

碳材料负载Pd催化甲酸盐分解制氢

胡诗雨¹, 武楷棣¹, 叶子豪¹, 刘永梅^{1,2,*}

¹ 复旦大学化学系, 上海 200433

² 复旦大学化学实验教学示范中心, 上海 200433

摘要: 实现温和条件下高效制氢, 是满足人类对清洁、绿色新能源需求的关键, 是当今国际研究热点。而催化甲酸-甲酸盐等含氢物质分解制氢, 是实现上述目标的重要途径之一。本项目设计了一个教学时长灵活、实验内容丰富的钯碳催化甲酸钾分解制氢实验, 探究催化剂制备、反应条件对催化活性影响以及反应动力学规律等。本实验不仅包含物理化学中动力学相关内容, 还通过表征手段, 引导学生对催化剂构效关系进行思考, 增强创新意识。此外, 本实验通过模块化设计, 提倡组员分工协作, 丰富教学内容、提高教学效率、锻炼学生合作能力。本项目可依托国家级教学实验示范中心搭建校际资源共享平台, 实现实验数据共享、表征结果共享, 各高校可自由选取需要的信息, 充实学生课后实验报告。

关键词: 钯催化剂; 甲酸钾分解制氢; 新能源发展; 模块化实验设计; 资源共享

中图分类号: G64; O6

Hydrogen Production from Formate Decomposition Catalyzed by Carbon-Supported Pd

Shiyu Hu¹, Kailing Wu¹, Zihao Ye¹, Yongmei Liu^{1,2,*}

¹ Chemistry Department, Fudan University, Shanghai 200433, China.

² National Demonstration Center for Experimental Chemistry Education (Fudan University), Shanghai 200433, China.

Abstract: Realizing high-efficiency H₂ production under practical, mild conditions is essential to meet the requirements to develop this source of ideal clean, alternative energy; thus, this attracted wide spread interest. Catalytic decomposition of formic acid-formate is one of the most widely studied options to achieve this. Herein, we demonstrate H₂ production from HCOOK over Pd/C catalysts, in which a flexible content is allowed by modulating the catalyst preparation conditions, reaction conditions, and catalytic characterizations. This experiment not only includes basic chemical kinetics but also guides students to accumulate innovative consciousness through thinking about the structure-activity relationship of catalysts by structural characterization. In addition, this experiment enriches teaching content, improves teaching efficiency, and exercises students' cooperation ability through modular design and group teaching. This project relies on the National Demonstration Center for Experimental Education to build an inter-school resource sharing platform to realize the sharing of experimental data and characterization results that colleges can then use to freely select the required information to enrich students' experiment reports.

Key Words: Palladium catalyst; Potassium formate decomposition to hydrogen; New energy development; Modular experimental design; Resource sharing

收稿: 2022-08-31; 录用: 2022-11-23; 网络发表: 2023-01-12

*通讯作者, Email: ymliu@fudan.edu.cn

基金资助: 基础学科拔尖学生培养试验计划2.0 2022年研究课题

能源是人类社会存在发展的重要物质基础。随着环境问题愈加严重,人类社会对清洁能源的需求渐趋强烈^[1]。氢气拥有燃烧产物无污染、热值高、质量能量密度大等优点,使得氢能在新能源竞争中优势明显^[2],愈发显示出成为下一代主要能源的潜质。

近年来,美国、日本、欧盟等陆续将氢能发展制定为核心战略,通过政策支持建设氢能基础设施、鼓励研究氢能储运技术^[3-5];我国政府也连续颁布多份文件,明确提出对氢能及相关产业的发展规划^[6]。自2017年起,我国氢能相关专利申请量出现明显增长,氢能制备研究新技术不断突破。

储氢技术是分步式用氢的核心技术,在氢能产业链中占有重要地位。常用的储氢技术分为物理储氢和化学储氢两大类,相比之下化学储氢更加可靠。其中有机液体氢化物储氢法一般借助不饱和和烃类作储氢剂,通过与氢气产生可逆反应实现储氢,但是该法操作条件苛刻、加氢脱氢装置复杂、脱氢时易发生副反应、高温下脱氢催化剂易失活,不适合广泛使用^[7,8]。

因能实现温和条件下分解制氢,催化甲酸-甲酸盐混合体系的分解制氢受到广泛关注。尤其是固体甲酸盐便于运输,其水溶液在适当催化剂作用下可以释放氢气,副产物碳酸氢盐也可以再生形成甲酸盐,理论上可以构建制氢-储氢可逆循环^[9,10]。

在众多催化甲酸及其盐分解制氢的研究体系中,负载Pd、Au等贵金属催化剂,因易被回收再利用、易控制反应进程、减少有机溶剂使用等特点,成为被广泛关注的研究热点。1983年,Stalder等^[11]在负载型Pd催化剂上实现了低浓度 $\text{NaHCO}_3\text{-HCOONa}$ 可逆转化;1986年,Sasson等^[12]报道了Pd/C催化剂能够在70 °C催化 HCOONa 或 HCOOK 分解释放氢气。2008年,Xing等^[13]发现使用PdAg/PdAu二元金属可很大程度上缓解催化剂毒化现象,随后他们使用core-shell结构催化剂催化分解制氢。Cao Y.等^[14]利用液相化学还原的方法制备了还原石墨烯负载的钯催化剂,该催化剂能在温和条件下高效催化甲酸钾溶液脱氢反应,80 °C时甲酸盐分解的TOF值可达 11299 h^{-1} 。

基于上述背景,本新创实验项目以“碳材料负载Pd催化甲酸盐分解”为切入点,取材于前沿研究成果,聚焦于多相催化甲酸盐分解制氢这一研究热点,与本科教学的反应动力学知识相结合,同时引入了X射线衍射(XRD)、BET氮气吸脱附测试(BET)、X射线能谱分析(EDS)、透射电子显微镜(TEM)、扫描电子显微镜(SEM)等重要的表征技术。项目对标国家战略,引导学生关注研究前沿,培养学生科研素养,锻炼学生合作能力,提高学生创新设计和数据分析讨论的能力。

此外,本实验新引入模块化设计(图1),在催化剂制备、动力学测试与催化剂表征三大实验部分均设计了不同的实验模块,供各高校根据自身情况自由组合。模块中涉及了多种催化剂制备条件、反应条件对反应性能的影响以及多种催化剂的表征手段,兼具可行性和前沿性。实验设计为3-4人小组合作,同步进行不同催化剂的活性测试,最终进行纵向和横向数据分析,大大丰富了有限学时中学生能够获得的实验数据和教学内容,锻炼学生数据分析能力。本实验用时灵活,适合作为教学实验推广。

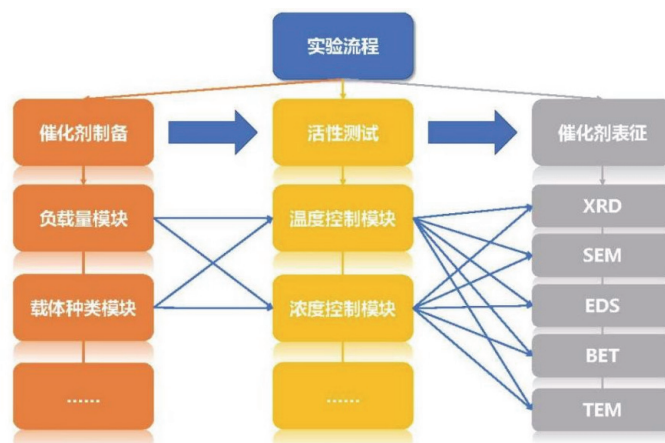


图1 模块化实验实施方案

1 实验部分

1.1 实验目的

1.1.1 知识目标

- 1) 了解催化化学储氢物质制氢意义及研究现状。
- 2) 回顾熟悉催化活性评价指标，掌握液相催化剂活性评价方法。
- 3) 了解负载金属催化剂的技术，学会氧化还原法制备负载金属催化剂。
- 4) 理解催化剂表征技术原理及揭示的催化剂性质。
- 5) 回顾动力学方程测试方法。

1.1.2 能力目标

- 1) 借助图表，规范展示催化剂活性结果。
- 2) 能从动力学角度，讨论分析不同催化体系的性能差异。
- 3) 归纳反应条件、催化剂制备条件对催化性能影响规律。
- 4) 通过探讨催化剂性质与催化活性关系，提出高效催化剂设计新思路。

1.2 实验原理

氢能产业链中，选取合适的制氢储氢体系十分重要。固体甲酸盐可作为便于运输的储氢载体，其水溶液在适当催化剂作用下可以释放氢气，副产物碳酸氢盐也可以再生形成甲酸盐，理论上可以构建制氢-储氢可逆循环：



虽有大量的研究工作聚焦于开发研制催化甲酸及其盐更加高效、温和条件下制氢的催化体系，但系统开展动力学的工作仍不多见，这不利于理解评估新型制氢的化学反应本质及其可实际应用潜质，难以为创新设计新型催化体系提供理论支撑。

本实验通过改变制备条件，制备多种负载Pd催化剂并进行活性测试；探讨甲酸钾在钯碳催化剂上的分解动力学，考察多种反应条件对催化活性的影响，并通过尝试法判定甲酸钾分解的反应级数，计算甲酸钾分解表观活化能；最后进行催化剂表征，探究影响钯碳催化活性的因素，建立钯碳催化甲酸钾分解反应的动力学规律，揭示构效关系，为指导设计新型催化体系提供理论依据。

1.3 实验试剂或材料

实验所用试剂和材料如表1所示。

表1 实验所用试剂信息

药品名称	纯度	生产公司
科琴黑碳粉	200目	苏州晟尔诺科技有限公司
碳纳米管	200目	厦门大学张洪斌教授提供
活性炭	200目	国药集团上海化学试剂公司
导电炭黑XC-72	500目	美国Cabot公司
商业钯碳催化剂	5% (w, 质量分数) Pd	英国Alfa Aesar公司
氢氧化钠	分析纯	国药集团上海化学试剂公司
氯化钯溶液	Pd > 60% (w)	上海Aladdin试剂有限公司
硼氢化钠	分析纯	上海Aladdin试剂有限公司
甲酸钾	99%	上海Aladdin试剂有限公司
碳酸氢钠	分析纯	上海Aladdin试剂有限公司
硝酸银溶液	分析纯	国药集团上海化学试剂公司
氯金酸溶液	分析纯	国药集团上海化学试剂公司

1.4 实验仪器与表征方法

实验所用仪器如表2所示。

表2 实验所用仪器信息

仪器名称	型号	生产公司
物理吸附仪	Tristar II 3020	美国Micromeritics公司
场发射透射电子显微镜	Tecnai G ² F20 S-Twin	美国FEI公司
X射线衍射仪	D2 PHASER	美国Bruker公司
台式扫描式电子显微镜	Phenom XL	荷兰Phenom-World公司

1.4.1 XRD (X-ray Diffraction)测试

采用Bruker D2 PHASER X射线衍射仪进行样品的物相分析, 使用Cu-K_α辐射为射线源($\lambda = 0.154056$ nm), 管压40 kV, 管流40 mA, 扫描速率0.1 (°)·s⁻¹, 扫描范围0°–90°。样品中颗粒的平均粒径采用Scherrer公式计算得到:

$$D = K\lambda/\beta\cos\theta$$

其中K为常数0.89, λ 为X射线波长、值为0.154056 nm, β 为衍射特征峰的半峰宽, θ 为衍射峰所对应的角度。该公式里面的角度数值均为弧度制。

1.4.2 SEM (Scanning Electron Microscope)测试

采用Phenom XL台式扫描电子显微镜进行结构观察和元素分析, 采用背散射和二次电子探头进行观察。

1.4.3 EDS (Energy Dispersive Spectroscopy)测试

采用美国FEI公司生产的Tencal G² F20 S-Twin场发射透射电子显微镜进行测定。将样品进行表面镀铂金后, 放入样品室中, 使用15 kV的加速电压对测试位置进行放大观察, 并用X射线能谱分析仪对样品进行元素定性半定量分析。

1.4.4 BET (Brunauer Emmett和Teller名字的首字母)测试

采用Micromeritics Tristar II 3020物理吸附仪测定。测试前, 将样品在200 °C条件下脱气活化处理2 h。在-196 °C下样品对N₂吸附/脱附等温线, 由BET方程计算样品比表面, 用BJH等效圆柱模型计算孔分布。

1.4.5 TEM (Transmission Electron Microscope)测试

采用美国FEI公司生产的Tencal G² F20 S-Twin场发射透射电子显微镜进行测定, 工作电压为200 kV。样品经研磨、乙醇超声、挂网及烘干操作后测量。对每个样品上的金属粒子作粒径统计及加权平均, 测量100个颗粒的尺寸后, 绘制粒径分布图并计算金属颗粒的平均粒径。

1.4.6 理论计算

采用Gaussian 16 B.01软件^[15]进行计算, 使用B3LYP-D3(BJ)/6-31G(d)计算级别进行几何结构优化和频率分析, PBE0-D3(BJ)/6-311G(d)级别进行单点能计算。基于EDS表征结果建立由石墨烯基底、氧原子、金属单原子组成的催化剂表面近似模型, 并通过计算过渡金属对反应过程中重要小分子的吸附能来为不同金属催化能力差异的讨论提供一定数据支撑和机理信息。

1.5 实验步骤

1.5.1 催化剂制备

室温下, 称取0.5 g科琴黑碳粉置于500 mL烧杯中, 加入200 mL纯净水, 开启磁力搅拌使其分散均匀。用1 mol·L⁻¹氢氧化钠溶液调节pH值为9–10, 用铝箔包裹烧杯避光, 室温搅拌2 h。加入11 mL 4 g·L⁻¹氯化钡溶液, 使钡在催化剂上的理论负载量为~5%, 用1 mol·L⁻¹氢氧化钠溶液调节pH到9。称取约0.2670 g硼氢化钠置于小烧杯, 加入5 mL纯净水搅拌溶解, 缓慢滴加大烧杯中, 将溶液中的钡

还原。室温下继续搅拌1 h, 用砂芯漏斗过滤, 纯净水洗涤至滤液无氯离子检出。将固体粉末转移至培养皿中, 于80 °C烘箱中干燥1.5 h, 得到的催化剂记作5Pd/C-2h (科琴黑)。

以上述制备过程为基准, 按表3所列信息改变金属种类、氯化钯溶液量、碳种类等条件, 可以制备不同催化剂。

表3 催化剂制备各模块条件

模块名称	条件1	条件2	条件3
负载量模块	2% Pd	5% Pd	8% Pd
预分散时间模块	2 h	14 h	24 h
载体种类模块	碳纳米管	科琴黑	活性炭
金属种类模块	Au	Pd	Ag

1.5.2 活性测试

在50 mL茄形瓶中加入10 mL 3.6 mol·L⁻¹甲酸钾溶液, 于30 °C水浴磁力搅拌恒温10 min。恒温过程中, 如图2所示连接反应系统, 确保反应系统气密性。恒温后, 快速加入13.5 mg钯碳催化剂, 反应生成的气体先通过球形冷凝管, 再通入盛满饱和碳酸氢钠溶液的试剂瓶, 用天平称量排出的碳酸氢钠溶液质量, 前5 min每30 s读数一次, 随后每1 min读数一次直至30 min (注: 因活性测试过程中, 有氢气释放, 实验过程中应注意安全防护: 1) 在通风良好的通风橱内开展活性测试; 2) 严禁明火加热; 3) 活性测试前, 集气瓶装满饱和碳酸氢钠溶液, 并对系统进行气密性检测, 确认密封后, 方可开始活性测试; 4) 集气瓶上加装氢气输出管, 活性测试过程中, 关闭截止阀, 保证系统的密封性, 活性测试结束后, 关闭加热电源, 小心打开截止阀, 将集气瓶内氢气通过管线导出收集, 进行检验并妥善处理。)

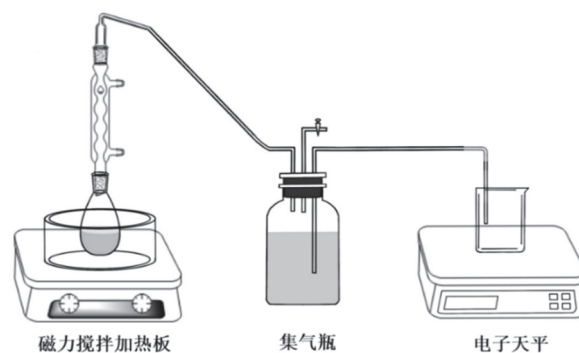


图2 实验装置示意图

以上述活性测试环节为基准, 按表4所列信息改变反应温度或底物浓度, 对上文制备的不同催化剂进行活性测试。

表4 活性测试各模块条件

模块名称	条件1	条件2	条件3	条件4
温度控制模块/°C	25	30	35	40
浓度控制模块/(mol·L ⁻¹)	1.8	3.6	4.8	6.0

此外,对商业钯碳催化剂(5% Pd, 含水55%)进行活性测试,对比探究自制催化剂的催化性能。以上述活性测试为基准,取30 mg商业钯碳催化剂,其余实验条件不变,调节反应温度为25 °C、30 °C、35 °C、40 °C,进行活性测试。将实验结果与学生自制钯碳催化剂进行比较。

2 结果与讨论

2.1 活性测试与动力学分析

在30 °C下,对不同催化剂进行活性测试,得到30 min生成的氢气体积数据,如图3所示。由图可知,Pd负载量不同的催化剂,在相同反应条件下,催化活性和反应速率有一定差别,当Pd的负载量为5%时,催化甲酸钾分解制氢的活性最佳。对比预分散时间模块的数据发现,加入NaOH后搅拌时长为14 h时,所制得催化剂催化性能最优,TOF值高达6060 h⁻¹ (TOF值是转换频率(turnover frequency)的简称,指在给定反应条件下,单位时间内单位活性位上发生的转换数:

$$\text{TOF} = \frac{C \times V \times \text{conv.}}{t \times n}$$

其中, C : 甲酸钾浓度; V : 甲酸钾溶液体积; conv.: 甲酸钾转化率; t : 反应时间; n : 金属活性位数,为计算方便,活性位点数用理论负载金属的总量代替)。初步推断可能是搅拌时间过长,碳材料结构发生了变化,需借助表征手段进一步分析;对比金属种类模块的数据发现,科琴黑负载Au、Ag制备的催化剂基本没有催化甲酸分解制氢的活性;对比载体种类模块的数据发现,不同碳材料种类会显著影响催化效果,其中科琴黑作为载体的催化效果最佳。

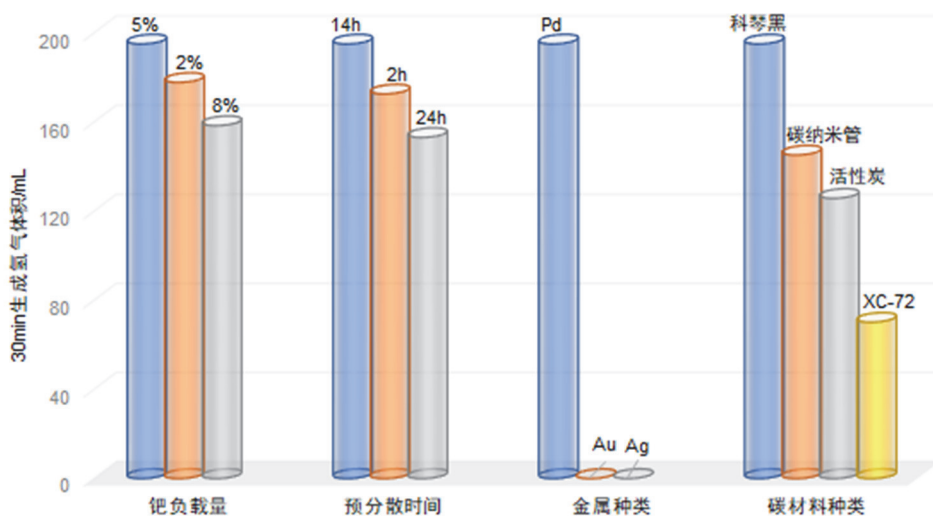


图3 钯负载量、预分散时间、金属种类、碳材料种类对催化剂活性的影响

根据图3选取催化活性最佳的一组制备条件5Pd/C-14h (科琴黑),在30 °C下催化3.6 mol·L⁻¹甲酸钾溶液分解制氢,绘制时间-转化率图,使用尝试法判定甲酸钾分解反应的反应级数(图4),图4中a、b、c分别对应零级反应、一级反应、二级反应的拟合结果。如表5所示,从拟合直线 R^2 值看,不同反应级数线性拟合结果差别不大,难以给出合理判断。对改变反应物初始浓度活性测试结果进行分析,计算初始TOF值作 $\ln(\text{TOF})-\ln(c)$ 图(图4d),得直线的斜率为1.0857,表明负载钯催化剂上甲酸钾分解的反应级数为一级较为合理,这仅是现有数据分析拟合结果,要得到更加精准的认识,还需要借助其他手段。

通过对温度控制模块数据分析得,自制催化剂与商业催化剂在不同温度下催化甲酸分解的反应速率常数 k ,作 $\ln k-1/RT$ 图(图5),得到自制催化剂活化能 $E_a = 40.03 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,商业催化剂活化能

$E_a = 42.38 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。此外, Xu等^[16]制得的*in situ*-Pd@MSC催化剂在30–60 °C催化1:1甲酸/甲酸钠体系制氢的活化能为31.70 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 而Luo等^[17]制备的MIL-101负载的Ag₂₀Pd₈₀@MIL-101催化剂催化纯甲酸分解的活化能, 在50–80 °C时为27.04 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。上述结果说明, 自制催化剂催化甲酸分解性能优于商业催化剂, 但是与该领域的最佳催化剂的制氢性能仍有差距。

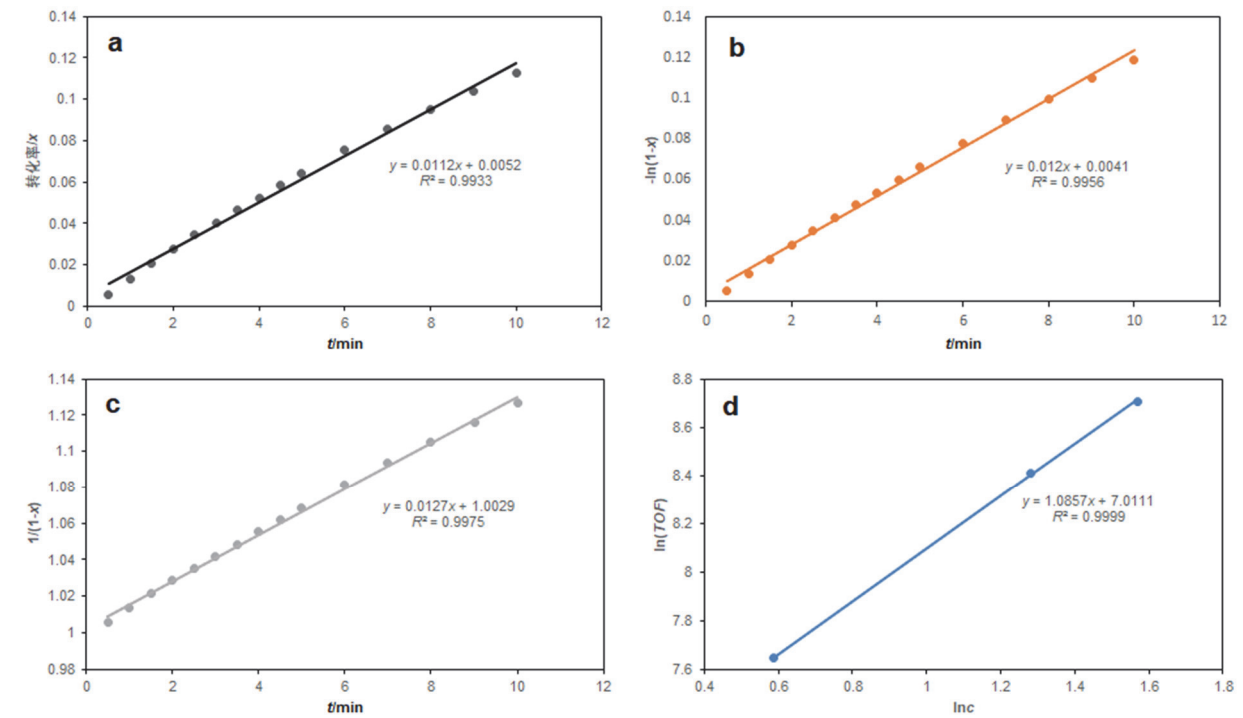


图4 不同方法判断5Pd/C-14h (科琴黑)催化甲酸钾分解制氢反应级数
a, b, c分别为尝试法拟合零级、一级、二级反应的结果; d为初始速率法拟合结果

表5 5Pd/C-14h (科琴黑)催化甲酸钾分解制氢反应级数线性拟合表

反应级数	拟合直线	R^2
零级反应	$y = 0.0112x + 0.0052$	0.993
一级反应	$y = 0.0120x + 0.0041$	0.996
二级反应	$y = 0.0127x + 0.0029$	0.998

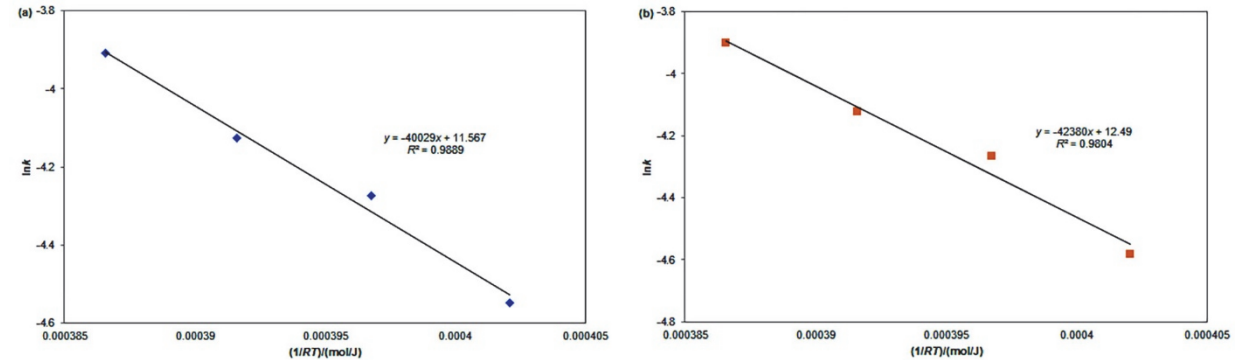


图5 自制催化剂5Pd/C-14h (科琴黑) (a)和商业催化剂(b)催化甲酸钾分解制氢反应活化能测试结果

2.2 表征结果分析

为了揭示上述催化剂催化性能差异来源,我们对典型的催化剂进行了系列表征。首先对钯碳催化剂通过XRD进行物相分析,如图6所示,未发现钯的特征衍射峰。初步推断钯在碳材料上,呈高度分散状态,钯颗粒粒径很小。对催化剂分别用背散射和二次电子探头进行SEM表征,均未检测到Pd颗粒。随后通过EDS分析催化剂中Pd的分布情况,图7表明Pd在催化剂上呈高度分散状态。

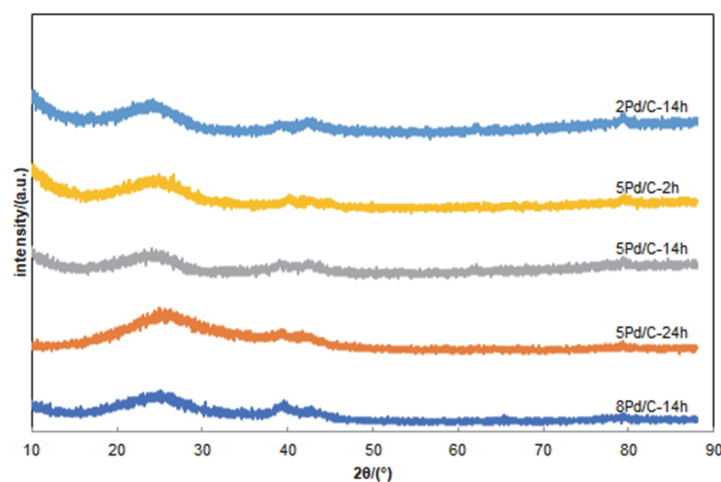


图6 不同Pd负载量和不同载体预分散时间下制备催化剂的XRD谱图

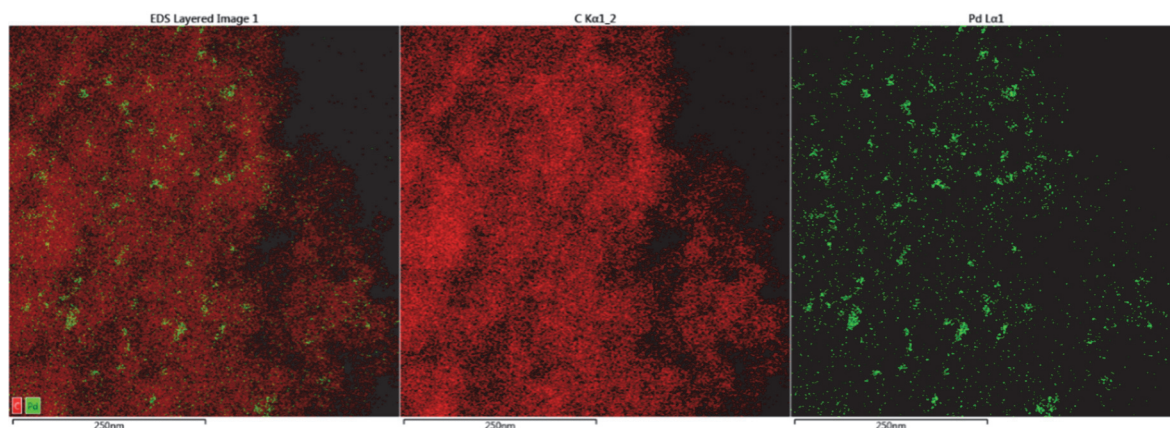


图7 2Pd/C-14h (科琴黑)的EDS谱图

随后对催化剂进行了氮气吸脱附测试(表6、图8),发现8Pd/C-14h (科琴黑)的BET比表面积和孔容均显著低于2Pd/C-14h (科琴黑)和5Pd/C-14h (科琴黑)。由此可推测,随着钯负载量的升高,堵塞了部分载体的孔,导致催化剂的比表面积下降。因此,对上述样品进行了TEM测试,粒径分布统计如表6所示,发现随着催化剂上钯负载量增加,Pd颗粒的平均粒径逐渐增大。

表6 BET比表面积及TEM粒径表

Pd质量分数/%	平均粒径/nm	BET比表面积/(m ² ·g ⁻¹)
2	9	1238
5	11	1245
8	17	1023

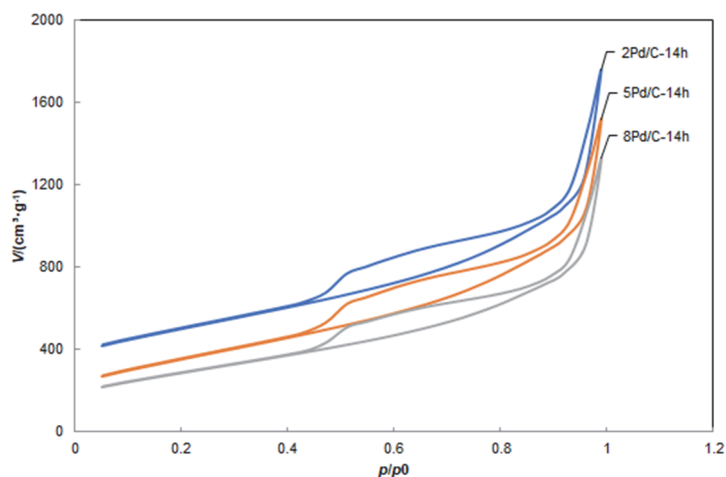


图8 不同负载量Pd/C-14h催化剂的N₂吸脱附等温线图

由此可见, 负载钯催化剂的催化效果, 在一定范围内随钯负载量的升高而升高, 超过一定阈值后, 由于钯颗粒长大, 催化效果反而下降。基于上述结果, 可以合理推测, 提高催化剂的性能可以从两方面入手: 提高负载金属的分散程度及减小负载金属颗粒的粒径。

此外, 可以鼓励学生在课余时间对该体系进行计算化学研究。根据EDS结果建立氧化石墨烯-单原子金属近似模型, 并计算Pd、Au、Ag三种金属对于氢气和甲酸根离子的吸附能, 结果见表7。将上述结果和实验中Pd、Au、Ag催化剂活性综合分析推测, 由于Au原子对于氢气的吸附能过大, 导致产物难以脱附, 阻碍了反应的进行, 而Ag原子对氢气的吸附与Pd原子相近, 但其对甲酸根离子的吸附显著弱于Pd和Au, 导致反应难以发生。实验上我们只能获知Au和Ag没有催化活性, 结合计算化学研究, 我们可以深入探究其原因, 从而对催化剂的理性优化提供一定指导。

表7 理论计算H₂、HCOO⁻的吸附能

负载金属种类	$E_{\text{ads}}(\text{H}_2)/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$E_{\text{ads}}(\text{HCOO}^-)/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
Ag	0.81	-80.78
Au	-24.42	-128.41
Pd	-0.52	-115.45

3 教学组织实验实施与效果

本实验面向化学专业本科三年级的学生开设, 按4人一组分组实施, 共计12学时, 分两阶段完成。

线下实验教学前, 学生通过超星在线课程资源完成基本理论知识和实验操作技能学习, 通过小组分工完成实验方案设计。第一阶段6学时内, 学生与教师沟通交流实验方案后, 分别按计划进行各类碳载体的预分散。载体预分散等待时间内, 开展同反应物浓度、同反应温度下商业Pd/C的活性测试实验, 比较活性差异。在催化活性可比的情况下, 同组4人将分别完成初始反应物浓度、反应温度、催化剂载体种类和活性组分种类以及催化剂负载量等因素对催化活性能影响的考察。催化剂活性考察间歇, 分别完成活性组分投料、还原剂滴加、催化剂抽滤洗涤等操作。上述催化剂的烘干处理, 以及载体预分散时间较长(14 h、24 h)的催化剂制备由教师协助完成, 制备好的催化剂封装备第二组同学选用。第二阶段6学时内, 同组同学根据分工, 分别完成前一次活性测试过催化剂的BET、XRD、TEM、SEM、EDS中的一种或二种表征(上述表征技术, 除TEM外, 本单位本科实验教学中心均拥有独立的教学设备)。而量子化学计算可在课余时间完成, 同组同学共享催化剂表征结果, 并与前一阶段的催化活性数据一起分析讨论, 查阅文献, 完成论文式实验报告撰写。

本实验项目方法简单易行,采用一步还原法制备负载金属催化剂,常规实验仪器即可以完成活性评价。实验内容以化学储氢物质制氢为出发点,通过负载金属催化剂催化转化制氢,为可持续绿色氢能获取开辟新途径,利于学生拓展学术视野,开拓前沿思维。本实验设计打破有限课堂教学时长限制,最大限度发挥学生自主投入和设计,采用分工合作方式,完成反应条件对反应性能影响的考察,完成不同条件下催化剂制备、结构性质表征以及反应性能考察。通过数据处理加深学生对反应级数、反应速率常数、活化能等重要概念的理解,引导学生运用动力学原理对催化剂的性能做出分析评价。实验过程中,采用多种表征手段,对负载催化剂的金属分散度和粒径、载体碳材料的比表面积和孔容进行探究,帮助学生深刻理解催化剂结构与催化效果之间的关系,加强学生利用理论知识解析实验数据的能力,进行合理推论和探讨,增强逻辑思维训练。

本实验项目与国内众多高校开发的新创实验目标一致,旨在将丰富的前沿科学研究引入到本科教学课堂,开展沉浸式科研能力培养,积累创新思维元素,增强社会责任意识^[18-20]。该项目打破完成固有实验教学内容模式,引导学生主动投入,自主设计,激发学生探索未知世界的好奇心。在实践中,启发学生主动学习掌握科学研究方法,理解科学研究价值应根植于国家社会重大需求,催化储氢物质高效转化制氢有助于解决绿色氢能可持续生产的重大问题。并通过数据分析以及文献调研,认清目前氢能生产利用的瓶颈,总结归纳影响催化储氢物质制氢活性规律,深入思考尝试揭示催化本质,真正将学生所学知识与能力培养贯通,力求达到全面提升学生素质和能力的目标,增强学生的创新意识培养,吸引更多年轻学子关注投入到国家社会乃至人类的重大需求中,为真正解决可持续发展、绿色能源获取贡献自己的力量。

4 结语

本实验项目设计了一个教学时长灵活、实验内容丰富的钨碳催化甲酸钾分解制氢的新实验,将物理化学中重要的动力学知识浓缩在实验教学中,以此引导学生对催化剂的优化设计进行思考,培养学生的科研素养。

此外,本实验新引入模块化设计,各高校可根据硬件条件、实验需求、课时安排等,选择合适的模块自由组合,选择多样,安排灵活。以3-4人为小组合作进行实验教学,既丰富了有限学时中学生能够获得的实验数据和教学内容,又通过小组分工协作提高效率,锻炼学生合作能力。

展望未来,本项目计划依托国家级实验教学示范中心搭建校际资源共享平台,实现实验数据共享、表征结果共享,各高校可根据实验内容选取相应的信息,充实学生课后实验报告。

5 创新性/特色声明

- 1) 实验主题对标国家氢能发展战略,引导学生关注相关领域,激发学生对前沿研究的兴趣。
- 2) 实验模式对标科研训练,思路严谨、实验内容丰富,有利于培养本科生的科学素养。
- 3) 通过小组分工协作提高效率,锻炼学生合作能力;通过处理大量实验数据,增强学生的数据处理能力。
- 4) 实验流程采用模块化设计,选择灵活、安排多样,适用于各高校的课时安排和硬件设施等条件,兼顾可操作性和前沿性。
- 5) 依托国家级实验教学中心搭建校际资源共享平台,推动教育资源均匀分配。

参 考 文 献

- [1] 张海龙. 中国新能源发展研究[博士学位论文]. 长春: 吉林大学, 2014.
- [2] Partridge, J. K. *Adv. Cryog. Eng.* **2012**, 57, 1765.
- [3] 邵志刚, 衣宝廉. 中国科学院院刊, **2019**, 34 (4), 469.

-
- [4] Salmelin, B. *J. Prod. Innov. Manage.* **2013**, *1* (2), 4.
- [5] Itaoka, K.; Saito, A.; Sasaki, K. *Int. J. Hydrogen Energ.* **2017**, *42* (11), 7290.
- [6] 邹才能, 熊波, 薛华庆, 郑德温, 葛稚新, 王影, 蒋璐阳, 潘松圻, 吴松涛. 石油勘探与开发, **2021**, *48* (2), 411.
- [7] Dervis, E. D. *Hydrogen Storage Technologies*; Springer: Berlin, Heidelberg, Germany, 2017.
- [8] Reutemann, W.; Kieczka, H. *Formic Acid in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2005.
- [9] Boddien, A.; Gärtner, F.; Federsel, C.; Sponholz, P.; Mellmann, D.; Jackstell, R.; Junge, H.; Belier, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6411.
- [10] Papp, G.; Csorba, J.; Laurenczy, G.; Joó, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10433.
- [11] Stalder, C. J.; Chao, S.; Summers, D. P.; Wrighton, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6318.
- [12] Wiener, H.; Saaon, Y.; Blum, J. *J. Mol. Catal.* **1986**, *35*, 277.
- [13] Zhou, X.; Huang, Y.; Xing, W.; Liu, C.; Liao, J.; Lu, T. *Chem. Commun.* **2008**, *30*, 3540.
- [14] 毕庆员. 基于甲酸/甲酸盐制氢及储氢多相催化体系的构建[博士学位论文]. 上海: 复旦大学, 2013.
- [15] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; *et al.* *Gaussian 16*, Revision B.01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, USA 2016.
- [16] Zhu, Q.; Song, F.; Nobuko, T.; Yuichiro, H.; Tom, A.; Xu, Q. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 5544.
- [17] Dai, H.; Cao, N.; Yang, L.; Luo, W.; Cheng, G. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 11060.
- [18] 李厚金, 陈六平, 张树永. 大学化学, **2022**, *37* (2), 2108010.
- [19] 朱亚先, 洪炜, 夏海平, 郭祥群, 吕鑫, 杨朝勇, 谢兆雄, 郑兰荪. 大学化学, **2019**, *34* (10), 62.
- [20] 程鹏玮, 罗镇, 车钰灿, 刘欲文, 柯福生, 程功臻. 大学化学, **2022**, *37* (11), 2207146.