

实验教育与3D打印合金：创新探索与学生培养

徐茜^{1,2,*}, 朱潮恺³, 曹镭清¹, 吴擢钊³, 官操^{1,2,*}

¹西北工业大学柔性电子研究院, 柔性电子前沿科学中心, 西安 710072

²浙江省柔性电子重点实验室, 西北工业大学宁波研究院, 浙江 宁波 315103

³西北工业大学伦敦玛丽女王大学工程学院, 西安 710072

摘要: 实验教育是一种被广泛认可的教学方法, 通过实践活动来培养学生的问题解决能力和创新思维。而3D打印多元合金材料是当前电催化中备受关注的领域。本文将实验教育与3D打印合金相结合, 研究了其对学生的影响和教育效果。本文首先介绍了实验教育的重要性和作用, 以及合金材料的特点和应用前景。其次, 讨论了3D打印技术在合金制备中的应用潜力。通过让学生参与实验设计和进行实验来提高学生的参与度、学习动机和科学素养。本研究旨在为教育实践提供新思路和方法, 培养学生的科学思维和实践能力, 为材料科学和工程领域培养更多的创新人才。

关键词: 实验教育; 合金; 电催化; 3D打印

中图分类号: G64; O6

Experiential Education and 3D-Printed Alloys: Innovative Exploration and Student Development

Xi Xu^{1,2,*}, Chaokai Zhu³, Leiqing Cao¹, Zhuozhao Wu³, Cao Guan^{1,2,*}

¹ Frontiers Science Center for Flexible Electronics (FSCFE), Xi'an Institute of Flexible Electronics (IFE), Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China.

² Key laboratory of Flexible Electronics of Zhejiang Province, Ningbo Institute of Northwestern Polytechnical University, Ningbo 315103, Zhejiang Province, China.

³ Queen Mary University of London Engineering School, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China.

Abstract: Experiential education is widely recognized as an effective teaching method for nurturing students' problem-solving abilities and fostering innovative thinking through hands-on activities. Furthermore, the field of 3D printing of alloy materials has garnered significant attention in the realm of electrocatalysis. This paper aims to synergize experimental education with 3D printing of alloys, exploring its impact on students and educational outcomes. Initially, the paper introduces the importance and role of experimental education and the characteristics and potential applications of alloy materials. Subsequently, the potential utilization of 3D printing technology in the fabrication of alloys is discussed. To enhance students' engagement, learning motivation, and scientific literacy, they actively participate in designing and conducting experiments. The primary objective of this research is to provide novel ideas and methodologies for educational practices, cultivating students' scientific thinking and practical abilities. Additionally, it aims to foster a greater number of innovative talents in the field of materials science and engineering.

Key Words: Experiential education; Alloy; Electrocatalysis; 3D printing

收稿: 2023-08-07; 录用: 2023-09-01; 网络发表: 2023-10-20

*通讯作者, Emails: iamxxu@nwpu.edu.cn (徐茜); iamcguan@nwpu.edu.cn (官操)

基金资助: 陕西省自然科学基金(2023-JC-QN-0598); 中央高校基本科研业务费、广东省基础与应用基础研究基金(207157127017)和高端外国专家项目; 陕西省高等教育学会高等教育科学研究项目(XGH21046); 西北工业大学教育教学改革研究项目(PX-25221640)

1 引言

实验教育是一种重要而广泛应用的教学方法。它通过让学生亲身参与实验和实践活动,深化他们对科学原理的理解,并培养科学思维 and 创新能力^[1,2]。通过实验教育和3D打印结合,学生能够将3D打印多元合金抽象的概念转化为实际应用,提高实践技能和实验操作能力。此外两者的结合还能培养学生的团队合作能力和沟通技巧,帮助学生深入理解双碳背景下的科学问题与挑战,从而更好地认识到电催化反应在实现碳中和、碳达峰目标中的重要作用,激发他们对科学的兴趣,并帮助他们探索职业发展的机会。通过亲自实践,学生将更加关注环境问题,并积极参与到碳减排的行动中。无论是在学校教育、科学研究还是工程实践中,实验教育都扮演着重要的角色,为学生的学术和职业发展奠定了坚实的基础^[3,4]。

本次实验教育通过带领学生采用数字化光处理3D打印技术制备FeCoNi、FeCoNiCu多元合金电极,并在其中介绍3D打印技术的原理、多元合金基本概念及其在电催化中的应用和前景。通过测试两种电极的电化学性能,包括线性扫描伏安法测试(Linear sweep voltammetry, LSV), Tafel斜率,电化学阻抗谱(Electrochemical impedance spectroscopy, EIS)等,分析两种多元合金电极的电化学性能,探究各元素如Fe、Co、Ni和Cu在多元合金中的作用。

2 3D打印技术与多元合金

3D打印技术,也称为增材制造技术,是一种以逐层堆叠材料的方式制造物体的先进制造技术。其基本原理是将数字模型切割成薄层,并逐层叠加材料,通过精确控制材料的沉积实现物体的制造。随着技术的不断进步,3D打印技术已经在各个领域得到广泛应用,包括制造业、医疗领域、航空航天等。

1986年, Charles Hull首次开发了3D打印技术,他使用紫外线(Ultraviolet, UV)激光诱导树脂材料的聚合,从而形成预先设计好的结构。这种3D打印技术被称为立体光刻技术(Stereolithography, SLA)^[5]。近年来,基于光照射引发自由基聚合反应的数字化光处理(Digital light processing, DLP) 3D打印技术被应用于设计多元合金电极,成为研究高效电催化反应的新兴方向^[6,7]。该技术通过对含有金属盐的光敏树脂前驱体进行数字光处理,然后进行脱脂、分解、烧结和化学还原处理,可以制备复杂的多元合金电极结构^[8]。同时,多元合金材料具有独特的合金效应和抗腐蚀性,在电催化领域具有广阔的应用前景。因此,将数字光处理3D打印技术与多元合金电极相结合,设计理想的电极微观结构,可以极大地提高电催化性能^[9-11]。采用数字光处理3D打印技术设计多元合金电极是一个具有巨大潜力的新方向。

多元合金是一种由两种或更多成分组成的混合物,各成分的摩尔分数通常相近,从而形成了均匀的固溶体结构。多元合金具有独特的物理和化学性质,如高强度、高熔点、良好的抗腐蚀性和抗氧化性等,是一种极具潜力的新型材料。在电催化领域,多元合金材料也显示出了巨大的应用潜力。通过设计合适的多元合金电极结构,可以优化电极表面的催化活性和稳定性,提高电化学反应的效率和选择性。例如,采用数字光处理3D打印技术制备多元合金电极,可以实现复杂的微观结构,从而提高电子传输和催化反应的效率。此外,多元合金材料还可以用于制备电解水分解、二氧化碳还原等能源转换和环境治理方面的电催化剂。值得注意的是,由于多元合金材料的独特性质和制备方法的复杂性,目前对其在电催化领域的应用还处于探索阶段,需要进一步的研究和开发。

目前,相关研究主要集中在探索不同多元合金电极在水电解反应中的电催化性能,并寻找多元合金电极的最佳金属元素成分和微观结构^[12,13]。电催化反应中常用的泡沫镍、铂和氧化铱/氧化钌催化剂在氢气析出反应(HER)和氧气析出反应(OER)方面表现出卓越的催化性能。然而,由于其高昂的价格和稀缺性,实际应用面临着巨大的障碍^[14]。因此,迫切需要开发其他高效的水电解催化剂。在过去几十年中,已经进行了大量的工作,专注于开发以各种过渡金属(包括铁、钴、镍、钼和铂元素)为基础的水电解替代催化剂^[15]。这些催化剂展现出出色的催化活性和稳定性,有效提高了水电解反

应的动力学性能。因此，通过研究和开发高效的水电解催化剂，可以克服传统催化剂的限制，推动水电解反应的实际应用。FeCoNi三元多元合金在磁性、机械强度等方面表现出色，添加Cu元素后，四元多元合金FeCoNiCu在抗腐蚀和抗氧化性能上有所提高^[16]。二者有望成为高效和稳定的电催化反应材料。

3 实验教育中的3D打印多元合金应用

3.1 实验设计和材料选择

实验所涉及到的实验原料与试剂如表1所示。

表1 主要的原料与试剂

名称	分子式	规格	生产厂家
九水硝酸铁	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	99.9%	Macklin
六水硫酸镍	NiSO ₄ ·6H ₂ O	≥ 98.5%	Macklin
五水硫酸铜	CuSO ₄ ·5H ₂ O	99%	Aladdin
七水硫酸钴	CoSO ₄ ·7H ₂ O	99%	Aladdin
1,6-己二醇二丙烯酸酯	C ₁₂ H ₁₈ O ₄	90%	Macklin
二苯基(2,4,6-三甲基苯甲酰)氧化膦	C ₂₂ H ₂₁ O ₂ P	97%	Macklin
乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯	[H ₂ C=CHCO ₂ (CH ₂ CH ₂ O) _n CH ₂] ₃ CC ₂ H ₅	90%	Macklin
氯化聚氧丙烯甲基二乙基铵	(C ₃ H ₆ O) _n (C ₇ H ₁₈ NO)Cl	≥ 99%	Macklin

实验所涉及到的实验设备与仪器如表2所示。

表2 实验设备与仪器

仪器名称	型号	生产厂家
电子分析天平	AR 153CN	奥豪斯仪器(上海)有限公司
电热鼓风干燥箱	DHG-9030A	上海一恒科学仪器有限公司
真空烘箱	DZF-6050	合肥科晶材料技术有限公司
磁控搅拌机	MS-H280-Pro	北京大龙有限公司
球磨机	MSK-SFM-3	合肥科晶材料技术有限公司
光固化打印机	Asiga MAX	深圳市德慕科技有限公司
超声清洗机	KQ-300DE	昆山超声仪器有限公司
马弗炉	KSL-1200X	合肥科晶材料技术有限公司
管式炉	OTF-1200X	合肥科晶材料技术有限公司
电化学工作站	CHI 760E	上海辰华仪器有限公司
X射线衍射仪	D8 advance	德国Bruker
扫描电子显微镜	Verios G4	赛默飞世尔科技

在本次实验教育中，我们通过引导学生在设计FeCoNi三元合金配方的基础上，进一步设计FeCoNiCu四元合金的配方，以探究Cu元素在电催化反应中的作用，提高学生的实践技能和实验操作能力。

3.2 3D打印多元合金的制备方法

3.2.1 多元合金电极结构设计

在本次实验教育中，通过指导学生利用SolidWorks等三维建模软件设计电极结构，既培养了学

生的动手能力, 也让学生可以将课堂上学到的SolidWorks的操作和应用到实际操作中, 有助于培养学生的实践能力, 让他们在实验中学会分析和解决在电极结构设计过程中遇到的问题。

通常电极结构设计需要考虑以下方面的问题:

(1) 材料选择: 选择合适的电极材料是电极结构设计的基础。材料应具有良好的导电性、化学稳定性和耐腐蚀性。此外, 材料的催化活性对于特定电化学反应的效率也是至关重要的。

(2) 比表面积: 增大电极的表面积可以提高反应接触面和催化效率。常用的方法包括设计多孔的电极结构、使用多孔材料、纳米结构或表面增加纹理等。

(3) 电极间距和排列方式: 电极间距的选择和排列方式直接影响电极系统的电流分布和效率。合适的电极间距可以实现均匀的电场分布和更高的反应速率。

(4) 气体/液体通道设计: 对于气体或液体相的电化学反应, 设计适当的通道结构可以确保流体均匀地接触到电极表面, 并促进质量传递和反应效率。

(5) 电极稳定性和寿命: 电极设计应考虑电极的稳定性和寿命。选择耐腐蚀和耐氧化的材料、优化的结构以及合适的操作条件可以延长电极的使用寿命。

3.2.2 多元合金光固化墨水配制

多元合金光固化墨水配制如图1所示。在金属基树脂中, 四种不同的金属硫酸盐($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)用作金属基树脂的前驱体粉末, 1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA), 二苯基(2,4,6-三甲苯甲酰)氧化膦(TPO)和乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(E-TMPTA)作为聚合物单体和光引发剂, Variquat CC 42 NS作为分散剂。首先对金属盐($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)用马弗炉进行脱水处理, 值得注意的是 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 并不需要进行脱水处理。

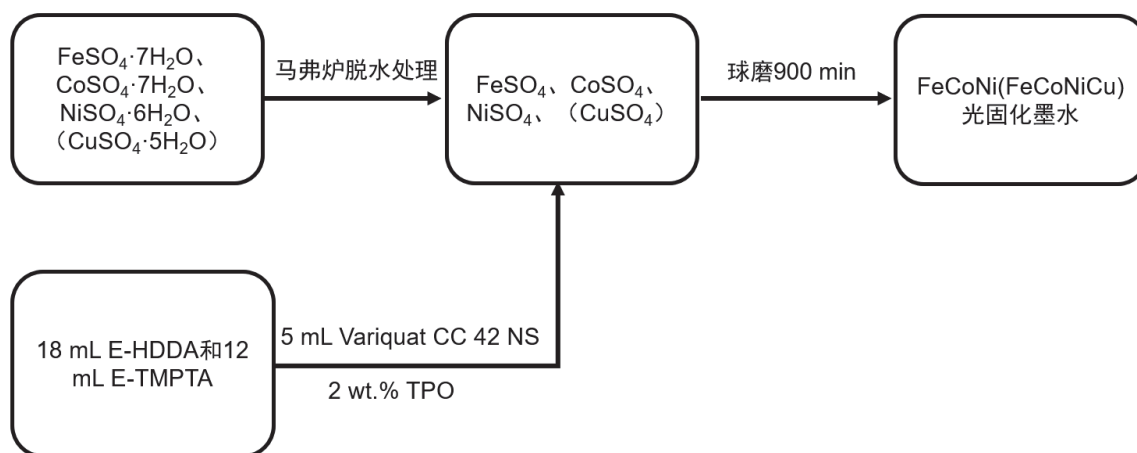


图1 光固化墨水配制流程图

对于FeCoNi光固化墨水, 称取10 g FeSO_4 粉末, 20 g CoSO_4 粉末和20 g NiSO_4 粉末, 以及分别量取5 mL Variquat CC 42 NS表面活性剂和30 mL光固化树脂(由E-HDDA和E-TMPTA以质量比3:2比例混合, 并添加质量分数2%的TPO光引发剂混合组成)。将以上粉末和树脂等混合之后置于球磨机中球磨。球磨转速为 $350 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 球磨过程中进行20次循环, 总工艺时间为900 min。这个过程使树脂中的金属粉末被充分破碎成微小的颗粒, 材料的颗粒度大大降低。不同的材料被有效地混合和均匀地分散, 为后续的光固化打印创造良好的条件。

同样, FeCoNiCu光固化墨水制备过程类似, 利用电子天平精确称量8.33 g FeSO_4 粉末, 16.67 g CoSO_4 粉末, 16.67 g NiSO_4 粉末和8.33 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 粉末。然后利用量取5 mL Variquat CC 42 NS表面活性剂和30 mL光固化树脂。将以上粉末和树脂等置于球磨机中球磨900 min得到FeCoNiCu光固化墨水。

3.2.3 多元合金的数字化光处理3D打印

数字化光处理是一种使用一个微小的数字微镜装置(Digital Micromirror Devices, DMD)来控制光的反射以产生图像显示的技术。该技术使用光化学反应固化液态光敏聚合物材料,利用光引发自由基聚合反应进行堆叠打印^[17,18]。在本文中,我们将采用数字化光处理3D打印技术来制备FeCoNi多元合金和FeCoNiCu多元合金电极。

数字化光处理3D技术的原理如下:三维模型转换为逐层打印路径和参数的过程。切片软件将三维模型分解为一系列水平的薄片(层),每一层都表示打印机将要打印的一层物体横截面。这些薄片由许多离散的点或线组成,这些点或线定义了每一层的形状和结构。然后通过逐层堆叠的方式进行打印。每层树脂通过紫外线激光或投影机照射后固化,然后打印平台下降一定距离,为下一层打印准备。重复这个过程直到整个物体打印完成。数字化光处理3D技术的原理如图2所示。此技术打印精度高,可以打印复杂的几何结构^[19]。

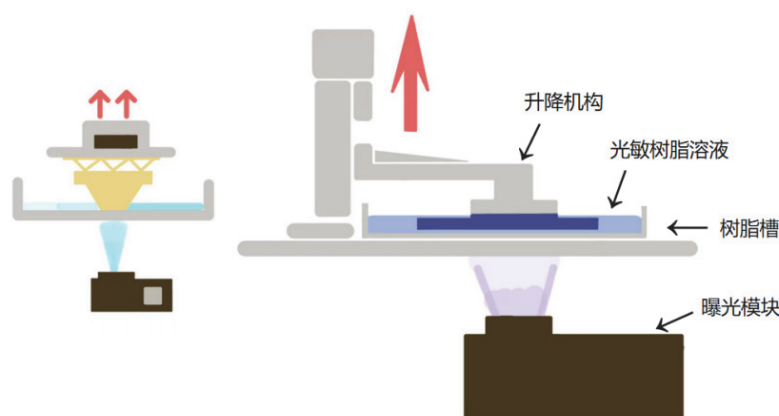


图2 数字化光处理3D技术的原理图

数字化光处理3D打印的过程包括三维模型设计、数字化切片、打印成型及后处理等步骤。光固化3D打印的主要步骤如下:

- (1) 模型设计: 使用3D建模软件来设计3D打印模型。
- (2) 数字切片: 使用切片软件设置打印参数,包括分阶段、层厚、每阶段的层数、曝光时间、分层厚度和等待时间等。
- (3) 打印成型: 逐层打印完成后,将样品中取出,观察打印结构的完整性。
- (4) 后处理: 用浓度为95%的酒精溶液清洗除去表面未固化的树脂。

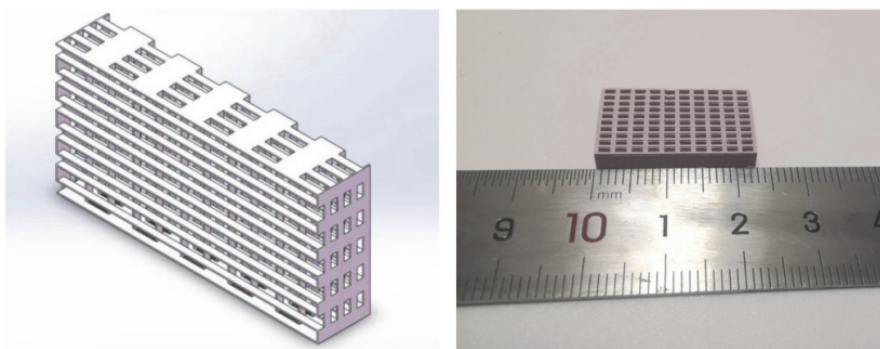


图3 电极结构模型以及打印后的实物图

3.2.4 后处理

对于打印完成的样品(图3), 在马弗炉中进行了脱脂、分解和烧结工艺。

对于FeCoNi样品, 烧结温度被首先设定为85 °C, 升温速率为1 °C·min⁻¹。样品分别在85 °C保持2 h, 200 °C保持2 h, 400 °C保持4 h, 480 °C保持4 h, 600 °C保持2 h, 750 °C保持3 h, 800 °C保持2 h, 840 °C保持3 h, 和1000 °C保持3 h。随后样品在马弗炉中降至室温。

对于FeCoNiCu样品, 烧结温度被首先设定为85 °C开始, 升温速率为1 °C·min⁻¹。样品分别在85 °C保持3 h, 200 °C保持2 h, 300 °C保持2 h, 400 °C保持4 h, 480 °C保持4 h, 600 °C保持2 h, 650 °C保持3 h, 700 °C保持3 h, 750 °C保持3 h和1000 °C保持3 h。随后样品在马弗炉中降至室温。

两份样品所需的保温温度和时间并不相同, 这是因为每个金属盐脱硫变成氧化物的过程不同。

将上述步骤中的合金氧化物从马弗炉中取出, 并将其转移到管式炉中, 在氩气: 氢气(体积比90:10)的还原气氛中, 温度以2 °C·min⁻¹的速率上升到800 °C, 持续10 h。合金氧化物被还原成FeCoNi合金基底和FeCoNiCu合金基底, 最终得到FeCoNi电极和FeCoNiCu电极。

3.3 表征方法

3.3.1 X射线衍射测试

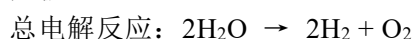
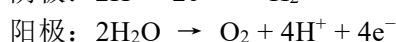
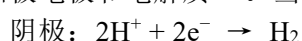
X射线衍射(X-ray Diffraction, XRD)是一种常用的分析技术, 用于研究物质的晶体结构。其原理基于X射线与晶体相互作用的衍射现象。X射线具有较短的波长, 与晶体中的原子或分子发生相互作用后, 会发生衍射现象, 形成特定的衍射图样。这些衍射峰的位置、强度和形状与晶体的晶体结构、晶格参数以及原子排列方式等相关。通过分析样品对X射线的衍射图样, 可以分析关于晶体结构和材料性质的信息, 研究材料的结构、性能和相变行为。

3.3.2 扫描电子显微镜

扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)利用电子束与样品相互作用的原理来观察样品的表面形貌。在SEM中, 电子枪产生高能电子束, 经过聚焦后形成细小的束斑。该束斑扫描样品表面, 与样品上的原子或分子相互作用。相互作用过程中, 样品表面会发射出多种信号, 包括二次电子、反射电子和散射电子。SEM收集和探测这些信号, 形成样品表面的显微图像。

3.3.3 电化学测试

水电解是利用电流将水分解为氢气和氧气的过程。电催化水解装置由三个主要部分组成: 阴极电极、阳极电极和电解质^[20]。当在电极板之间通电时, 会发生以下反应。



在阴极, 氢离子获得电子, 成为氢气; 在阳极, 水分子失去电子, 成为氧气和氢离子。通过这两个半反应, 最终实现水分子的分解, 产生氢气和氧气。

水电解的理论热力学势为1.23 V。但在实际实验中需要远高于理论值的电压来快速驱动水分解。水电解包括析氧反应(Hydrogen Evolution Reaction, HER)和析氢反应(Oxygen Evolution Reaction, OER), 由于四电子转移过程的动力学迟缓, 所以析氧反应是限速步骤。这导致该反应过程的能耗高和效率低^[21]。因此, 可以设计一种具有更高的表面积和导电性的电极来提高析氧反应的效率, 这不仅能够改善析氢反应的动力学, 还将对提高电解过程的电解效率有重要的意义^[22]。

电化学催化是一种基于电化学原理研究催化反应机制和性能的方法, 采用三电极体系测试, 以铂电极为对电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 制备好的样品为工作电极, 其示意图如图4所示。

3.4 性能分析

3.4.1 XRD分析

通过对样品进行XRD测试, 得到FeCoNi和FeCoNiCu样品的XRD图谱如图5所示。从图中对这两个样品进行晶体结构和相组成分析, FeCoNi样品在43.82°、51.18°和76.33°有三个不同的衍射峰, 分

别归属于(111)、(200)和(220)晶面；FeCoNiCu样品在44.15°、51.43°和75.63°有三个不同的衍射峰，分别归属于(111)、(200)和(220)晶面。这表明在反应过程中成功地形成了FeCoNi样品和FeCoNiCu。两种样品的原子都是以面心立方(FCC)密集排列，这是一种高效而紧凑的排列方式。

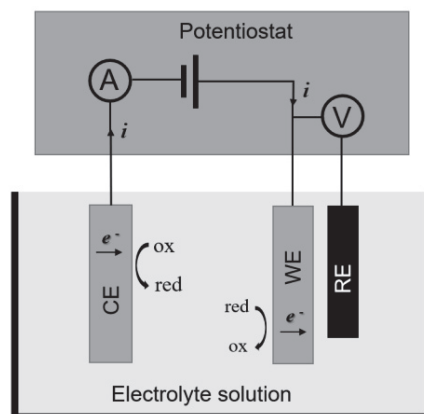


图4 三电极体系示意图

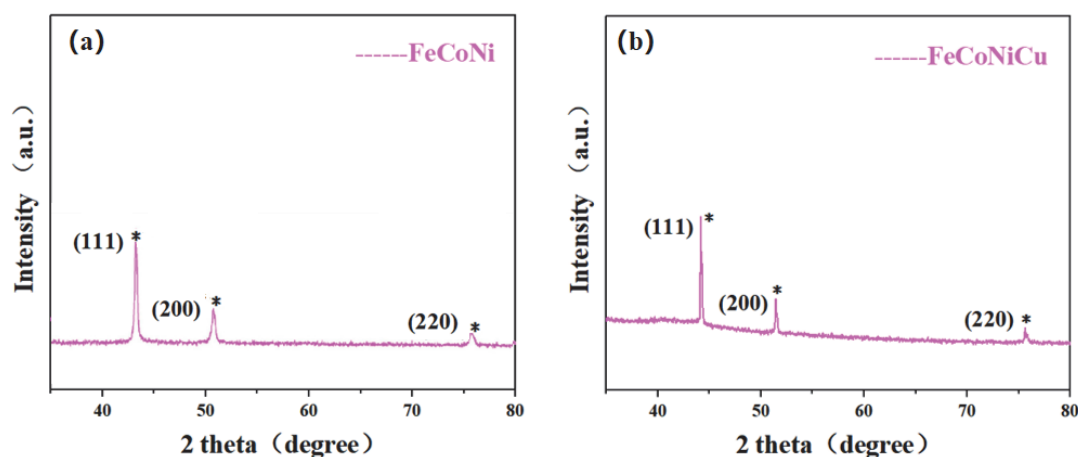


图5 FeCoNi样品和FeCoNiCu样品的XRD图谱^[23]

3.4.2 多元合金电极的微观形貌分析

图6显示了FeCoNi电极以及FeCoNiCu电极的微观形态。从图6a–6c中可以看出，FeCoNi样品具有三维网络结构，表面不平整，分布着大量细小的孔洞，表现出多孔的特征，这导致了FeCoNi样品具有较高的孔隙率和较大的比表面积，利于电荷传输和使电解质渗透到催化剂表面的深层部分^[24]。

而从图6d–6f中可以看出，FeCoNiCu基体中的金属颗粒被烧结在一起，在微观尺度上形成相互连接的孔隙。此外，相较于FeCoNi，FeCoNiCu的表面上还出现微孔，这使得FeCoNiCu样品具有更高的孔隙率和更大的比表面积。

3.4.3 多元合金电极的电化学性能分析

为了得到FeCoNi和FeCoNiCu金属电极的电化学数据，将制备得到的电极在1 mol·L⁻¹ KOH水溶液中进行电化学性能测试。从图7a中可以得出，在析氢反应中，FeCoNi电极的内阻较高，为2.7 Ω，而FeCoNiCu电极材料的内阻较低，为2.4 Ω。由于FeCoNiCu电极内阻更小，所以其反应速率更快，HER的效率和产气量更高。因此，在本电解质体系中，FeCoNiCu电极材料更有利于提高HER的效率和产气速度，是一种更有效的电极材料选择。

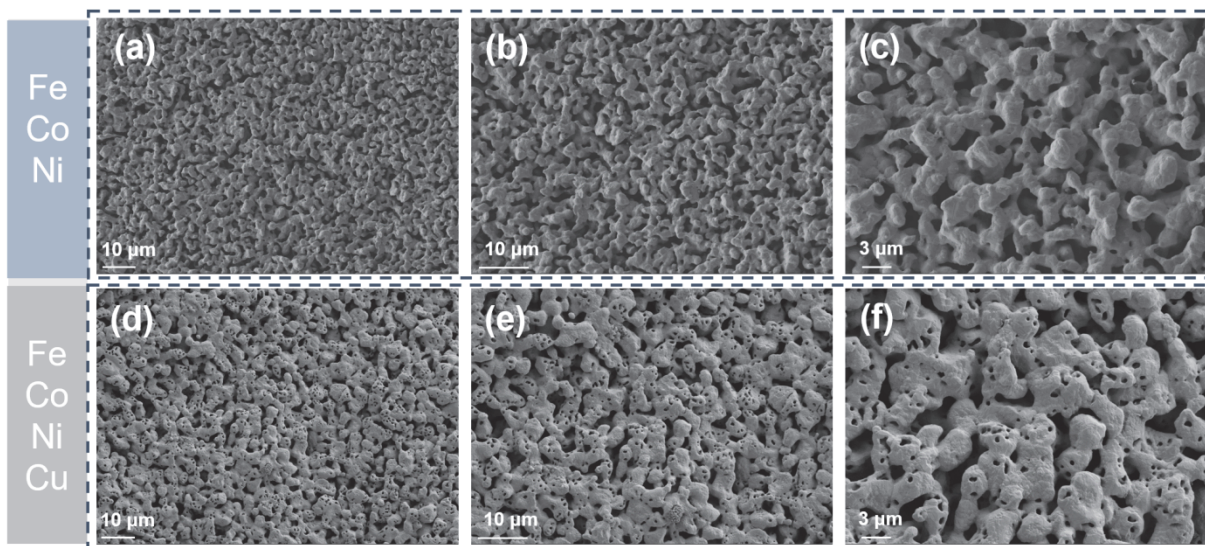
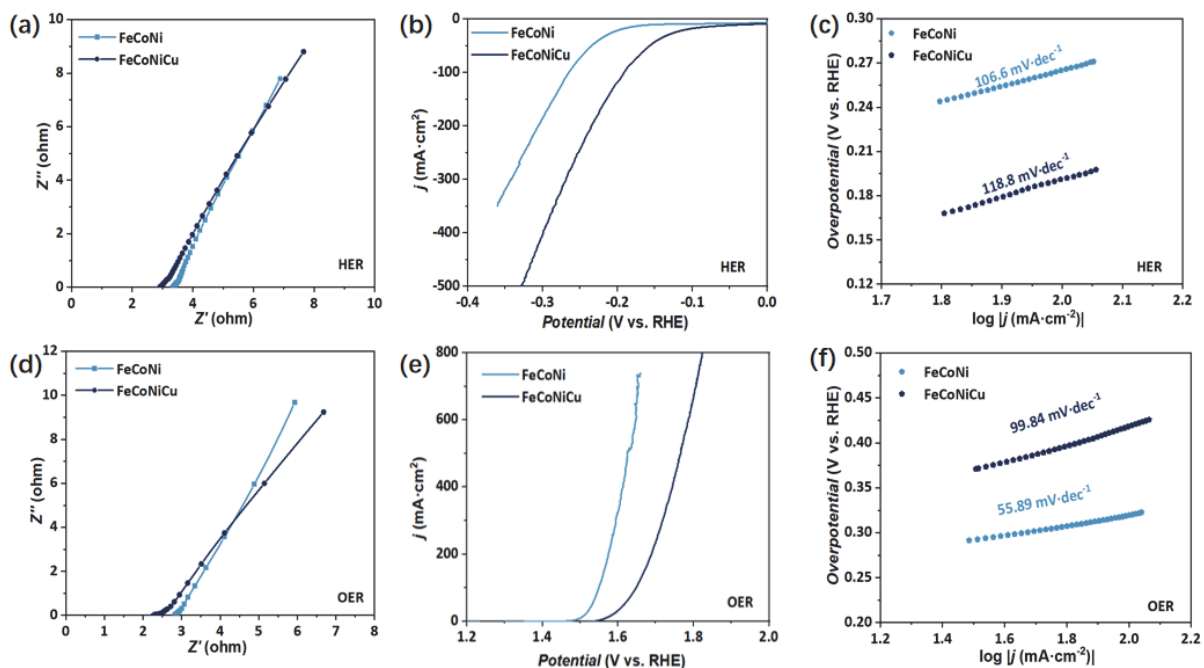


图6 FeCoNi电极(a-c)以及FeCoNiCu电极(d-f)在不同放大倍数下的微观形貌

线性扫描伏安法测试曲线描述了样品在不同工作电压下样品产生的电流和功率之间的关系。起始电压表示电极表面发生的电化学反应所需的最小驱动力。在相同的反应条件下，起始电压越小，表明电极表面可以以较低的电位来驱动反应的发生和进行。此时选用的电极对该电化学反应具有更高的电催化活性，可以在更低的电势下实现反应。在相同的驱动电势下，电流密度越大，单位面积上发生的电化学反应就越多。在这种情况下，电极的反应活性更高，在相同电势下可以驱动更多的反应发生。


 图7 FeCoNi和FeCoNiCu电极HER的(a) 电化学阻抗谱；(b) LSV曲线；(c) Tafel斜率；
 FeCoNi和FeCoNiCu电极OER的(d) 电化学阻抗谱；(e) LSV曲线；(f) Tafel斜率

从图7b中可以得出, 在HER中, FeCoNi电极需要的电压明显高于FeCoNiCu电极, 这说明FeCoNiCu电极对该反应具有更高的电催化活性, 可以在较低的驱动电位下进行反应。然而, FeCoNi和FeCoNiCu电极的线性扫描伏安法测试曲线的弯曲程度相似, 这意味着无法从曲线的曲率上确定哪个电极具有更高的电催化活性, 所以接下来将使用Tafel斜率来研究和确定哪个电极具有更高的电催化活性。

Tafel斜率是Tafel图的线性部分的斜率, 它是电流密度和过电位的对数图。它描述了电化学反应的过电位与电极表面的电流密度之间的关系。Tafel斜率方程如下:

$$\eta = a + b \log j$$

在这个公式中, η 是过电位, a 是在单位电流密度($1 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$)下的过电位值, b 代表塔菲尔斜率, j 代表电流密度^[25]。Tafel斜率是描述电化学反应动力学的一个重要参数。它提供了关于反应机制和限速步骤的信息^[26,27]。

Tafel斜率反映了电荷转移能力, 数值越低表示电荷转移能力越高^[28]。Tafel斜率值越小, 电流密度增加的速度越快, 表明催化剂的动力学速度越快, 催化活性越好。

从图7c中可以看出, 在HER中, FeCoNi电极的Tafel斜率为 $106.6 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$, 而FeCoNiCu电极的Tafel斜率为 $118.8 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 。这表明FeCoNi电极的Tafel斜率值较小, HER更容易发生, 反应速率会更快。因此, FeCoNi电极的催化剂的动力学更快, 催化活性越好。

OER的内阻取决于电极材料的类型和电解质的类型, 而OER的效率和速度受到内阻的影响。内阻越小, 反应进行得越快, 产生的氧气含量越高, 这是因为电子可以更容易地进入电解质并参与反应, 使反应更快速地进行。

在本文中, 两种不同的电极材料FeCoNi和FeCoNiCu被使用来研究其对OER的影响。从图7d中可以看出, FeCoNi电极材料的内阻较高, 为 2.8Ω , 而FeCoNiCu电极材料的内阻较低, 为 2.2Ω 。由于FeCoNi电极材料具有较高的内阻, 电子不容易参与反应, 所以其反应速度较慢, 产生的氧气量也较少。而FeCoNiCu电极材料的内阻较低, 电子更容易参与反应, 所以其反应速度较快, 可产生较多的氧气。因此, 在这个电解质系统中, 由于FeCoNiCu电极材料的内阻较低, 更有利于提高OER的效率和速度。

从图7e中得出, 相较于FeCoNi电极而言, FeCoNiCu电极变得更加稳定, 尤其是当电流密度较高时。这表明铜元素的掺入使FeCoNiCu电极更耐腐蚀。然而, FeCoNi电极比FeCoNiCu电极需要更低的电压来实现水电解中的OER。这表明, FeCoNi电极对OER具有更好的电催化活性, 并且可以在较低的驱动电位下进行反应。此外, FeCoNi电极的线性扫描伏安法测试斜率更大, 这表示在相同电压条件下可以产生更高的电流, 反应活性更高。因此, 在OER中, FeCoNi电极可以在更低的驱动电势下进行电化学反应, 说明其具有更好的电催化性能。

从图7f中可以得出, 在OER中, FeCoNi电极的Tafel斜率为 $55.89 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$, 而FeCoNiCu电极的Tafel斜率为 $99.84 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$, 这说明FeCoNi电极的Tafel斜率相对较小, 要产生相同的电流变化, FeCoNi电极需要的电压变化比FeCoNiCu电极要小。因此, FeCoNi电极在进行OER时需要的能量更少, 其催化动力学更快, 催化活性也更好。

3.4.4 多元合金电极的稳定性测试

全水解稳定性测试是一种用于评估在电化学系统中电极材料稳定性的方法。在图8中可以得出, 在电流密度为 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下, FeCoNi电极和FeCoNiCu电极被进行了24 h的稳定性测试。结果显示, FeCoNi电极的电位基本上稳定在 1.60 V , 而FeCoNiCu电极的电位基本上稳定在 1.63 V 。在测试期间, 这两个电极的电位变化率较低, 因此可以认为它们都比较稳定。

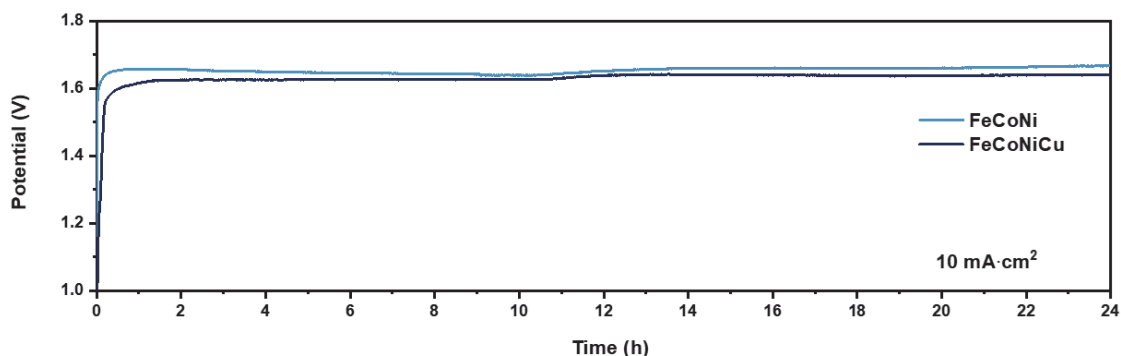


图8 FeCoNi和FeCoNiCu电极的水电解稳定性测试

4 结论

本实验带领学生进行三维建模设计电极结构，随后进一步引导学生设计多元合金金属盐光固化墨水，并通过DLP技术打印出所设计的电极结构，最后通过烧结和还原的步骤制备出高效且稳定的FeCoNiCu和FeCoNi电极。从SEM图可以看出FeCoNiCu和FeCoNi电极都具有良好的孔隙度，能够为电催化提供大量的活性位点。但FeCoNiCu电极由于Cu元素的偏析，导致该电极的孔隙存在堵塞。通过对两者进行电化学测试发现，虽然FeCoNiCu电极的内阻较小，但在析氧反应和析氢反应中，FeCoNiCu电极的催化活性弱于FeCoNi电极。在 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下，两种电极在24 h内均显示出良好的稳定性。相对于FeCoNi电极而言，FeCoNiCu电极在多了铜元素之后，它的稳定性变得更好，尤其是当电流密度较大的情况下。这说明铜元素的掺入使得Cu电极的抗腐蚀性变得更好。然而，FeCoNiCu电极的催化性能却不如FeCoNi电极，这可能因为铜元素的加入降低了该电极活性物质的存在含量。

Fe、Co、Ni元素在电化学水解过程中均作为电极催化剂，它们具有良好的电子传导性和化学活性，可以促进水分子的吸附和解离，从而提高水电解的反应速率。然而，Cu元素的加入并不利于提高电极的催化性能。因此，FeCoNi电极相较于FeCoNiCu电极具有更好的析氧反应和析氢反应的催化活性。

5 结语

在双碳背景下，采用3D打印制备多元合金电极进行高效电催化反应的研究对于本科生实验教育的重要性尤为明显。一方面实验教育可以提升学生的实践能力与创新思维，实验教育是培养学生动手能力、观察能力、思考能力和创新精神的重要途径。通过实验，学生可以亲自操作3D机打印3D多元合金，了解相关原理和技术，提高实践能力。同时，实验教育也有助于培养学生的创新思维，鼓励他们从实际问题出发，寻找新的解决方案。此外，实验教育可以帮助学生深入理解双碳背景下的科学问题与挑战，从而更好地认识到电催化反应在实现碳中和和碳达峰目标中的重要作用。通过亲自实践，学生将更加关注环境问题，并积极参与到碳减排的行动中。3D打印多元合金及其在电催化反应中的应用涉及到材料科学、化学、能源科学等多个学科领域。实验教育通常需要学生分组进行，培养他们在团队中承担责任、相互配合、共同解决问题的能力。同时，实验过程中学生需要与导师、实验室管理人员等进行有效沟通，以完成实验任务。这些都有助于提高学生的团队协作与沟通能力。通过参与实验，学生也可以更加清晰地认识到自己对相关领域的兴趣和潜力，从而有助于他们在未来选择研究方向或职业发展路径。

总之，3D打印多元合金用于高效电催化反应的实验教育对于本科生具有重要意义。通过实验教育，学生可以提高实践能力、创新思维，深入理解双碳目标，培养跨学科综合素质，增强团队协作与沟通能力，并有助于规划职业生涯。

参 考 文 献

- [1] 马廷奇. 高等教育研究, **2011**, 32 (6), 73.
- [2] 王雪, 何海燕, 栗苹, 张磊. 中国高教研究, **2019**, No. 12, 21.
- [3] 李丽萍, 卢晓东. 现代大学教育, **2023**, 39 (2), 103.
- [4] 黄文奇, 于岩. 物理通报, **2022**, No. 8, 108.
- [5] Lee, C.Y.; Taylor, A. C.; Nattestad, A.; Beirne, S.; Wallace, G. G. *Joule* **2019**, 3, 1835.
- [6] Jakus, A. E.; Taylor, S. L.; Geisendorfer, N. R.; Dunand, D. C.; Shah, R. N. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, 25, 6985.
- [7] Tubío, C. R.; Azuaje, J.; Escalante, L.; Coelho, A.; Guitián, F.; Sotelo, E.; Gil, A. *J. Catal.* **2016**, 334, 110.
- [8] Thakkar, H.; Eastman, S.; Al-Mamoori, A.; Hajari, A.; Rowanghi, A. A.; Rezaei, F. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, 9 (8), 7489.
- [9] Browne, M. P.; Redondo, E.; Pumera, M. *Chem. Rev.* **2020**, 120 (5), 2783.
- [10] Huang, X.; Chang, S.; Lee, W. S. V.; Ding, J.; Xue, J. M. *J. Mater. Chem. A* **2017**, 5, 18176.
- [11] Ambrosi, A.; Pumera, M. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, 28, 1700655.
- [12] Kim, S.; Ahn, C.; Cho, Y.; Hyun, G.; Jeon, S.; Park, J. H. *Nano Energy* **2018**, 54, 184.
- [13] Zhang, F.; Ji, R. J.; Liu, Y. H.; Pan, Y.; Cai, B. P.; Li, Z. J.; Liu, Z.; Lu, S. C.; Wang, Y. T.; Jin, H.; *et al.* *Appl. Catal. B* **2020**, 276, 119141.
- [14] García-Moreno, F. *Materials* **2016**, 9 (2), 85.
- [15] Stern, L. A.; Feng, L.; Song, F.; Hu, X. *Energy Environ. Sci.* **2015**, 8, 2347.
- [16] Jiang, N.; You, B.; Sheng, M. L.; Sun, Y. *J. ChemCatChem* **2016**, 8, 106.
- [17] Patel, D. K.; Sakhaei, A. H.; Layani, M.; Zhang, B.; Ge, Q.; Magdassi, S. *Adv. Mater.* **2017**, 29, 1606000.
- [18] Gardan, J.; Makke, A.; Recho, N. *Procedia Struct. Integr.* **2016**, 2, 144.
- [19] Takahashi, K.; Setoyama, J. *Electron. Commun. Jpn.* **2000**, 83, 56.
- [20] Zhou, Z.; Pei, Z. X.; Wei, L.; Zhao, S. L.; Jian, X.; Chen, Y. *Energy Environ. Sci.* **2020**, 13, 3185.
- [21] Li, Y. M.; Li, C.; Zhang, X.; Wang, Y. Q.; Tan, Y. H.; Chang, S.; Chen, Z.; Fu, G. W.; Kou, Z. K.; Stefan, A.; *et al.* *Appl. Mater. Today* **2022**, 29, 101553.
- [22] Sultan, S.; Tiwari, J. N.; Singh, A. N.; Zhumagali, S.; Ha, M.; Myung, C. W.; Thangavel, P.; Kim, K. S. *Adv. Energy Mater.* **2019**, 9, 1900624.
- [23] Li, Y. J.; Zhai, J.; Zhao, L. C.; Chen, J. P.; Shang, X. N.; Song, C. M.; Chen, J. C.; Liu, S.; Meng, F. B. *J. Solid State Chem.* **2019**, 276, 19.
- [24] Kibsgaard, J.; Chen, Z. B.; Reinecke, B. N.; Jaramillo, T. F. *Nat. Mater.* **2012**, 11, 963.
- [25] Zou, X. X.; Zhang, Y. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 5148.
- [26] McCrory, C. C.; Jung, L. S.; Ferrer, I. M.; Chatman, S. M.; Peters, J. C.; Jaramillo, T. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 4347.
- [27] Hu, F.; Zhu, S. L.; Chen, S. M.; Li, Y.; Ma, L.; Wu, T. P.; Zhang, Y.; Wang, C. M.; Liu, C. C.; Yang, X. J.; *et al.* *Adv. Mater.* **2017**, 29, 1606570.
- [28] Shinagawa, T.; Garcia-Esparza, A. T.; Takanabe, K. *Sci. Rep.* **2015**, 5, 13801.