

Keggin型十二钨磷酸盐@g-C₃N₄皮克林乳液微反应器促进苯甲醛高效氧化

马媛媛*, 韩占刚*, 张硕, 高一凡, 张霏璇

河北师范大学化学与材料科学学院, 化学国家级实验教学示范中心(河北师范大学), 石家庄 050024

摘要: 改进设计了一个12学时的综合化学实验。在现行教材Keggin型多酸合成与苯甲醛氧化反应基础上, 引入双亲性二维材料g-C₃N₄, 构筑Keggin型多酸@皮克林乳液微反应器, 通过实验改进促进了苯甲醛氧化反应的高效进行, 实现了反应场所的优化设计。同时, Keggin型多酸的选择由十二钼磷酸(H₃PMo₁₂O₄₀)改进为十二钨磷酸钾(K₃PW₁₂O₄₀), 利用钨系多酸独特的抗氧化特性, 促进催化反应的快速进行。K₃PW₁₂O₄₀的合成过程简单、原料绿色易得, 避免了易燃溶剂(如乙醚)的使用。双亲性g-C₃N₄材料具有较大的比表面, 亲水基团和共轭骨架结构可以同时吸附多酸分子、过氧化氢分子和苯甲醛分子, 促进过氧化氢和苯甲醛的等摩尔比高效快速转化。相较于原教材内容, 改进实验更加符合绿色化学“原子经济性”的特点, 实验中红外光谱和薄层色谱表征技术的使用, 加强了理论学习与实践操作的融合。该实验充分体现了成果导向(OBE)教育理念, 以创新型人才培养为目标导向, 将学科前沿研究成果引入本科生实验教学, 培养化学类大学生的创新意识以及提升他们综合分析、解决问题的能力。

关键词: 十二钨磷酸盐; g-C₃N₄; 皮克林乳液; 绿色化学; 苯甲醛氧化

中图分类号: G64; O6

Keggin-Type Tungstophosphate@G-C₃N₄ Pickering Emulsion Microreactor for Efficient Oxidation of Benzaldehyde

Yuanyuan Ma *, Zhangang Han *, Shuo Zhang, Yifan Gao, Peixuan Zhang

National Experimental Chemistry Teaching Center, College of Chemistry and Materials Science, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050024, China.

Abstract: In this work, a 12-h comprehensive chemical experiment was designed. Based on the synthesis of Keggin-type polyoxometalate (POM) and the oxidation reaction of benzaldehyde in current textbooks, an amphiphilic two-dimensional material, g-C₃N₄, was introduced to construct a Keggin-type POM@Pickering emulsion microreactor, promoting the efficient oxidation of benzaldehyde and optimally designing the reaction site. Different from the original content, the selection of Keggin-type POM was improved from H₃PMo₁₂O₄₀ to K₃PW₁₂O₄₀. The unique antioxidant properties of K₃PW₁₂O₄₀ can promote the catalytic oxidation reaction. Importantly, the synthesis process of K₃PW₁₂O₄₀ is simple, raw materials are environmentally friendly and easy to obtain, and flammable solvents (such as diethyl ether) are not used. The amphiphilic g-C₃N₄ material with large specific surfaces, the hydrophilic group and conjugated skeleton in its structure, can simultaneously adsorb POM molecules, hydrogen peroxide, and benzaldehyde molecules, promoting the equimolar ratio conversion of hydrogen peroxide and benzaldehyde. The improved experiment is more consistent with the characteristics of “atomic economy” in green chemistry. Moreover, the combination of infrared spectroscopy and thin layer chromatography detection technologies can strengthen the integration of theoretical learning and practical operation. This work embodies the development of outcome based

收稿: 2022-10-26; 录用: 2022-12-20; 网络发表: 2023-02-02

*通讯作者, Emails: mayy334@hebtu.edu.cn (马媛媛); hanzg116@126.com (韩占刚)

基金资助: 河北省高等教育教学改革研究与实践项目(2019GJJG114); 河北师范大学教改及课程思政专项教改项目(2022XJJG067)

education (OBE) education for the cultivation of creative talents by introducing the frontier research into undergraduate experimental teaching, which is conducive to cultivate innovative consciousness of students and to improve their ability of comprehensive analysis and solving practical problems.

Key Words: Potassium tungstophosphate; $g-C_3N_4$; Pickering emulsion; Green chemistry; Benzaldehyde oxidation

1 引言

党的二十大报告提出,要坚持教育优先发展、科技自立自强、人才引领驱动,加快建设教育强国、科技强国、人才强国,坚持为党育人、为国育才,全面提高人才自主培养质量,着力造就拔尖创新人才,聚天下英才而用之。人才,是改革之本、创新之源。当前,OBE(成果导向教育, Outcome-Based Education)的教育理念逐渐融入我国大学教育体系中,以学生为中心,以创新型人才培养为目标导向,反向设计探索化学实验教学内容改革和创新的重要性和紧迫性日益突出^[1,2]。为了在化学学科教学与化学人才培养方面渗透绿色化学、高效催化等理念,同时让化学学科发展前沿与实验教学接轨,我们设计并开展了本改进实验。

“Keggin型十二钼磷酸的制备及催化性质的研究”作为本科综合实验被编入多部化学实验教材中^[3-5],如河北师范大学、衡水学院、邢台学院、石家庄学院合编的《化学实验下(第二版)》等,被多所高校列为综合化学实验课教学项目,已有十几年的实验教学实践基础。该实验结合了无机化合物制备、有机催化反应、现代仪器分析等基础化学实验的教学内容,具有鲜明的综合性实验特点。Keggin型多酸是多金属氧酸盐家族中一类重要的金属氧簇合物,它是由前过渡金属含氧酸根(如 MoO_4^{2-} 、 WO_4^{2-} 等)在一定条件下脱水缩合形成的。该类化合物具有丰富的组成、可调的酸碱性、独特的氧化还原性和较高的结构稳定性等特点,被广泛认为是一类环境友好型的优良催化剂^[6]。Keggin型多酸属于固体酸,有很强的Brönsted酸性,但腐蚀性很小,相较于纯硫酸等液体酸催化剂,在许多催化体系中有特殊的优点,因而常被作为绿色固体催化剂广泛应用。同时,多酸在温和条件下可表现出快速、可逆的氧化还原转变特性,这来源于构成它们阴离子簇中高氧化态的配位原子W、Mo、V等,可以作为多电子受体,在氧化还原催化反应中具有重要作用^[7]。因此,多酸兼具酸催化和氧化还原催化双重特性,是一类用途广泛的新型催化剂。该实验通过Keggin型多酸催化剂的合成、催化性能的探究及结构表征,锻炼学生制备无机配位化合物的能力,增强学生对大离子簇结构和催化性能研究方法的认识,培养学生的全局观念和综合分析、解决问题的能力,从而逐渐养成科学逻辑思维习惯。

在对教材实验内容和前期实验教学情况的分析中,我们发现存在以下问题:1) Keggin型十二钼磷酸结构中,处于+6价氧化态的钼元素在空气中放置很容易得电子被还原成为杂多蓝,不利于催化剂的保存和后续的催化性能探究和结构表征^[8];2) 在合成Keggin型十二钼磷酸时,十二钼磷酸是通过乙醚萃取法获得,而乙醚是一种易燃易爆、易制毒的溶剂,实验过程中存在一定安全隐患;3) 十二钼磷酸的催化性质选用苯甲醛与过氧化氢氧化反应为模型探究,原教材实验中存在过氧化氢用量过大的问题,原子经济性低,所使用的30%质量分数的过氧化氢具有强氧化性、腐蚀性,属于危险化学品,不符合绿色化学理念;4) 苯甲醛与过氧化氢氧化催化反应在两相溶液体系中进行,催化剂与反应底物接触不够充分,反应场所有一定局限性,导致催化效率低、反应速率慢等问题。

针对以上问题,我们对“Keggin型十二钼磷酸的制备及催化性质的研究”实验做出改进与提高,设计了“Keggin型十二钨磷酸盐@ $g-C_3N_4$ 皮克林乳液微反应器促进苯甲醛高效氧化”这一案例:1) 将十二钼磷酸($H_3PMo_{12}O_{40}$)更替为十二钨磷酸钾($K_3PW_{12}O_{40}$),将Keggin型多酸结构中的钼元素替换为更为稳定的钨元素,这不仅保留了多酸的高催化活性,还可以提高催化剂的稳定性;2) 在合成方法上,改进了乙醚萃取法,利用Keggin型多酸钾盐溶解度低的特点,直接一步法实现多酸盐的提纯分离,避免了易燃溶剂乙醚的使用,具有操作简单、可行的特点;3) 在Keggin型多酸性质研究部分,将30%质量分数的过氧化氢改进为3%质量分数医用双氧水,减少了危化品的使用;4) 创新性地将石

墨相氮化碳(g-C₃N₄)引入催化体系中,形成十二钨磷酸盐@g-C₃N₄皮克林(Pickering)乳液微反应器,为多酸盐催化苯甲醛与过氧化氢氧化反应提供了新的反应场所。g-C₃N₄是一种具有类似于石墨层状结构的新型二维纳米材料,它具有合成方法简便、成本低廉、无毒无害的特点,在催化、能量转换、光电领域引起了广泛的关注^[9,10]。g-C₃N₄结构中层与层之间是通过范德华力结合,每层内部是通过叔胺连接的芳香三嗪单元组成,层内共轭骨架平面具有明显的疏水性,边缘氨基基团使该结构具有一定的亲水性,这就使得g-C₃N₄具有两亲特征^[11]。研究表明,g-C₃N₄在水和有机溶剂多相体系中可以形成稳定的皮克林乳液^[12]。这种皮克林乳液可作为一个微反应器为多酸催化苯甲醛与过氧化氢氧化反应提供新的反应场所。其中,g-C₃N₄大的比表面积和高的结构稳定性可以促进催化反应中催化剂和反应底物的吸附和转化,从而提升催化反应效率。

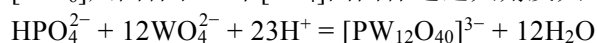
结合前沿科学研究成果,增强综合实验的趣味性和创新性。本改进实验中,学生可以通过Keggin型十二钨磷酸盐@g-C₃N₄皮克林乳液微反应器的合成,了解并掌握绿色合成技术在无机配合物中的应用;通过Keggin型十二钨磷酸盐@g-C₃N₄皮克林乳液微反应器催化苯甲醛氧化性能的研究,利用薄层色谱法检测反应进程,利用红外光谱表征催化剂及催化产物结构,掌握催化材料重要的现代物理化学表征手段和方法,学习和巩固催化反应机制,体会绿色化学理念及实践方法,培养科研逻辑思维和创新意识。

2 实验部分

2.1 实验原理

2.1.1 Keggin型十二钨磷酸钾K₃[PW₁₂O₄₀]的制备

Keggin型十二钨磷酸根([PW₁₂O₄₀]³⁻)是由钨酸根与磷酸根在一定酸性条件下缩合而成。其结构是由12个[WO₆]八面体和一个[PO₄]四面体通过共角及共边而组装形成^[5]。



由于钾离子与多酸阴离子簇形成的十二磷钨酸钾盐晶格能相对较大,其在水中溶解度较低,故可通过沉淀法制备,方法简便、安全。同时,得到的K₃[PW₁₂O₄₀]较稳定,不易被还原。

$$3\text{K}^+ + [\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-} = \text{K}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \downarrow$$

$$\text{K}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \text{产率} = \frac{12m_{\text{K}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]}}{n_{\text{W}}M_{\text{K}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]}} \times 100\%$$

式中, $m_{\text{K}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]}$ 为K₃[PW₁₂O₄₀]的实际产量; n_{W} 为钨酸钠的起始物质的量; $M_{\text{K}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]}$ 为K₃[PW₁₂O₄₀]的摩尔质量。。

2.1.2 g-C₃N₄的合成^[13]

g-C₃N₄主要由碳和氮元素组成,是一种淡黄色具有类石墨烯的平面二维片层结构的材料^[7]。它可以通过三聚氰胺、双氰胺和尿素等廉价化工原料在一定温度下热聚获得^[8],制备过程简易方便(图1)。

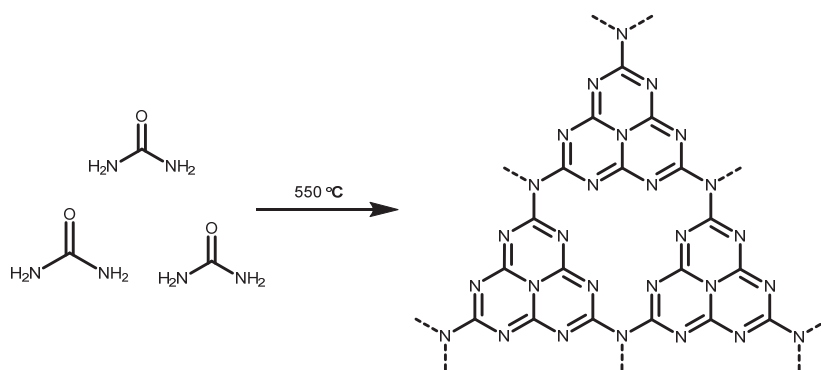


图1 尿素热聚合合成g-C₃N₄的过程示意图

2.1.3 $K_3[PW_{12}O_{40}]@g-C_3N_4$ 皮克林乳液微反应器的制备

$g-C_3N_4$ 层内共轭骨架平面具有明显的疏水性, 边缘氨基基团具有一定的亲水性, 使得 $g-C_3N_4$ 具有两亲特征。它在水和有机溶剂多相体系中可以形成稳定的皮克林乳液。水溶液中, 多酸簇阴离子可以与 $g-C_3N_4$ 通过分子间作用力形成十二钨磷酸盐 $@g-C_3N_4$ 皮克林乳液, 可作为微反应器为多相催化反应提供新的反应场所(图2)。 $g-C_3N_4$ 大的比表面积和高的结构稳定性可以促进催化反应中催化剂和反应底物的吸附和转化, 从而提升催化反应效率。

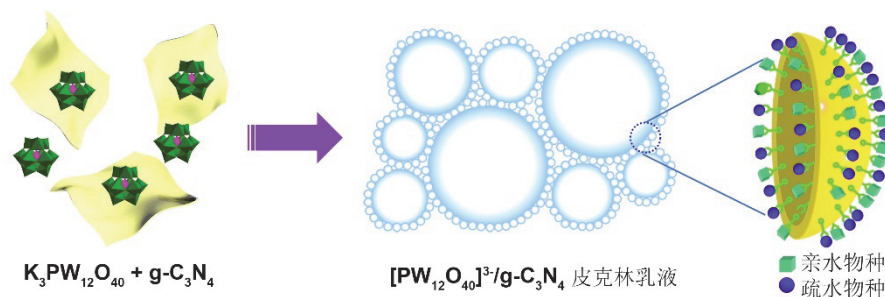
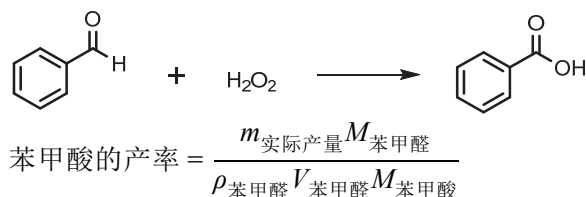


图2 $K_3[PW_{12}O_{40}]@g-C_3N_4$ 皮克林乳液微反应器的制备过程示意图

2.1.4 苯甲醛催化氧化反应原理

$K_3[PW_{12}O_{40}]@g-C_3N_4$ 皮克林乳液微反应器的催化性质可依据苯甲醛被过氧化氢氧化为苯甲酸反应来表征, 反应方程式如下:



式中, $m_{\text{实际产量}}$ 为苯甲酸的实际产量; $\rho_{\text{苯甲醛}}$ 为苯甲醛的相对密度; $V_{\text{苯甲醛}}$ 为苯甲醛的体积; $M_{\text{苯甲醛}}$ 为苯甲醛的摩尔质量; $M_{\text{苯甲酸}}$ 为苯甲酸的摩尔质量。

为提升催化反应的原子经济性, 践行绿色化学理念, 将反应物苯甲醛与 H_2O_2 投料比调整为等摩尔比进行反应。

2.2 实验试剂与仪器

尿素(AR, 天津市化学试剂厂), 无水乙醇(AR, 天津大茂化学试剂厂), 钨酸钠(AR, 麦克林), 磷酸氢二钠(AR, 麦克林), 氯化钾(AR, 天津大茂化学试剂厂), 过氧化氢(3%, 石家庄市长安福利药厂), 苯甲酸($\geq 99\%$, 麦克林), 苯甲醛(AR, 天津大茂化学试剂厂), 乙酸乙酯(99.5%, 天津大茂化学试剂厂), 石油醚(AR, 天津大茂化学试剂厂), 溴化钾(AR, 天津市化学试剂厂), 50 mL量筒, 100 mL量筒, 搅拌磁子, 球形冷凝管, 布氏漏斗, 抽滤瓶, 胶管, 滤纸, 50 mL三颈烧瓶, 100 mL三颈烧瓶, 温度计, 15 mL西林瓶, 吸管, 胶塞, 50 mL烧杯, 恒压滴液漏斗, 瓷舟, 称量纸, 薄层色谱展开缸, 镊子, 硅胶涂层TLC板, 毛细管若干, 电子分析天平, 超声波清理器(昆山市超声仪器KQ-300DE), 电热鼓风干燥箱(天津泰斯特101-1AB), 数显恒温多头磁力搅拌器, 马弗炉(合肥科晶KSL-1200X), 恒温水浴锅, 傅里叶变换红外光谱仪(日本岛津FIRT-8900), 循环水泵(郑州杜甫SHB-3)。

2.3 实验步骤/方法

2.3.1 $K_3PW_{12}O_{40}$ 的制备^[7]

(1) 称取6.2 g $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ 溶于30 mL蒸馏水, 转移至三颈烧瓶中, 搅拌加热至80 $^{\circ}C$ 。在该温度下向溶液中缓慢滴加4 mL $6 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ HCl, 得到无色澄清溶液。

(2) 称取3.0 g Na_2HPO_4 加入三颈烧瓶中。

(3) 在剧烈搅拌下, 用恒压滴液漏斗逐滴滴加15 mL $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl, 整个过程持续30 min。滴加完成后, 溶液冷却至室温。

(4) 搅拌下向溶液中加入2.0 g KCl, 得到白色沉淀, 静置抽滤, 即可得到 $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, 干燥称重并记录质量。

2.3.2 g- C_3N_4 的制备^[13]

称取24.0 g尿素置于刚玉瓷舟中, 置于马弗炉内, 设置程序升温, 以 $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度升温至 $550 \text{ }^\circ\text{C}$, 在该温度下保温3 h, 自然降温至室温得到淡黄色粉末, 研磨称重并记录质量。

2.3.3 十二钨磷酸盐@g- C_3N_4 皮克林乳液微反应器的制备

(1) 将10 mg g- C_3N_4 加入10 mL蒸馏水中, 超声分散30 min。

(2) 将上述分散液置于西林瓶中, 向其中加入0.2 g $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, 继续超声处理10 min。

(3) 量取5 mL苯甲醛加入西林瓶中, 振荡1 min形成皮克林乳液, 置于显微镜下观察, 可见大量白色球状液滴。

2.3.4 苯甲醛催化氧化反应

(1) 将十二钨磷酸盐@g- C_3N_4 皮克林乳液转移至三颈烧瓶中, 向其中加入50 mL 3% H_2O_2 溶液。

(2) 将混合液水浴加热至 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 并保持, 反应30 min, 催化反应过程采用薄层色谱法监测。

(3) 反应完毕后, 将反应液转至三角烧瓶中, 塞好瓶塞, 放入冰箱冷藏24 h, 使反应产物充分析出。

(4) 抽滤充分冷却的反应液, 对固体粗产物进行重结晶纯化。

(5) 重结晶后称量质量, 计算产率, 并进行红外表征。

3 实验结果与讨论

3.1 $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 和g- C_3N_4 及皮克林乳液的结构表征

通过上述实验步骤, 所得 $\text{K}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ 质量为4.6 g, 经计算产率为92.0%。g- C_3N_4 的质量为1.2 g。

对所制备的 $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 和g- C_3N_4 进行结构表征。由图3可知, 所制备的 $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 为白色粉末, g- C_3N_4 为淡黄色粉末。利用红外光谱对 $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 和g- C_3N_4 的结构进行表征, 如图4a所示, 位于 1064 cm^{-1} 处的吸收峰源于 $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 中P—O (内氧)伸缩振动; 位于 960 cm^{-1} 处的吸收峰源于 $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 中W— O_a (端氧)的伸缩振动, 869 和 779 cm^{-1} 的吸收峰为 $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 中W— O_b —W和W— O_c —W键的伸缩振动。以上结果证实 $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 被成功合成。图4b为g- C_3N_4 的红外光谱图, 从图中可知, 在 1600 – 1200 cm^{-1} 处明显的吸收峰来自g- C_3N_4 结构中的C-N共轭体系, 位于 805 cm^{-1} 处的吸收峰源于g- C_3N_4 结构中三嗪环的吸收峰。这个结果表明g- C_3N_4 已被成功合成。将一定量的g- C_3N_4 超声分散于水溶液中, 可以观察到明显的丁达尔现象, 表明g- C_3N_4 具有纳米级的尺寸。

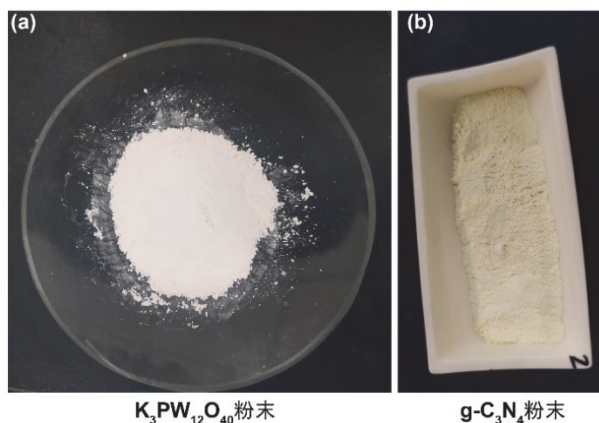


图3 (a) $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 样品; (b) g- C_3N_4 粉末样品

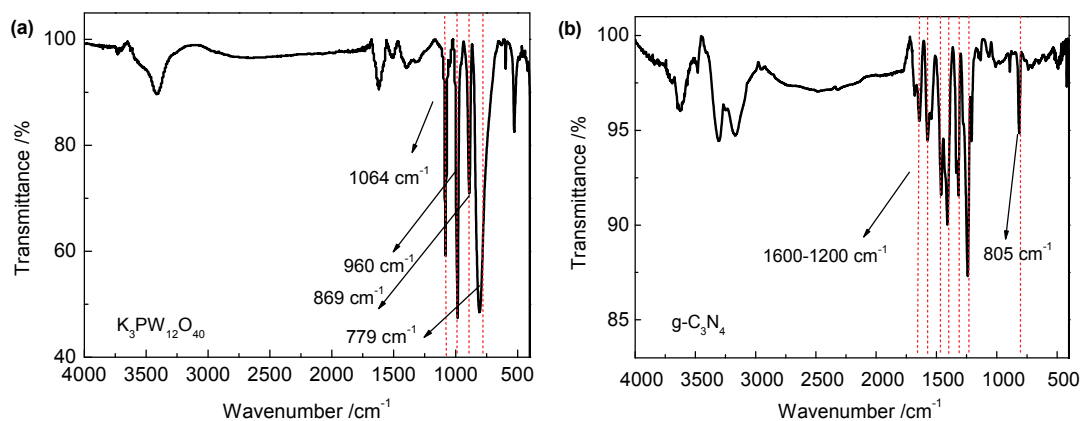


图4 (a) $K_3PW_{12}O_{40}$ 样品红外光谱; (b) $g-C_3N_4$ 粉末样品红外光谱

向 $g-C_3N_4$ 分散液中加入一定量的 $K_3PW_{12}O_{40}$ 和苯甲醛后,双亲性的 $g-C_3N_4$ 与苯甲醛溶液相互接触,通过振荡会迅速形成不透明的十二钨磷酸盐@ $g-C_3N_4$ 皮克林乳液。如图5所示,将乳液置于显微镜下,可观察到具有椭球形状的乳液微球,其尺寸大约为 $250\ \mu m$ 。

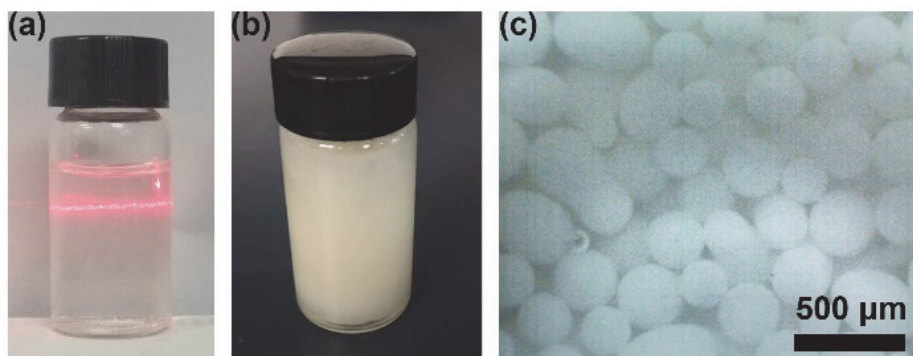


图5 (a) $g-C_3N_4$ 分散液“丁达尔现象”; (b) 十二钨磷酸盐@ $g-C_3N_4$ 皮克林乳液;
(c) 显微镜下十二钨磷酸盐@ $g-C_3N_4$ 皮克林乳液微球

3.2 苯甲醛催化氧化反应

以十二钨磷酸盐@ $g-C_3N_4$ 与苯甲醛形成的皮克林乳液作为微反应器,向其中加入3%过氧化氢作为氧化剂,在水浴加热 $70\ ^\circ C$ 条件下进行苯甲醛的催化氧化反应。采用薄层色谱技术进行催化反应进程的监测。将苯甲醛标准样品、产物、苯甲酸标准样品依次点样于硅胶涂层TLC板上,在薄层色谱展开缸中展开,展开剂石油醚:乙酸乙酯的体积比为5:1,在紫外灯下观察监测反应进程。如图6a所示,反应15 min时,可以观察到有苯甲酸的样品点。当反应进行到30 min后,将反应液与 $g-C_3N_4$ 分离后置于冰箱中冷藏静置。冷藏24 h后,可以观察到大量的苯甲酸析出。采用减压抽滤法,将苯甲酸从反应液中分离出来,进行重结晶纯化。实验所制备苯甲酸的质量为5.4 g,经计算本实验产率为91.5%。所制备的苯甲酸呈疏松的白色针状粉末(图6b),其结构采用红外光谱进行表征。如图7a所示,位于 $3400-2400\ cm^{-1}$ 的吸收峰对应于苯甲酸结构中 $-OH$ 键的伸缩振动;位于 $3020-3000\ cm^{-1}$ 的峰对应于苯甲酸结构中芳烃骨架上 $C-H$ 键的伸缩振动;在 $1692\ cm^{-1}$ 处的峰对应苯甲酸结构中羰基 $C=O$ 键的振动峰;在 1600 、 1582 、 $1450\ cm^{-1}$ 处的吸收峰对应于苯甲酸中苯环骨架 $C=C$ 键的伸缩振动;位于 $1300\ cm^{-1}$ 的吸收峰对应苯甲酸中 $C-O$ 伸缩振动峰;位于 1448 和 $960\ cm^{-1}$ 处的吸收峰对应苯甲酸结构中 $O-H$ 键的变形振动;在 715 和 $690\ cm^{-1}$ 的峰为苯甲酸中单取代苯上 $C-H$ 键变形振动的特征吸收峰。

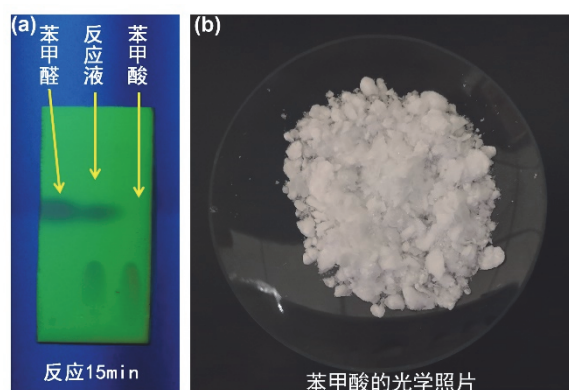


图6 (a) 催化反应15 min, 反应液薄层色谱(TLC)图; (b) 催化产物苯甲酸样品

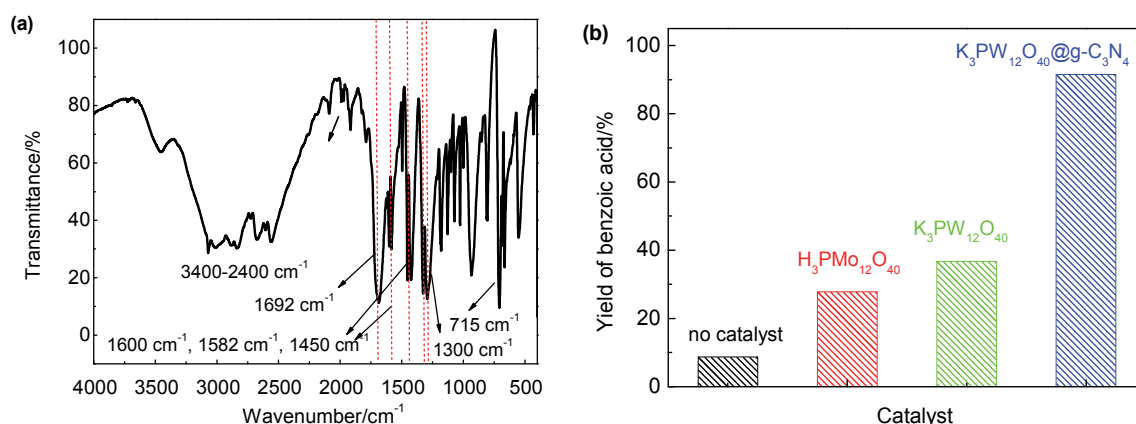


图7 (a) 催化产物苯甲酸红外光谱; (b) 不同催化剂催化性能比较

此外, 我们将十二钨磷酸盐@g-C₃N₄皮克林乳液微反应器的催化性能与空白实验、传统教材中的十二钨磷酸催化剂以及十二钨磷酸钾在相同的实验条件下进行了对比。如图7b所示, 不添加任何催化剂时, 催化反应的转化率仅为8.7%。教材中十二钨磷酸催化剂在催化反应进行30 min后催化效率为27.8%。选用十二钨磷酸钾作为催化剂时, 催化反应中苯甲酸的产率可以达到36.7%。这些结果证实了多酸催化剂的催化氧化活性。同时, 与之相对, 十二钨磷酸盐@g-C₃N₄皮克林乳液微反应器的苯甲酸产率为91.5%, 远高于各组对比实验, 表明该乳液微反应器可以大幅提升多酸的催化氧化效率。

4 结语

基于OBE教育理念, 以创新型人才培养为目标导向, 加强教学与科研融合, 增加综合实验内容覆盖度和趣味性, 聚焦学生学习体验, 促使学生的课程知识体系与化学现代研究发展前沿接轨, 提升创新意识和科研素养, 有力促进人才培养质量的提升。本实验结合前沿科学研究成果二维石墨相氮化碳, 将最新科研成果转化为教学资源, 不仅拓展了学生的科研视野, 同时有效激发了学生的科研兴趣和培养了学生的创新意识。学生通过十二钨磷酸盐@g-C₃N₄皮克林乳液微反应器的制备, 学习了无机配合物、大阴离子簇的绿色制备工艺和结构表征方法, 了解了绿色化学的发展理念; 将易被还原的十二钨磷酸改进为稳定性更高的十二钨磷酸钾, 将原实验中乙醚萃取操作改进为简单的盐析、抽滤操作, 避免了易燃易爆溶剂的使用, 提升了实验的安全性。同时, 将强腐蚀性30%过氧化氢更替为医用双氧水, 增加了实验安全性和可行性; 在催化性能研究中, 十二钨磷酸盐@g-C₃N₄皮克

林乳液微反应器实现了苯甲醛、过氧化氢等摩尔比高效反应,提高了反应效率,缩短了反应时间,符合绿色化学“原子经济性”特点。本实验所需设备简单、成本低廉,反应简单易控、产率高,实验现象明显、可操作性强,可用于12课时的实验教学,便于推广,适宜作为本科生教学实验。本实验贯彻绿色化学理念,在本科综合实验教学中,让学生从实验设计角度对如何实践绿色化学有了深刻认识。本科生通过本实验学习,可将绿色化学发展理念和实践方法隽心铭骨,牢记自己作为新时代国家建设者应有的社会责任感。

参 考 文 献

- [1] 曾艳丽, 刘博, 韩占刚, 吴秀明, 于海涛, 武明星, 贾密英. 大学化学, **2021**, 36 (5), 2011064.
- [2] 于博荣, 杨莉丽, 张慧娇, 黎梅, 韩占刚, 马媛媛. 广州化工, **2021**, 49 (8), 189.
- [3] 申金山, 马子川, 范小振. 化学实验(下). 北京: 化学工业出版社, 2016: 127-129.
- [4] 王成刚, 徐海洋. 综合化学实验教程. 武汉: 华中师范大学出版社, 2013: 27-29.
- [5] 牟文生. 无机化学实验. 北京: 高等教育出版社, 2014: 101-103.
- [6] Zhang, Y.; Liu, J.; Li, S. L.; Su, Z. M.; Lan, Y. Q. *EnergyChem*. **2019**, 1, 100021.
- [7] Wang, S. S.; Yang, G. Y. *Chem. Rev.* **2015**, 115, 4893.
- [8] Lin, J.; Yang, S.; Jia, M.; Liu, J.; Li, X. M.; An, L.; Tian, Q.; Dong, L. Z.; Lan, Y. Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 13982.
- [9] Zheng, Y.; Liu, J.; Liang, J.; Jaroniec, M.; Qiao, S. Z. *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 6717.
- [10] Wang, X.; Maeda, K.; Thomas, A.; Takanabe, K.; Xin, G.; Carlsson, J. M.; Domen, K.; Antonietti, M. *Nat. Mater.* **2009**, 8, 76.
- [11] Aveyard, R.; Binks, B. P.; Clint, J. H. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2003**, 100-102, 503.
- [12] Xu, J. S.; Markus, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 6026.
- [13] Ye, M. Y.; Zhao, Z. H.; Hu, Z. F.; Liu, L. Q.; Ji, H. M.; Shen, Z. R.; Ma, T. Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 8407.