

科教融合实验教学设计——以有机分子电氧化为例

闫世成*

南京大学现代工程与应用科学学院, 南京 210023

摘要: 开展科研和教学融合型化学实验教学, 将基础教学与科研有机结合, 以学以致用方式提升人才培养效果, 有助于推进教育教学改革进程。本实验以Ni(OH)₂电极有机电氧化反应为例, 设置了五个教学模块, 包含Ni(OH)₂电极制备与表征、Ni(OH)₂有机电氧化特性研究、催化活性中心原位电化学测定、电化学界面电荷转移机制和有机电氧化热力学的第一性原理研究等方面的实验教学, 涵盖宏观到微观电化学反应规律描述及其原位表征技术, 以达到通过实验教学促进学生对相关电化学理论知识的理解, 培养学生科研思维 and 创新能力。

关键词: 科教融合; 有机电氧化; 原位表征技术; 电催化反应机制; 学生培养

中图分类号: G64; O6

Experimental Teaching Design for the Integration of Scientific Research and Teaching: A Case Study on Organic Electrooxidation

Shicheng Yan *

College of Engineering and Applied Sciences, Nanjing University, Nanjing 210023, China.

Abstract: The integration of scientific research and education in chemistry laboratory teaching is instrumental in advancing educational reforms. By organically combining foundational instruction with research, this approach enhances talent development through practical application. Using the organic oxidation reaction on a Ni(OH)₂ electrode as a case study, this course comprises five instructional modules: preparation and characterization of the Ni(OH)₂ electrode, investigation of its organic oxidation characteristics, *in situ* electrochemical determination of the catalytic active center, analysis of charge transfer mechanisms at the electrochemical interface, and first-principles studies of the thermodynamics of organic oxidation. This curriculum spans from macroscopic to microscopic descriptions of electrochemical reaction mechanisms and their *in situ* characterization techniques. The objective is to deepen students' understanding of relevant electrochemical theories while fostering their scientific research skills and innovative thinking through hands-on experimental learning.

Key Words: Integration of scientific research and teaching; Organic electrooxidation; *In situ* characterization techniques; Electrocatalytic reaction mechanism; Student development

随着我国科技水平的不断提升, 相应地促进了教育教学改革的不断发展, 开展科教融合培养学生创新能力已经成为教育教学改革的重要内容之一。科教融合培养创新人才的理论研究和实践探索都取得了显著进展^[1-7]。特别是, 党的二十大报告明确指出: “教育、科技、人才是全面建设社会主义现代化国家的基础性、战略性支撑”, 以科研促进教学, 开展研究型教学已经成为教育教学改革

收稿: 2024-08-10; 录用: 2024-10-10; 网络发表: 2024-10-14

*通讯作者, Email: yscfei@nju.edu.cn

基金资助: 江苏省碳中和碳达峰专项资金(BE2022028-1); 国家自然科学基金委项目(52272217, 22372078, 52073006, 51872135, 51572121, 21633004)

的重要组成部分,教育的根本目的在于促进学生发展。以学生为中心,通过引入科学研究前沿成果、创新教学方法,开展基于科教融合的实验教学来重塑化学实验教学课堂,不仅有利于深化教学改革进程,也有利于训练学生综合运用多学科知识,培养学生的主动探索精神,构建自主学习方式,提升创新思维能力和综合素质,对“教师主导的学生成为教学主体”的教学模式构建具有重要意义。

在当前能源转型的大背景需求下,电能-化学能转换是规模化可再生能源供能体系构建的核心技术,涉及固液界面复杂电子转移过程。目前优秀的电化学教材如美国A. J. Bard等著的《电化学方法——原理和应用》,以及国内的经典教材如查全性等著的《电极过程动力学导论》、李荻等著的《电化学原理》、高鹏著的《电化学基础教程》,这些教程均能较为完善地阐述电化学基本理论。但电化学原理课程本身具有内容繁杂、理论较深的特点,给学生对基本电化学原理的掌握带来了一定难度,因此亟需开设与电化学原理相关的实验课程来加深对复杂知识点的理解,特别是开展科教融合的实验教学,不仅能够启发学生的探索求知欲,同时能够沉浸式体验理论应用所带来的乐趣。因此本实验期望通过简单的电化学实验设计,能够尽可能地涵盖更多的电化学理论,为学生提供完整的电化学理论应用与理解。

1 实验部分

1.1 实验目的

- (1) 深化理解有机电氧化反应基本原理及其数学表达。
- (2) 掌握电化学原位分析测试仪器的基本原理和使用方法。
- (3) 掌握电化学实验研究基本技能和初步分子量化计算。
- (4) 培养学生发现问题和解决问题的能力,培养科学思维,推动科教融合型实验教学改革。

1.2 实验原理

我们正处在从传统能源利用向新型清洁能源利用的转型阶段,电能-化学能转换是规模化存储可再生电力(比如风电、光伏发电等)为化学能的重要技术途径,有利于解决可再生能源波动性、间歇性和区域分布不均匀性,构建稳定的可再生能源供能体系。其中,有机电氧化可以将新能源产业与传统化工产业良好结合,实现阳极有机物转化同时阴极产生氢气。因此,本实验教学以满足新能源行业发展的培养需要为宗旨,构建教学科研融合型电化学实验教学课程体系。本实验选用Ni(OH)₂电极展开实验教学是基于以下几点:

1) Ni(OH)₂电极成分简单、稳定性高和催化机理明确,其电催化活性来自于Ni(OH)₂/NiOOH相变后的NiOOH催化作用;

2) Ni(OH)₂/NiOOH相变涉及明确的电子构型变化,有利于理解电催化反应界面电子转移机制;

3) Ni(OH)₂电极的有机电催化反应选择性好,产物明确,有利于理解催化反应机理。

因此,本实验主要围绕Ni(OH)₂电极对多种有机物的电氧化展开探索式教学,实验原理主要包含三部分,一是Ni(OH)₂电极有机电氧化机制,二是Ni(OH)₂电极有机电氧化电子转移机制,三是Ni(OH)₂电极有机电氧化热力学理论计算研究。

(1) Ni(OH)₂电极有机电氧化机制:在电化学反应过程中,外电压首先极化Ni(OH)₂发生氧化反应Ni(OH)₂ → NiOOH + H⁺ + e⁻,因此氧化Ni²⁺到Ni³⁺而呈现催化特性。这是由于高自旋的Ni²⁺具有3d⁸电子构型且d轨道电子占据为t_{2g}⁶e_g²,其e_g轨道均具有局域化的单电子占据,因而Ni(OH)₂并不具有催化性;而低自旋的Ni³⁺具有3d⁷电子构型且d轨道电子占据为t_{2g}⁶e_g¹,可见其e_g轨道具有可供电子转移的空轨道,使得NiOOH具有较好的催化活性。实验通过对比Ni(OH)₂电极在1 mol·L⁻¹ KOH电液中和在0.33 mol·L⁻¹有机物 + 1 mol·L⁻¹ KOH电解液中的极化曲线差异,来明确NiOOH是催化活性相,通过原位电化学拉曼光谱和原位并通过观察开路电压演化实验来确定NiOOH氧化有机物是自发的化学反应过程。

(2) Ni(OH)₂电极有机电氧化电子转移机制:根据Marcus电荷转移理论^[8],有机分子通过溶剂化

效应及其与催化活性中心相互作用，而达到与催化中心等能态，实现电子隧穿形成电流，也就是说，处于高价态的催化活性中心与分子基元反应物种通过轨道交叠形成成键轨道作为电子转移的能量通道，二者之间电子转移通过等能级电子隧穿实现，催化中心通过高价活性离子的未占据轨道直接转移电子。

(3) Ni(OH)₂电极有机电氧化热力学理论计算研究：通常有机电氧化遵从亲核反应机制，即分子亲核原子攻击电极亲电的催化活性中心，双描述符局部软度值(Dual local softness, Δs_k)可以有效指示分子中的亲核原子，通常原子的 Δs_k 值越负代表其成为亲核攻击位点的可能性越大。对于电化学氧化反应来说，电极费米能级需要低于最高占据分子轨道能级(Highest occupied molecular orbital, HOMO)，以保证分子HOMO能级的电子具有足够的驱动力流向电极活性中心。第一性原理计算可以确定电极材料的费米能级，而对于Ni(OH)₂电极来说，NiOOH是活性催化相，因此通过理论计算确定NiOOH的费米能级和有机分子的HOMO能级之间的关系，可以有效判定有机电氧化发生的可能性。而对于有机电氧化来讲，既要满足能够发生亲核攻击，同时其HOMO能级与电极费米能级之间也要满足电子转移的热力学要求，可见(Δs_k , HOMO)组合判据可以作为有机电氧化发生与否的有效判据。

1.3 主要仪器与试剂

1.3.1 主要仪器

本实验主要用到的电化学测试仪器和原位电化学表征仪器如下：透射电子显微镜(JEOL 3010, 日本电子株式会社)、X射线光电子能谱(PHI5000 Versa Probe, 日本ULVAC-PHI公司)、拉曼光谱仪(XPlora PLUS, 法国HORIBA Scientific公司)、紫外-可见分光光度计(UV3600, 日本Shimadzu公司)、电化学工作站(CHI 660, 上海辰华仪器有限公司)。考虑到本课程所涉及使用相对精密的表征仪器，教学实施过程中可能面临受限于教学资源和仪器机时有限等问题，其中拉曼光谱仪和紫外-可见分光光度计可以采用教学仪器替代，如果不具备透射电子显微镜和X射线光电子能谱等相应的教学资源的情况下，可以采用相应的虚拟实验室教学软件替代。理论计算教学部分可以在微型工作站上完成，建议计算资源配置为英特尔®酷睿™Intel i7-12700处理器(12核, 20线程, 基础频率2.1 GHz)和RAM 32 GB内存。

1.3.2 主要试剂和材料

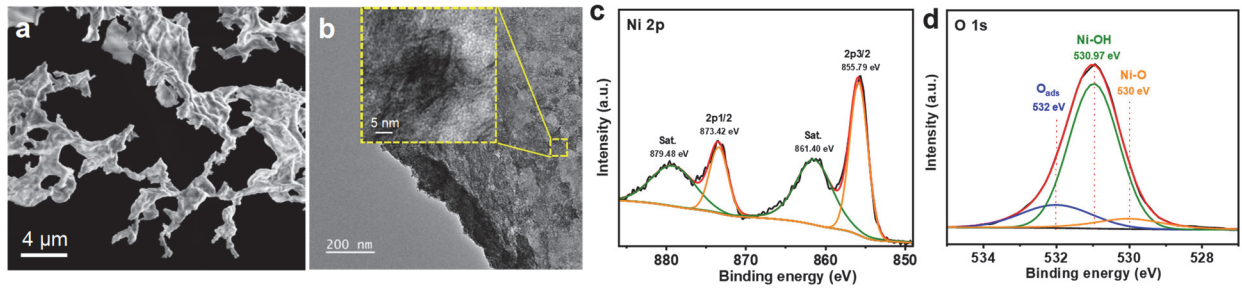
本实验用到主要试剂：氢氧化钾和四水醋酸镍(分析纯)从上海毕得医药科技股份有限公司采购，丁二酮肟二钠盐八水合物、甲醇、乙醇、苯甲醇、尿素和苯甲胺(分析纯)从上海阿拉丁生化科技股份有限公司采购，泡沫镍从合肥科晶材料技术有限公司采购。

1.4 实验教学内容

1.4.1 Ni(OH)₂电极制备与表征

本实验采用直接电沉积法制备Ni(OH)₂，以Ag/AgCl作为参比电极、2 × 1 cm²泡沫镍作为工作电极和2 × 1 cm² Pt片作为对电极的三电极体系制备Ni(OH)₂电极。首先将泡沫镍裁剪成2 × 1 cm²的电极片，在3.0 mol·L⁻¹ HCl溶液里超声处理30 min和在超纯水和酒精溶液里各超声处理10 min，而后经氮气吹扫干燥待用。配制50 mL浓度为0.025 mol·L⁻¹的Ni(CH₃COO)₂·4H₂O溶液作为电解液(pH = 7.5)，在-3.5 V (本实验中所给出的电极电压均相对于可逆氢电极, Reversible hydrogen electrode, RHE)电压下电化学沉积120 s，获得1 × 1 cm² Ni(OH)₂电极，并经去离子水洗涤和氮气吹扫干燥后待用。

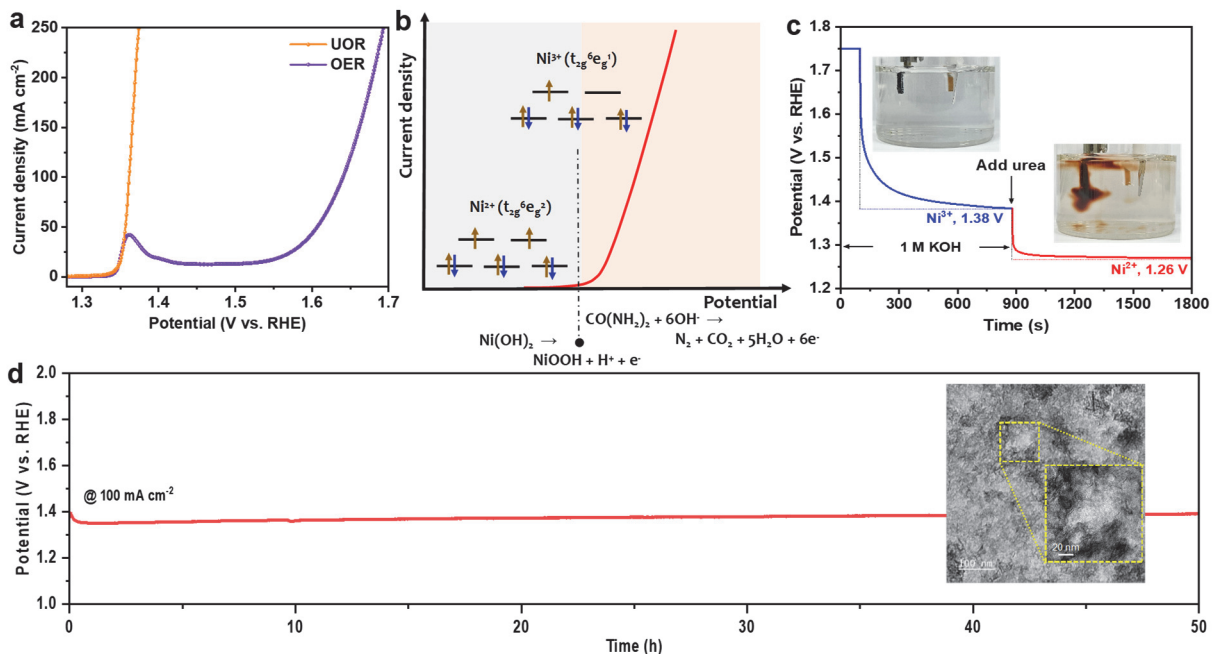
本实验采用扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)和X射线光电子能谱(XPS)确定电极材料形貌、物相和组成成分。所制备的Ni(OH)₂电极呈现凝胶状态(图1a)，且高分辨透射电子晶格像观察不到晶格条纹(图1b)，说明所制备的Ni(OH)₂为非晶态，X射线光电子能谱分析显示(图1c, 1d)，Ni 2p XPS展现了典型的Ni²⁺的结合能(Ni 2p_{1/2}结合能为873.42 eV，卫星峰为879.48 eV；Ni 2p_{3/2}结合能为855.79 eV，卫星峰为861.40 eV)，O 1s XPS探测到了Ni-OH(结合能530.97 eV)、Ni-O(结合能530 eV)以及吸附水中的O信号(结合能532 eV)。这些实验证据证明了所制备的电极为非晶态Ni(OH)₂。


图1 Ni(OH)₂电极材料形貌、物相和成分分析

(a) SEM图; (b) TEM图, 插图为高分辨晶格像; (c) Ni 2p芯能级XPS谱; (d) O 1s芯能级XPS谱

1.4.2 Ni(OH)₂有机电氧化特性研究

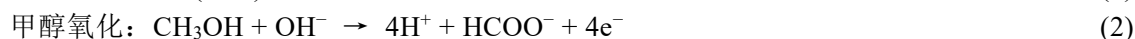
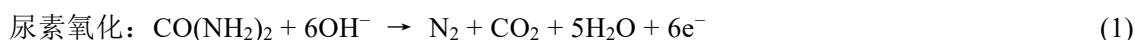
以尿素氧化(Urea oxidation reaction, UOR)为例^[9], 尿素电氧化的理论电位是0.37 V, 而水氧化反应(Oxygen evolution reaction, OER)的理论电位为1.23 V, 而Ni²⁺/Ni³⁺氧化电压大于1.3 V, 考虑OER反应的过电位, 通常认为NiOOH并不能直接触发OER反应发生, 因此可以通过对比UOR和OER的线性扫描伏安曲线, 确定UOR发生的电化学特性。通过与OER线性扫描伏安曲线对比, 可知在Ni(OH)₂被氧化为NiOOH后立即发生UOR反应(图2a)。这意味着NiOOH具有有机电氧化活性, 也就是说一旦Ni²⁺(t_{2g}⁶e_g²)被氧化为Ni³⁺(t_{2g}⁶e_g¹), UOR反应随即在Ni³⁺活性中心发生(图2b)。极化电极到法拉第电流区域(比如1.75 V), 而后检测开路电压衰减(图2c), 发现开路电压将衰减至1.38 V, 为NiOOH物相存在的电压区间, 表明NiOOH对于OER反应来说是无催化活性的, 然后当向电解液中添加尿素(浓度0.33 mol·L⁻¹)时, 开路电压将从1.38 V再次衰减至1.26 V, 为Ni(OH)₂物相存在的电压区间。以丁二酮肟分子(DMG)作为螯合剂探测Ni²⁺的生成, 当添加尿素后, 立即发生了NiOOH氧化尿素后被还原为


图2 Ni(OH)₂有机电氧化特性测试

(a) 线性扫描伏安曲线(LSV)图; (b) Ni(OH)₂电极极化及有机电氧化规律示意图, 插图显示了Ni²⁺和Ni³⁺ d轨道电子构型; (c) 在1 mol·L⁻¹ KOH电极液中极化Ni(OH)₂在1.75 V后其开路电压衰减以及添加尿素后诱发的开路电压二次衰减, 插图显示了以丁二酮肟分子作为螯合剂探测Ni²⁺; (d) Ni(OH)₂电极在100 mA·cm⁻²尿素氧化电流下的稳定性, 插图显示了50 h尿素氧化反应后的Ni(OH)₂的TEM电镜照片

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的反应, 因此电极附近的电解液因为生成了 $\text{Ni}^{2+}(\text{DMG})_2$ 配合物而呈现红色(图2c插图), 表明 NiOOH 和尿素之间发生了自发的化学反应, 代表 NiOOH 具有足够高的尿素氧化能力, 也就是说 Ni^{3+} 是具有有机电氧化活性的。

通常电极在电化学反应过程中存在电化学腐蚀和电解液腐蚀现象, 因此电极的稳定性是影响电化学装备寿命的主要因素。为评价 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 电极稳定性, 执行了 $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 恒电流密度下50 h电化学测试(图2d), 在50 h测试过程中电极电压稳定在1.36 V左右, 显示了良好的尿素氧化电化学性能稳定性。对反应后的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 进行TEM电镜观察发现和原始制备的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 展现了相同的非晶态结构(图2d插图), 进一步说明电极具有良好的电化学稳定性。实验中所涉及的有机电氧化反应方程如式(1)–(5)所示, 尿素氧化产物为 N_2 、 CO_2 和 H_2O , N_2 产物可以通过气相色谱检测(比如Agilent 8860气相色谱); 甲醇和乙醇的氧化产物为甲酸和乙酸可以通过液相色谱检测(比如Shimadzu LCMS-2050液相色谱), 苯甲醇氧化产物为苯甲酸可以通过红外光谱检测 COOH 振动吸收峰确认, 其波数一般在 $1680\text{--}1720 \text{ cm}^{-1}$ 之间; 而考虑到苯胺氧化产物为苯甲腈具有一定的毒性, 建议这一反应仅开展理论研究教学, 以说明氨基中的N是亲核反应位点。



1.4.3 催化活性中心及其电荷转移机制

原位电化学表征手段是进一步确认 Ni^{3+} 是有机电氧化催化活性中心的有效手段。原位电化学拉曼谱分析显示(图3a), 电压低于1.3 V时, 探测到的是 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的特征拉曼信号(448 cm^{-1} 和 490 cm^{-1}), 而电压高于1.3 V时, 探测到了 NiOOH 的特征拉曼信号(472 cm^{-1} 和 555 cm^{-1}), 同时电化学原位紫外-可见吸收谱也在电压高于1.3 V时观察到了500 nm处 Ni^{3+} 的吸收峰(图3b), 这些实验证据说明在电化学UOR反应过程, Ni^{3+} 是催化活性中心。不同电压下的电化学阻抗波特图清晰地呈现了低频区的催化层/电解液界面以及催化层/导电基底界面的相位角变化(图3c), 可见当电压高于1.3 V时, 催化层/

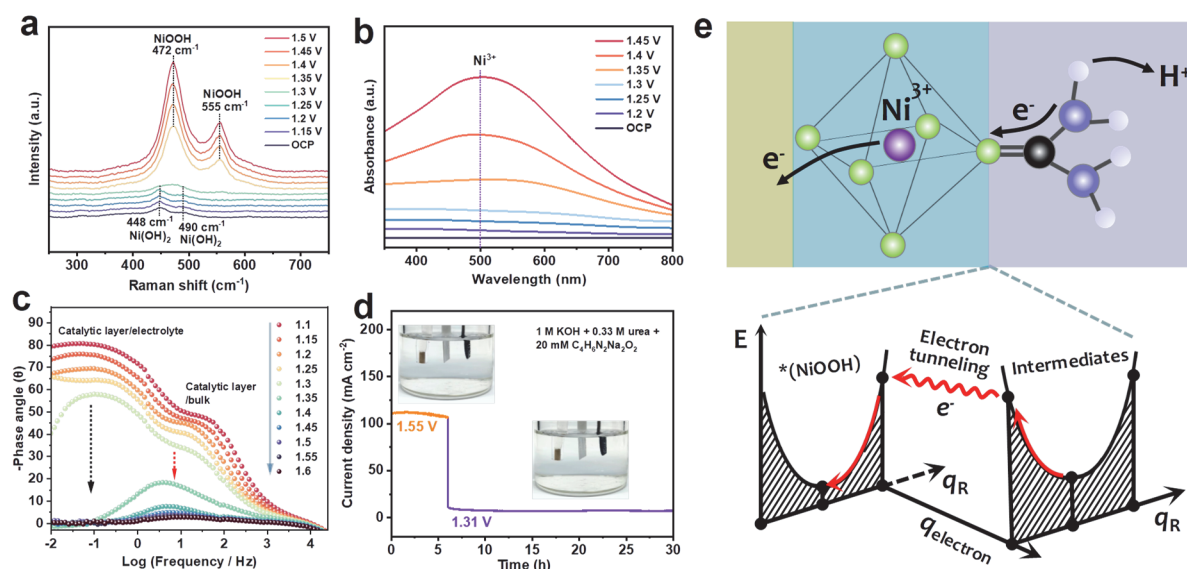


图3 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 有机电氧化催化活性中心原位电化学表征及其电荷转移机制

(a) 原位电化学拉曼谱; (b) 原位电化学紫外可见吸收谱; (c) 不同电压下的电化学阻抗波特图谱; (d) 不同电压下的*i-t*曲线, 插图显示了丁二酮肟分子作为整合剂探测 Ni^{2+} ; (e) 有机电氧化电子转移机制

电解液界面的相位角突然消失，这代表了一旦UOR发生，Ni³⁺催化中心与尿素分子之间的电子转移动力学极快。在1.5 V下恒电位*i-t*测试5 h以及切换电位到1.31 V *i-t*测试25 h，均未探测到在UOR反应过程中Ni²⁺的存在，说明UOR电子转移是经由Ni³⁺催化中心直接转移。根据Marcus电荷转移理论，当电极极化Ni²⁺到Ni³⁺等能电子转移态时，尿素分子也通过溶剂化效应及其与活性中心的相互作用而调整其几何构型达到等能电子转移态，因此克服Frank-Condon势垒(活化能)而发生等能宏量电子转移(图3e)。

1.4.4 机电氧化热力学的第一性原理研究

对于分子氧化反应来说，其电子是经由最高占据分子轨道(HOMO)能级注入到电极的，因此分子的HOMO能级和电极费米能级之间的关系可以作为反应能否发生的热力学判据。此外，机电氧化通常是通过分子亲核攻击活性中心完成反应的，利用密度泛函理论计算分子中原子的双描述符局部软度值(Δs_k)的大小可以帮助判断分子中的亲核原子位，通常原子的 Δs_k 值越负代表其成为亲核攻击位点的可能性越大。因此计算有机物分子的双局部软度(Δs_k)和最高占据分子轨道(HOMO)，能够确定有机物中可能的亲核位点和有机物电氧化的热力学化学势。为了对比一系列小分子的反应可能性和预测反应位点，实验监测了几种含有具有代表性亲核官能团有机小分子的LSV曲线(图4a)：羟基(甲醇、乙醇、苯甲醇)、羰基(尿素)和氨基(苯甲胺)。LSV曲线显示有机分子电氧化电流均出现在NiOOH生成电压，表明均遵循Ni³⁺是氧化活性中心机制。使用Gaussian 09W软件进行分子量化计算，采用6-31G基组和B3LYP泛函，对一系列有机小分子进行了结构优化和量子化学参数计算。其中，苯甲醇和苯甲胺采用6-31G(*d,p*)基组，增强了价电子轨道的空间柔软性。分子中某个原子(*k*)的简缩Fukui函数 f_k 通过以下公式计算^[10,11]：

$$f_k^+ = q_{N+1}^k - q_N^k \quad (6)$$

$$f_k^- = q_N^k - q_{N-1}^k \quad (7)$$

其中， q^k 是原子电荷量，*N*是体系电荷数。

那么，简缩的双描述符 Δf_k 就可以通过以下公式计算：

$$\Delta f_k = f_k^+ - f_k^- = q_{N+1}^k - 2q_N^k + q_{N-1}^k \quad (8)$$

将分子软度*S*乘以双描述符 Δf_k 就能得到分子上的所有原子的双局部软度 Δs_k ，公式如下：

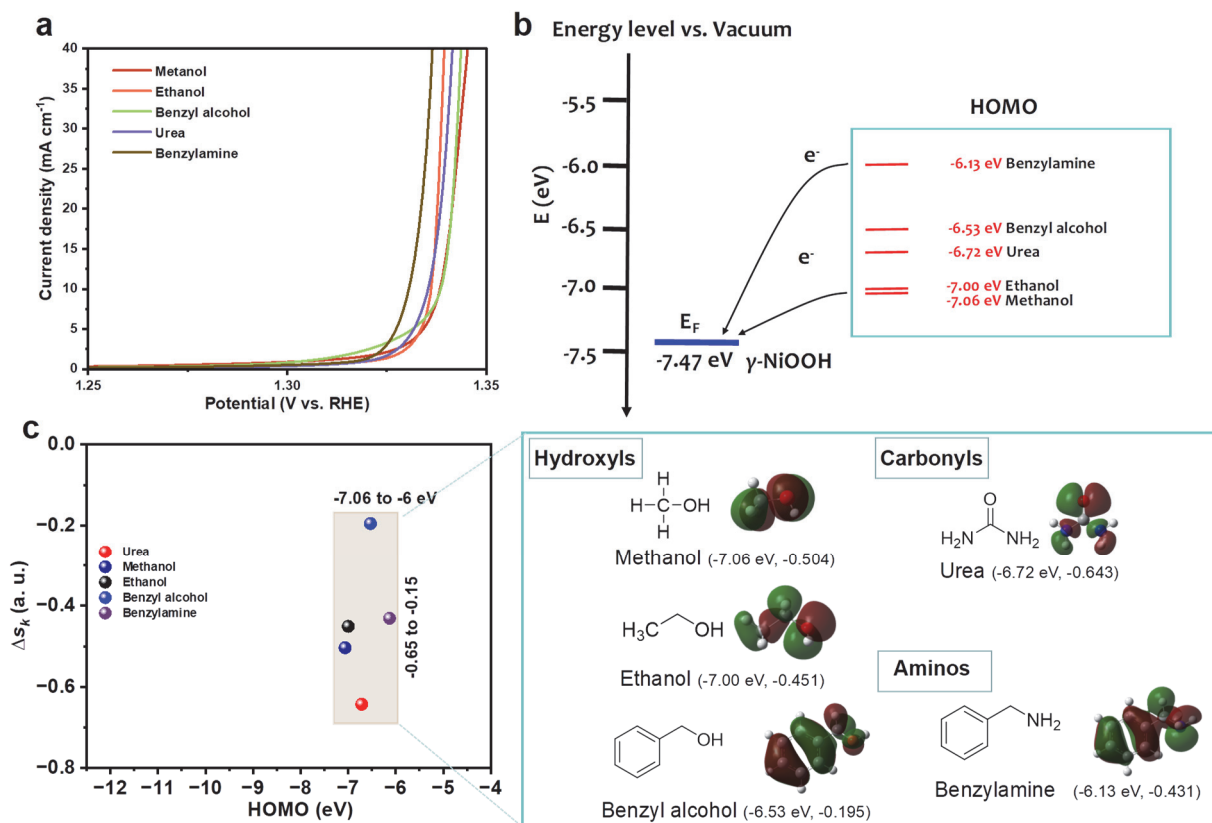
$$\Delta s_k = S \Delta f_k \quad (9)$$

可见，通过比较 Δs_k 值可以对比任意原子的分子内亲核性和分子间亲核性。对于无机物，绝对零度下，费米能级(Fermi level)是电子占据的最高能级，等于化学势。通过对比无机物的费米能级和有机物的HOMO能级之间的关系，能够作为反应能否发生的热力学判据。为了计算NiOOH的费米能级，使用DMol³软件包进行相应模型的密度泛函计算和量子化学数据计算。计算采用PBE泛函的广义梯度近似(GGA)描述交换关联能，通过DND基组优化所有自旋未束缚电子，使用有效核电势(ECP)方法将Ni(3*d*⁵4*s*²)作为价电子。此外，还采用了Grimme提出的DFT-D2方法来描述范德华力相互作用。NiOOH的费米能级计算包含^[12]：

1) 模型建立：NiOOH的空间群为*P1*，晶系为三斜，晶格常数为*a* = 4.951、*b* = 13.477、*c* = 25.000 Å (1 Å = 0.1 nm)。在(100)面切出表面模型NiOOH(100)，这样包含三个原子层的模型包含12个镍原子、24个氧原子和6个氢原子。考虑氧空位对NiOOH电学和催化性能的重要影响，在NiOOH(100)表面模型上扣除一个氧原子，以模拟不饱和配位的Ni位点作为高活性面，标记为NiOOH(100)-O_v；

2) 结构优化：使用以上参数，对建立的NiOOH(100)-O_v进行结构优化。规定结构优化参数中能量容限为1 × 10⁻⁵ Ha，力容限为0.002 Ha·Å⁻¹，位移容限为0.005 Å；

3) 费米能级计算：优化模型结构后，计算体系的功函数(W_F)。对于给定的固体模型，费米能级(E_F)由方程 $E_F = E_{VAC} - E_F$ 定义，其中真空能级(E_{VAC})是远离任何固体表面的静止电子的能级，而功函数(W_F)是费米能级处的电子逃逸到真空的能垒。计算得到NiOOH(100)-O_v的费米能级为-7.47 eV。

图4 理论计算理解Ni(OH)₂有机电氧化热力学

(a) 羟基(甲醇、乙醇、苯甲醇)、羰基(尿素)和氨基(苯甲胺)不同官能团有机分子电氧化LSV曲线；(b) 理论求解的有机分子HOMO能级和NiOOH催化相费米能级关系；(c) 理论求解的有机分子中亲核原子的双描述符局部软度值(ΔS_k)和HOMO能级，插图显示了有机分子结构式、HOMO能级分布及其(HOMO, ΔS_k)组合值

计算结果显示所考察的有机分子(HOMO, ΔS_k)组合参数均满足亲核攻击和自发反应热力学需求(图4b和4c), 也就是NiOOH的费米能级低于有机分子的HOMO能级, 使得HOMO能级的电子有足够的驱动力流向电极费米能级, 而亲核原子的 ΔS_k 值也足够负, 代表有机分子中的亲核原子与Ni³⁺活性中心具有强相互作用建立电子转移通道。

2 实验安排和教学建议

实验融合多个二级学科的理论知识与实验技能, 既可以作为综合化学实验对高年级本科生开设, 也可模块化为基础化学实验对低年级学生开展, 课程建议采取线上线下相结合教学形式, 即每一实验教学模块采用线下教学方式, 而其相应的理论教学部分采取线上教学方式, 具体教学实践环节如表1所示。

2.1 课前准备

教师在课前一周完成课程介绍及实验分组, 发布课程任务, 学生根据任务梳理知识点并提交实验初步方案。教师听取学生初步实验方案汇报, 评估实验方案可行性, 并提出改进指导意见, 同时考查学生相关知识的理解深度, 引导学生构建完善的电化学知识体系。同时, 学生需要根据实验安排调研所需实验设备的基本原理, 并学会相关数据处理技能, 完成实验前期知识和实验技能准备工作。

表1 教学实践环节设计

课程安排	完成内容	时间安排
课前准备	教师公布子任务并介绍相关任务要求，完成任务分组	开课前一周(2学时)
实验前准备	学生根据子任务要求制定实验方案，并总结相应的知识点以及必要的公式推导，与教师汇报并讨论实验方案	开课前一周(4学时)
实验过程 (备注：所设置课时仅包含实验教学部分，理论总结部分为教学前置内容，需要学生独立完成)	教学内容一、Ni(OH) ₂ 电极制备与表征(线上教学内容：总结电沉积制备原理，非平衡态热力学知识体系) 教学内容二、Ni(OH) ₂ 有机电氧化特性研究(线上教学内容：推导Butler-Volmer公式，Tafel公式) 教学内容三、催化活性中心原位电化学测定(线上教学内容：总结电化学双电层理论模型) 教学内容四、电化学界面电荷转移机制(线上教学内容：总结Marcus电荷转移理论) 教学内容五、有机电氧化热力学的第一性原理研究(线上教学内容：总结前线轨道理论)	第一次实验课(6学时) (4学时样品制备+2学时表征仪器) 第二次实验课(4学时) 第三次实验课(4学时) 第四次实验课(4学时) 第五次实验课(4学时)
实验总结	分析讨论实验结果，总结相应知识体系，撰写报告	课后自主学习(6学时)
成果交流	任务组汇报及成绩评定	结课与考核(4学时)

2.2 课中实践

学生按照实验书要求完成实验前原材料准备、仪器设备调试等准备工作，完成实验探究，并做好数据记录。本实验各个子任务包含：Ni(OH)₂电极制备与表征；Ni(OH)₂有机电氧化特性研究；催化活性中心原位电化学测定；电化学界面电荷转移机制；有机电氧化热力学的第一性原理研究。每个子任务均需要4学时，此过程需要教师随时关注学生的实验情况，并及时给出可行性建议或启示。

2.3 课后反馈

学生需对实验过程中收集到的数据进行处理及分析，并根据实验现象推导实验原理，绘制实验机理图并给出各步反应方程式，同时对应实验专题总结相应知识点。在Ni(OH)₂电极制备与表征实验部分需要总结电沉积制备原理以及非平衡态热力学知识体系；在Ni(OH)₂有机电氧化特性研究部分需要推导Butler-Volmer公式和Tafel公式；在催化活性中心原位电化学测定部分需要总结电化学双电层理论模型；在电化学界面电荷转移机制部分需要总结Marcus电荷转移理论；在有机电氧化热力学的第一性原理研究部分需要梳理前线轨道理论。在课后一周，以小组为单位进行课程汇报，学生互评为主，指导教师评价为辅。此过程需要教师及时为学生答疑解惑提供指导，并根据成果报告及汇报情况统计学生成绩。

模块化的实验教学内容可根据实验室条件及课程学时任意组合，同时可根据教学深度要求适当外延知识体系，引入电化学前沿研究内容，激发学生科研思维和热情。基于科教融合的综合化学实验教学通过项目式教学与体验式学习融合。在教学过程中教师可通过探讨式教学、案例式教学、启发式教学和引导式归纳总结教学提升学生多学科交叉融汇贯通的能力，确保以学生为中心，拓展本科基础化学实验课堂。

3 结语

本实验以Ni(OH)₂电极有机电氧化为范例进行科教融合式实验教学探索，通过模块化实验专题教学探索将电化学理论教学与科研型实验教学相结合，期望通过简单的电化学实验涵盖更多的电化学知识体系，并将科研思维引入电化学实验教学，不仅深化学生对电化学知识的理解，同时也提升学生科学思维方式和拓宽思维维度以及驾驭知识的能力，提升多学科交叉知识融会贯通的能力。实验

设计简单但实验原理涉及知识体系深刻，能够充分锻炼学生的创新思维和实践能力。课程教学内容可根据需要进行灵活拓展和组合，有利于教师根据学生实际教学效果进行教学调整和教学改革。本科教融合的实验教学设计针对电化学的物理、化学、材料多学科交叉特点，提出了一种新的教学探索，有助于创新型人才培养。

参 考 文 献

- [1] 郑胜彪, 李亮, 张妮妮, 包睿敏, 胡瑞章, 唐婧. 大学化学, **2024**, 39 (7), 345.
- [2] 房川琳, 藏丽娟, 宋红杰. 实验室科学, **2024**, 27 (1), 49.
- [3] 郝一达, 乔丹, 孙琦, 丁立军, 海波, 魏航. 化学教育, **2024**, 45 (4), 47.
- [4] 朱永明, 胡会利, 于元春, 李旭东, 高鹏. 大学化学, **2024**, 39 (8), 44.
- [5] 周光礼, 周详, 秦惠民, 刘振天. 中国高教研究, **2018**, No. 8, 11.
- [6] 武丽艳, 李琰, 程鹏. 高等理科教育, **2009**, No. 4, 117.
- [7] 邱宏, 徐美, 于明鹏, 吴平, 王凤平. 高等理科教育, **2020**, No. 6, 28.
- [8] Marcus, R. A. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1964**, 15, 155.
- [9] Yan, Y. D.; Wang, R. Y.; Zheng, Q.; Zhong, J. Y.; Hao, W. C.; Yan, S. C.; Zou, Z. G. *Nat. Commun.* **2023**, 14, 7987.
- [10] Morell, C.; Grand, A.; Toro-Labbé, A. *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 205.
- [11] Fuentealba, P.; Pérez, P.; Contreras, R. *J. Chem. Phys.* **2000**, 113, 2544.
- [12] Friebe, D.; Louie, M. W.; Bajdich, M.; Sanwald, K. E.; Cai, Y.; Wise, A. M.; Cheng, M.; Sokaras, D.; Weng, T.; Alonso-Mori, R.; *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 1305.