

多元变量驱动的催化优化：负载型镍基催化剂上的甲烷选择氧化反应的实验改进与教学设计

林海强*, 翁维正, 林敬东, 陈明树, 方雪明, 杨乐夫*

厦门大学化学化工学院, 化学国家级实验教学示范中心(厦门大学), 福建 厦门 361005

摘要: 通过引入氨辅助浸渍和载体预处理等关键变量, 对综合化学实验“负载型镍基催化剂上的甲烷选择氧化反应”进行了系统优化。通过催化剂制备、性能评价、程序升温还原表征以及物理/化学吸附测试等完整实验流程, 让学生在实验过程中深刻体验酸洗载体消减杂质和氨辅助浸渍提高金属分散度对Ni/SiO₂催化性能的显著提升作用, 全面认识影响催化性能的多重因素, 激发深入研究催化化学复杂作用机制的兴趣。改进后的实验有效克服了传统实验内容单一、缺乏对比维度等不足, 在教学实践中取得了良好的效果。

关键词: 催化剂制备; 甲烷选择氧化; 金属分散度; 化学吸附; 催化性能

中图分类号: G64; O6

Diverse Variables-Driven Catalytic Optimization: Experimental Enhancement and Instructional Design for Selective Methane Oxidation on Supported Nickel-based Catalysts

Haiqiang Lin*, Weizheng Weng, Jingdong Lin, Mingshu Chen, Xueming Fang, Lefu Yang*

National Experimental Teaching Demonstration Center (Xiamen University), College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, China.

Abstract: The comprehensive chemistry experiment titled “Selective Oxidation of Methane over Supported Nickel-Based Catalysts” has been systematically optimized through the introduction of key variables, including ammonia-assisted impregnation and support pretreatment. Through a complete experimental workflow encompassing catalyst preparation, performance evaluation, temperature-programmed reduction characterization, and physical/chemical adsorption measurements, students gain practical insights into how support purification *via* acid-washing and ammonia-assisted impregnation for enhanced metal dispersion significantly improves the catalytic performance of Ni/SiO₂. This approach enables students to comprehensively understand the multifaceted factors influencing catalytic performance and stimulates their interest in exploring the complex mechanisms of catalytic chemistry. The enhanced experiment effectively addresses the limitations of traditional experiments, such as content monotony and insufficient comparative dimensions, demonstrating excellent efficacy in teaching practice.

Key Words: Catalyst preparation; Selective oxidation of methane; Metallic dispersion; Chemical adsorption; Catalytic performance

收稿: 2025-05-30; 录用: 2025-07-30; 网络发表: 2025-08-05

*通讯作者, Emails: hqlin@xmu.edu.cn (林海强); lfyang@xmu.edu.cn (杨乐夫)

基金资助: 国家自然科学基金(22272138)

催化科学是化学、材料、能源等领域的核心^[1],在培养催化人才中,应注重实验与理论结合,夯实基本功并塑造学生的创新能力和问题解决意识,厦门大学化学化工学院有针对性地开设综合性化学实验课程“负载型金属镍催化剂上的甲烷选择氧化反应”^[2],为了提升教学效果,课程组持续不断地对实验内容进行调整优化。考虑到教学实验的简明和便利性需求,主要从氧化硅载体和浸渍方法进行优化调变,经过大量的实践和对比,最终优选出两种对比变量应用到教学实践中。变量一:氧化硅载体是否经硝酸处理减少杂质。普通商品化氧化硅载体含有少量的铝、镁、钙、钾等杂质,会给甲烷选择氧化制合成气的催化性能带来负面影响,引入净化步骤(硝酸浸泡处理能够将一些杂质转化为可溶性硝酸盐而除去)减少杂质含量后制备的Ni/SiO₂催化剂,其催化性能出现明显的改善。变量二:是否在浸渍液中添加氨作为浸渍辅助试剂。氨辅助浸渍法可以改善镍基催化剂的催化性能,翁维正等通过该法制备了活性相均匀分散的Ni/SiO₂催化剂,氨水与前驱盐形成可溶性的[Ni(NH₃)₆]²⁺,防止镍源在碱性环境下以Ni(OH)₂的形式沉积,氨还能“软化”硅球表面,促进镍与载体间的结合^[3];一些文献报道通过蒸氨法制备了活性相与载体作用更强的Ni/SiO₂催化剂,证实了氨水的加入促进了层状镍硅酸盐的生成,显著加强了镍与载体间的相互作用^[4-6]。课程组经过反复测试,证实通过采用氨水辅助浸渍法可以明显改善金属镍在氧化硅载体表面的分散状况,提升催化活性和稳定性。

通过这些改进,优化了综合性化学实验“负载型金属镍催化剂上的甲烷选择氧化反应”的内容,形成的催化剂对照组具有相同的活性组分金属镍含量,但因氧化硅载体的杂质含量以及活性组分浸渍液的pH值等差异,带来了催化性能、氧化还原性能和金属分散度的显著变化,让学生充分感受到了多相催化的多变与复杂性,明显提升了学生的学习兴趣和教学效果。

1 实验目的

学习和掌握浸渍法制备负载型金属催化剂的原理及方法;掌握微型固定床装置评价甲烷选择氧化制合成气催化性能的基本流程及方法;掌握程序升温还原技术表征催化剂还原性能的原理及方法;掌握采用一氧化碳脉冲吸附法测定化学吸附量和金属分散度的原理及方法;掌握采用氮气静态吸附&多点BET法测定固体比表面积的原理及方法。

2 实验原理

负载型镍基催化剂上的甲烷选择氧化反应是典型的气固两相催化反应,其催化性能与催化剂的结构和组成密切关联。催化性能包括活性、选择性和稳定性,研发多相催化剂时需要全面对比这三个指标。催化反应的速度随着温度、压力、空速、原料组成、催化剂颗粒形状和尺寸、反应器构型等的变化而变化,必须在相同条件下比较不同催化剂的活性和选择性。此外,催化剂具有不稳定性,有必要在实验中追踪Ni/SiO₂催化性能的时间变化规律。

Ni/SiO₂催化剂的催化活性中心由金属镍构成,只有位于表面的金属镍原子才能与反应物分子直接接触,通过化学吸附行为等改变化学反应的进程。多相催化反应的速度和走向与表面活性中心的效能和数量密切相关,提高表面活性中心的效能和数量均能有效促进催化反应。金属分散度是衡量活性金属在载体表面分布情况的重要参数,化学吸附法是测量金属分散度的传统方法,原理是通过测定能与表面金属原子发生特定化学吸附的探针分子的吸附量来推算表面金属原子数,本实验选择的化学吸附探针分子为一氧化碳。在催化反应过程中,金属活性中心经常处于还原态-氧化态的循环变换中,其氧化还原性能对催化性能有重要影响。本实验采用传统的程序升温还原技术来表征Ni/SiO₂催化剂上金属氧化物还原行为与温度之间的关系。

比表面积是多孔固体催化剂的重要参数,对催化反应的速度和产物选择性有重要影响^[7]。本实验采用经典的氮气静态吸附&多点BET法(Brunauer、Emmett和Teller建立的多分子层等温吸附方程)测定Ni/SiO₂催化剂的表面积^[8]。

3 仪器和试剂

3.1 仪器

微型固定床催化评价装置(自制)、程序升温还原表征装置(自制)、脉冲化学吸附测定仪(自制)、氮气静态吸附仪(Tristar 3000, 美国麦克仪器公司)。

3.2 试剂

表1为主要化学试剂。

表1 主要化学试剂

化学试剂名称	纯度/规格	生产厂家。
20–40目微球硅胶	> 99.0%	青岛鑫旭来硅胶有限公司
硝酸镍	分析纯99.0%	国药集团化学试剂有限公司
氨水	分析纯25%–28%	国药集团化学试剂有限公司
硝酸	分析纯68%	国药集团化学试剂有限公司

4 实验步骤

4.1 引入多变量的浸渍法制备Ni/SiO₂催化剂

使用表1所列化学试剂按照如下步骤制备催化剂：将100 g微球硅胶放入马弗炉中空气气氛下600 °C煅烧4 h，冷却后取出，标记为A-SiO₂；将100 g商品化微球硅胶加入500 mL硝酸(约30 wt%，质量百分比)中在40 °C持续搅拌处理24 h，充分洗净烘干后空气气氛下600 °C煅烧4 h，冷却后取出，标记为B-SiO₂。

Ni/SiO₂催化剂的金属含量(2–6 wt%)和制备量可根据实际情况调整，以制备总重量为1000 mg的4 wt% Ni/SiO₂为例，让学生现场计算出不同催化剂配方所需物料的重量或体积后(4 wt% Ni/SiO₂配方见表2)。采用普通浸渍法进行催化剂的制备：用吸量管或移液枪准确移取硝酸镍溶液、氨水和纯水至20 mL瓷坩埚中，摇匀溶液；称取烘干处理好的微球硅胶载体，快速倒入装有溶液的坩埚中，用玻璃棒轻轻搅匀；将坩埚放在通风橱内，自然挥发至干燥状态后，放入80 °C的烘箱中烘干2 h，随后转移至马福炉中，以20 °C·min⁻¹的速度升温至600 °C煅烧4 h，冷却后取出装入样品管中，做好标记放置在硅胶干燥器中。

表2 4 wt% Ni/SiO₂催化剂的合成配方

催化剂编号	载体	NH ₃ /Ni摩尔比	硝酸镍体积/mL	载体重量/mg	氨水体积/mL	纯水体积/mL	总体积/mL
1#	A-SiO ₂	0	0.43	960	0	2.57	3.00
2#	A-SiO ₂	40	0.43	960	2.04	0.53	3.00
3#	B-SiO ₂	0	0.43	960	0	2.57	3.00
4#	B-SiO ₂	40	0.43	960	2.04	0.53	3.00

*硝酸镍溶液的浓度为1.59 mol·L⁻¹

4.2 Ni/SiO₂催化剂的催化性能评价

本实验使用的小型固定床催化性能评价系统的流程示于图1。气相色谱仪配置热导检测器(100 °C, 桥流 = 65 mA), 载气为高纯Ar(流速 = 30 mL·min⁻¹), 使用601碳分子筛柱(1.5 m)在100 °C下分离H₂、O₂、CO、CH₄和CO₂等组份。若条件允许, 可在热导检测器后串联转化炉, 将分离后的CO和CO₂进一步加氢转化为CH₄, 用氢火焰检测器进行分析, 提高对CO和CO₂的检测灵敏度。

将15.0 mg Ni/SiO₂催化剂前驱体与100 mg的SiC(40–60目)混匀后, 置于石英反应器(内径 = 6 mm)中; 通入高纯H₂(流速 = 30 mL·min⁻¹), 以50 °C·min⁻¹的速率升温至600 °C进行持续30 min的还原活

化处理；保持炉温为600 °C，通入CH₄/O₂/Ar混合气(体积比 = 4/2/94，流速 = 50 mL·min⁻¹)开始反应，5 min后旋转六通采样阀(定量环体积 = 1 mL)进行第一次色谱分析，而后每隔11 min采样分析一次，可根据实际情况改变总采样分析次数，最好不少于4次。若实验时间充裕，可以进一步升至更高温度(如650或700 °C)进行反应并测定催化性能。

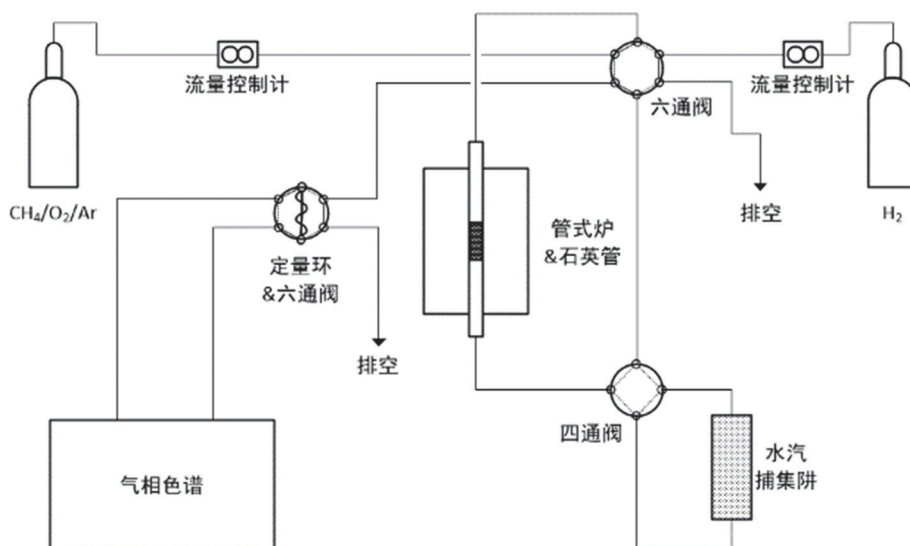


图1 固定床催化性能评价系统的流程图

4.3 Ni/SiO₂催化剂的程序升温还原(H₂-TPR)表征

本实验使用的程序升温还原表征系统的流程示于图2。使用的还原性气体体积比为5% H₂/Ar (流速 = 25 mL·min⁻¹)，热导检测器温度恒定为60 °C，恒流源的电流设置65 mA；将100.0 mg Ni/SiO₂催化剂前驱体装入石英反应管(内径 = 5 mm)中，接入5% H₂/Ar (流速 = 25 mL·min⁻¹)，待基线平稳后，以10 °C·min⁻¹的速率匀速从室温升至930 °C，全程记录温度和热导检测器(TCD)的电压信号值。注意：还原过程中生成的水需使用低温冷阱捕集去除，冷却剂是使用液氮降温获得的低温乙醇粘稠液(-40 ~ -20 °C)。

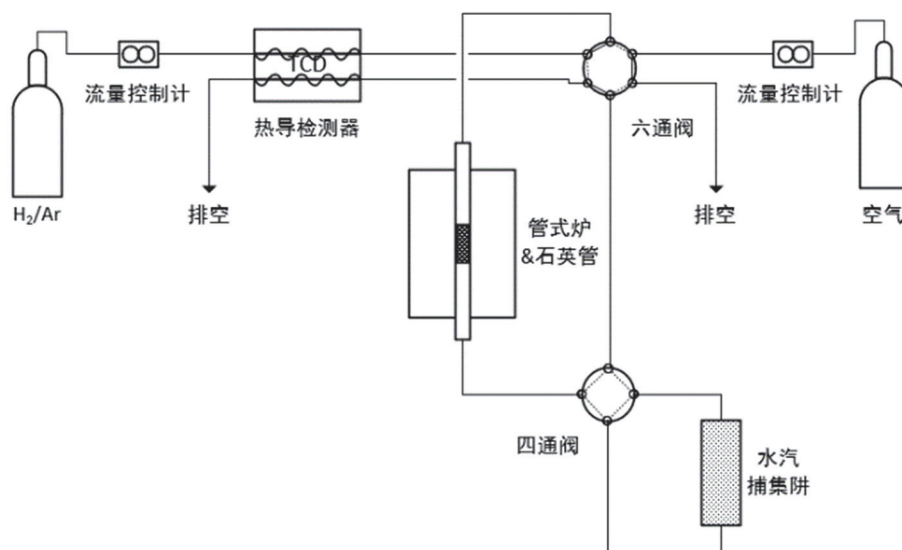


图2 程序升温还原表征系统的流程图

4.4 Ni/SiO₂催化剂的金属分散度测定

本实验采用的脉冲化学吸附法属于动态法，测试系统的流程示于图3中。借助可靠的定量进样手段(带固定体积定量环的六通采样阀)，将一定量的化学吸附探针分子脉冲输送至样品管中与经过还原预处理得到的金属催化剂接触并发生化学吸附，使用热导检测器准确测量未被吸附探针分子的化学摩尔量，多次重复脉冲进样直至饱和吸附，根据总化学吸附量即可计算出金属分散度。

简要实验步骤如下：称取0.1–0.2 g催化剂样品装入在石英样品管中，接入动态脉冲化学吸附仪端口，通入高纯氢气(流速 = 50 mL·min⁻¹)并以20 °C·min⁻¹的速率升温至600 °C，还原预处理的持续时间为30 min；在还原预处理的同时，将高纯氦气(流速 = 50 mL·min⁻¹)通入热导检测器，温度和桥流分别设置为100 °C和100 mA；化学吸附探针分子气体为一氧化碳和氦气的混合气(体积比 = 5/95)，六通进样阀的定量环体积为1.06 mL，调节气体流速为2–3 mL·min⁻¹，以确保定量环内的气体压力接近大气压；还原预处理结束后，在氢气气氛中自然降温或者加速降温至80 °C左右后，将载气氦气切换入样品管中，待热导检测器的电压信号稳定后且温度不高于60 °C时，开启信号记录后开始脉冲化学吸附测试，将六通进样阀旋转至进样位并停留0.5 min，完成第一次进样；而后切换回定量环填充吸附气的位置，保持0.5 min确保填满后，再旋转至进样位置进行第二次脉冲进样；如此多次重复脉冲进样，当热导检测器电压信号峰的高度几乎不变后，表明已达到饱和吸附，停止脉冲进样。回收催化剂并准确称重，记录室温和大气压，积分处理得到所有脉冲对应的峰面积，计算一氧化碳吸附量和金属分散度。若条件和时间允许，还可以改变还原预处理温度(450–900 °C)，考察还原温度和一氧化碳吸附量之间的变化关系。

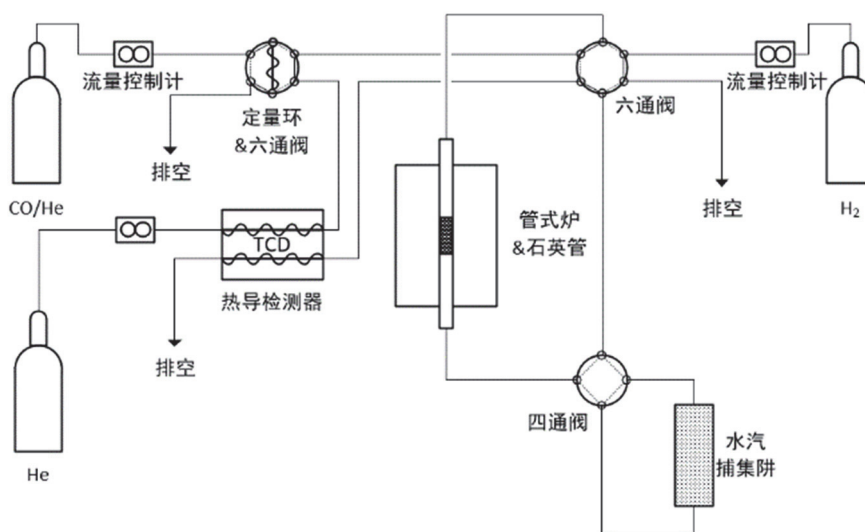


图3 脉冲化学吸附测试系统的流程图

4.5 Ni/SiO₂催化剂的比表面积测定

在电子分析天平上准确测量出物理吸附样品管的重量；称取0.1 g催化剂样品，装入物理吸附样品管中；接入进行样品净化处理的真空加热脱气处理设备的端口，抽真空至真空度较为稳定后，将样品管转移进加热槽中，升温至120 °C保持15 min后，进一步升温至300 °C，60 min后取出降温；在电子分析天平上准确测量出总重量，扣除空管重量得到洁净干燥催化剂样品的重量。打开氮气静态吸附仪，接入装有催化剂样品的样品管，将装有液氮的杜瓦瓶放置在升降台上；在氮气静态吸附仪的控制软件中，输入样品信息和质量，按照多点BET法的要求设置至少5个压力测试点(相对压在0.05–0.30之间)，启动氮气物理吸附测试；测试结束后，导出吸附数据，在作图软件上拟合出多点BET直线，计算出单层饱和吸附量和比表面积。

5 典型实验数据和分析

5.1 催化剂制备

图4展示的1#–4# 4 wt% Ni/SiO₂催化剂浸渍液具有明显不同的颜色，加入氨水时溶液呈现出[Ni(NH₃)₆]²⁺配合物离子的蓝色，显著不同于[Ni(H₂O)₆]²⁺离子的绿色；相应的经过600 °C煅烧得到的Ni/SiO₂催化剂前驱体也有不同的外观，通过氨辅助浸渍法制备的2#和4#催化剂前驱体多数颗粒呈现为半透明浅灰绿色，有些颗粒颜色略深；而采用硝酸镍溶液浸渍所得的1#和3#主要由灰色颗粒组成，夹杂着较多黑色颗粒；经过600 °C高温还原后的1#–4# 4 wt% Ni/SiO₂催化剂均由均匀黑色颗粒组成，外观差别较小。

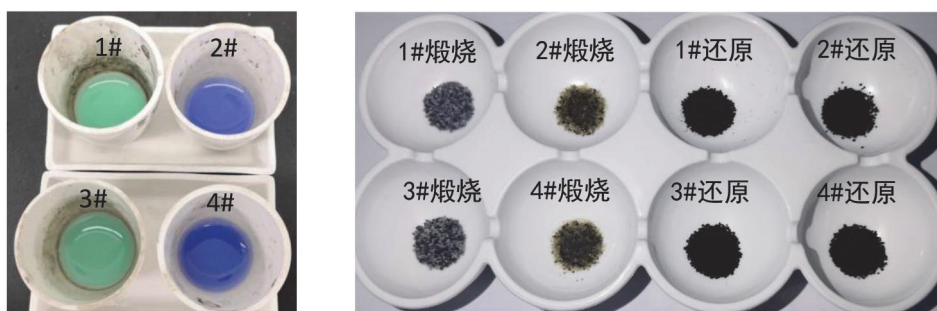


图4 1#–4# 4 wt% Ni/SiO₂催化剂的浸渍液(左)；煅烧后得到的催化剂前驱体以及高温还原后的图片(右)

5.2 催化性能评价

从实验测试数据中选取一套较为典型的3 wt% Ni/SiO₂在600 °C下的甲烷选择氧化催化性能数据列于表3中。使用未净化除杂的氧化硅载体和酸性硝酸镍浸渍液制备的1# Ni/SiO₂的催化性能不佳，且随着反应时间的延长发生快速失活。使用硝酸净化除杂的氧化硅载体和酸性硝酸镍浸渍液制备的3# Ni/SiO₂的催化性能有显著的提高，甲烷转化率和一氧化碳选择性大幅度增加。以上实验现象充分说明，商品化二氧化硅载体中含有的杂质对Ni/SiO₂甲烷选择氧化制合成气的催化性能有较大的负面影响。相比酸性硝酸镍浸渍液制备的Ni/SiO₂ (1#、3#)，氨水辅助浸渍法制备的Ni/SiO₂ (2#、4#)展现出明显提升的催化性能。即使是使用未除杂氧化硅载体制备的2# 3 wt% Ni/SiO₂，初始甲烷转化率也接近90%；使用硝酸净化除杂的氧化硅载体和氨水辅助浸渍法制备的4# 3 wt% Ni/SiO₂具有最优的催化性能，初始甲烷转化率达到93.7%，仅仅出现了轻微的活性衰退。

对近年来的教学实验数据(不少于20组)进行分析后发现，镍含量在2.5%–5%之间的1#–4#催化剂对照组均无一例外地呈现出4# > 2# > 3# > 1#的催化性能排序，重现性极佳。商品化二氧化硅载体的标称纯度大于99 wt%，但仍含有少量铝、钾、钠、镁、钙等的氧化物或盐类杂质(总量不超过1 wt%)，它们对Ni/SiO₂甲烷选择氧化制合成气催化性能的影响容易被忽视，通过本实验能够让学生充分体会到“微量杂质引起催化性能显著变化”的客观存在。外观出现明显不同的氨辅助浸渍法制备的Ni/SiO₂催化剂，在甲烷选择氧化制合成气中的甲烷转化率、一氧化碳选择性、氢气选择性和催化稳定性均有显著的提高，这种强烈的提质变化容易激发出学生对固体表面等电点、双电层结构、金属-载体强相互作用等重要知识的兴趣和学习热情。

5.3 程序升温还原(H₂-TPR)表征

从实验数据中选取一组较为典型的H₂-TPR谱图(1#–4# 3 wt% Ni/SiO₂)示于图5中，不同方法制备的催化剂前驱体上氧化态镍物种的还原行为呈现出明显的不同。采用酸性硝酸镍浸渍液制备的1#和3# 3 wt% Ni/SiO₂前驱体上的镍物种主要是与氧化硅载体相互作用较弱的氧化镍，可以在400–600 °C之间被氢气还原，较为对称的峰形表明其还原行为属于体相扩散控制类型；而采用氨水辅助浸渍法制备的2#和4# 3 wt% Ni/SiO₂前驱体上大部分的镍物种为在碱性环境下形成的镍硅酸盐，与氧化硅载

体之间的相互作用强，只能在700–930 °C之间被氢气还原，不对称的峰形表明其还原行为属于表面化学吸附控制类型^[3]。氧化硅载体的含杂质情况对镍物种的还原行为也有一定影响，使用商品化二氧化硅载体制备的1# 3 wt% Ni/SiO₂前驱体的还原峰温(T_p)约为525 °C，而使用硝酸处理消除杂质后得到的2# 3 wt% Ni/SiO₂前驱体的还原峰温(T_p 约为485 °C)明显低于前者。

表3 1#–4# 3 wt% Ni/SiO₂在600 °C下的甲烷选择氧化催化性能数据对比

催化剂编号	反应时间/min	CH ₄ 转化率/%	CO选择性/%	H ₂ 选择性/%	CO ₂ 选择性/%	H ₂ /CO体积比
1#	5	40.5	44.6	68.0	55.4	3.1
	16	4.4	0.0	14.7	100.0	–
	27	3.3	0.0	8.7	100.0	–
	38	3.0	0.0	5.2	100.0	–
2#	5	89.8	91.6	98.1	8.4	2.1
	16	88.8	90.6	95.2	9.4	2.1
	27	90.6	93.3	97.0	6.7	2.1
	38	89.2	93.4	97.7	6.7	2.1
3#	5	85.0	89.7	99.3	10.3	2.2
	16	83.4	87.0	95.0	13.0	2.2
	27	82.8	86.9	95.1	13.1	2.2
	38	81.8	85.6	94.7	14.4	2.2
4#	5	93.7	93.5	98.5	6.5	2.1
	16	93.8	94.7	98.1	5.3	2.1
	27	93.4	93.6	94.9	6.5	2.0
	38	93.0	95.1	97.1	4.9	2.0

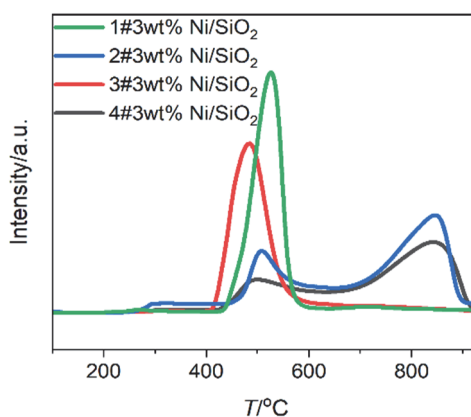


图5 1#–4# 3 wt% Ni/SiO₂的H₂-TPR谱图

对不少于20组教学实验中采集的H₂-TPR谱图进行分析，均呈现出“酸性硝酸镍浸渍法形成易还原镍物种、氨水辅助浸渍法形成难还原镍物种和消除氧化硅杂质提高镍物种可还原性”的相同规律，同时，镍含量在2.5%–5%之间变化会在一定程度上带来还原峰温度、强度和形状的变化。通过本实验能够让学生充分体验到“制备方法的差异可以导致负载型金属催化剂的氧化还原性能和金属-载体相互作用的显著变化”的客观存在，激发对金属氧化物还原行为、表面和体相扩散机制、载体效应等重要知识的兴趣和学习热情。

5.4 CO化学吸附和金属分散度

从多组实验数据中筛选出三套较为典型的Ni/SiO₂ (3–5 wt%)对照组的一氧化碳吸附量和金属分散度结果列于表4中。采用硝酸镍浸渍液制备的1#和3# Ni/SiO₂催化剂上的一氧化碳吸附量非常低,计算所得的镍金属分散度(假设表面镍/一氧化碳 = 1/1)均不超过1%;相比之下,使用氨水辅助浸渍法制备的2#和4#催化剂的一氧化碳吸附量有显著的提高,镍金属分散度通常在2%以上;氧化硅载体的杂质含量对相应催化剂的一氧化碳吸附量和金属分散度没有明显的影响。

对不少于20组教学实验中镍含量在2.5%–5%的催化剂对照组的一氧化碳吸附量和金属分散度数据进行分析,均显示出相同的规律,即氨水辅助浸渍法能够大幅度地改善镍在氧化硅载体表面的分散状况。由于不同组学生在不同时期制备催化剂时环境条件的差异(温度、湿度和大气压等)以及操作水平参差不齐等,相同镍金属含量和制备方法的不同批催化剂在一氧化碳吸附量和金属分散度结果上存在一定程度的波动。本实验使用的探针分子脉冲吸附法是经典的测量化学吸附量和金属分散度的方法,与电子显微镜和X射线衍射法等探测金属颗粒尺寸和形貌的物理方法具有明显区别,学生能够亲眼观察到明显的系列脉冲吸附峰强度和峰形的变化,感受真实存在的“表面化学吸附行为”,激发对“多孔载体表面对金属颗粒的分散和支撑作用、一氧化碳在金属表面的化学吸附行为、六通阀的采样原理”等知识的兴趣和学习热情。

表4 1#–4# 3–5 wt% Ni/SiO₂一氧化碳吸附量、金属分散度和比表面积的结果对比

催化剂编号	镍含量/wt%	CO吸附量/(mol·g ⁻¹ ·cat)	金属分散度/%	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)
1#	3.0	4.1 × 10 ⁻⁶	0.8	334
2#	3.0	1.3 × 10 ⁻⁵	2.5	352
3#	3.0	4.7 × 10 ⁻⁶	0.9	366
4#	3.0	1.8 × 10 ⁻⁵	3.5	372
1#	4.0	6.9 × 10 ⁻⁶	1.0	354
2#	4.0	1.9 × 10 ⁻⁵	2.8	354
3#	4.0	6.2 × 10 ⁻⁶	0.9	375
4#	4.0	1.2 × 10 ⁻⁵	1.7	386
1#	5.0	4.3 × 10 ⁻⁶	0.5	329
2#	5.0	3.8 × 10 ⁻⁵	4.4	335
3#	5.0	7.8 × 10 ⁻⁶	0.9	348
4#	5.0	3.8 × 10 ⁻⁵	4.5	351

5.5 N₂物理吸附和比表面积

从多组实验数据中筛选出三套较为典型的Ni/SiO₂ (3–5 wt%)对照组的比表面积结果列于表4中。未酸洗除杂质的A-SiO₂的比表面积(约350 m²·g⁻¹)明显低于经硝酸浸泡除杂质处理的B-SiO₂的比表面积(约400 m²·g⁻¹),原因是将多孔氧化硅载体中的氧化物杂质溶解移除后形成新的孔道或者将一些闭塞孔道打开,导致内表面积增加,这也是以B-SiO₂为载体的催化剂(3#和4#系列)的比表面积普遍大于以A-SiO₂为载体的催化剂(1#和2#系列)的主要原因。在相同镍含量和氧化硅载体的催化剂对照组中,相比于使用酸性硝酸镍溶液制备的催化剂,使用氨水辅助浸渍法制备的催化剂的比表面积通常略大,可能是因为后者有利于形成镍在氧化硅载体上的高度分散状态而提供更多的表面积,此外,高分散的纳米镍颗粒更不容易将多孔氧化硅的孔道完全堵塞而造成表面积损失。

对不少于20组教学实验中镍含量在2.5%–5%的催化剂对照组的结果进行分析,发现由不同组同学制备的相同配方和工艺的催化剂的比表面积结果存在一定程度的波动,主要原因是不同组学生在不同时期制备催化剂时环境条件的差异(温度、湿度和大气压等)、操作水平参差不齐和样品的不均

一性等。开展比表面积测定实验，能够让学生掌握静态体积法测定气体吸附量的基本原理以及如何正确应用BET方法计算比表面积的同时，加强对“多孔催化剂的表面积大小与孔隙率和孔道尺寸之间的关系”“多孔载体提供的内表面与活性相分散度和活性位数量之间的关系”和“内扩散行为与表面积和孔道之间的关系”等的认识。

6 教学活动的开展

6.1 教学安排

负载型金属催化剂上的甲烷选择氧化是一个多内容、综合性的化学实验课程，早期主要针对大四本科生开设，现已拓展至修完基础化学和仪器分析等课程的大二大三本科生，也可以面向有学习基础催化研究方法需求的硕士生或博士生设置为研究生选修课程。

本综合化学实验需要使用多种仪器设备，包括微型固定床催化评价装置、氮气静态吸附仪、脉冲化学吸附仪、程序升温还原表征装置等，通常难以为每个学生配齐所有设备，需要采取轮转使用的安排方式。以每次安排8位同学进行实验为例，需要配备两位专任教师(一位负责催化性能评价和程序升温表征，另一位负责催化剂制备、比表面积和金属分散度测定。)，将8位同学分为4个小组，分别对应开展1#-4# Ni/SiO₂催化剂的合成和测试；每大组总计安排三次实验，每次需4学时，详细安排见表5。

为方便交流和共享1#-4#催化剂的数据结果，在教学实践中。可建QQ群或微信群，每个学生的群名称修改为编号-姓名。

表5 负载型镍基催化剂上的甲烷选择氧化实验的教学安排

实验编号	实验内容	参加人员	学时
第一次	课程简介、原理和仪器介绍、注意事项及催化剂制备	2位教师和8位学生	4
第二次	催化性能评价和程序升温还原表征	1位教师和4位学生(对应催化剂编号为1#和2#)	4
第二次	脉冲化学吸附和比表面积测定	1位教师和4位学生(对应催化剂编号为3#和4#)	4
第三次	催化性能评价和程序升温还原表征	1位教师和4位学生(对应催化剂编号为3#和4#)	4
第三次	脉冲化学吸附和比表面积测定	1位教师和4位学生(对应催化剂编号为1#和2#)	4

6.2 实验报告

开设本综合化学实验的目的是培养催化人才，为将来的科研工作奠定良好的基础。要求按照科学论文的基本框架完成实验报告，内容包括前言、实验内容和步骤、结果与讨论、总结得失和改进建议等。为减轻学生负担，只需简单概述一下甲烷选择氧化制合成气的研究背景(简略写数百字即可)；要求准确如实地写出实验步骤和现象，鼓励插入实验过程中拍摄的催化剂和仪器图片；要求每位同学收集汇总1#-4#催化剂的所有实验数据(包括催化性能、程序升温还原、比表面积、一氧化碳化学吸附和金属分散度等)，以列表或作图的形式列于实验报告中(计算过程可省略)；数据分析和规律总结，推测可能的原因和机理；要求每位同学总结对本实验的感受，指出不足之处并提出改进方案。

要求学生在完成所有实验后一周内提交实验报告，提倡用办公软件编辑实验报告，以电子版形式发送至教师的电子邮箱，无需再打印成纸质版；手写纸质版的实验报告可以扫描或拍照后整合成电子版文件发送。

7 结语

在金属催化剂上的甲烷选择氧化综合化学实验课教学实践中，课程组着力向“探究式学习模

式”方向发展,减少机械性的步骤式指导,增加问题导向,引导学生发挥独立思考能力,在课堂上适时开展问题讨论,提升学生的综合能力。例如:在催化剂制备实验环节中,提出“如何测定硝酸处理前后的氧化硅载体的含杂质情况?”,让学生从已完成的基础化学实验和仪器分析实验课程内容中寻找答案;在脉冲化学吸附测试的实验环节中,询问“使用大气压计算定量环中的一氧化碳的化学量是否带来误差?”,通过让学生观察不同气体流速下的鼓泡实验,明白压力差是气体流动的驱动力,只有在脉冲气体流速很低时使用大气压计算脉冲气体量才能减小误差;在比表面积测定的实验环节中,提出“为何用氧化硅载体制备的催化剂比表面积高达 $300\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 以上?”,引导学生对大比表面积多孔材料和发达孔道体系之间的相互关系进行思考,并进一步延伸至内扩散行为与多相催化反应历程等重要知识点;在程序升温还原表征实验环节中,提出“通过催化剂前驱体的程序升温还原谱图如何计算可还原金属氧化物的化学量和还原度?”,引导学生深入思考氧化硅载体负载的氧化镍的还原行为与颗粒度、温度和载体强相互作用之间的复杂关系。

金属催化剂上的甲烷选择氧化综合化学实验具有良好的拓展性,目前厦门大学化学化工学院已针对某些班级增加包括原位一氧化碳化学吸附的红外光谱表征、X射线光电子能谱(XPS)和低能离子散射(LEIS)等实验内容,让学生有机会接触和学习一些表面分析的核心技术。同时,大力鼓励学生实验报告中,以更深入探究甲烷选择氧化金属催化剂的催化行为本质和提升催化性能为目标,自主设计拓展实验方案或改良现有实验内容,从“技能训练”向“创新能力培养”升级。

参 考 文 献

- [1] 辛勤, 罗孟飞. 现代催化研究方法. 北京: 科学出版社, 2009.
- [2] 王尊本. 综合化学实验. 北京: 科学出版社, 2007.
- [3] 万吉纯, 朱孔涛, 翁维正, 楚沙沙, 郑燕萍, 黄传敬, 万惠霖. 厦门大学学报(自然科学版), **2019**, *58* (5), 651.
- [4] Zhang, C. X.; Yue, H. R. Huang, Z. Q.; Li, S. R.; Wu, G. W.; Ma, X. B.; Gong, J. L. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2013**, *1*, 161.
- [5] Li, S. G.; Liu, X. H.; Guo, Y.; Wang, Y. Q. *Fuel* **2024**, *368*, 131543.
- [6] Wang, Y.; Yao, L.; Wang, S. H.; Mao, D. H.; Hu, C. W. *Fuel Process Technol.* **2018**, *169*, 199.
- [7] 严继民, 张启元. 吸附与凝聚-固体的表面与孔. 北京: 科学出版社, 1986.
- [8] Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A.; Olivier, J.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87* (9–10), 1051.