

## 不同晶相纳米MnO<sub>2</sub>的制备及其对生物乙醇选择性氧化催化性能的测试

### ——一个科研转化的综合化学实验

岳丽君, 刘思雅, 刘鹏\*

华中科技大学化学与化工学院, 武汉 430074

**摘要:** 开发了四种晶相纳米MnO<sub>2</sub>的制备、表征及催化生物乙醇气相选择性氧化的一体式综合化学实验。实验内容涉及无机纳米催化材料的制备、催化剂结构和形貌表征、催化反应性能评价和动力学研究等, 教学方法借鉴科研模式。通过实验不仅能够培养学生分析解决问题的能力, 还能激发学生的创新意识和科研兴趣, 引导学生助力国家“双碳”目标和提高环保意识。

**关键词:** 生物乙醇; 乙醛; 气相氧化; MnO<sub>2</sub>催化剂; 构-效关系

**中图分类号:** G64; O6

## Preparation of Nano MnO<sub>2</sub> with Different Crystal Phases and Evaluation of Their Catalytic Performance for the Selective Oxidation of Bioethanol: A Comprehensive Chemical Experiment for Research Translation

Lijun Yue, Siya Liu, Peng Liu \*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China.

**Abstract:** This comprehensive chemical experiment focuses on the preparation, characterization, and catalytic performance testing of nano-sized MnO<sub>2</sub> with four different crystal phases for the selective oxidation of bioethanol in the gas phase. The experiment covers the synthesis of inorganic nano-catalytic materials, catalyst structure and morphology characterization, catalytic performance evaluation, and kinetics analysis, adopting research-based teaching methods. The experiment not only cultivates students' analytical and problem-solving skills but also fosters innovative thinking and research interest, inspiring students to contribute to the national "Double Carbon" goals and enhancing environmental awareness.

**Key Words:** Bioethanol; Acetaldehyde; Gas-phase oxidation; MnO<sub>2</sub> catalyst; Structure-performance relationships

生物乙醇是由来源广泛的生物质发酵制得, 年产量超千亿升, 价格低于乙烯、汽油等石化产品。生物乙醇除了用作部分替代汽油的清洁燃料, 最有前景的用途是作为可再生的生物质平台分子替代化石能源来生产附加值化学品, 该方向不仅符合绿色可持续发展理念, 而且助力实现国家“双碳”目标<sup>[1]</sup>。生物乙醇催化转化制高附加值化学品是近年来研究的热点, 特别是生物乙醇催化选择氧化

收稿: 2024-10-08; 录用: 2024-11-13; 网络发表: 2025-02-17

\*通讯作者, Email: pengliu@hust.edu.cn

基金资助: 国家自然科学基金面上项目(21972050)

制乙醛被认为是替代传统高污染、高成本的乙烯Wacker氧化制乙醛工艺的最佳选择<sup>[2]</sup>。将生物乙醇催化选择氧化的最新科研成果引入综合化学实验教学,具有实验原理和实验操作上的创新性,同时能够帮助学生深入理解“双碳”目标的意义,培养学生的科研素养和环保意识。

二氧化锰( $\text{MnO}_2$ )是一种价廉易得的低毒性过渡金属氧化物,具有可调变的晶体结构、混合的Mn元素价态和较强的氧化性,被广泛用作氧化反应催化剂<sup>[3]</sup>。目前将纳米 $\text{MnO}_2$ 催化反应引入本科实验教学的案例不多,我校为化学和应用化学专业的二年级本科生开设的物理化学设计实验中有“ $\text{MnO}_2$ 催化分解水溶液中 $\text{H}_2\text{O}_2$ 的反应焓测定”实验<sup>[4]</sup>,最近朱新锋等开发了“ $\text{MnO}_2$ 催化苯燃烧”实验<sup>[5]</sup>。这些实验所使用的 $\text{MnO}_2$ 是商品购买或者制备得到的,均没有进行结构表征,无法将 $\text{MnO}_2$ 的结构与催化性能关联起来。由于催化剂的结构与性能之间的构-效关系是多相催化研究的前沿领域,为了让学生更直观地接触催化化学学科前沿,并能更有效地培养学生的创新思维和科学素养,需要开发一个包括催化剂的制备、表征及催化性能测试的创新性综合实验。因此,笔者在前期研究金属掺杂 $\text{MnO}_2$ 催化乙醇气相选择氧化的科研成果基础上<sup>[6-8]</sup>,设计了不同晶相纳米 $\text{MnO}_2$ 制备及对生物乙醇选择性氧化催化性能的测试的综合实验:采用水热法制备四种不同晶型的纳米 $\text{MnO}_2$ 催化剂,并运用大型仪器表征催化剂结构,最后在固定床反应装置上进行生物乙醇催化氧化性能评价及动力学研究。通过引导学生改变水热条件制备催化剂并以含水生物乙醇替代无水乙醇进行催化反应,来激发学生的主观能动性和创新意识,这些实验设计体现了高等教育的“两性一度”要求<sup>[9]</sup>。实验通过课前调研、分工协作和总结讨论等环节的开展,不仅可以达到知识层面的培养目标,还能达到能力和素质培养的方法创新层次<sup>[10]</sup>。本实验适合作为高年级本科生选修的综合化学实验和创新实践教学内容。已在华中科技大学的2020级和2021级本科生中开设,显著提高了学生的科学素养和分析解决问题能力。

## 1 实验部分

### 1.1 实验目的

- (1) 了解和学习纳米 $\text{MnO}_2$ 的制备原理和方法;
- (2) 学习纳米 $\text{MnO}_2$ 的结构、形貌和氧化还原性质的表征和分析方法;
- (3) 了解生物乙醇气相选择氧化的原理,学习掌握催化活性在线评价和分析方法;
- (4) 培养学生的科研素养、创新意识及绿色低碳的环保理念。

### 1.2 实验原理

乙醇催化脱氢制乙醛有无氧脱氢和氧化脱氢两种路径。乙醇无氧脱氢是吸热反应,高温对反应更有利,乙醛选择性高,但较高的反应温度易导致催化活性金属团聚或积碳失活;乙醇氧化脱氢是放热反应,较低的反应温度可以获得较高的反应活性并有利于提高催化剂的稳定性,但乙醛选择性不易控制。催化剂的选择对于氧化脱氢路线有重要影响,目前乙醇氧化脱氢催化剂主要分为负载型贵金属(Au、Ag)和过渡金属(Mn、Co、Mo等)氧化物两大类<sup>[2]</sup>。纳米 $\text{MnO}_2$ 催化剂具有优异的乙醇低温氧化脱氢性能,通过调变纳米 $\text{MnO}_2$ 的结构和组成可以调控催化剂的缺陷位和氧化还原性质,从而获得较高的乙醛选择性和产率。本实验通过控制不同的水热反应条件来制备 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 和 $\delta$ 四种不同晶相的纳米 $\text{MnO}_2$ 材料,通过X射线粉末衍射(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)测试来鉴定四种 $\text{MnO}_2$ 的结构和形貌,通过程序升温还原( $\text{H}_2$ -TPR)测试来比较不同 $\text{MnO}_2$ 催化剂的可还原性,并探讨不同晶相纳米 $\text{MnO}_2$ 对生物乙醇气相选择性氧化的催化性能影响。

### 1.3 实验仪器及试剂

X射线粉末衍射仪(XRD, Empyrean, 荷兰PANalytical B.V.)、扫描电子显微镜(SEM, FEI Nova NanoSEM 450, 荷兰FEI)、化学吸附仪(Micrometrics AutoChem 2920II, 美国Micrometrics)、氢火焰-热导池双检测器气相色谱仪(GC-FID-TCD, Fuli GC-9790II, 中国福立)、电子天平、水热釜、磁力搅拌器、电热恒温鼓风干燥箱、马弗炉、粉末压片机、烧杯、圆底烧瓶等玻璃仪器。

高锰酸钾( $\text{KMnO}_4$ , AR), 一水硫酸锰( $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , AR), 过硫酸铵( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , AR), 硝酸(65%–

68%, AR), 陶瓷级 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (AR), 生物乙醇(95%, AR), 乙酸乙酯(AR), 乙醛(40%水溶液, AR)等实验试剂, 均购自上海泰坦科技股份有限公司。氮气、空气、氢气等色谱实验气体, 均由北京谱莱析科技公司生产的气体发生器提供。二氧化碳(99.9%)气体购自武汉中鑫瑞远气体有限公司。

## 1.4 实验内容

### 1.4.1 纳米 $\text{MnO}_2$ 制备

采用改进的水热法制备 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 和 $\delta$ 四种不同晶相的纳米 $\text{MnO}_2$  [6,7]。将8.8 g  $\text{MnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和5.89 g  $\text{KMnO}_4$ 溶于120 mL去离子水中, 加入3 mL浓硝酸, 将混合溶液移入200 mL水热釜中于90 °C恒温水热反应24 h后, 将固体产物过滤, 用去离子水充分淋洗后于110 °C干燥过夜, 然后于300 °C焙烧4 h得到暗棕色粉末状的 $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ 。将0.22 g  $\text{MnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和1.2 g  $\text{KMnO}_4$ 溶于60 mL去离子水中, 将混合溶液移入200 mL水热釜中于220 °C恒温水热反应24 h后, 将固体产物过滤, 淋洗、干燥、焙烧(同上)后得到黑灰色粉末状的 $\delta$ - $\text{MnO}_2$ 。将3.38 g  $\text{MnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和4.56 g  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶于100 mL去离子水中, 将混合溶液移入200 mL水热釜中于140 °C恒温水热反应24 h后, 将固体产物过滤, 淋洗、干燥、焙烧(同上)后得到黑灰色粉末状的 $\beta$ - $\text{MnO}_2$ 。 $\gamma$ - $\text{MnO}_2$ 的制备条件与 $\beta$ - $\text{MnO}_2$ 的类似, 区别仅在于水热釜于90 °C恒温水热反应24 h。

### 1.4.2 纳米 $\text{MnO}_2$ 物化性质表征

取适量研磨细后的粉末样品, 将其压片至石英玻璃槽后, 放置于辐射光源为 $\text{Cu K}\alpha$ 的X射线衍射仪中测试样品的晶型结构, 分别设置管电压和管电流表为40 kV和40 mA,  $2\theta$ 的扫描范围为10°–70°, 扫描速度为10 (°)·min<sup>-1</sup>。将粉末样品粘贴于导电胶后固定在样品台上, 用吹风机吹落粘贴不牢的粉末样品, 并通过对样品喷射铂来增强其导电性, 然后进行扫描电镜测试。将20 mg的粉末样品装入U型石英管置于化学吸附仪中, 以20 °C·min<sup>-1</sup>的升温速率在300 °C下用 $\text{N}_2$ 预处理1 h, 然后冷却至室温, 最后样品以10 °C·min<sup>-1</sup>的升温速率加热至500 °C, 同时在10 mL·min<sup>-1</sup>的10%  $\text{H}_2/\text{N}_2$ 中程序升温还原, 通过热导检测器对出口气体进行检测。

### 1.4.3 催化性能评价

称取压片筛分后的60 mg纳米 $\text{MnO}_2$ 催化剂(60–80目)与0.6 g  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (60–80目)混合均匀, 装入内径为8 mm的石英反应管后置于常压固定床反应装置(如图1所示), 使催化剂床层处于恒温区, 并在床层上下填充石英棉。催化剂在反应前于300 °C空气氛下预处理1 h, 冷却至100 °C后进行程序升温, 用微量注射泵以5  $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ 进样流速注入生物乙醇, 使其在气化室气化并与空气和 $\text{N}_2$ 混合, 混合气体以 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} : \text{O}_2 : \text{N}_2 = 1 : 1 : 38$ 的摩尔比经过催化剂层, 气体总流速为100 mL·min<sup>-1</sup>, 气时空速(GHSV)为100,000 mL·g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>。最后对出口气体进行检测, 使用配备有30m RB-Inno Wax毛细管柱和TDX-01填充柱的气相色谱仪在线分析产物, 碳平衡均在100% ± 2%。

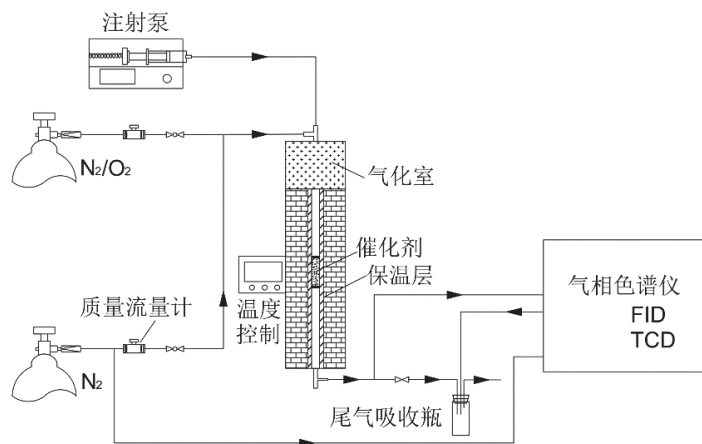


图1 生物乙醇催化氧化反应实验装置图

气相色谱在分析产物前需要采用标准物质和气体进行定标和定量。将乙醇、乙醛和乙酸乙酯定量混合物溶液及CO<sub>2</sub>标准气通过气相色谱，分析得到各物质的保留时间，并根据各物质的峰面积计算出相应的响应信号值 $R_F$ ，从而对产物进行定量分析。根据碳守恒原理，计算出体系总的碳含量 $C_T$  (mol):

$$C_T = \sum \frac{N_i A_i}{M_i}$$

其中， $N_i$ 是某组分的含碳数， $M_i$ 是摩尔质量， $A_i$ 是质量百分含量， $A_i$ 由该组分实际出峰面积 $S_i$ 除以响应信号值 $R_{Fi}$ 得到。催化剂的性能评价标准是乙醇的转化率 $X$  (%)和乙醛的选择性 $S$  (%)。

乙醇转化率:

$$X(\%) = \frac{C_T - 2 \times \frac{A_1}{M_1}}{C_T} \times 100\%$$

乙醛选择性:

$$S(\%) = \frac{2 \times \frac{A_2}{M_2}}{C_T - 2 \times \frac{A_1}{M_1}} \times 100\%$$

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 纳米MnO<sub>2</sub>的制备与表征

首先对采用不同水热条件制备的四种纳米MnO<sub>2</sub>催化剂进行XRD表征(图2(a))，来鉴定其晶相结构和晶粒尺寸大小，结果如图2所示。对于 $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>催化剂，在12.6°、18.0°、28.7°、37.5°等 $2\theta$ 处出现的衍射峰分别对应 $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>四方晶相(110)、(200)、(310)、(211)晶面的衍射峰，该MnO<sub>2</sub>的晶型结构与具有 $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>晶相结构的锰钾矿(JCPDS 42-1348)完全一致<sup>[6]</sup>。 $\beta$ -MnO<sub>2</sub>和 $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>催化剂的衍射峰分别与具有 $\beta$ -MnO<sub>2</sub>和 $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>晶相的软锰矿(JCPDS 24-0735)和斜方锰矿(JCPDS 14-0644)一致。 $\delta$ -MnO<sub>2</sub>催化剂的衍射峰与具有 $\delta$ -MnO<sub>2</sub>晶相的水钠锰矿(JCPDS 80-1098)一致<sup>[11]</sup>。通过使用最强衍射峰的Scherrer(谢乐)公式计算，得到四种MnO<sub>2</sub>催化剂的平均晶粒尺寸为17.3、27.1、19.5和15.2 nm。这些XRD结果表明，通过采用简单的水热反应成功地制备出了 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 和 $\delta$ 四种晶相的纳米MnO<sub>2</sub>催化剂。

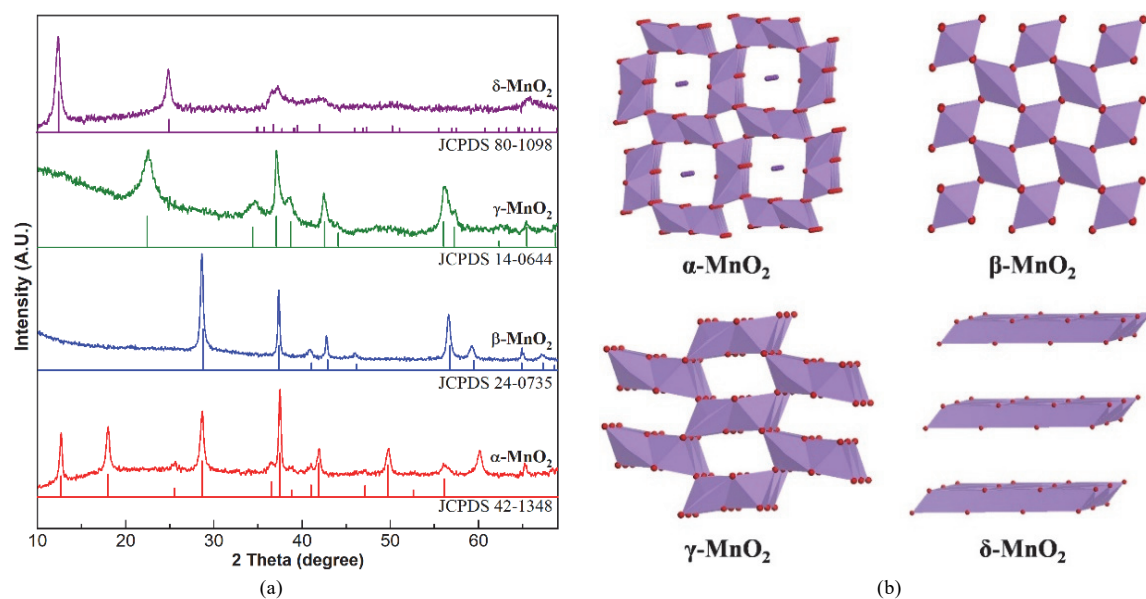


图2 四种晶相纳米MnO<sub>2</sub>的XRD谱图(a)和晶体结构示意图(b)

如图2(b)所示,这四种晶相的 $\text{MnO}_2$ 均是由 $[\text{MnO}_6]$ 八面体通过共边或共角组成,其中 $\alpha\text{-MnO}_2$  ( $2\times 2$ )、 $\beta\text{-MnO}_2$  ( $1\times 1$ )和 $\gamma\text{-MnO}_2$  ( $2\times 1$ )表现出一维隧道状结构, $\delta\text{-MnO}_2$ 表现出二维层状结构<sup>[12]</sup>。

为了更直观地呈现四种晶相纳米 $\text{MnO}_2$ 催化剂的形貌特征,对其进行SEM表征。如图3所示, $\alpha\text{-MnO}_2$ 、 $\beta\text{-MnO}_2$ 和 $\gamma\text{-MnO}_2$ 均呈纳米棒状,其中 $\alpha\text{-MnO}_2$ 纳米棒尺寸(长轴200–800 nm,短轴20–50 nm)比之前报道的回流法制备的样品更小<sup>[6,7]</sup>, $\gamma\text{-MnO}_2$ 具有海胆球形貌,三者短轴尺寸大小顺序为 $\beta\text{-MnO}_2$  (50–200 nm) >  $\gamma\text{-MnO}_2$  (40–100 nm) >  $\alpha\text{-MnO}_2$  (20–50 nm)。 $\delta\text{-MnO}_2$ 是由纳米片堆积成的花球形貌,其纳米片的厚度约为20 nm。这些SEM结果与XRD结果相吻合,也与之前的报道相一致<sup>[6–8,11]</sup>,充分证明 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 和 $\delta$ 四种晶相纳米 $\text{MnO}_2$ 制备成功。

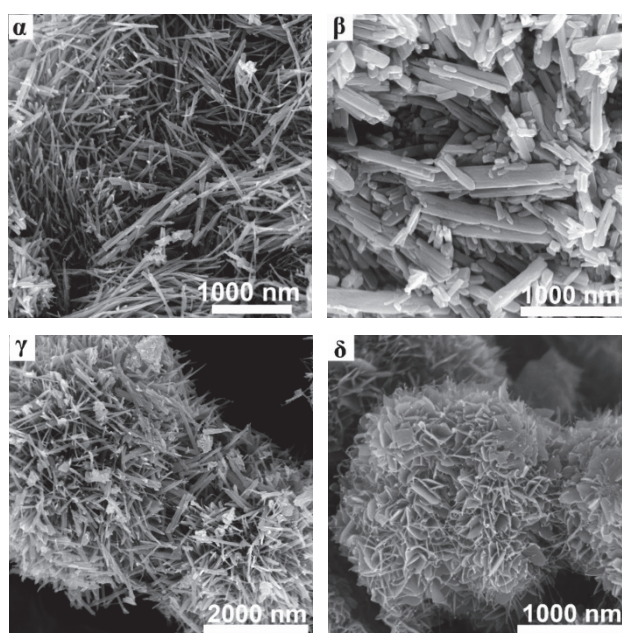


图3 四种晶相纳米 $\text{MnO}_2$ 的SEM图

采用程序升温还原技术进一步表征了四种晶相纳米 $\text{MnO}_2$ 催化剂的氧化还原性质,如图4所示。 $\text{H}_2\text{-TPR}$ 中的 $\text{H}_2$ 消耗曲线可归因于 $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{MnO}$ 的逐步还原<sup>[13,14]</sup>。 $\text{H}_2\text{-TPR}$ 结果证明四种晶相纳米 $\text{MnO}_2$ 具有明显的可还原性差异, $\beta\text{-MnO}_2$ 和 $\delta\text{-MnO}_2$ 的还原峰温度较低( $\sim 300^\circ\text{C}$ ),表

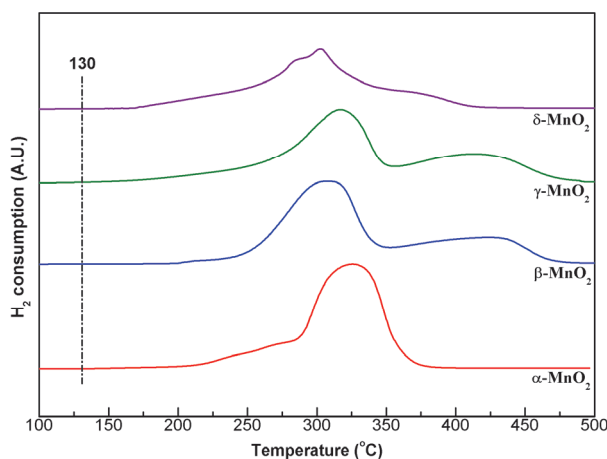


图4 四种晶相纳米 $\text{MnO}_2$ 的 $\text{H}_2\text{-TPR}$ 图

明这两个晶相的 $\text{MnO}_2$ 更容易被还原； $\gamma\text{-MnO}_2$ 具有最低的起始还原温度( $\sim 130^\circ\text{C}$ )，表明其表面有更多的吸附氧物种和氧缺陷。催化剂可还原性的差异将对催化乙醇气相氧化性能产生重要的影响。

## 2.2 生物乙醇气相催化氧化性能评价

四种晶相纳米 $\text{MnO}_2$ 催化剂的生物乙醇气相氧化脱氢性能测试结果如图5所示，催化剂活性顺序随反应温度的变化而变化， $\gamma\text{-MnO}_2$ 催化剂在各温度点均表现出最高的催化活性，在 $225^\circ\text{C}$ 时乙醇转化率以 $\gamma\text{-MnO}_2$  (93%) >  $\beta\text{-MnO}_2$  (87%) >  $\alpha\text{-MnO}_2$  (82%) >  $\delta\text{-MnO}_2$  (67%)的顺序降低，而乙醛选择性以 $\beta\text{-MnO}_2$  (87%) >  $\gamma\text{-MnO}_2$  (85%) >  $\alpha\text{-MnO}_2$  (83%) >  $\delta\text{-MnO}_2$  (50%)的顺序降低。因此各催化剂均在 $225^\circ\text{C}$ 获得最高的乙醛产率，其顺序为 $\gamma\text{-MnO}_2$  (79%) >  $\beta\text{-MnO}_2$  (75%) >  $\alpha\text{-MnO}_2$  (68%) >  $\delta\text{-MnO}_2$  (33%)。为了进一步比较四种晶相纳米 $\text{MnO}_2$ 催化生物乙醇氧化脱氢反应的活化能，选择了 $100\text{--}150^\circ\text{C}$ 的低乙醇转化率数据进行阿伦尼乌斯曲线拟合，如图5C所示。四种催化剂表观活化能在 $56\text{--}85\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 范围内，按照 $\gamma\text{-MnO}_2 < \alpha\text{-MnO}_2 < \delta\text{-MnO}_2 < \beta\text{-MnO}_2$ 的顺序递增，该活化能顺序与四种催化剂在 $175^\circ\text{C}$ 以下的催化活性顺序相吻合，这表明纳米 $\text{MnO}_2$ 的晶相结构能够显著地影响催化反应的动力学。 $\gamma\text{-MnO}_2$ 具有最佳的催化性能与其表面有更丰富的氧缺陷有关，这些氧缺陷位有助于分子氧的吸附与活化。 $\delta\text{-MnO}_2$ 在温度升至 $175^\circ\text{C}$ 之前表现出与 $\alpha\text{-MnO}_2$ 相当的催化活性和高乙醛选择性，但反应升温至 $200^\circ\text{C}$ 之后其催化活性增长缓慢并且乙醛选择性大幅下降，于 $225^\circ\text{C}$ 生成了较大量的乙酸乙酯(选择性 $\sim 10\%$ )和 $\text{CO}_2$ (选择性 $\sim 40\%$ )副产物。结合 $\text{H}_2\text{-TPR}$ 和SEM表征结果可以推测 $\delta\text{-MnO}_2$ 催化剂的薄片状晶体结构易在反应升温至 $175^\circ\text{C}$ 之后发生晶相转变，导致氧缺陷的减少和催化性能变差。相应的， $\beta\text{-MnO}_2$ 催化剂在反应升温至 $200^\circ\text{C}$ 之后明显升高的催化活性也可归因于氧缺陷位的增加。需要说明的是，本实验采用95%的含水生物乙醇进行催化反应，获得了比之前报道的以无水乙醇反应更高的乙醛收率<sup>[6,7]</sup>。

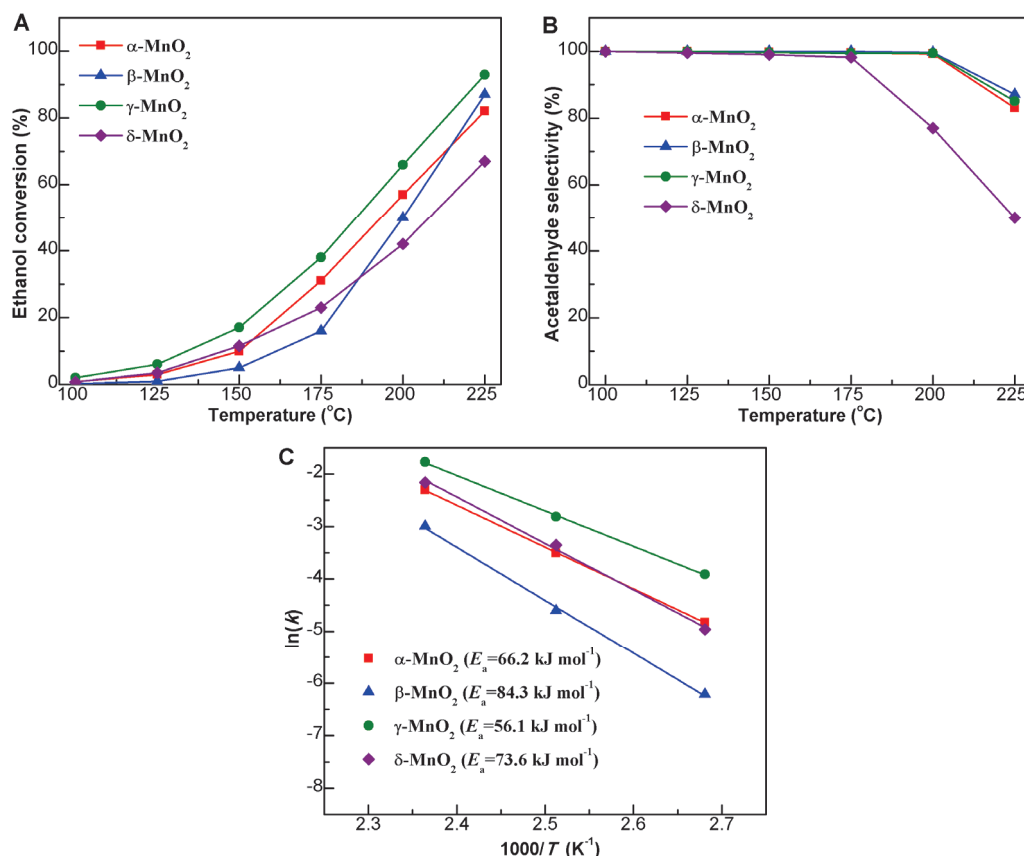


图5 四种晶相纳米 $\text{MnO}_2$ 催化生物乙醇氧化脱氢反应的转化率(A)、选择性(B)和阿伦尼乌斯曲线(C)

### 3 实验教学安排

本实验可面向化学、应用化学、化学工程与工艺等本科专业学生，在完成了四大化学基础课程和催化化学课程学习后的三年级下学期或四年级上学期开设选修，实验总时长16学时，分四个半天完成，2-4人一组，组内分工协作、合理利用课内和课外时间开展实验。实验教学安排如图6所示。



图6 教学组织与实施示意图

具体安排如下：

(1) 实验准备阶段，要求学生通过调研文献来了解纳米MnO<sub>2</sub>的制备与应用，了解生物乙醇高值化利用的发展前景与现状，了解相关仪器的基本原理和操作注意事项，并预习实验讲义。

(2) 实验进行阶段，分成三个4学时的时间段。第一个时间段，指导教师向学生讲解实验目的和原理并强调实验操作注意事项后，学生开始分组进行催化剂的制备，这部分实验操作相对简单，将水热釜放入恒温箱后，分组进行气相色谱的标准物质标定和响应信号值的测定，由于水热反应时间较长，反应完后的冷却、洗涤、干燥和焙烧处理可以利用课外时间抽空进行(不算入学时)；第二个时间段完成催化剂的表征和筛分工作，并对表征结果展开分析讨论；第三个时间段完成催化剂性能评价实验。组内的每位学生负责1-2种催化剂的制备、表征和评价，能够很好地调动学生的实验积极性并培养学生协作完成课题的能力。要求每组提交一份实验报告并制作PPT，体现出对催化剂的构-效关系的认识与理解，组内成员做好实验数据分析处理、撰写实验报告、制作PPT、讲解PPT等任务的分工合作。本论文的实验结果与讨论部分仅供老师和同学们参考。

(3) 实验总结阶段，指导教师在4个学时内检查实验报告并组织学生讲解PPT和讨论实验结果，引导学生思考改进实验方案和提高催化性能的途径。结合每位学生的实验预习情况、实验操作技能、提出问题和分析问题的能力、协作意识、实验报告和PPT质量、回答问题情况等综合评定实验成绩。

以上教学安排以创新实验内容为着眼点，以自主科研模式代替传统实验教学的被动学习模式，旨在启发学生的实验积极性和创造性。在实验的各个阶段，教师可以引导学生进一步思考如何优化实验方案，通过适时提问来促使学生融会贯通所学的理论知识，比如动力学研究中为何选择使用低转化率数据，切实帮助学生提高分析和解决问题的能力。在教学学时充足及学生积极性高的情况下，可以适当拓展实验内容，比如采用新水热条件制备催化剂、采用无水乙醇与含水生物乙醇进行对比实验，进一步提高学生的动手和创新能力。前两年选修本实验的学生对实验课程的满意度达到98%，实验成绩优秀率达到95%，其本科毕业论文的科学性和严谨性显著提高，学位论文评价中获得优秀的比例超过60%。以上数据反映了该科研转化的综合化学实验取得了优秀的教学效果，对提高学生综合素质和科研能力具有显著效果。

### 4 实验注意事项

本综合化学实验涉及水热釜、大型仪器和成套催化剂评价装置的使用，为保障实验顺利进行，实验过程中需要特别注意以下事项：

(1) 指导教师要示范并强调水热釜的正确使用方法，比如液体体积不能超过内衬容积的2/3、从

恒温箱中将水热釜取出时一定要戴隔热防护手套、水热釜不能用自来水淋洗冷却等。

(2) 大型仪器应由专门的测试教师或持有上机证的研究生助教进行操作并讲解。

(3) 催化剂评价装置在使用前和使用中需要指导教师或研究生助教实时辅助讲解和指导。

## 5 结语

本工作基于前期科研成果设计了一个综合性化学实验项目——不同晶相纳米MnO<sub>2</sub>制备及对生物乙醇选择性氧化催化性能的测试。本实验融入了当前“双碳”目标下绿色能源催化方向的前沿领域知识，拓展了高年级学生的学术视野，向学生展示了如何调变纳米催化剂的结构及由生物乙醇获得高附加值化学品的过程，增进了学生对化学学科的理解与热爱。本实验还涉及了多种催化剂表征手段和催化性能评价方法，这不仅增长了学生的专业知识和技能，还使学生直接接触到催化剂构-效关系这一学科前沿领域，有助于提升学生的创新意识和科研实践能力，为后续的科学探索之路奠定了基础。

## 参 考 文 献

- [1] 韩雪, 贺泓, 岳国君, 林海龙, 刘劲松, 于斌. 中国科学院院刊, **2023**, *38* (1), 134.
- [2] Pang, J.; Yin, M.; Wu, P.; Li, X.; Li, H.; Zheng, M.; Zhang, T. *Green Chem.* **2021**, *23*, 7902.
- [3] 李书典, 郑德山, 郭峰. 现代化工, **2020**, *40* (3), 52.
- [4] 龚跃法, 梅付名, 董泽华. 基础化学实验-物理化学实验分册. 北京: 高等教育出版社, 2021: 131-132.
- [5] 宋忠贤, 毛艳丽, 朱新锋, 张金辉, 赵焕新, 刘彪, 谷得明, 康海彦, 张岩, 李洁冰, 等. 大学化学, **2023**, *38* (3), 146.
- [6] Liu, P.; Duan, J.; Ye, Q.; Mei, F.; Shu, Z.; Chen, H. *J. Catal.* **2018**, *367*, 115.
- [7] Wang, P.; Duan, J.; Wang, J.; Mei, F.; Liu, P. *Chin. J. Catal.* **2020**, *41*, 1298.
- [8] Wang, P.; Luo, H.; Wang, J.; Han, B.; Mei, F.; Liu, P. *Catal. Sci. Technol.* **2020**, *10*, 4332.
- [9] 张永民, 樊晔, 刘雪峰, 胡学一, 方云. 大学化学, **2022**, *37* (6), 2107111.
- [10] 张树永, 范楼珍, 淳远, 刘永梅, 田福平, 白云山, 宋淑娥. 大学化学, **2022**, *37* (6), 2108061.
- [11] 张洁, 张江浩, 张长斌, 贺泓. 物理化学学报, **2015**, *31* (2), 353.
- [12] 曾小珊, 单传家, 孙铭策, 何陶宏, 柴少鹏. 化学进展, **2021**, *33* (12), 2245.
- [13] Hayashi, E.; Yamaguchi, Y.; Kanata, K.; Tsunoda, N.; Kumagai, Y.; Oba, F.; Hara, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 890.
- [14] Nie, J.; Liu, H. *J. Catal.* **2014**, *316*, 57.