ying-jie¹, LIN Li-jian¹, HU Zhen-guang^{1,2,*}

(1. College of Chemistry and Biological Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541006, China;

2. Guigong Education Technology Co., Ltd., Nanning 530001, China)

Abstract: In this study, a new type of red mud-based solid base catalyst was successfully prepared by solid-phase reaction using industrial solid waste red mud as the raw material, and it was applied in the transesterification reaction between waste cooking oil and methanol to synthesize biodiesel. The research work optimized the preparation process of the catalyst and systematically investigated its thermal stability, crystal structure, microstructure and pore structure characteristics through characterization methods such as thermogravimetric analysis, X-ray diffraction, scanning electron microscopy and nitrogen adsorption-desorption. The experimental results show that under the optimized reaction conditions of an alcohol-oil molar ratio of 17:1, a reaction temperature of 65℃, a reaction time of 2.5 hours, and a catalyst dosage of 4% of the raw oil mass, the conversion rate of biodiesel can reach 88.67%. Characterization analysis revealed that the prepared catalyst features small particle size and large pore volume, which are conducive to enhancing catalytic activity. The innovation of this research lies in the preparation of highly active and low-cost solid base catalysts using red mud as the carrier, achieving the resource utilization of waste and demonstrating good application potential in the production of biodiesel.

Key words: red mud; sodium carbonate; catalyst; biodiesel

生物柴油主要通过油脂与低碳醇的酯交换反应制备^[1]。当前工业上广泛应用的均相碱催化工艺存在催化剂难回收、后处理繁琐等问题^[2]。而多相碱催化剂因其易分离、可循环等优势^[3]受到关注。研究表明,钠基复合催化剂在该反应中表现优异,例如钠改性羟基磷灰石^[4]、Na₂CO₃/高岭土^[5]等固体碱催化剂在优化条件下均可实现 90% 以上的产率。赤泥(RM)作为氧化铝工业产生的大宗碱性固体废弃物,其堆存与填埋对环境影响突出^[6],近年来也被用作催化剂原料^[7]。例如, Li/RM^[8]与 KF/RM^[9]催化剂在酯交换反应中分别实现了 96.32% 和 92.2% 的转化率。

本研究以 RM 为载体,采用固相反应法制备 Na₂CO₃/RM 固体碱催化剂。考察了 Na₂CO₃/RM 质量比、催化剂的焙烧温度和焙烧时间对制备赤泥基钠固体碱催化剂催化性能的影响,采用 X 射线衍射(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)等手段对其理化性质进行表征分析。优化了醇油摩尔比、反应时间等酯交换反应条件。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

餐厨废油于广西本地餐饮市场回收,经脱酸等预处理后使用;赤泥购自广西平果县某铝厂;碳酸钠

收稿日期:2026-03-09;修回日期:2026-06-16

基金项目:赤泥铁资源制备电池级磷酸铁关键技术研究与示范(桂科 AB24010018)

作者简介:吴晓倩(2000-),女,硕士生,研究方向为固废资源化,jkpafeb@163.com;胡振光(1975-),男,博士,教授,研究方向为稀有稀土绿色冶金、材料、环境化学工程,通讯联系人,2300614015@qq.com。

(Na_2CO_3 , $\geq 99\%$, 分析纯); 甲醇(CH_3OH , $\geq 99.8\%$, 分析纯)。

电子天平(ATY124R), 岛津公司; 集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101SZ), 郑州长城科工贸有限公司; 高速台式离心机(TG18-WS), 湖南湘鑫仪器仪表有限公司; 同步热分析仪(HITACHI STA200), 日本日立高新技术公司; X 射线衍射仪(XPert3 Powder), 荷兰帕纳科公司; B-扫描电子显微镜(Apreo 2C), 赛默飞世尔科技; 全自动物理吸附仪(ASAP 2460), 美国麦克默瑞提克。

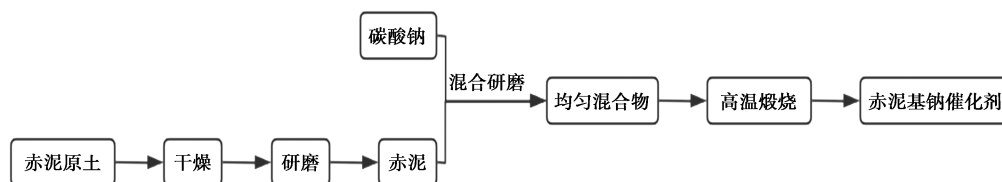


图 1 赤泥基钠固体碱催化剂的制备流程图

1.3 催化剂性能测试

取适量甲醇与催化剂, 搅拌 0.5 h 后加入餐厨废油, 混合均匀。将混合物置于 65°C 水浴中反应 2.5 h。反应结束后离心分离回收催化剂, 剩余液体经旋转蒸发除去甲醇, 再以饱和氯化钠溶液洗涤、静置分层, 得到生物柴油。产率按文献[10]方法测定。

1.4 催化剂的表征

采用热重分析/微商热重分析(TG/DTG)在氮气气氛中测试催化剂的热稳定性, 升温区间为 $30\sim 930^\circ\text{C}$, 速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。利用 XRD 分析催化剂晶体结构, 采用 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射源, 管压 40 kV, 扫描范围 $10\sim 80^\circ$, 速率 $5^\circ/\text{min}$ 。借助 SEM 观察样品微观形貌。利用 N_2 吸附-脱附实验表征催化剂的孔结构, 并计算比表面积及孔径分布。

2 结果与讨论

2.1 赤泥基钠复合材料制备条件对催化活性的影响

2.1.1 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{RM}$ 质量比对催化活性的影响

在 900°C 、4 h 煅烧条件下, 制备了不同 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{RM}$ 质量比(1:1~3:1)的催化剂。在醇油比 17:1、催化剂质量分数 4%、反应温度 65°C 、反应时间 2.5 h 的条件下评价其催化性能。结果如图 2 所示, 当 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{RM}$ 质量比为 1:1 时, 生物柴油转化率为 70.50%; 质量比增至 1.5:1 时, 转化率上升至 88.67%, 表明适量提高负载量可增加碱性位点,

1.2 催化剂的制备

赤泥基钠固体碱催化剂的制备流程如图 1 所示。首先, 将块状赤泥于 120°C 下干燥 12 h, 然后进行研磨处理。其次, 按不同质量比(1:1~3:1)称取 Na_2CO_3 和 RM, 充分研磨混合后, 于不同温度($750\sim 950^\circ\text{C}$)和不同时间(3~5 h)条件下进行煅烧^[10]。最后, 对煅烧后得到的复合材料进行研磨。为便于标识, 催化剂命名为 NaRM-N-X-T , 其中 N 为 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{RM}$ 质量比、 X 为煅烧时间、 T 为煅烧温度。

促进反应。然而继续提高质量比, 催化剂活性下降, 这是由于负载量过高引发活性组分团聚, 减少了有效活性位点的可及性^[11]。因此, 确定最佳 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{RM}$ 质量比为 1.5:1。

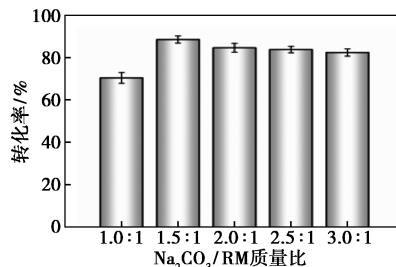


图 2 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{RM}$ 质量比对催化活性的影响

2.1.2 煅烧时间对催化活性的影响

在 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{RM}$ 质量比为 1.5:1、 900°C 煅烧条件下, 分别制备了煅烧 3、4、5 h 的赤泥基固体碱催化剂。在醇油比 17:1、催化剂剂量 4%、 65°C 、2.5 h 的条件下评价其催化性能。结果如图 3 所示, 煅烧 3 h 的催化剂因活化不充分, 转化率仅为 73.30%; 煅烧 4 h 时, 催化剂活性位点得到充分形成, 转化率提高

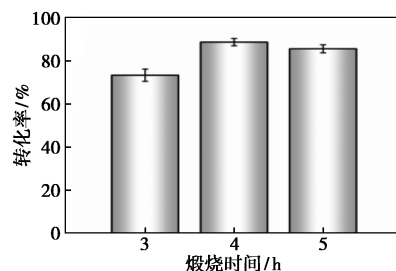


图 3 煅烧时间对催化活性的影响

至 88.67%; 而煅烧 5 h 后, 转化率降至 85.56%, 这是由于长时间煅烧导致催化剂比表面积下降所致^[12]。因此, 确定最佳煅烧时间为 4 h。

2.1.3 煅烧温度对催化活性的影响

在 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{RM}$ 质量比 1.5:1、煅烧时间 4 h 条件下, 制备煅烧温度为 750、800、850、900、950℃ 的催化剂。在醇油比 17:1, 催化剂量 4%, 反应温度 65℃、反应时间 2.5 h 的条件下考察其催化性能。结果如图 4 所示, 随着煅烧温度从 750℃ 升至 900℃, 生物柴油转化率逐渐增加至最大值。这主要归因于温度升高促进了活性组分生成、增加了碱性位点, 改善了材料的比表面积与孔结构, 从而增强了反应效率。但当温度升至 950℃ 时, 转化率降低至 83.23%。这与高温引起的催化剂烧结有关, 导致比表面积降低、碱性位点减少, 从而降低催化活性^[13]。综上, 最佳煅烧温度为 900℃。

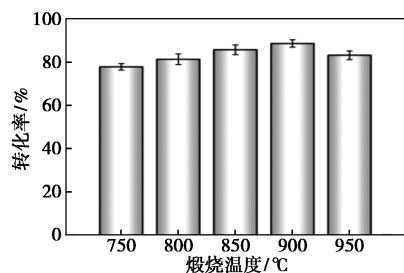
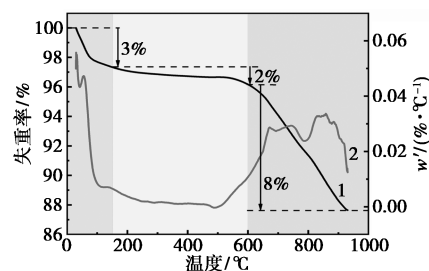


图4 煅烧温度对催化活性的影响

2.2 催化剂表征

2.2.1 TG-DTG 分析

$\text{NaRM}-1.5-900-4$ 催化剂的热性能如图 5 所示。在 30~150℃ 区间, 样品失重约 3%, 对应催化剂表面吸附水的脱除。150~600℃ 范围内, 失重率约 2%, 低于未改性赤泥在该温区 6%~8% 的典型失重率^[14], 表明经 900℃ 预处理后赤泥结构水已基本脱除, 该阶段失重主要源于残余针铁矿转化及硅铝羟基缩合^[15]。600~1 000℃ 的高温区, 样品失重约 10%, 远低于 Na_2CO_3 理论失重率 41.5%, 表明负载的 Na_2CO_3 在高温下分解受到明显抑制。这主要是由于碳酸钠与赤泥中的 SiO_2 、 Al_2O_3 等组分形成稳定的低共熔物或复合硅铝酸盐结构, 提升了活性组分的耐热稳定性^[15]。DTG 曲线整体平缓, 反映了赤泥多组分在升温过程中脱水、晶化等多步反应的叠加效应。结果表明, 该催化剂在 900℃ 煅烧后形成了具有良好热稳定性的复合结构, Na 物种在高温下仍能稳定存在, 为其在高温催化反应中的应用奠定基础。

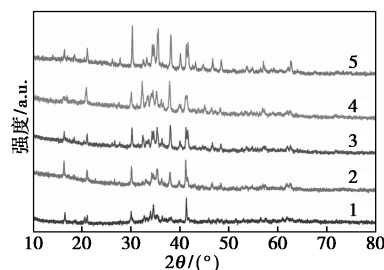


1—TG 曲线; 2—DTG 曲线

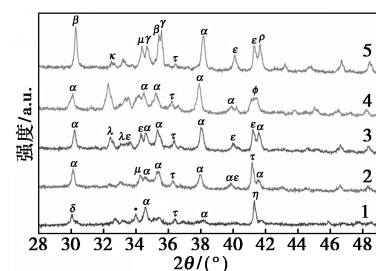
图5 $\text{NaRM}-1.5-900-4$ 催化剂的 TG/DTG 曲线

2.2.2 XRD 分析

图 6 为不同 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{RM}$ 质量比催化剂的 XRD 谱图, 其中, 图 6(b) 为 28~49° 衍射区间局部放大 XRD 谱图。如图 6(b) 所示, $2\theta = 36.29^\circ$ 和 44.16° 的衍射峰归属于 $\text{Na}_{0.75}\text{Fe}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$, $2\theta = 30.15^\circ$ 、 35.25° 、 38.02° 、 39.99° 和 41.18° 的峰对应于 Na_2CO_3 , $2\theta = 34.64^\circ$ 处的衍射峰归属于 $\text{Ca}_4\text{Fe}_{14}\text{O}_{25}$ 。 $2\theta = 34.64^\circ$ 和 41.39° 处的特征峰分别与 Ca_2SiO_4 和 Ca_3SiO_5 匹配, 该物相源自赤泥中 CaO 与 SiO_2 的高温固相反应, 亦为具有催化活性的物相^[16]。随着 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{RM}$ 质量比从 1:1 增至 1.5:1, 活性物相的



(a) 不同 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{RM}$ 质量比催化剂的 XRD 谱图



α 为 Na_2CO_3 ; β 为 $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$; γ 为 SiC ; δ 为 CaSiO_3 ;

ϵ 为 $\text{Ca}_2\text{Fe}_7\text{O}_{11}$; η 为 Ca_2SiO_4 ; κ 为 $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$;

λ 为 $\text{Ca}_2\text{Al}_5\text{Fe}_7\text{O}_{20}$; μ 为 $\text{Ca}_4\text{Fe}_{14}\text{O}_{25}$;

τ 为 $\text{Na}_{0.75}\text{Fe}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$; $\circ$ 为 $\text{Na}_6(\text{AlSiO}_4)_6$

(b) 28~49° 衍射区间局部放大 XRD 谱图

1— $\text{NaRM}-1-900-4$; 2— $\text{NaRM}-1.5-900-4$; 3— $\text{NaRM}-2-900-4$;

4— $\text{NaRM}-2.5-900-4$; 5— $\text{NaRM}-3-900-4$

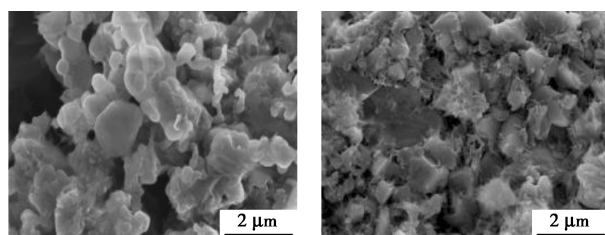
图6 不同 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{RM}$ 质量比下制备的赤泥基钠催化剂的 XRD 图

衍射峰强度逐渐增强,表明 Na_2CO_3 的加入促进了活性组分的结晶与发育,且在 $N=1.5:1$ 时结晶度最高。继续提高质量比,衍射峰强度与对称性呈下降趋势,说明过量 Na_2CO_3 阻碍钠的分散,导致 Na_2CO_3 结块^[17],反而抑制活性相的有序生长。结合 Na_2CO_3 的高温熔融特性分析, Na_2CO_3 在该体系中主要发挥助熔作用,其熔融态可降低反应体系黏度、加速离子扩散,并促进赤泥中硅酸盐等矿物结构的破坏,从而利于尖晶石相与钙铁氧化物相的形成。因此,NaRM-1.5-900-4 具有较高的结晶度与催化活性。

2.2.3 SEM 分析

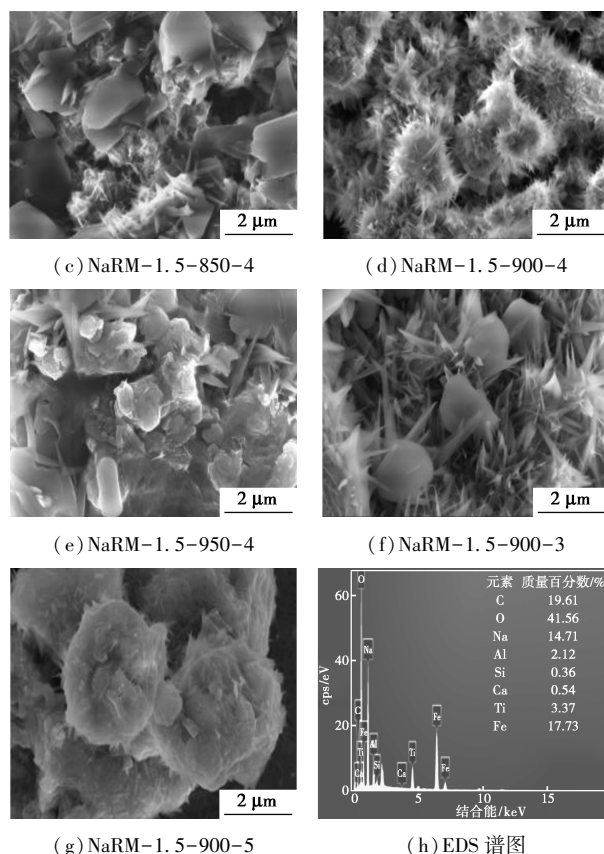
图 7 为不同煅烧温度和时间下 NaRM 催化剂的形貌变化。图 7(a)~(e) 所示,当煅烧温度为 750°C 时,催化剂颗粒不规则且表面粗糙、团聚明显、边界模糊,晶体结构发育不完整,不利于反应物扩散与活性位点暴露。温度升至 850°C 时,颗粒间逐渐形成网络结构,表面粗糙度增加并出现针状晶体,有助于提高材料比表面积与表面活性。 900°C 煅烧的样品呈现三维分级花簇状纳米结构,具有丰富的开放孔道,能够在有限体积内暴露较多碱性活性位点,同时保持骨架稳定性,从而提升酯交换催化性能。温度继续升至 950°C 时,样品发生明显烧结,形成致密颗粒堆积结构,孔道减少,反应物传质受阻,催化效率下降。图 7(d)、(f)、(g) 对比了不同煅烧时间(3、4、5 h)对 NaRM 催化剂形貌的影响。随着煅烧时间延长,材料结构从无序堆积逐渐发展为有序、贯通的簇状网络,有利于提高活性位点密度与反应物可及性。但煅烧时间过长(5 h)会导致颗粒过度团聚,形成粗糙多孔的球状聚集结构,孔隙连通性变差,反而遮蔽活性表面并限制传质。

图 7(h) 为 NaRM-1.5-900-4 催化剂的能谱分析(EDS)谱图,其主要元素组成为 C、O、Na、Al、Si、Ti、Fe。其中 O 与 C 含量最多,说明材料表面较多含氧官能团与碳酸盐结构,Na、Fe 等元素则贡献碱性位点与氧化还原活性,共同构成复合催化体系。



(a) NaRM-1.5-750-4

(b) NaRM-1.5-800-4



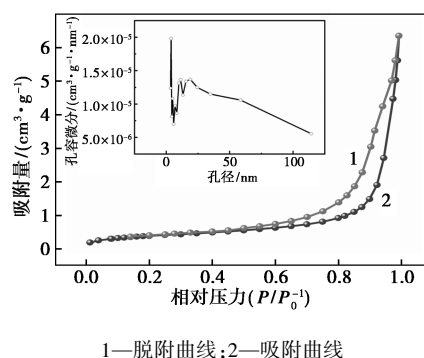
(g) NaRM-1.5-900-5

(h) EDS 谱图

图 7 不同煅烧温度和时间下制备的 NaRM 催化剂的形貌

2.2.4 BET 分析

图 8 为 NaRM-1.5-900-4 催化剂的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布图。其等温线呈现典型 IV 型特征^[18],在低相对压力区域吸附量平缓上升,表现为微孔填充行为;在中等相对压力范围出现 H3 型滞后环,证实存在多层吸附,进一步证实了丰富的介孔结构;在高相对压力区吸附量陡增,表明材料同时具有大孔结构。该催化剂的孔径主要分布在 $2.5 \sim 35 \text{ nm}$ 之间,平均孔径为 34.00 nm ,此种多级孔结构有利于尺寸约 2.5 nm 的甘油三酯分子在反应过程



1—脱附曲线;2—吸附曲线

图 8 NaRM-1.5-900-4 催化剂的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布图

中扩散至催化剂内部,提高活性位点可及性与利用率,从而增强酯交换反应效率。

2.3 酯交换反应的研究

2.3.1 醇油摩尔比对生物柴油生产的影响

在 65℃、2.5 h、催化剂 4% 条件下,考察了醇油比(5:1~20:1)对转化率的影响。如图 9 所示,当醇油比为 5:1 时,转化率仅为 36.20%;随着甲醇比例增加,转化率逐渐增加,在 17:1 时达到峰值 88.67%。这主要是由于甲醇用量增加提高了分子间有效碰撞频率,推动反应正向进行^[19]。但醇油比超过 17:1 后,转化率略有下降,原因为过量的甲醇稀释了催化剂表面的碱性位点,反应速率降低^[20-21]。此外,甲醇过量会增加产物分离难度,导致反应负移^[20,22],因此,本体系中最佳醇油比为 17:1。

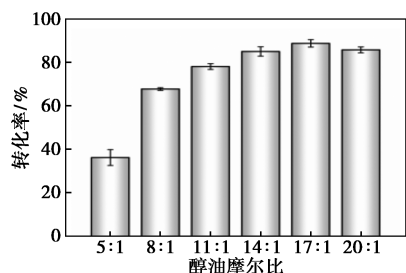


图 9 醇油摩尔比对生物柴油生产的影响

2.3.2 反应温度对生物柴油生产的影响

在醇油比 17:1、2.5 h、催化剂 4% 条件下,考察了反应温度(50~70℃)对转化率的影响。如图 10 所示。随着反应温度从 50℃ 升至 60℃,生物柴油转化率由 61.08% 提高至 85.95%,表明升温有利于提高反应物分子碰撞频率,加速传质与反应进程^[23]。在 65℃ 时转化率达到最高值 88.67%。然而,当温度继续升至 70℃ 时,转化率降至 88.01%,这是由于高温加剧甲醇蒸发,降低反应物浓度^[24],同时促进甘油三酯皂化副反应^[25],二者共同抑制了酯交换主反应的进行。因此,本体系中最佳反应温度为 65℃。

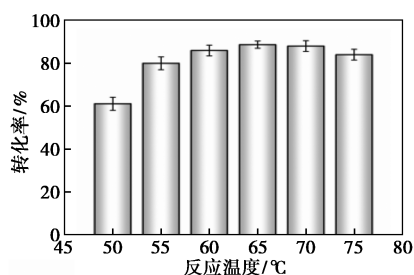


图 10 反应温度对生物柴油生产的影响

2.3.3 反应时间对生物柴油生产的影响

在醇油比 17:1、65℃、催化剂 4% 条件下,考察了反应时间(0.5~3 h)对转化率的影响。如图 11 所示。当反应时间为 0.5 h 时,生物柴油转化率为 61.31%。反应时间延长至 2.0 h,转化率升至 87.46%,这得益于反应物与催化剂接触更充分,传质过程得到改善。在反应时间达到 2.5 h 时,转化率达到最大值。继续延长反应时间,转化率反而下降,原因为过长的反应时间使得产物积聚堵塞孔道^[26],以及逆反应增强^[27]。因此,本体系中最佳反应时间为 2.5 h。

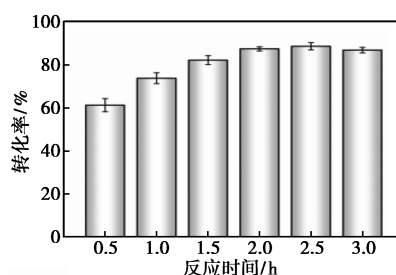


图 11 反应时间对生物柴油生产的影响

2.3.4 催化剂量对生物柴油生产的影响

在醇油比 17:1、65℃、2.5 h 条件下,考察了催化剂用量(2%~7%)对转化率的影响。如图 12 所示,催化剂用量为 2% 时,转化率仅为 54.74%,表明此时活性位点不足。增加催化剂用量,转化率逐步上升,在 4% 时达到最高值 88.67%,这归因于碱性位点增多促进了反应进行^[28]。但继续增加催化剂用量,转化率反而降低,原因是体系黏度增大^[29],传质受限,且颗粒易团聚,降低了活性位点的可及性。因此,本体系中最佳催化剂用量为 4%。

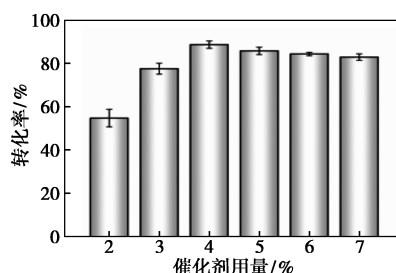


图 12 催化剂量对生物柴油生产的影响

3 结论

本研究通过优化制备工艺,成功开发出一种高性能的赤泥基钠复合催化剂(NaRM-1.5-900-4),并将其应用于催化餐厨废油酯交换合成生物柴油的反应体系。综合表征分析及反应性能测试,得出以

下结论。

(1) 煅烧温度、煅烧时间及钠负载量是影响催化剂活性的关键因素。在 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{RM}$ 质量比 1.5:1、煅烧温度为 900℃、煅烧时间 4 h 的优化条件下,赤泥与钠组分通过固相反应形成了 $\text{Na}_{0.75}\text{Fe}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$ 、 $\text{Ca}_4\text{Fe}_{14}\text{O}_{25}$ 、 Ca_2SiO_4 和 Ca_3SiO_5 等多种活性结构。BET 测定结果显示,NaRM-1.5-900-4 具有丰富的孔结构,促进了反应物传质与活性中心的可及性,为高效催化提供了结构保障。

(2) 在醇油摩尔比 17:1、反应温度 65℃、时间 2.5 h 及催化剂用量 4% 的优化条件下,餐厨废油的转化率达到 88.67%。该结果证实了利用赤泥制备固体碱催化剂用于酯交换反应的可行性。

(3) 尽管本研究取得了预期成果,但未深入探究多次循环后催化剂微观结构的具体演变机制。未来的工作将集中于对催化剂进行改性,以进一步提高生物柴油的产率。

该文章创新点为:利用简单、易操作的方法制备催化餐厨废油酯交换制生物柴油的非均相赤泥基钠催化剂,为制铝工业的废弃物赤泥的再利用提供了一条新路径;利用赤泥作为原料制备赤泥基钠催化剂,不仅降低了反应过程中的酸碱消耗、节约了催化剂成本,而且催化剂易于回收,实现温和反应条件下催化酯交换反应制生物柴油,可推动生物柴油产业的绿色发展,达到节能减排的目标,解决传统生物柴油生产过程中催化剂成本高、环境污染严重的问题。

参考文献

- [1] Manickam K, Senthilkumar D, Mohanraj T, *et al.* Performance and emission characteristics of azolla pinnata biodiesel in a diesel engine and prediction using a machine learning approach[J]. *Results in Engineering*, 2026, 29: 108971.
- [2] Nabgan W, Jalil A A, Nabgan B, *et al.* Sustainable biodiesel generation through catalytic transesterification of waste sources: A literature review and bibliometric survey[J]. *RSC Advances*, 2022, 12 (3): 1604–1627.
- [3] Jayakumar M, Karmegam N, Gundupalli M P, *et al.* Heterogeneous base catalysts: Synthesis and application for biodiesel production-A review[J]. *Bioresource Technology*, 2021, 331: 125054.
- [4] Essamlali Y, Amadine O, Larzek M, *et al.* Sodium modified hydroxyapatite: Highly efficient and stable solid-base catalyst for biodiesel production[J]. *Energy Conversion and Management*, 2017, 149: 355–367.
- [5] 任玉洁, 周菁, 陈洁, 等. 负载型固体碱催化合成甲酯生物柴油的研究[J]. *广东化工*, 2014, 41(10): 199–200.
- [6] Mi H, Yi L, Wu Q, *et al.* A review of comprehensive utilization of red mud[J]. *Waste Management & Research*, 2022, 40(11): 1594–1607.
- [7] Liu Q, Xin R, Li C, *et al.* Application of red mud as a basic catalyst for biodiesel production[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2013, 25(4): 823–829.
- [8] 吴玉锋, 王宝磊, 章启军, 等. 固体废弃物在催化合成领域中的应用与发展[J]. *现代化工*, 2014, 34(11): 32–36.
- [9] Zhang L Y, Wang Y Z, Wei G T, *et al.* Biodiesel preparation from Jatropha oil catalyzed by KF/Red mud catalyst[J]. *Energy Sources*, 2016, 38(12): 1713–1720.
- [10] 陈英明, 常杰, 吕鹏梅, 等. 生物柴油转化效果测定方法的研究[J]. *可再生能源*, 2007, (2): 30–33.
- [11] Rijo B, Fernando E, Ramos M, *et al.* Biodiesel production over sodium carbonate and bicarbonate catalysts[J]. *Fuel*, 2022, 323: 124383.
- [12] Bambase J M E, Almazan R A R, Demafelis R B, *et al.* Biodiesel production from refined coconut oil using hydroxide-impregnated calcium oxide by cosolvent method[J]. *Renewable Energy*, 2021, 163: 571–578.
- [13] Wang Y, Hu S, Guan Y, *et al.* Preparation of mesoporous nanosized KF/CaO-MgO catalyst and its application for biodiesel production by transesterification[J]. *Catalysis Letters*, 2009, 131(3): 574–578.
- [14] Teplov O A, Korenovskii N L, Lainer Y A. Thermogravimetric study of the dehydration and reduction of red mud[J]. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2015, (1): 12–18.
- [15] Kumar R, Alex T C. Phase stability and role of mechanical activation in the chemical beneficiation of red mud[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2023, 148(19): 9813–9827.
- [16] Zdujić M, Lukić I, Kesić Ž, *et al.* Synthesis of CaO-SiO₂ compounds and their testing as heterogeneous catalysts for transesterification of sunflower oil[J]. *Advanced Powder Technology*, 2019, 30(6): 1141–1150.
- [17] Junior E G S, Perez V H, Reyero I, *et al.* Biodiesel production from heterogeneous catalysts based K₂CO₃ supported on extruded γ-Al₂O₃[J]. *Fuel*, 2019, 241: 311–318.
- [18] Guo M, Jiang W, Chen C, *et al.* Process optimization of biodiesel production from waste cooking oil by esterification of free fatty acids using La³⁺/ZnO-TiO₂ photocatalyst[J]. *Energy Conversion and Management*, 2021, 229: 113745.
- [19] Du L, Ding S, Li Z, *et al.* Transesterification of castor oil to biodiesel using NaY zeolite-supported La₂O₃ catalysts[J]. *Energy Conversion and Management*, 2018, 173: 728–734.
- [20] Guo M, Jiang W, Ding J, *et al.* Highly active and recyclable CuO/ZnO as photocatalyst for transesterification of waste cooking oil to biodiesel and the kinetics[J]. *Fuel*, 2022, 315: 123254.
- [21] Al-Saadi A, Mathan B, He Y. Biodiesel production via simultaneous transesterification and esterification reactions over SrO-ZnO/Al₂O₃ as a bifunctional catalyst using high acidic waste cooking oil[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2020, 162: 238–248.
- [22] Rabie A M, Shaban M, Abukhadra M R, *et al.* Diatomite supported by CaO/MgO nanocomposite as heterogeneous catalyst for biodiesel production from waste cooking oil[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 279: 224–231.

(下转第 217 页)

业 RuO_2 的 Ru 的流失比例分别为 4.0% 和 4.8%。以上测试结果说明, Mn 元素掺杂可有效增加 Ru 基催化剂在酸性氧析出反应中催化性能稳定性以及结构稳定性。

4 结论

采用以硝酸钠为溶剂的高温熔融盐法, 制备了 Mn 元素掺杂且富含金属缺陷的 Ru 基氧化物, 并将其应用于酸性氧析出反应。透射电子显微镜 (TEM) 测试结果发现, Ru、Mn 等元素在 Ru 基氧化物表面均匀分布。X 射线衍射 (XRD) 测试结果表明, 高温熔融盐法可制备出具备金红石相 RuO_x 晶相的 Ru 基氧化物, 而且, 利用该方法可将 Mn 元素掺杂进 Ru 基氧化物的晶格骨架, 优化晶粒形貌。高分辨扫描透射电镜 (HR-STEM) 测试结果表明, Mn 元素掺杂可有效丰富催化剂晶面类型, 提升催化剂本征活性。X 射线光电子能谱 (XPS) 测试结果表明, 高温熔融盐法可有效增加低配位氧在催化剂表面金属位点的吸附, Mn 元素掺杂可进一步提升催化剂表面金属缺陷的含量。而且, 高温熔融盐法在催化剂表面形成的金属缺陷和 Mn 元素掺杂均会提升 Ru 活性位点的价态, 有利于提升酸性氧析出反应 Ru 基催化剂性能。经过酸性氧析出反应性能测试发现, 催化剂在 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 处的电压仅为 1.45 V, 经过 5 000 圈的稳定性测试后, 催化性能没有明显降低。本文证明了通过硝酸钠为溶剂的高温熔融盐法, Mn 元素掺杂可有效提升酸性氧析出反应 Ru 基氧化物催化剂的性能和稳定性, 但是对于相关机理还需进一步探究。

参考文献

- [1] Zheng S L, Xu H M, Zhu H R, *et al.* Heterostructured electrocatalysts for the oxygen evolution reaction [J]. *Journal of Materials*
- (上接第 211 页)
- [23] Jiang W, Zhu J, Yuan Z, *et al.* Optimization of the esterification of oleic acid and ethanol in a fixed bed membrane reactor by response surface method [J]. *Fuel*, 2023, 342: 127867.
- [24] Roy T, Sahani S, Sharma Y C. Green synthesis of biodiesel from *Ricinus communis* oil (castor seed oil) using potassium promoted lanthanum oxide catalyst: Kinetic, thermodynamic and environmental studies [J]. *Fuel*, 2020, 274: 117644.
- [25] Seffati K, Honarvar B, Esmaili H, *et al.* Enhanced biodiesel production from chicken fat using $\text{CaO}/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ nanocatalyst and its combination with diesel to improve fuel properties [J]. *Fuel*, 2019, 235: 1238–1244.
- [26] Liu K, Zhang L, Wei G, *et al.* Synthesis, characterization and appli-

- Chemistry A, 2024, 12: 18832–18865.
- [2] Yuan Z C, Chen X L, Pan X Q, *et al.* Rational construction of hierarchical MIL-53/NiCu-LDH heterostructures as electrocatalysts for enhanced oxygen evolution reaction [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2025, 723: 137403.
- [3] Li X H, Wang P, Niu M, *et al.* High-entropy heterostructure electrocatalyst with built-in electric field regulation for efficient oxygen evolution reaction [J]. *Applied Surface Science*, 2025, 690: 162626.
- [4] Wu H W, Cui Y, Gao G H, *et al.* Atomic Ru-modulated Ru-CoO heterostructures as efficient bifunctional electrocatalyst for oxygen and hydrogen evolution reactions [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 960: 170847.
- [5] Yan Z X, Zhong X S, Wang K L, *et al.* Nitrogen doped Cr_2O_3 as efficient and stable bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and hydrogen evolution reactions [J]. *Applied Surface Science*, 2026, 724: 165697.
- [6] He C S, Yang L L, Wang J, *et al.* Research progress on electronic and active site engineering of cobalt-based electrocatalysts for oxygen evolution reaction [J]. *Carbon Energy*, 2024, 6(8): e573.
- [7] Zhao T, Wang Y, Karuturi S, *et al.* Design and operando/in situ characterization of precious-metal-free electrocatalysts for alkaline water splitting [J]. *Carbon Energy*, 2020, 2(4): 582–613.
- [8] Wang X, Zuo Y, Horta S, *et al.* CoFeNiMnZnB as a high-entropy metal boride to boost the oxygen evolution reaction [J]. *ACS Applied Material and Interfaces*, 2022, 14(42): 48212–48219.
- [9] Jia Z, Yuan Y, Zhang Y, *et al.* Optimizing 3d spin polarization of CoOOH by in situ Mo doping for efficient oxygen evolution reaction [J]. *Carbon Energy*, 2023, 6(1): e418.
- [10] Huang Y, Li M, Pan F, *et al.* Plasma-induced Mo-doped Co_3O_4 with enriched oxygen vacancies for electrocatalytic oxygen evolution in water splitting [J]. *Carbon Energy*, 2023, 5(3): e279.
- [11] Feng Z H, Wang H B, Shi P, *et al.* The role of thermal in oxygen evolution reaction [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, 1002: 175218.
- [12] Jiang J, Zhou X L, Lv H G, *et al.* Bimetallic-based electrocatalysts for oxygen evolution reaction [J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(10): 2212160.
- [13] Wei D, Buhaibeh R, Canac Y, *et al.* Hydrosilylation reactions catalyzed by rhenium [J]. *Molecules*, 2021, 26(9): 2598.
- [14] Gunawan M L, Rasrendra C B, Addarajah Z, *et al.* Kinetic study of hydrogenation of fatty acid methyl ester into fatty alcohol over rhenium-niobia and rhenium-alumina catalysts [J]. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 2024, 49: 8087–8098. ■
- cation of a novel carbon-doped mix metal oxide catalyst for production of castor oil biodiesel [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 373: 133768.
- [27] Singh V, Hameed B H, Sharma Y C. Economically viable production of biodiesel from a rural feedstock from eastern India, *P. pinnata* oil using a recyclable laboratory synthesized heterogeneous catalyst [J]. *Energy Conversion and Management*, 2016, 122: 52–62.
- [28] Farooq M, Ramli A, Subbarao D. Biodiesel production from waste cooking oil using bifunctional heterogeneous solid catalysts [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2013, 59: 131–140.
- [29] Barros S S, Junior W A G P, Sá I S C, *et al.* Pineapple (*Ananás comosus*) leaves ash as a solid base catalyst for biodiesel synthesis [J]. *Bioresource Technology*, 2020, 312: 123569. ■