

基于创新能力培养的应用化学综合实验改革 ——以室温条件下催化液态甲醛重整制氢实验为例

刘小刚*, 陈梦雨, 李艳艳, 马献涛

信阳师范大学化学化工学院, 河南 信阳 464000

摘要: 将科研课题“室温条件下催化液态甲醛重整制氢”设计为应用化学专业综合实验, 将科研课题与实验教学有机结合, 以促进学生创新能力的培养。实验内容是多学科交叉融合, 涉及Pd@TiO₂催化剂的制备、形貌和结构表征、催化剂的性能评价及条件优化等, 将材料的制备与性能评价、潜在应用价值结合在一起, 激发学生崇尚科学、探索未知的兴趣, 培养其探索性、创新性思维品质。通过科研课题的研究, 学生接触了催化学科的学术前沿, 培养了学生的科研能力和实践创新能力。该实验注重从方法和理性思辨的引导中学习理论、从实验实践过程中培养发现问题、解决问题的动手能力、从理论和技能的综合运用中提高学生创新意识和创新能力。

关键词: 催化; 氢能; 创新能力; 实验改革

中图分类号: G64; O6

Experimental Reform in Applied Chemistry for Cultivating Innovative Competence: A Case Study of Catalytic Hydrogen Production from Liquid Formaldehyde Reforming at Room Temperature

Xiaogang Liu*, Mengyu Chen, Yanyan Li, Xiantao Ma

College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinyang Normal University, Xinyang 464000, Henan Province, China.

Abstract: The research project "catalytic reforming of liquid formaldehyde to hydrogen at room temperature" was designed as a comprehensive experiment in applied chemistry, which combines the research project with experimental teaching to promote the cultivation of students' innovative ability. The experimental content is a multidisciplinary cross-fertilization involving the preparation, morphological and structural characterization, performance evaluation of catalysts and optimization of conditions of Pd@TiO₂ catalysts, which combines the preparation of materials with their performance evaluation and potential application to stimulate students' interest in reverence for science and exploration of the unknown, and to cultivate the quality of their exploratory and innovative thinking. The experiment focuses on learning theory from the guidance of methodology and rational discernment, cultivating the hands-on ability of discovering and solving problems from the process of experimental practice, and improving students' innovative consciousness and innovative ability from the comprehensive application of theory and skills.

Key Words: Catalysis; Hydrogen energy; Innovation capacity; Experimental reform

收稿: 2024-08-10; 录用: 2024-09-18; 网络发表: 2025-03-31

*通讯作者, Email: lxg133298@163.com

基金资助: 信阳师范大学高等教育教学改革研究与实践项目(信阳师范大学校发(2024)16号); 河南省高等教育教学改革研究与实践项目(2024SJGLX0379); 河南省高等学校重点科研项目(25A150014)

新质生产力的核心优势在于通过重点培育新能源、新材料、先进制造、电子信息等战略性新兴产业，以及超前布局未来产业，推动形成更具创新性和可持续性的生产力体系。这种发展模式不仅能有效提升国家经济的内生增长动力，还能通过产业结构的优化升级持续激发发展活力，为把握新质生产力的本质特征和实施路径提供了战略指引。在追求新质生产力高质量发展的时代背景下，科技被赋予了前所未有的战略高度，成为推动社会进步的第一生产力；而创新，则是引领这一进程的第一动力。理工科大学生，作为国家科技创新体系中的关键后备力量，其创新思维与能力的培养质量，直接关联着我国科技发展的深度与广度，乃至国际竞争力的提升。

因此，如何有效培养理工科大学生的创新思维与能力，不仅是当前理工科教育领域亟待解决的重大课题，也是推动高等教育改革、适应新时代发展需求的关键挑战^[1]。综合实验教学作为高等教育质量提升的关键环节，对于增强学生的实践能力与创新潜能具有不可替代的作用^[2]。当前，理工科特别是应用化学领域的实践教学体系面临设计模式单一、验证性实验比重过大、评价体系单一片面等问题，这严重阻碍了学生创造性思维与创新能力的培育^[3,4]。鉴于此，信阳师范大学应用化学专业积极探索科教融合与产学研协同路径，将前沿科研项目直接融入专业教学体系，转化为综合性实验项目，旨在以学科基础理论为基石，激发学生的探索欲，引导他们面向专业前沿科学问题展开思考与实践。

本文聚焦于将“Pd@TiO₂催化剂的制备及室温条件下催化液态甲醛重整制氢”这一科研课题成功转化为专业综合实验案例的实践。该实验紧密围绕国家“双碳”战略与“清洁能源”发展目标，根植于催化科学的最新进展，涵盖了催化剂制备、结构表征、性能评估等多个维度。通过此实验的实施，学生不仅能够掌握一系列高级实验技能与大型科研仪器的操作方法，还能在解决实际问题的过程中，深化对多学科知识融合应用的理解，激发科研兴趣，培养创新思维与科学探索精神。这一系列举措高度契合了应用化学专业对人才“理论扎实、实践能力强、创新精神突出、解决问题能力优异”的培养目标。

1 实验目的

- (1) 了解Pd@TiO₂催化剂的制备方法；
- (2) 了解部分仪器的基本原理和使用方法；
- (3) 掌握固-液界面催化反应的基本过程
- (4) 掌握Pd@TiO₂催化剂重整甲醛制氢的测试方法；
- (5) 培养学生的动手能力及观察、记录和数据处理能力；
- (6) 培养学生求真务实的科学精神和创新能力。

2 实验原理

负载型Pd基催化剂在碱性条件下具有优异的催化甲醛水溶液重整产氢性能，金属与载体之间的界面性质和相互作用是提升催化剂性能和选择性的有效手段。在碱性甲醛水溶液体系中，Pd与TiO₂载体之间存在金属-载体强相互作用，这种相互作用有利于催化剂上的电子转移和重组，极大地活化氧气分子为活性的超氧自由基阴离子($\cdot\text{O}_2^-$)， $\cdot\text{O}_2^-$ 可以促进甲醛分子中C-H键的活化和水分子中O-H键的断裂，产生的氢自由基($\cdot\text{H}$)不断结合产生氢气，最终实现甲醛水溶液的高效产氢。

3 实验仪器和试剂

烘箱，水浴锅，离心机，气相色谱(安捷伦，7890A)，X-射线粉末衍射仪(日本理学，Rigaku Mini Flex 600)，扫描电子显微镜(日本日立，S4800)，透射电子显微镜(美国FEI，Tecnai G2 F 20)。氯化钯(PdCl₂)，氢氧化钠(NaOH)，甲醛(HCHO)，钛酸四丁酯(TBOT)，氢氟酸(HF)，硼氢化钠(NaBH₄)。所有化学试剂都从试剂公司购得，未经进一步纯化而直接使用。

4 实验内容

4.1 TiO₂的制备

TiO₂的制备采用水热法制备^[5]。具体而言, 25 mL TBOT加入到70 mL的聚四氟乙烯水热反应釜内衬中, 加入磁子, 在搅拌下缓慢加入6 mL HF (此步骤需谨慎、格外小心, 需在通风橱中进行), 搅拌30 min之后取出磁子, 将内衬置入不锈钢水热反应釜中, 加盖, 拧紧。将反应釜小心放入烘箱中, 180 °C, 反应24 h。反应结束之后, 等待反应釜温度自然降至室温, 小心将混合物转移至离心管中, 离心, 产物分别用无水乙醇、去离子水洗涤10次, 60 °C干燥12 h。所得产物在研钵中仔细研磨, 命名为TiO₂, 装入样品管备用。

4.2 Pd@TiO₂催化剂的制备

具体而言, 将0.4 g的TiO₂粉末分散在含40 mL去离子水和10 mL 乙醇的混合溶液中, 超声30 min, 加入3 mL PdCl₂水溶液, 持续搅拌, 逐滴加入10 mL新鲜配制的NaBH₄ (0.5 mol·L⁻¹)水溶液, 继续搅拌24 h。反应结束之后, 离心, 分别用乙醇、去离子水洗涤4次, 然后在60 °C烘箱中干燥8 h。所得样品命名为Pd@TiO₂。

4.3 Pd@TiO₂催化剂的结构表征

使用扫描电子显微镜(SEM)在5.0 kV加速电压下获得样品的微观形貌。透射电子显微镜(TEM)图像采集时的加速电压为200 kV。通过X射线粉末衍射仪(XRD)采集样品的X射线衍射花样, 工作电压40 kV, 工作电流25 mA, 步长0.06°, 扫描速度5 (°)·min⁻¹。

4.4 Pd@TiO₂催化剂的催化甲醛重整制氢性能

在催化活性实验中, 将装有一定量NaOH水溶液的反应器中加入15 mg催化剂, 超声5 min使其分散均匀。然后, 向反应器中加入一定体积的HCHO溶液, 快速密封容器, 产氢反应立即开始。每隔5 min, 使用气体进样针从反应器中抽取150 μL混合气体, 注入气相色谱仪(GC, 安捷伦7890A) (TCD检测器, 氦气(99.99%)为载气)检测产生的H₂气体含量。

采用纯氢气(99.999%)外标法对色谱进行校正, 得到氢气量(V , mL)与色谱峰面积(S)的标准曲线如公式(1)所示:

$$V(\text{mL}) = 3.60 \times 10^{-5}S + 12.51 \quad (1)$$

5 结果与讨论

5.1 催化剂的结构与形貌分析

XRD用来鉴别所制备催化剂的晶型和基本结构。如图1a所示, 所制备样品Pd@TiO₂在 $2\theta = 25.2^\circ$, 37.7° , 48.1° 和 55.1° 处出现强的衍射峰, 分别对应锐钛矿相TiO₂ (JCPDS#21-1272)的(101), (004), (200)和(211)晶面。除此之外, 未观察到Pd金属相关的衍射峰, 这是由于负载的Pd含量较低或者Pd颗粒分散较均匀所导致。进一步地, 通过SEM、TEM和高分辨TEM(HR-TEM)照片观察样品的微观形貌。如图2b所示, 所制备TiO₂呈现纳米片状结构, 平均尺寸约为30–50 nm。由图2c中的TEM图片可知, Pd纳米颗粒(平均颗粒直径约为5–7 nm)均匀地分布在TiO₂纳米片上, 未观察到明显的颗粒团聚现象。图1d的HR-TEM图像显示出了高度有序的晶格条纹, 其间距为0.35 nm和0.22 nm, 分别对应于锐钛矿TiO₂的(101)晶面和金属Pd的(111)晶面。以上实验结果表明, Pd纳米颗粒已经成功负载在TiO₂载体上。

5.2 催化剂的产氢性能研究

5.2.1 不同催化剂对产氢性能影响

图2是不同催化剂催化甲醛水溶液产氢性能对比, 反应条件为: 反应温度: 25 °C, 甲醛浓度: 1 mol·L⁻¹, 氢氧化钠浓度: 0.6 mol·L⁻¹, 催化剂用量: 15 mg。所制备TiO₂表现出微弱的产氢性能, 30 min的产氢量可达7.3 mL。相比之下, Pd纳米颗粒表现出了更高的催化甲醛水溶液产氢性能, 在相同的反应时间内可产生18.9 mL氢气。将Pd纳米颗粒负载到TiO₂载体上, 形成Pd@TiO₂催化剂之后, 其

产氢量极大地提升, 30 min可产生约139.9 mL的氢气, 经过数据拟合, 平均产氢速率约为309.51 mL·min⁻¹·g⁻¹。

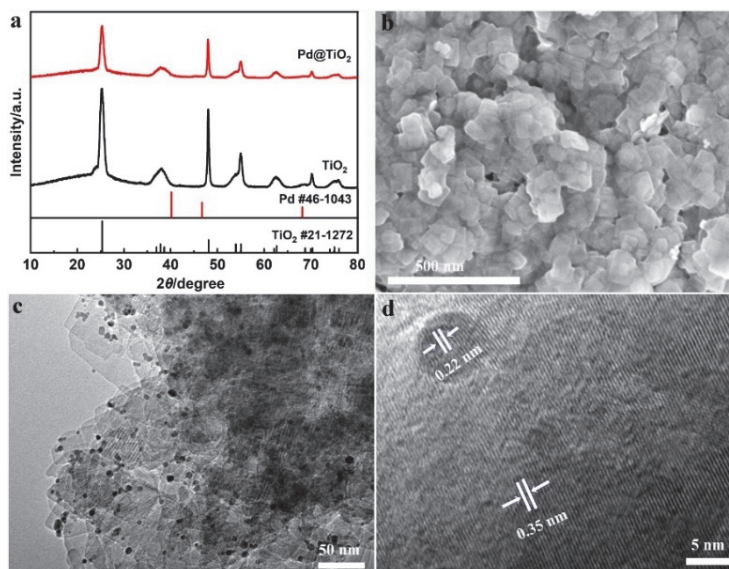


图1 (a) 所制备样品的XRD谱图; (b) Pd@TiO₂的SEM图片; (c) Pd@TiO₂的TEM图片; (d) Pd@TiO₂的HR-TEM图片

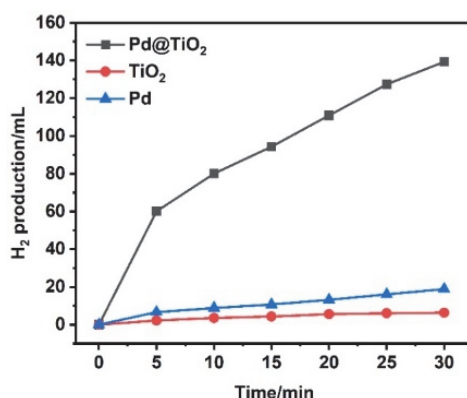


图2 不同催化剂对产氢性能的影响

5.2.2 甲醛浓度对产氢性能影响

考察反应物甲醛的浓度对产氢性能的影响(反应条件: 1.0 mol·L⁻¹氢氧化钠, 15 mg Pd@TiO₂催化剂, 反应温度为25 °C), 如图3所示。当甲醛的浓度为0 mol·L⁻¹时, 氢气的溢出量为0 mL。当甲醛的浓度由0.3 mol·L⁻¹增加到0.6 mol·L⁻¹时, 产氢速率由144.37 mL·min⁻¹·g⁻¹增加到309.51 mL·min⁻¹·g⁻¹, 表明在一定范围内, 较高的甲醛浓度有利于氢气的产生。继续增加甲醛的浓度为0.9 mol·L⁻¹、1.2 mol·L⁻¹, 产氢速率明显下降, 分别下降至212.47 mL·min⁻¹·g⁻¹、201.08 mL·min⁻¹·g⁻¹。这是由于甲醛浓度过大, 在碱性条件下, 甲醛通过歧化反应-坎尼扎罗反应转换为甲醇和甲酸, 导致甲醛的含量急剧下降, 产氢量也随之下降。

5.2.3 氢氧化钠浓度对产氢性能影响

考察氢氧化钠浓度对产氢性能的影响(反应条件: 0.6 mol·L⁻¹甲醛, 15 mg Pd@TiO₂催化剂, 反应温度为25 °C), 如图4所示。在不同浓度的氢氧化钠环境中, 产氢速率依次为309.51 mL·min⁻¹·g⁻¹ (1.0

$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}) > 297.63 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1} (1.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}) > 284.21 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1} (2.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}) > 272.21 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1} (0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}) > 0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1} (0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})$ 。以上结果表明, 无氢氧化钠加入时, 几乎不产生氢气, 而在合适的氢氧化钠浓度($1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)下, 产氢速率达到极大值($309.51 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$)。继续增加氢氧化钠浓度至 $1.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $2.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 产氢速率持续降低, 这是因为在高浓度氢氧化钠溶液中, 坎尼扎罗反应会消耗部分甲醛反应物, 阻碍了氢气的产生。

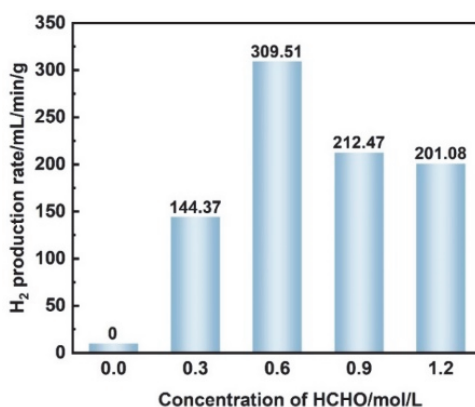


图3 甲醛浓度对产氢性能的影响

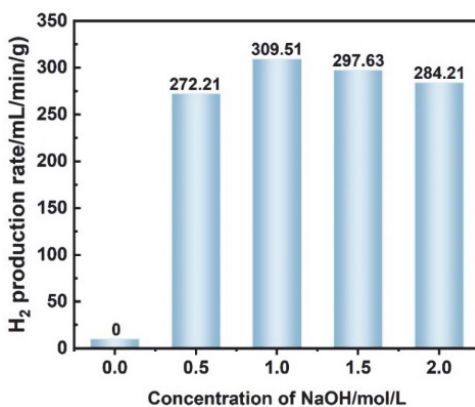


图4 氢氧化钠浓度对产氢性能的影响

5.2.4 反应温度对产氢性能影响

考察较低温度范围内($15\text{ }^{\circ}\text{C}$ – $55\text{ }^{\circ}\text{C}$)温度变化对产氢速率的影响。结果表明, 产氢速率随着温度的升高而逐渐增大, 当温度上升到 $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 30 min 的产氢量可高达 210.56 mL 。根据线性拟合, $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ – $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内的产氢速率为常数, 所以催化甲醛产氢反应可以看作零级反应, 根据Arrhenius方程:

$$k = A\exp(-E_a/RT) \quad (2)$$

A 是指前因子, k 是速率常数, E_a 是表观活化能, R 是摩尔气体常数, T 是反应温度。对公式(2)取对数, 得

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (3)$$

以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图, 由作出的直线斜率可求得Pd@TiO₂催化甲醛产氢的表观活化能 E_a 为 $17.97\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 远远低于无催化剂时甲醛制氢的表观活化能($65\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), 表明Pd@TiO₂催化剂的引入显著降低了甲醛产氢的活化能。

6 实验教学中创新能力培养的实施与效果

6.1 实验教学实施前的基础和前言理论学习

基于创新能力培养的应用化学综合实验设计框架如图5所示。在实验准备阶段，我们采取了分组协作的方式，引导学生利用多元化的文献资源平台，如Web of Science、中国知网等，广泛搜集并深入研读关于Pd基催化剂在催化液相甲醛重整制氢领域的国内外科技文献。此过程旨在使学生全面把握该领域的研究背景、最新进展及前沿动态，深入理解催化甲醛水溶液产氢的反应机制与基本原理，并特别聚焦于TiO₂及负载型催化剂的常用制备策略，以及化学材料表征技术和氢气检测方法的掌握。

此外，文献调研与理论学习过程中的独立思考、信息搜集与整合能力的锻炼，不仅加深了学生对应用化学专业的理解与认同，还拓宽了他们的视野，使其能够洞察我国氢能产业作为战略性新兴产业的重点发展方向^[6]。氢能产业的发展不仅是高等教育响应创新驱动发展战略的具体实践，也是推动我国向制造强国转型、构建新型能源体系、提升新质生产力和国家核心竞争力的重要战略选择，对于促进我国经济的高质量发展具有深远的意义^[7]。

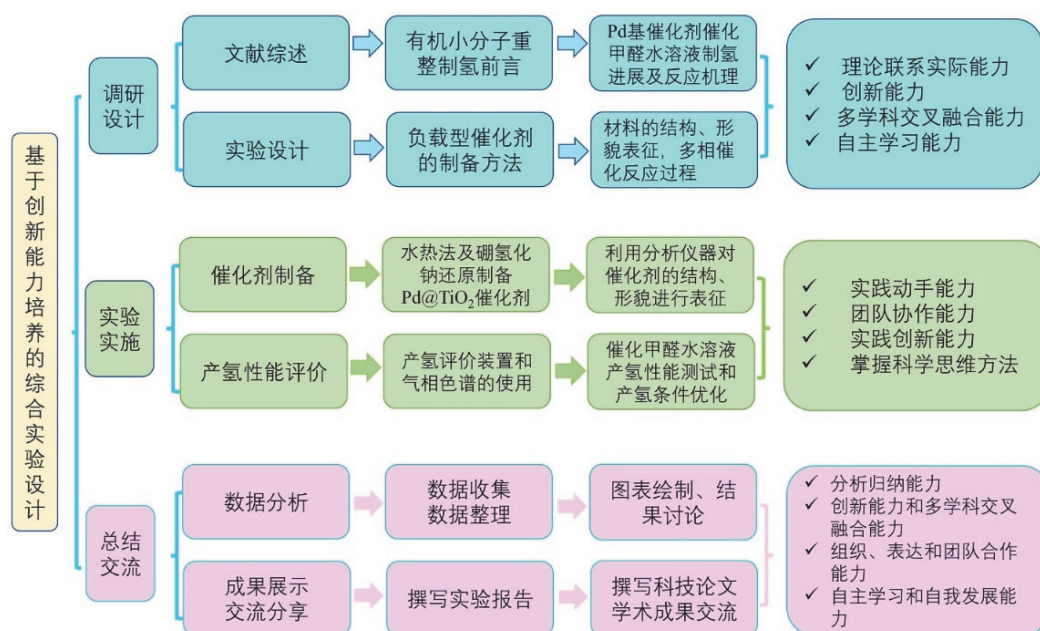


图5 基于创新能力培养的综合实验设计框架

6.2 催化剂的制备、表征及产氢性能测试

本实验聚焦于TiO₂及Pd@TiO₂负载型催化剂的综合制备流程，涵盖催化剂的合成、通过大型仪器分析技术的表征，以及催化性能的全面评估。鉴于学生群体对催化实验与高端科研仪器的初步接触，教学环节中强化了对关键实验步骤的现场示范，旨在通过精心设计的问题序列，引导学生深入观察实验现象，激发其理性分析与批判性思维能力。问题的设置紧密贴合学生的认知发展规律，旨在促进学生主动探索现象背后的科学原理，从而深化对实验本质的理解。

在实验进行过程中，教师加强了监控与指导力度，确保每位学生都能按照规范操作，从而养成良好的实验习惯。在大型仪器操作环节，SEM、TEM、XRD等精密设备的使用被视为教学重难点，通过细致入微的讲解与演示，确保每位学生都能掌握其基本原理与操作要领。此外，结合优化后的实验方案，组织学生开展TiO₂及Pd@TiO₂材料的催化重整甲醛裂解产氢性能测试，期间穿插产氢反应系统、气相色谱仪等高端仪器的操作实践，不仅强化了学生的团队协作能力，还锻炼了其解决实际问题的能力，为未来的科研创新实践奠定了坚实基础。

6.3 实验讨论与总结

在实验的预习阶段,全面评估并强化学生的动手操作能力、知识归纳整合能力、结果深度分析及有效展示技能。实验结束后,依据既定分组策略,组织学生参与研讨活动,引导他们融合XRD、SEM等先进表征手段与催化产氢性能评估实验成果,深入分析并实证负载型催化剂构建对其表面特性、产氢选择性与稳定性的促进作用,从而初步构建学生关于催化剂结构与性能间构效关系的科学思维框架。

此外,我们还加强了对学生在数据处理、图表制作方面的专业指导与训练,这一过程有利于促进学生对基础作图软件(如Origin、Adobe Photoshop、Jade、DM等)的熟练掌握。基于分组讨论、实验结果的综合归纳与深入分析,指导学生撰写具有科技论文标准的实验报告,锻炼学生把握研究领域的前沿动态与技术难点的能力,为未来参与大学生创新创业项目奠定坚实基础^[8]。

最后,鼓励学生以科研报告与科技论文的形式展示实验成果。这一过程不仅锻炼了学生的归纳总结能力,还促使他们能够跨学科地运用知识理论,从而将课堂理论知识紧密对接国家乃至全球的发展需求,致力于培养出兼具创新精神又富有创新实践能力的应用型、复合型人才^[9]。

6.4 制定多元化的实验教学评价考核体系

以培养学生实践及创新能力为目标的综合实验教学改革,不仅要重视学生对理论知识及基本技能的掌握,更要增加对创新实践能力的评价。基于此,我们确立了基于过程性考核(预习报告、文献调研情况、基础知识掌握、操作规范、实验安全意识、团队协作能力、创造性思维)、学生学习行为(主动回答次数、被动回答次数、课间交流情况、课后交流情况)、批判性思维(求知欲、寻找真相、思维开放性、系统化能力、批判性思维、认知能力)、知识能力(第一课堂-实验课堂的知识掌握、第二课堂-专题研创竞赛)的四个考核层次。

7 结语

在高等教育体系中,创新实践能力的培育是高效整合科研资源以优化人才培养路径的必然策略,同时也是推动应用理科与工科深度融合的关键桥梁。将Pd基负载型催化剂制备及其在催化甲醛水溶液产氢领域的研究成果引入应用化学专业的综合实验教学框架,不仅实现了科研成果向教学资源的有效转化,彰显了科研反哺教学的深层次价值,还为学生提供了理论与实践紧密结合的学习契机。通过精心设计的基于创新能力培养的应用化学专业综合实验教学过程,我们旨在达成以下教学目标:

1. 强化理论与实践的深度融合: 实验紧密围绕金属氧化物半导体材料——TiO₂的制备、特性表征及其催化性能展开,旨在巩固学生已掌握的理论基础,同时鼓励他们运用所学知识解决实际科研难题。实验内容兼具挑战性与启发性,有效提升了学生的参与度和学习动力,促进了知识的内化与应用。

2. 拓宽科技视野,激发探索兴趣: 采用TiO₂为载体,通过浸渍-还原法构建Pd@TiO₂复合催化剂,并深入分析其物相结构,这一过程使学生能够直面能源化学、国际氢能等科技前沿动态,激发其探索未知领域的热情与好奇心。实验过程中,学生主观能动性的充分调动,为其探究性学习的深入开展奠定了坚实基础。

3. 培养跨学科思维与创新能力: 鉴于催化剂产氢反应物可灵活替换为甲醛或甲醇,实验设计旨在引导学生触类旁通,深入理解有机小分子重整制氢的前沿科学及反应机制。通过催化剂的合成、表征及性能评估实践,学生不仅能够获得丰富的实践经验,还能在问题解决过程中激发求知欲,体验科研探索的乐趣,进而在潜移默化中提升其创新实践能力。

4. 缩小理论与实践的鸿沟,增强科研自信: 实验涵盖了水热合成装置及大型仪器的操作训练,学生在教师指导下亲自操作,这一过程极大地缩短了理论学习与科研实践之间的距离,加深了他们对现代科研方法及技术的理解。通过实践操作,学生不仅能够掌握先进的科研技能,还能在实践中积累经验,增强未来从事科学研究的信心与决心。

参 考 文 献

- [1] 焦纬洲, 刘志伟, 张超, 袁志国, 祁贵生, 高璟. 大学化学, **2024**, *39* (7), 76.
- [2] 乔晋萍, 李运超, 南彩云, 张媛, 魏朔, 赵云岑, 韩娟, 李玉峰, 全燕苹, 孙根班, 等. 大学化学, **2024**, *39* (7), 99.
- [3] 江继军, 杨立群, 苏成勇, 阮文红, 朱芳. 大学化学, **2023**, *38* (12), 143.
- [4] 龚华珍, 黄倩, 林清强, 卢玉栋, 游瑞云. 大学化学, **2023**, *38* (11), 29.
- [5] Yu, J. G.; Low, J. X.; Xiao, W.; Zhou, P.; Jaroniec, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (25), 8839.
- [6] 龚成斌, 张国娜, 唐倩, 雷洪, 孔玲, 任文山. 大学化学, **2023**, *39* (6), 220.
- [7] 鲁立强, 帅琴, 田熙科, 周成冈, 程国娥, 韩波, 聂玉伦, 郑洪涛, 欧阳磊. 大学化学, **2023**, *39* (3), 138.
- [8] 高洪涛, 李东祥, 孙雪梅. 大学化学, **2021**, *36* (5), 2208041.
- [9] 吴祥, 朱成峰, 李芳, 李冰, 付延明, 程岚军, 李有桂. 大学化学, **2024**, *39* (2), 280.