

基于“认识规律”的电化学原理课程教学设计 ——电子转移步骤动力学

马金福*, 卢辉, 吴建栋, 邹忠利

北方民族大学材料科学与工程学院, 银川 750021

摘要: 电化学原理课程是化学、化工、材料、环境工程和新能源等专业常开的一门课程, 普遍使用的教材常以“学科思维”进行编写, 不符合学生的认知规律。笔者基于“认识规律”对电化学原理课程中电子转移步骤动力学章节进行了重构, 将有助于学生学习目标的达成, 体现了新工科建设的思维和内涵。

关键词: 电化学原理; 认知规律; 内容重构; 新工科

中图分类号: G64; O6

Teaching Design of Electrochemical Principles Course Based on “Cognitive Laws”: Kinetics of Electron Transfer Steps

Jinfu Ma*, Hui Lu, Jiandong Wu, Zhongli Zou

School of Materials Science and Engineering, North Minzu University, Yinchuan 750021, China.

Abstract: The electrochemical principles course is a commonly offered course in disciplines such as chemistry, chemical engineering, materials science, environmental engineering, and renewable energy. The commonly used textbooks for this course are often written based on “disciplinary thinking,” which does not align with students’ cognitive laws. Based on the “cognitive laws,” the author has reconstructed the chapter on electron transfer step kinetics in the electrochemical principles course. This reconstruction will contribute to the achievement of students’ objectives and reflect the thinking and connotation of the construction of new engineering disciplines.

Key Words: Electrochemical principles; Cognitive laws; Content reconstruction; Emerging engineering education

电化学原理课程是化学、化工、材料、新能源等专业的必修课。电化学是研究电子导电相和离子导电相之间的界面上所发生的各种界面效应的科学^[1,2]。目前普遍使用的教材主要有李荻等著的《电化学原理》、高鹏著的《电化学基础教程》、查全性等著的《电极过程动力学导论》(更多是面向研究生)等教材。教材向来是基于“学科思维”和“知识结构”出发构建内容顺序, 以达到逻辑完整性。笔者从多年的教学感知, 电化学原理课程的逻辑思维与物理的逻辑思维有高度的相似性, 从认知规律对学习和教育过程的作用^[3]分析, 电化学原理应该更符合ETA物理认知模型^[4,5], 按照实验物理认知、理论物理认知、应用物理认知三个认知阶段的顺序进行学习更加有效。基于此, 本文对《电化学原理》课程中的“电子转移步骤动力学”章节的教学内容进行了重构, 使其更加符合学生的认知规律, 以达到好的学习效果, 以及训练学生的逻辑思维能力的教学目标。

收稿: 2023-09-14; 录用: 2023-10-30; 网络发表: 2023-11-22

*通讯作者, Email: ma_jinfu@nun.edu.cn

基金资助: 教育部-北京海瑞克科技发展有限公司产学研合作协同育人项目“面向行业需求的新能源材料与器件专业工程化训练路径探索”; 宁夏回族自治区线下一流本科课程(电化学原理及应用)

1 教材分析与教学内容顺序重构

本课程所使用教材为李荻等著的《电化学原理》(第四版),与由科学出版社出版、查全性等著的《电极过程动力学导论》等教材类似,教材中首先以活化能为起点,然后按照电极电位对活化能的影响、电子转移步骤的基本动力学参数、稳态电化学极化规律(包括经验公式、理论公式)的顺序呈现。基于教学目的,按照认知规律对教学内容进行了重构,且引入案例和相应的应用场景。

1.1 内容顺序重构的依据

从时间维度分析,早在1905年Tafel就根据实验结果总结出半对数极化曲线公式,即Tafel公式,其后Butler、Erdey-Gruz、Volmer等人在20世纪30年代初期才根据电极电势对电极活化能的影响提出了电极反应动力学的基本公式^[6]。因此,内容按照科学发展的时间顺序即符合认知规律,也能帮助学生从实验观察、唯象学和理论架构三个阶段构建电化学的科学体系,否则会使学生无法感知科学发展的探索过程。

从认知规律分析,通过适当的案例引入课程内容、再提出关于应用和理论的问题,使学生带着问题去学习并通过已有知识构建新知识,不仅符合学生从实验到理论的认知规律,并且能够激发学生的求知欲以及体验构建新知识的成就感。这种重构有利于提高课程学习的挑战度,更好地体现新功课建设的内涵和特征。

1.2 教学内容重构

根据学生的认知规律,将3节内容作为整体进行设计,按照案例导入(对案例中的电化学极化曲线进行认知分析)、经验公式在案例中的应用分析(成功之处与不足之处)、引出需要解决的理论问题(经验公式中参数的物理意义不明确)、从活化能入手进行理论公式推导、理论公式与经验公式的一致性分析的顺序(图1),使学生按照“认识现象-总结规律-理论分析”思路进行学习。

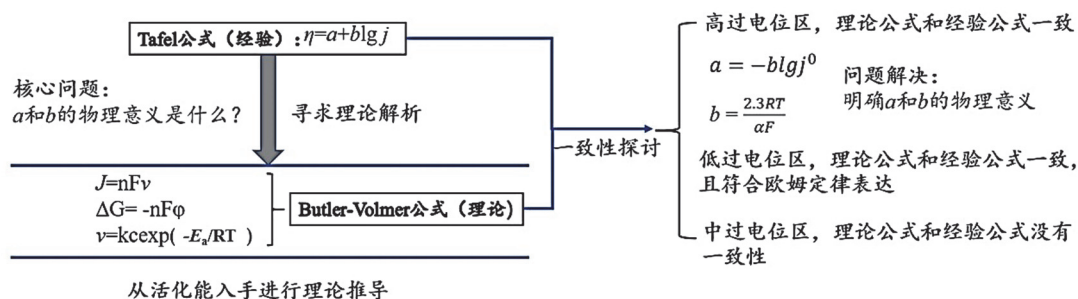


图1 电子转移步骤动力学教学内容逻辑重构思路

2 教学设计思路

从教学过程、教学内容设计、教学活动、教学要求、设计意图等五个方面进行设计:

1) 导课: 利用行业案例和教师科研展示分析, 达到设疑、点题、起兴的目的。

2) 以Tafel公式的意义和存在问题的解决为主线, 注重利用学生已有知识开展启发式教学, 利用板书、多媒体等加深知识点内容的讲述。在授课过程中, 注重提出问题, 与学生互动, 激发学生学习兴趣。

3) B-V公式的推导是重点, 也是难点。注重逻辑主线, 由浅入深进行推理, 形成“提出问题-分析问题-解决问题-应用场景”的思维逻辑。

引入行业案例: 从国家“双碳”战略、“双控”目标为起点, 导入燃料电池的原理及极化曲线, 特别是Tafel斜率在电催化领域的研究和应用, 引出描述极化曲线的经验公式:

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

第一步: 针对该公式, 首先从数学处理的思路出发, 将公式进行有条件的简化, 即 $j \rightarrow 0$, $\eta = \omega j$ 。

该简化表明，外电路电流趋近于0时，电流和电压间的关系符合欧姆定律，即不产生电化学极化，这与第四章电化学极化过程中的分析一致。

第二步：分析外电流不为零时的情况。得出的结论是：电压和电流的对数呈比例关系。

问题的提出：是不是除了外电流趋近于0的情况都符合Tafel公式？如果不是，那么Tafel公式适用的范围是什么？经验公式中 a 、 b 没有明确的含义，无法与电化学动力学参数对应起来，这样就与材料、电解质的改性产生不了关系，就无法提出相应的改进措施。

基于上个环节的问题，本环节主要的目的是从理论推导出发赋予Tafel公式中 a 、 b 物理意义，与电极材料联系起来，从抽象到具体。

以电极反应 $O + e^- \leftrightarrow R$ 为研究对象，由于仅涉及一种反应物，因此按一级反应动力学处理。利用学生在先修课程所学以下3个公式引导学生自行推导Butler-Volmer理论公式：

$$j = Fv \quad (1)$$

$$\Delta G = -F\Delta\phi \quad (2)$$

$$v = kc \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3)$$

对公式(1)要重点讲清具有普遍意义的反应速率如何与电流密度 j 联系起来；对公式(2)要重点讲清具有普遍意义的活化能与电极电位如何建立起关系；对公式(3)要重点讲清活化能与反应速率之间的关系。

以 $Ag^+ + e^- \leftrightarrow Ag$ 反应能垒分析出发说明活化能 E_a 与 ΔG 的关系。在实际的电化学反应过程中， ΔG 和 E_a 通常不会完全相等，它们描述了不同方面的反应特性。 ΔG 描述了反应的热力学性质，而 E_a 描述了反应速率的能垒。大多数情况下它们是不同的概念，具有不同的数值，但当电化学反应达到平衡时，反应的吉布斯自由能变数值上等于活化能的大小，此时可以在阿伦尼乌斯公式中用 ΔG 代替 E_a 。

从公式(1)、(2)可以看出，一个普适的物理量与电化学的转化系数就是 F ，这也是法拉第的伟大贡献。

重构后的逻辑为：反应活化能影响反应速率(公式(3))，反应速率通过 F 转化为电流密度，电极电位又影响活化能(公式(2))，这样就把电极电位的影响通过公式(3)引入到公式(1)，可以自然地建立起电极电位影响电流的基本理论公式。

对于阴极反应， $k_c = \exp\left(-\frac{\Delta G_c}{RT}\right)$ ，根据电子转移动力学理论， $\Delta G_c = \Delta G_{c,0} + \alpha F\Delta\phi$ ；

阳极反应， $k_a = \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{RT}\right)$ ，根据电子转移动力学理论， $\Delta G_a = \Delta G_{a,0} - \beta F\Delta\phi$ 。

将新的活化能表达式代入，整合后即可得到：

$$j = \vec{j} - \bar{j} = j^0 \left[\exp\left(-\frac{\alpha F}{RT} \Delta\phi\right) - \exp\left(-\frac{\beta F}{RT} \Delta\phi\right) \right] \quad (\text{Butler-Volmer公式}) \quad (4)$$

对公式(4)进行理论极化曲线图形化处理，并结合活化能图形对公式(4)进行理论解释(在教材中活化能图安排在本章内容的最开始，理解起来比较抽象)。

对新产生的电化学动力学参数 j^0 、 α 、 β 的物理意义进行讲解。

问题的产生：公式(4)难以求解，在电化学测试中无法依据该公式直接得出相应的动力学参数。公式(4)到底与Tafel经验公式有没有关联，如果有，如何解析Tafel公式中的 a 、 b 值？

基于以上问题，对公式(4)进行条件解析：

以阴极反应速率公式为例：

$$j_c = \vec{j} - \bar{j} = j^0 \left[\exp\left(\frac{\alpha F}{RT} \eta_c\right) - \exp\left(-\frac{\beta F}{RT} \eta_c\right) \right] \quad (5)$$

当处于高过电位时, 当 $\Delta\varphi$ (相当于 η_c)很大时:

$$\exp\left(\frac{\alpha F}{RT}\eta_c\right) \gg \exp\left(-\frac{\beta F}{RT}\eta_c\right) \quad (6)$$

忽略B-V方程右边后一指数项, 得:

$$j_c = j^0 \exp\left(-\frac{\alpha F}{RT}\eta_c\right) \quad (7)$$

两边取对数, 得:

$$-\Delta\varphi = -\frac{2.3RT}{\alpha F} \lg j^0 + \frac{2.3RT}{\alpha F} \lg j_c \quad (8)$$

对比公式(8)与Tafel公式, 它们之间有一致的形式, 且:

$$a = -\frac{2.3RT}{\alpha F} \lg j^0, \quad b = \frac{2.3RT}{\alpha F}$$

至此, 在第一环节提出的问题(Tafel公式中 a 、 b 的物理意义是什么? 反应哪些电化学反应动力学?)得以解决。且依据分析, Tafel公式适用的条件是: 25 °C时, $\eta_c > 116$ mV (对应于公式(5)中前项和后项相差100倍以上)。

结论分析: Tafel经验公式和Butler-Volmer理论公式在高过电位和低过电位区具有一致性, 并且通过理论公式的推导赋予了经验公式中参数的物理意义, 对以后利用Tafel公式进行实验分析和电极材料研究奠定基础。

应用举例: 以燃料电池用阴极催化材料研究为例, 电极上发生的反应为氧气还原反应(oxygen reduction reaction, ORR), 通过引入教师的科研或文献, 对以Tafel斜率比较催化材料对ORR性能差异并计算电子转移数等参数的方法进行分析, 从而帮助学生加深对课程内容的理解。

3 结语

基于“认知规律”对电化学原理课程中电子转移步骤动力学的章节内容进行了重构, 重构后的内容包括电催化研究案例及基于问题导向的教学内容, 整个教学内容完整、逻辑严谨, 有助于学生学习效果的提升和科学思维的锻炼。

参 考 文 献

- [1] 刘丹青, 苏轶坤, 王雷. 广东化工, 2016, 43 (2), 122.
- [2] 吴堂清, 黄勇力, 刘永雄, 雷维新, 李发国, 尹付成. 产业与科技论坛, 2022, 21 (11), 118.
- [3] 邓耿. 化学教育(中英文), 2023, 44 (2), 8.
- [4] 穆良柱. 物理与工程, 2022, 32 (5), 5.
- [5] 穆良柱. 物理与工程, 2021, 31 (2), 9.
- [6] 查全性. 电极过程动力学. 第3版. 北京: 科学出版社, 2002: 1.