

DOI:10.13718/j.cnki.xsxb.2021.10.023

一维光催化材料加氢性能综合实验设计^①

于占军, 付林杰, 李明玉, 段向阳, 陈冬霞

郑州航空工业管理学院 材料学院, 郑州 450046

摘要: 本文设计了一维光催化材料的制备及光催化加氢性能研究的综合性实验, 该实验采用简单的液相法合成了 $\text{Cu}_{1.94}\text{S}-\text{Zn}_{0.23}\text{Cd}_{0.77}\text{S}$ 一维纳米棒光催化材料, 运用 XRD 及 TEM 对材料的物相及形貌进行了表征, 重点考察了以硝基苯为底物的光催化加氢性能. 实验原料廉价、操作简单易实现, 涉及了一维纳米材料合成、表征及光催化加氢性能测试的完整过程, 涵盖了材料科学基础、材料测试技术及材料结构与性能等理论知识内容, 加深了学生对所学理论与实践结合的认识, 强化了纳米材料结构与性能之间的构效关系. 通过该综合实验, 学生的科学思维能力、探索能力、创新能力及实践能力均得到有效提高.

关键词: 光催化材料; 液相法; 加氢性能; 综合实验

中图分类号: TQ612.1; G424.31

文献标志码: A

文章编号: 1000-5471(2021)10-0153-06

On Comprehensive Experimental Design of Hydrogenation Performance of One-Dimensional Photocatalytic Materials

YU Zhanjun, FU Linjie,

LI Mingyu, DUAN Xiangyang, CHEN Dongxia

School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University of Aeronautics, Zhengzhou 450046, China

Abstract: A comprehensive experiment was designed for the preparation of one-dimensional photocatalytic materials and the study of photocatalytic hydrogenation performance. $\text{Cu}_{1.94}\text{S}-\text{Zn}_{0.23}\text{Cd}_{0.77}\text{S}$ one-dimensional nanorod photocatalytic materials were synthesized by a simple liquid phase method. The phase and morphology of the materials were characterized by XRD and TEM. The photocatalytic hydrogenation performance of nitrobenzene as substrate was investigated. This experimental raw material is cheap and easy to operate and easy to realize. The synthesis, characterization and photocatalytic hydrogenation of one-dimensional nanomaterials were involved. It covers the material science foundation, material testing technology, material structure and performance and other theoretical knowledge. Deepen students' understanding of the combination of theoretical knowledge and practice, and strengthen the structure-activity relationship between the structure and properties of nanomaterials. Students' ability of scientific thinking, exploration, innovation and practice can be effectively improved through the comprehensive experimental design of materials.

Key words: photocatalytic material; liquid phase method; hydrogenation performance; comprehensive experiment

① 收稿日期: 2020-06-04

基金项目: 河南省科技攻关项目(182102210451, 192102210002); 河南省高等学校重点科研项目(19A140019, 19A140020).

作者简介: 于占军, 副教授, 博士, 主要从事功能材料研究.

根据国家培养创新型人才的要求,高校的人才培养不仅要培养学生扎实的专业知识和技能,更需要发挥其创新意识及创造能力.为使材料类学生达到培养要求,综合材料实验教学是一种有效的方法^[1-4].材料综合实验是结合所学的材料基础制备表征知识,通过综合实验的巧妙教学设计及实施,来调动学生学习的积极性、主动性和创造性,从而培养学生的创新能力和研发能力^[5-8].综合实验的设计应向综合性创新实验及国家重大需求的研究领域倾斜^[9],为此,依托郑州航空工业管理学院材料学院本科生专业实验平台及航空材料与应用技术河南省重点实验室材料表征平台,紧密围绕近代科技发展中清洁能源材料方向,涉及光催化加氢材料的制备、表征、性能测试及机理分析,面向全体材料类、化学类本科专业开设了纳米材料制备及光催化加氢性能综合实验,通过综合实验的学习,加强了材料科学基础理论知识与实践的结合度,加深了对材料结构设计及性能构效关系的理解,提高了学生的实验观察能力、实践能力和创新思维能力.

对于综合实验加氢目标产物的选择,以芳香族苯胺类化合物作为目标产物,因为芳香族苯胺类化合物及其衍生物是合成染料、聚合物高分子材料、药物等的一种重要的中间体^[10],在工业生产中起着至关重要的作用.这些中间体通常的合成方法一般是通过催化剂还原对应的芳硝基化合物获得,对于这个反应来说,有效的加氢催化剂是此反应的关键,在芳硝基化合物的催化加氢中,贵金属催化剂虽然表现了优异的催化活性,但是仍有许多不足,例如,贵金属的储量低、价格高昂、毒性较高、反应时间长、高耗能、高污染等都限制了贵金属催化剂的应用.为了解决这些问题,人们已在不断尝试合成其他性能优良且廉价的金属催化剂,而廉价金属(如 Fe, Co, Ni, Cu 等)^[11-16]储量丰富、价格低廉,在催化加氢领域具有很大的应用潜力,但是,廉价金属催化剂的活性一般较贵金属催化剂低很多.另一方面,在芳硝基化合物的催化加氢中,氢源一般为氢气,氢气在反应溶液中的溶解性较低,与反应底物接触较为困难,使得硝基的还原反应进行缓慢,因此,如何提高廉价催化剂的活性并增加氢源的活性是该领域的研究重点之一.纳米材料在光催化条件下若能够一步实现产氢并还原芳硝基化合物的串联反应,将是一种清洁快速制备芳香族苯胺类化合物的有效方法.传统单一的半导体光催化产氢材料(例如 CdS 基材料)虽然具有可调带隙及较好的捕获光子能力,但是巨大的电子-空穴快速复合损失无法满足对光催化产氢的实际应用.因此,为了解决此问题,可以尝试在 CdS 基材料的基础上通过添加其他元素调整带隙来改变光的吸收以及构建一维异质结构来促进空间电荷分离,借此两种途径的协同作用来提高电荷的利用效率.一维的 $\text{Cu}_{1.94}\text{S}-\text{Zn}_{0.23}\text{Cd}_{0.77}\text{S}$ 是通过在 CdS 基材料中加入 Cu 和 Zn 两种元素来改变其带隙并形成异质结构来提高其电荷分离效率的,可满足上述功能材料集成的要求,此材料是具有单分散性的单晶材料,在可见光的照射下表现出高的产氢性能,其光解水产氢性能可达 $7\ 735\ \mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})$ ^[17].因此,本实验选择具有学科前沿性的一维 $\text{Cu}_{1.94}\text{S}-\text{Zn}_{0.23}\text{Cd}_{0.77}\text{S}$ 异质结构纳米棒作为产氢材料进行有机物的加氢实验.

1 实验部分

1.1 实验主要试剂与仪器

1) 试剂:醋酸铜、醋酸锌、醋酸铬、十二硫醇、十二醇、油酸、硫化钠、亚硫酸钠、巯基丙酸、三氯甲烷、环己烷、甲酰胺、无水乙醇,均为分析纯.去离子水(自制).

2) 仪器:电子天平(METTLER TOLEDO),数显式恒温磁力搅拌器(IKA RCT),鼓风式烘箱(STIK VOS-30A),高速离心机(HC-3018),数控超声清洗器(KQ-3200DE),微量移液枪(北京大龙),X射线衍射仪(Bruker D8 Advance),透射电子显微镜(Hitachi-7700),高分辨透射电镜(FEI Tecnai G2 F20 S-Twin),光催化综合测试系统(LABSOLAR-H₂),气相色谱仪(GC-QP2010).

1.2 实验方法

1) 实验流程

基本实验流程如图 1,包括 $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ 晶种的制备和 $\text{Cu}_{1.94}\text{S}-\text{Zn}_{0.23}\text{Cd}_{0.77}\text{S}$ 一维纳米棒异质结构材料的制备,光催化加氢动力学测试及循环性能测试 4 个步骤.



图 1 实验基本流程

2) 样品制备

$\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ 纳米球晶种的制备:将 0.24 g 醋酸铜加入到盛有混合均匀的 30 mL 十二硫醇和 30 mL 十二醇三口烧瓶中,再放入油浴中,在磁力搅拌下加热至 220 °C 保温 8 min,自然冷却后,用环己烷和无水乙醇分

别洗涤 3 次,将 $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ 分散在 28 mL 环己烷中备用。

$\text{Cu}_{1.94}\text{S}-\text{Zn}_{0.23}\text{Cd}_{0.77}\text{S}$ 一维纳米棒异质结构材料的制备:先将 0.4 mmolL 醋酸锌和 0.6 mmolL 的醋酸铬加入到 4 mL 油酸中混合均匀并加热保温至 110 °C 形成溶液①。再将上述 $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ 晶种取出 1.6 mL 加入到 6 mL 十二硫醇与 26 mL 油酸混合液中保持 110 °C 形成溶液②。将 2.4 mL 溶液①缓慢滴加至溶液②中,保持搅拌情况下升温至 250 °C 保温半小时,自然冷却,与制备上述晶种同样的方法洗涤后分散在环己烷中备用。

由于制备一维纳米棒是在油相中反应,要进行后续水相中的光催化加氢测试,必须使纳米材料表面的亲油基团置换成亲水基团,因此要进行材料表面配体交换。将所合成的 $\text{Cu}_{1.94}\text{S}-\text{Zn}_{0.23}\text{Cd}_{0.77}\text{S}$ 材料分散液加入体积百分比为 0.06 的巯基丙酸与甲酰胺混合液搅拌半小时后,用丙酮和乙醇分别洗涤 3 次,离心干燥,得到 $\text{Cu}_{1.94}\text{S}-\text{Zn}_{0.23}\text{Cd}_{0.77}\text{S}$ 一维粉末纳米材料。

3) 物相、形貌及加氢性能测试

X 射线衍射分析(XRD)采用 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪,配备 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射源 $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ 进行物相分析,利用透射电子显微镜(TEM)和高分辨透射电镜进行表面形貌表征,光催化加氢测试所用仪器为光催化综合测试系统。光催化加氢具体步骤为:取 20 mg 光催化剂 $\text{Cu}_{1.94}\text{S}-\text{Zn}_{0.23}\text{Cd}_{0.77}\text{S}$ 一维纳米棒材料和 0.5 mmolL 硝基苯(溶解在 5 mL 无水乙醇中)超声分散在 50 mL 0.5 mmolL 硫化钠和 0.5 mmolL 亚硫酸钠的水溶液中,再放入光催化加氢测试系统容器中,在 N_2 保护下,300 W 氙灯(加上只能通过可见光的滤光片)光照一定时间,加氢结果在气相色谱仪上进行测试。图 2 是光催化加氢反应装置示意图,由装有截止滤光片的氙灯光源、光催化容器、搅拌器、 N_2 保护及冷却循环水系统组成。

2 结果与讨论

$\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ 纳米材料可采用简单的液相法实现球形晶种可控生长,如图 3(a)、(b)所示,从图中可以看出用该方法可以制备出直径 10 nm 左右,尺寸均匀的 $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ 球形纳米材料。将 $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ 纳米材料滴在铜网上进行透射电镜观察时,由于其表面能较大,很容易自组装形成密堆积结构。 $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ 球形纳米颗粒直径大小具有可调性,可以通过调节溶剂中十二硫醇与十二醇比例来实现其直径大小的可控生长,该部分内容主要涉及材料分析中对电镜结果中颗粒大小的测量,有利于学生掌握如何根据材料的电镜照片并结合统计软件测量统计颗粒的大小,提高学生对所学理论知识及软件的实际应用能力。

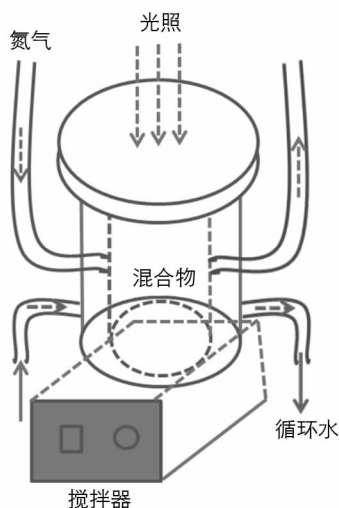


图 2 光催化加氢反应装置示意图

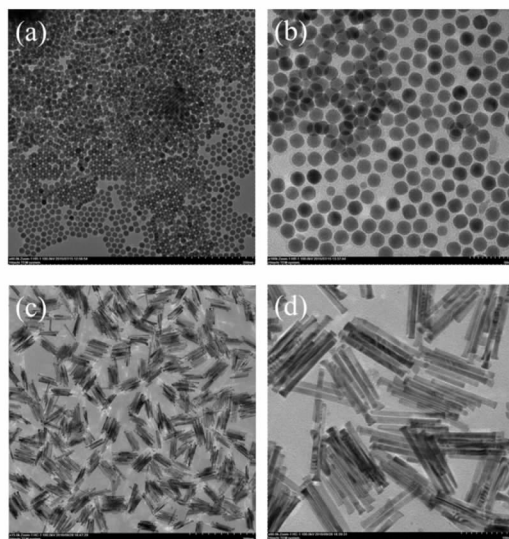


图 3 (a)、(b) $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ 纳米球;

(c)、(d) $\text{Cu}_{1.94}\text{S}-\text{Zn}_{0.23}\text{Cd}_{0.77}\text{S}$

一维纳米棒异质结构光催化材料 TEM

以 $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ 纳米球为晶种,加入一定比例醋酸锌和醋酸铬的混合溶液,通过液相外延生长的方法可制备 $\text{Cu}_{1.94}\text{S}-\text{Zn}_{0.23}\text{Cd}_{0.77}\text{S}$ 一维纳米棒异质结构材料,其环己烷悬浊液光学照片如图 4 所示,从照片中可以观察到宏观物理颜色为黄色。样品材料的 XRD 结果如图 5 所示,从图中可以看出,合成样品具有六方晶结构,衍射峰的位置在标准的单斜久辉铜矿结构的 $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ (JCPDS no. 23-0959)、六方纤锌矿结构的 ZnS (JCPDS

no. 80-0007)和六角硫镉矿结构的 CdS (JCPDS no. 70-2553)之间,说明无相分离现象,形成了固溶体的 $\text{Cu}_{1.94}\text{S-Zn}_{0.23}\text{Cd}_{0.77}\text{S}$ 纳米材料, $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ 衍射峰强度较弱可能与相对于一维长直纳米棒其含量较低有关. 合成样品的透射电镜照片如图 3(c)、(d)所示,可以看出 $\text{Cu}_{1.94}\text{S-Zn}_{0.23}\text{Cd}_{0.77}\text{S}$ 材料呈一维纳米棒状,直径、长度较一致,由直径 10 nm 左右球状的 $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ (衬度高)与 80~100 nm 左右棒状茎 $\text{Zn}_{0.23}\text{Cd}_{0.77}\text{S}$ (衬度低)组成的一维纳米棒状异质结构,其容易自组装形成密堆积结构,说明纳米棒具有大的表面能和分散性. 这种一维纳米棒异质结构能够在光照下实现快速的空穴与电子分离,提高光催化产氢效率,从而能增加有机底物的加氢性能. 一维纳米棒状异质结构的组分及长度具有可控调节性,可通过调控醋酸锌和醋酸铬的比例及加入量来实现. 该部分内容主要结合了材料科学基础、材料分析测试方法中的 XRD 晶体学及 TEM 的理论知识,通过该部分的教学有利于学生掌握 XRD 及透射电镜大型仪器的操作,有利于利用所学理论对实际材料的 XRD 及透射电镜表征结果进行分析,进而提高学生理论与实践的结合能力,在此部分教学中应该注意提醒学生大型仪器操作及在材料分析过程中的注意事项.



图 4 $\text{Cu}_{1.94}\text{S-Zn}_{0.23}\text{Cd}_{0.77}\text{S}$ 一维纳米棒光催化材料环己烷悬浊液光学照片

$\text{Cu}_{1.94}\text{S-Zn}_{0.23}\text{Cd}_{0.77}\text{S}$ 一维纳米棒是由具有近红外光吸收的 P 型半导体 $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ 及具有可见光吸收活性的 $\text{Zn}_{0.23}\text{Cd}_{0.77}\text{S}$ 所组成的异质结构材料,其高分辨透射电镜结构如图 6 所示. 这种结构不仅扩大了光的吸收范围,而且有望建立起有利于空间电荷分离的亲密接触异质界面. 一维单晶 $\text{Zn}_{0.23}\text{Cd}_{0.77}\text{S}$ 由于其复合中心(例如晶界或缺陷)比多晶少,因此是一种理想的可用于超快电荷迁移的纳米结构,此结构可实现光催化组分与功能异质结构的协同效应,为利用纳米科学技术优化光催化性能提供了有效途径. 这种结构在可见光的照射下, $\text{Cu}_{1.94}\text{S-Zn}_{0.23}\text{Cd}_{0.77}\text{S}$ 纳米棒半导体带隙激发产生价带空穴和导带电子分离, $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ 将空穴从 $\text{Zn}_{0.23}\text{Cd}_{0.77}\text{S}$ 传给牺牲剂 Na_2S 和 Na_2SO_3 消耗,同时 H_2O 形成 H^+ 和 $\cdot\text{OH}$ 自由基($\text{h}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{h}^+ + \cdot\text{OH}$),生成的 $\cdot\text{OH}$ 自由基也会被牺牲试剂快速消耗. 与此同时,电子被分离出来并在一维异质纳米结构中快速传递,最终扩散到半导体材料表面与 2H^+ 在硝基苯底物上进行结合生成亚硝基苯及水;随后,同样的过程发生在亚硝基上产生羟胺;最后,羟胺与 2e^- 及 2h^+ 快速生成苯胺. 这一过程是从水中直接

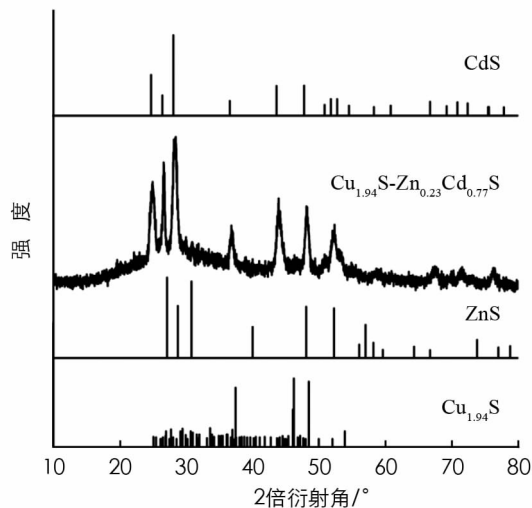


图 5 $\text{Cu}_{1.94}\text{S-Zn}_{0.23}\text{Cd}_{0.77}\text{S}$ 一维纳米棒异质结构光催化材料 XRD 图谱

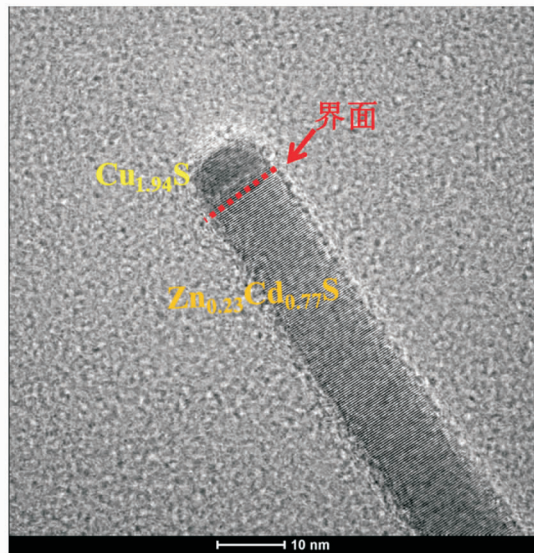


图 6 $\text{Cu}_{1.94}\text{S-Zn}_{0.23}\text{Cd}_{0.77}\text{S}$ 异质结纳米棒高分辨透射电镜结构

原位产生的 H^+ 活性物种及表面的电子实现同步加在硝基苯上形成苯胺完成加氢反应的. 同时, $Cu_{1.94}S$ 半导体光照所分离出来的电子, 同样会被分布在半导体的表面, 有利于加氢反应的进行, 这种独特的纳米棒异质结构有利于电荷分离, 决定了其光催化加氢的良好性能. 光催化加氢反应过程避免了普通催化剂加氢过程中的氢分子先解离再加成的过程, 也避免了高温高压的苛刻反应条件, 同时采用的非贵金属催化剂也降低了催化成本, 所以利用 $Cu_{1.94}S-Zn_{0.23}Cd_{0.77}S$ 半导体光催化材料进行加氢反应是一种行之有效且环境友好的科学方法. 该部分理论分析主要反映学生在材料结构与性能课程中所学的有关光催化性能部分的理论知识, 通过引导学生结合材料的微观结构对光催化加氢产生过程的理论分析, 加深其对材料结构与性能之间构效关系的认识和理解, 有利于培养学生的思维能力与综合创新能力, 提高其对材料微观世界的认知, 这部分教学过程中应侧重引导学生对材料性能本质微观理论的分析, 培养学生对科学真理的追求.

为了检验所制备的一维光催化材料的光催化加氢性能, 首先将合成出的 $Cu_{1.94}S-Zn_{0.23}Cd_{0.77}S$ 一维光催化材料进行配体交换, 目的是为了将油相合成的样品转变成亲水的光催化材料, 随后将配体交换后的烘干样品进行光催化测试. 取 20 mg 干燥的 $Cu_{1.94}S-Zn_{0.23}Cd_{0.77}S$ 纳米棒材料, 0.5 mmol 硝基苯为底物, 0.5 mmol 的硫化钠与 0.5 mmol 的亚硫酸钠为牺牲剂进行超声分散均匀, 在溶液温度达到 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 打开氙灯光源, 可见光照射反应一定时间, 用乙酸乙酯进行萃取, 取少许萃取液稀释后进行底物转化率的检验. 硝基苯转化为苯胺的转化率用气相色谱法进行检测, 硝基苯随时间转化为苯胺的转化率如表 1 所示, 从表中可以看出, 生成苯胺的量随时间的增加迅速增长, 在反应进行 30 min 时, 硝基苯的转化率超过了 90%, 当时间达 90 min, 硝基苯即可基本完全转化为苯胺(转化率为 99.44%), 此过程中的选择性均为 100%. 说明在可见光照射下, 即使在较低的温度仍然能实现催化材料的高活性和选择性, 与 $Cu_{1.94}S-Zn_{0.23}Cd_{0.77}S$ 一维光催化材料的异质纳米结构有利于电子与空穴的分离有关, 因此, $Cu_{1.94}S-Zn_{0.23}Cd_{0.77}S$ 一维纳米棒是一种能在温和条件下, 实现硝基苯高活性和高选择性一步光催化加氢的纳米材料. 此部分涉及材料性能分析中的动力学分析, 通过对材料反应性能中间过程的分析, 观察中间过程材料性能随相关参数的变化规律, 从而确定有效的分析材料性能的方法, 这也是材料分析中常用的方法之一. 通过中间过程分析, 可培养学生实验观察能力、探索能力及逻辑思维能力, 在实验学习过程中, 注意引导学生掌握对材料合成动力学及反应动力学过程的分析设计技巧.

表 1 硝基苯光催化加氢制苯胺随时间转化率

时间/min	5	10	20	30	50	70	90
转化率/%	32.65	59.81	74.81	90.05	97.20	98.56	99.44

催化反应在实际应用中, 循环稳定性是反映材料催化活性的一种非常重要的评价指标. 因此, 在上述的催化反应条件的基础上, 对 $Cu_{1.94}S-Zn_{0.23}Cd_{0.77}S$ 一维纳米棒异质结构材料的光催化硝基苯加氢生成苯胺的循环稳定性进行了测试, 结果如图 7 所示. 从图中可以看出, 在 6 次循环中其活性及选择性均得到了很好的保持, 都保持在 99% 以上. 在此光催化的循环反应中, 并不需要对催化剂进行离心、分离和洗涤, 只需要用乙酸乙酯进行萃取后, 即可继续加底物进行下一次的反应, 这样避免了催化剂的浪费及繁琐的洗涤分离程序. 在循环测试时, 催化剂没有进行任何的处理或者激活, 说明了该催化剂具有稳定的可循环性能, 其光催化加氢性能实验还可以进行催化底物的扩展,

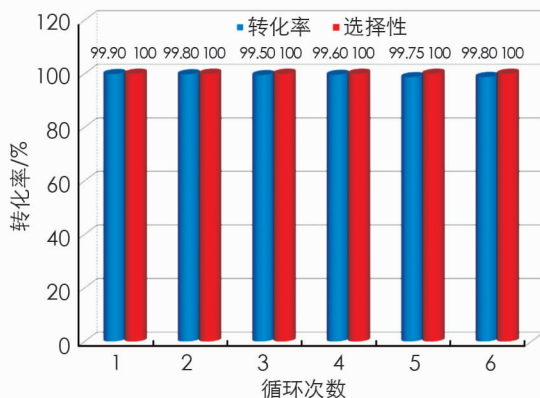


图 7 光催化硝基苯加氢生成苯胺的 6 次循环性能

例如含有硝基苯环的其他类衍生物的催化加氢反应(含卤素、羟基、甲基等官能团). 因此, $Cu_{1.94}S-Zn_{0.23}Cd_{0.77}S$ 一维纳米棒异质结构光催化材料表现出了良好的催化活性、选择性及循环稳定性能, 同时拥有异质催化剂的特性, 在化学工业上具有潜在应用价值. 该部分材料的循环性能反映了材料实际应用过程中的使用寿命, 是在众多材料性能分析中都涉及到的. 通过该部分的学习, 有利于学生认识到在进行材料结构设

计时,要充分考虑材料的循环寿命问题,提高其对所学材料理论到实际应用过程的认识,在教学过程中,强调材料循环寿命的重要性,可通过举例(例如电动汽车中电池的循环使用)加深学生对材料循环寿命在实际应用中的认识。

该实验可作为材料类、化学类本科生的综合实验项目,需要学生具备材料合成技术、材料科学基础、材料测试技术及材料结构与性能的基础理论知识,因此,在已学完该部分知识的大三下学期开展该综合实验的教学活动,该综合实验总共 8 个学时,前 4 个学时主要针对 $\text{Cu}_{1.94}\text{S}-\text{Zn}_{0.23}\text{Cd}_{0.77}\text{S}$ 一维纳米棒光催化材料的合成及表面配体交换,后 4 个学时主要针对其进行透射电镜及光催化性能的测试、表征和分析。

3 结 论

本实验通过简单的液相法成功地合成了 $\text{Cu}_{1.94}\text{S}-\text{Zn}_{0.23}\text{Cd}_{0.77}\text{S}$ 一维纳米棒光催化材料,该材料具有 $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ 与 $\text{Zn}_{0.23}\text{Cd}_{0.77}\text{S}$ 结合的一维异质纳米结构,将此材料成功应用于硝基苯的光催化加氢反应,即使在较低的温度下($10\text{ }^{\circ}\text{C}$),90 min 即可将硝基苯加氢基本完全转化为苯胺,且具有较高的活性、选择性及循环稳定性能,为高性能和环境友好的光催化材料的制备、设计提供了新的思路 and 手段。通过透射电子显微镜、光催化综合测试仪器及气相色谱仪的应用,使学生掌握材料表征及光催化的测试方法,通过该实验的学习,有助于巩固学生的专业课程基本理论知识,加深对材料结构与性能之间构效关系的理解。在该综合实验的基础上,对于有兴趣和精力的同学可以进行实验的拓展创新,比如进行一维光催化新材料的设计、成分可控调节、微量贵金属掺杂或改性等,为学生参加全国大学生挑战杯、互联网+、创新创业大赛、材料专业竞赛等活动做准备。该综合实验不仅有利于教师将自己的科学研究与教学紧密结合,让学生了解到材料领域的科学前沿知识,也有助于培养本科生的科学思维及综合创新能力。

参考文献:

- [1] 王 晶,关尔群. 运用合作学习理论提高学生实验技能 [J]. 实验室研究与探索,2006,25(3):350-352.
- [2] 田 文,吉俊懿. 磷矿尾矿资源化利用综合性实验 [J]. 实验技术与管理,2017,34(11):182-186.
- [3] 曹立亭,马 跃,彭代国,等. 综合设计性实验在《中兽医内科学》实验教学中的探索与实践 [J]. 西南师范大学学报(自然科学版),2018,43(5):191-195.
- [4] 田运生,刘维华,王景春. 综合性设计性实验项目建设的探索与实践 [J]. 实验技术与管理,2012,29(2):126-129.
- [5] 耿红霞,蒋小林. 综合性实验教学改革探索与实践 [J]. 实验室研究与探索,2015,34(5):147-149.
- [6] 张建良,卢慧芬,赵建勇,等. 跨学科综合性实验平台的探索与设计 [J]. 实验技术与管理,2017,34(1):194-197,216.
- [7] 陈 怡,徐晓玉,陈 敏,等. 基于创新能力导向的中药药理学实验教学设计研究 [J]. 西南师范大学学报(自然科学版),2020,45(6):153-156.
- [8] 王少刚,刘仁培,封小松. 开发综合性实验 培养创新能力 [J]. 实验室研究与探索,2009,28(9):117-120,148.
- [9] 田 文,吉俊懿,蒋 炜,等. 电极材料制备及储能性能综合实验 [J]. 实验技术与管理,2018,35(10):60-63,72.
- [10] ONO N. The Nitro Group in Organic Synthesis [M]. New York: Wiley and Sons, Inc., 2001.
- [11] BULLOCK R M. Chemistry Abundant Metals Give Precious Hydrogenation Performance [J]. Science, 2013, 342(6162): 1054-1055.
- [12] WANG J H, YUAN Z L, NIE R F, et al. Hydrogenation of Nitrobenzene to Aniline Over Silica Gel Supported Nickel Catalysts [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, 49(10): 4664-4669.
- [13] WEN H L, YAO K S, ZHANG Y D, et al. Catalytic Transfer Hydrogenation of Aromatic Nitro Compounds in Presence of Polymer-Supported Nano-Amorphous Ni-B Catalyst [J]. Catalysis Communications, 2009, 10(8): 1207-1211.
- [14] RAJ K J A, PRAKASH M G, MAHALAKSHMY R, et al. Liquid Phase Hydrogenation of Nitrobenzene over Nickel Supported on Titania [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2012, 33(7/8): 1299-1305.
- [15] ZAMANI F, KIANPOUR S. Fast and Efficient Reduction of Nitro Aromatic Compounds Over $\text{Fe}_3\text{O}_4/\beta$ -Alanine-acrylamide-Ni Nanocomposite as a New Magnetic Catalyst [J]. Catalysis Communications, 2014, 45(45): 1-6.
- [16] XIONG W, WANG K J, LIU X W, et al. 1, 5-Dinitronaphthalene Hydrogenation to 1, 5-Diaminonaphthalene Over Carbon Nanotube Supported Non-Noble Metal Catalysts Under Mild Conditions [J]. Applied Catalysis A General, 2016, 514: 126-134.
- [17] CHEN Y, ZHAO S, WANG X, et al. Synergetic Integration of $\text{Cu}_{1.94}\text{S}-\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ Heteronanorods for Enhanced Visible-Light-Driven Photocatalytic Hydrogen Production [J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138(13): 4286-4289.