

2020-02-28

Insight into the Important Solid/Liquid Double Layer from First-Principles Calculations

Ya-hui FANG

Zhi-pan LIU

2. Shanghai Key Laboratory of Molecular Catalysis and Innovative Materials, Department of Chemistry, Key Laboratory of Computational Physical Science (Ministry of Education), Fudan University, Shanghai 200433, China,; zpliu@fudan.edu.cn

Recommended Citation

Ya-hui FANG, Zhi-pan LIU. Insight into the Important Solid/Liquid Double Layer from First-Principles Calculations[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2020 , 26(1): 32-40.

DOI: 10.13208/j.electrochem.181243

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol26/iss1/9>

This Review is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

DOI: 10.13208/j.electrochem.181243

Article ID:1006-3471(2020)01-0032-09

Cite this: *J. Electrochem.* 2020, 26(1): 32-40

Http://electrochem.xmu.edu.cn

固液界面双电层的理论计算模拟

方亚辉¹, 刘智攀^{2*}

(1. 上海应用技术大学, 上海 201418; 2. 复旦大学, 上海 200433)

摘要: 固液界面双电层在电化学中处于核心地位. 如何发展一个理论方法, 在该方法的框架下计算双电层的平衡性质和动力学性质一直以来都是理论研究的难点和热点. 本文总结了最近十几年第一性原理计算方法在计算双电层平衡性质和电催化反应的进展, 如热力学方法、反应中心模型以及双参考方法. 并进一步详细地阐述了基于周期性均匀介质溶剂化模型 (DFT/CM-MPB) 对于固液界面双电层的研究, 该方法能够计算双电层的平衡性质(零电荷电势和微分电容)和表面相图, 在此基础上能深入研究基元反应的电荷转移系数, 并结合微观动力学推导出宏观的 Tafel(电流-电势)曲线. 并列出了该方法对于重要电化学反应(如氢电极反应)的应用实例.

关键词: 固液界面双电层; 周期性均匀介质溶剂化模型; 第一性原理; 微分电容; 电荷转移系数; Tafel 动力学

中图分类号: O641; O646

文献标识码: A

固液界面双电层的电子和几何结构是电化学反应的核心. 目前有关电化学双电层的理解主要来自于宏观性质的测量, 如平衡性质电容(C_d)和动力学性质的电流-电势曲线(Tafel 动力学)以及基于经典泊松-玻尔兹曼静电理论的 Gouy-Chapmann 和 Stern 的理论模型 (GCS 模型). 最新发展的第一性原理方法可以从原子水平定量计算双电层的平衡性质和动力学过程. 该方法也为人们深入理解和设计固液界面电化学反应提供了新的视角. 本文主要综述最近第一性原理方法对于固液界面双电层平衡和动力学性质研究.

固液界面双电层的深入理解有助于分析电极性质和反应机理, 并进一步设计所需要的电极. 但由于固液界面的电化学吸附、水、电解质以及氧化还原反应的发生, 难以准确测量双电层的性质, 尤其对于活性过渡金属. 如常用的 Pt 电极催化剂, 不同实验方法测得的零电荷电势 (pzc) 和微分电容 (C_d) 在一定范围内不尽相同 (pzc: 0.2 ~ 0.4 V; C_d : 14 ~ 20 $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$)^[1-3]. 同时, 由于电极/溶液界面的复杂性, 反应机理及催化活性的理解主要通过电流-电势曲线(如 Tafel 方程)获得. 电极性质可通过过电势 η 和电流 I_{gi} 的斜率 b 归类 (方程 (1)). 结合 Arrhenius 方程和过渡态理论, Tafel 斜率 b 可通过

表观电荷转移系数(CTC)求得(方程(2)), 其中 α 为 CTC, T 为温度, F 为 Faraday 常数, 其值由反应机理和基元反应的 CTC 决定. CTC 在电化学中有着重要的性质, 反映了电化学基元反应中电子转移的本质, 通常情况下认为 0.5(单电子转移)和 0(无电子转移). 然而, 如何准确地确定基元反应的 CTC 对于理论和实验都是一个具有挑战性的问题.

$$\eta = a + b \lg i \quad (\eta = U - U_0) \quad (1)$$

$$b = 2.3RT/\alpha F \quad (2)$$

因此, 人们迫切需要发展新的实验和理论方法来处理固液界面双电层间的多体相互作用问题, 如电化学势、吸附物、表面结构及溶液如何影响双电层的性质及氧化还原反应的活性. 在这些方法的基础上, 人们期望能够从原子水平来处理和理解双电层对于化学反应影响. 过去几十年, 第一性原理的方法已经开始用于电化学的研究并且能够提供有关电化学反应的重要性质. 一些方法通过大量计算能够预测界面的平衡性质, 如第一性原理分子动力学, 但这些方法一般不能用来计算电化学反应条件下罕见的动力学事件(如化学反应). 对于电化学反应的研究也在最近十几年逐步展开, 如计算中间体的原子结构、能量以及反应机理的计算. 最近, Liu 研究小组发展了基于周期性的 DFT/CM-MPB

固液界面理论方法,在这个统一的理论框架条件下,可以处理电极/溶液界面的静态/平衡性质(如 pzc , C_d)和动力学性质(化学反应).

第一性原理在电化学领域的快速发展和应用,需要详细地综述最近关于本领域的最新发展,期望更够激发更多关于本领域的兴趣和研究.在本文中,作者主要集中阐述关于计算平衡态性质(pzc 和 C_d)和 Tafel 动力学以及两者相关性最近的研究进展.作者将会讨论如何从静态性质和反应路径的计算,推导出能与实验比拟的电流-电势曲线,并如何将该方法应用到重要的电化学反应,如氢气析出.

1 第一性原理的电化学方法

过去几十年,固液界面双电层的模拟一直是理论研究的热点.基于经典力学的各种理论方法探讨了这一热点课题,比如蒙特卡洛方法(Canonical Monte Carlo)^[4-5]、Wertheim-Lovett-Mou-Buff(WLMB)积分方程^[6-7]、修正的泊松-波尔兹曼方程(modified Poisson-Boltzmann)^[8-10]、分子动力学(molecular dynamics)^[11-12]和 Anderson-Newns model^[13]等方法.这些方法能描述电极/溶液界面的一些微观性质,如界面水的动态结构^[12,14]和电化学的双电层结构^[4].但由于电极的电子结构、溶液的分布以及极化条件等都对固液界面双电层发生的反应影响甚大,对于电催化化学反应的研究需要研究更加可靠的方法.因此,必须使用更加可信的量子力学方法来计算电化学反应的能量变化.最近基于第一性原理的方法被发展用来处理电化学双电层界面和研究电化学反应详细机理,其计算方法在处理电极催化反应方面显示了强大的能力.

由于电化学反应的复杂条件,如电极表面、吸附物、电化学势(表面带电)和电解质溶液^[15-16],为了正确模拟电化学环境,需要考虑电化学势以及极化条件下固液界面的变化,故所有的方法优缺点并存.目前的方法主要应用热力学方法以及完好没有重组的晶面,水也常被处理成静态的冰型结构.对于缺陷/重组表面以及纳米颗粒的研究,电化学反应动力学的多尺度以及光电化学的模拟仍然存在很大的挑战^[17-18].考虑到实验的快速进步,尤其是更为复杂的光电系统的出现,目前处理固液界面双电层的方法仍然有很大的空间用于这些体系的发展和材料的设计.

为了模拟电化学电场环境,研究者通过在哈密

顿量中加入额外的势能来模拟垂直于表面的均匀电场,并用此研究电场对化学反应的影响^[9].为了更加真实地模拟电极和溶液的相互作用,Anderson 研究小组做了一系列的努力. Anderson 与其合作者发展了一种半经验的原子叠加和电子离域的分子轨道方法模拟电极界面.在该模型中,电化学势(U)用能带移动的方法计算^[20].稍后,Anderson 组又发展了反应中心模型^[21-26],他们使用小的金属团簇模型来模拟电极反应中心(如图 1(A)所示),并提出了两种计算可逆电势的方法.第一种方法是使用方程 $\Delta G_0 = -nFU_0$ 计算可逆电势(U_0),方程中的自由能 ΔG_0 可由计算反应物和产物的反应能获得.第二种方法相对复杂一些,涉及计算反应体系的电离势(IP)和电子亲和势(EA),系统的反应坐标和荷电数都会随着氧化/还原反应而改变.电化学势以及势能相关的能垒可以通过这种方法计算得到(图 1(B)).此外,在该模型的基础上还可以进一步研究电解质溶液对反应的影响.其主要方法是将电解质溶液的带电离子假设为平均点电荷,并将该点电荷的马德隆(Madelung Sum)加入至哈密顿量中,用于计算电解质溶液对电化学反应的影响^[26].这种模型对于进一步深入了解电极条件下的化学反应提供了很大的帮助.但是,该方法的缺陷是电极只能用一个或者两个原子模拟,不能有效地描述电极表面的结构和组成对反应的影响.

Nørskov 研究小组^[27-30]通过在周期性金属平板表面加入覆盖度为 $2/3ML$ ($\theta_{H_2O}=2/3$)的六元环状结构的水来模拟固液界面双电层(图 2(A)).为了便于计算,他们合理地利用了标准氢电极的定义,所以对于电化学反应的自由能: $AH \rightarrow A + H^+ + e$,可以简单地转化为计算 $AH \rightarrow A + 1/2H_2$ 的能量,而电势对反应自由能的影响(ΔG_0)可以通过电子在电势条件下的能量改变(neU)项予以校正.通过此热力学方法和 DFT 的计算,并且校正相应的质子、电子以及水的能量,可以比较电化学反应过程中间产物的稳定性.为了进一步准确描述电势的影响,Nørskov 等在热力学基础上发展了周期性金属平板模型外推法来研究恒电荷条件势能在反应路径上的变化^[31-32](图 2(B)).并将该方法用于计算双电层的性质和电化学反应,如 HER 在 Pt(111)和 Pt(100)上的反应.通过拟合自由能与电势的抛物线曲率,Nørskov 小组^[32]计算了 Pt(111)和几层(1~3层)直接加入体系中的水体系的 C_d ,其值为 ~ 23

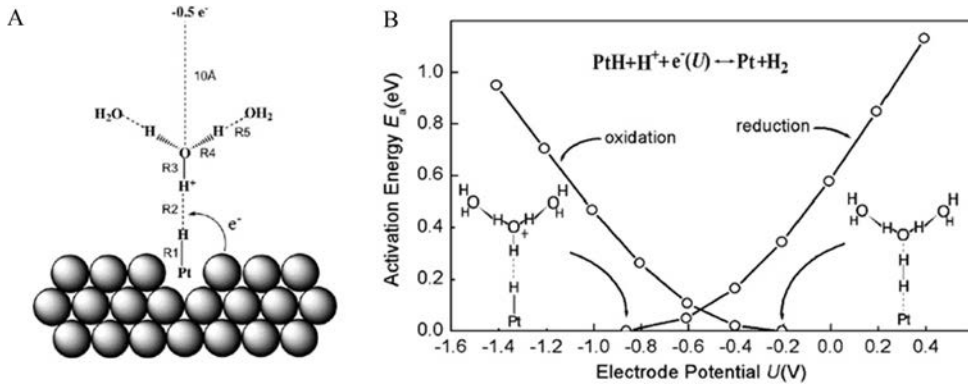


图 1 (A)反应中心模型示意图,HER 反应的 Pt-H... H⁺(OH₂) (OH₂)₂; (B) 势能相关的反应活化能和由反应中心模型计算而得的还原/氧化的先导结构^[26].

Fig. 1 (A): Scheme of the reaction-center model, Pt-H... H⁺(OH₂) (OH₂)₂ for HER; (B) Potential-dependent activation energies and the structures of the reduction/oxidation precursors obtained from the reaction-center model^[26].

$\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ (图 2(C)), 比实验值稍大^[1-3]. 为了详细地计算电势对于反应的影响,他们通过改变水层中 H₂O 的浓度(改变晶胞大小)来模拟不同的电势,并计算在不同晶胞大小条件下的反应能垒. 对于每个晶胞大小,不同状态(如初态(IS)、过渡态(TS)或者终态(FS)间的电势差 ΔU 可通过计算求得,并通过外延法计算得到在 ΔU 为零时的反应能垒. 他们发现

Pt(111)表面上发生的 HER 反应能垒 (Heyrovsky 和 Volmer 反应)随着电势的增加而降低(图 2(D))^[32].

随后,Neurock 等使用双参考模型的方法来描述固液界面双电层(图 3(A)). 在双参考模型中,电极由平板模型(slab model)模拟,水层加入到金属表面上方直至填满平板模型之间的真空层^[33-37]. 固液界面的极化通过改变晶胞中的电子数得以实现.

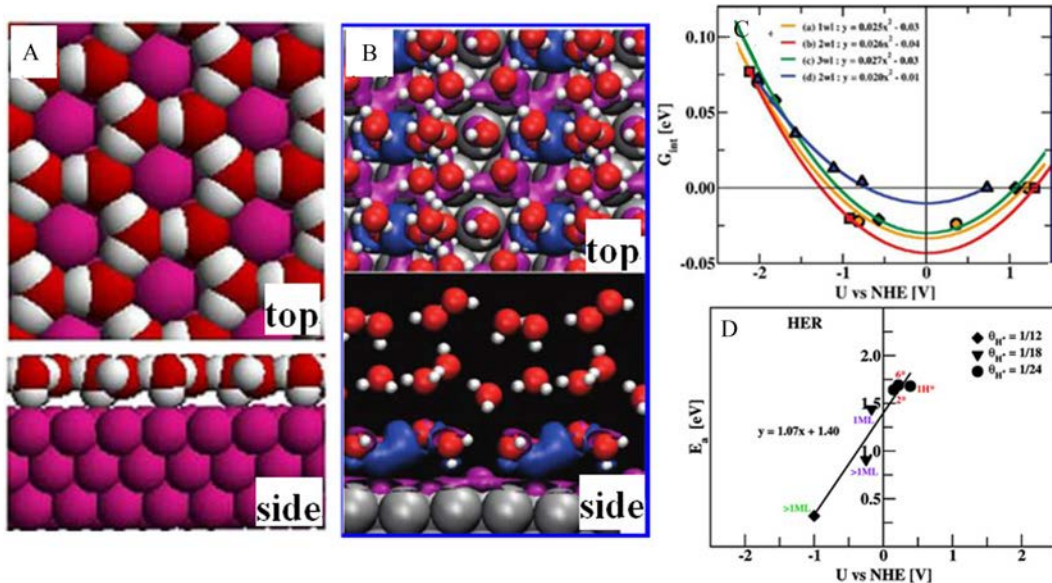


图 2 (A) 金属表面 2/3 覆盖度水的俯视和侧视图^[30]; (B) Pt(111)电极表面溶剂化质子的俯视和侧视图^[32]; (C) 双电层能量-电势关系图,期中水层为 1~3 层和(D)Pt(111)表面 HER 通过 Heyrovsky 反应路径的能垒随着电势变化的曲线图^[32].

Fig. 2 (A) Top and side view of 2/3 monolayer water on mental surface^[30]; (B) Top and side view of a solvated proton in water layer on top of Pt(111) electrode^[32]; (C) The integral free energy stored in the double layer as a function of electrode potential when having 1 ~ 3 water layers and (D) the calculated barrier for HER on Pt(111) via Heyrovsky reaction as a function of electrode potential^[32].

为了保持整个晶胞的电中性, 带有相同电量的反电荷背景均匀地分布于整个晶胞之中. 研究体系的电极电势可由双参考模型求得. 首先, 中性系统的电势由真空电势参考而得(Φ_{vac}), 通过在整个晶胞中间加入真空层而得. 其次, 水层中心的势能, 即为中性系统真空势能, 且当体系带电时, 假设该中心势能不受所加电荷影响为恒定值, 设为第二参考体系. 通过这种方法, 任何带电体系的电势可参考至真空体系的电势. 对于带电体系的能量, 总能量减去非真实的背景电荷相互作用. 双参考模型可用来计算平衡性质和动力学性. Neurock 研究小组计算了 OH 和水存在的 Cu(111) 表面的微分电容和零电荷电势(图 3(B))^[38], 研究发现 C_d 为 $20 \pm 2 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^2$, pzc 为 $0.6 \pm 0.1 \text{ V}$ (实验值为 $-0.01 \text{ V}^{[39]}$), pzc 的理论计算和实验值还存在明显差异. 双参考模型也可用来计算金属表面和水溶液的相图(热力学). 结果显示随着电势的增加, 水逐渐活化成 OH、O 和表面氧化成. 此外, 基元反应能垒能够通过计算催化反应的 TS 而得^[40].

融合第一性原理和修正的泊松-玻尔兹曼方程^[8,41-44], 几个小组独立地发展了的溶剂化模型(方程(3)), 即 DFT/CM-MPB 方法. 该方法考虑了由电解质间的长程静电相互作用, 能够描述双电层离子浓度的分布, 从而更为有效地模拟电化学环境^[45-48].

$$\nabla \cdot (\epsilon(r)) \nabla (\psi) = -4\pi\rho + 8\pi zec_b \frac{\sinh(ze\psi/kT)}{1+v\cosh(ze\psi/kT)} \quad (3)$$

$$\epsilon(\rho(r)) = 1 + \frac{\epsilon_\infty - 1}{2} \left[1 + \frac{1 - \rho(r)/\rho_0}{1 + \rho(r)/\rho_0} \right]^{2\beta} \quad (4)$$

$$U_{cal}^q = (\Phi_{ref} - \Phi_F) - 4.6 \quad (5)$$

均匀溶剂化由参数化的介电常数 $\epsilon(r)$ 描述(方程(4)), 该介电常数公式由 Fattbert 和 Gygi 提出^[49]. 根据 Fattbert 和 Gygi 的公式, ρ_0 是调整空腔电子密度 $\rho(r)$ 的阈值, 而 β 决定了从 1 到 ϵ_∞ 时曲线的平滑度, 这两个参数可通过拟合相关体系(如水)实验所测得溶剂化能获得. 溶液中离子电荷的玻尔兹曼分布由方程(3)的右边项决定, 其在自洽过程中求解. MPB 方程中一个重要的参数为 v , 是与电解质相关的参数, 用于描述离子在溶液中的大小 ($v = 2a^3c_b$), 其中, a 是有效的离子大小, c_b 是电解液的本体浓度. 如图 4 所示, Liu 研究小组由 MPB 方程计算的离子分布的例子 ($q = 0.2|e|$) (红线: $v = 0.001$, 黑线: $v = 0.1$, 见方程(3)). 计算结果发现, 当 $v = 0.1$ (大的离子体积) 时, 离子电荷浓度在更为接近表面的距离达到饱和. 作者使用 MPB 求解方法, 可以如方程 (5) 所示, 通过参考标准氢电极 (SHE) ($\sim 4.6 \text{ V}$ (实验值)^[50]) 计算体系带电荷 q 时的电势. 公式中计算得到的功函($\Phi_{ref} - \Phi_F$) 为 Fermi 能级 Φ_F 和溶液中参考功函 Φ_{ref} 之差.

在 DFT/CM-MPB 的计算框架下, 能够直接描述溶液和电化学势对于固液界面双电层的影响, 因此不仅能够计算双电层的平衡态和动力学性质, 还能计算固液界面发生的光催化等反应^[51-52]. Liu 研究小组计算了一系列的金属电极和 CO 覆盖的 Pt 电极双电层性质(pzc 和 C_d), 计算结果与实验测量吻合良好^[45]. 此外, 对于常见反应, 如氧气析出、氧气还原等, Liu 等根据发展的 DFT/CM-MPB 详细的计算电化学重要反应的详细机理, 均与实

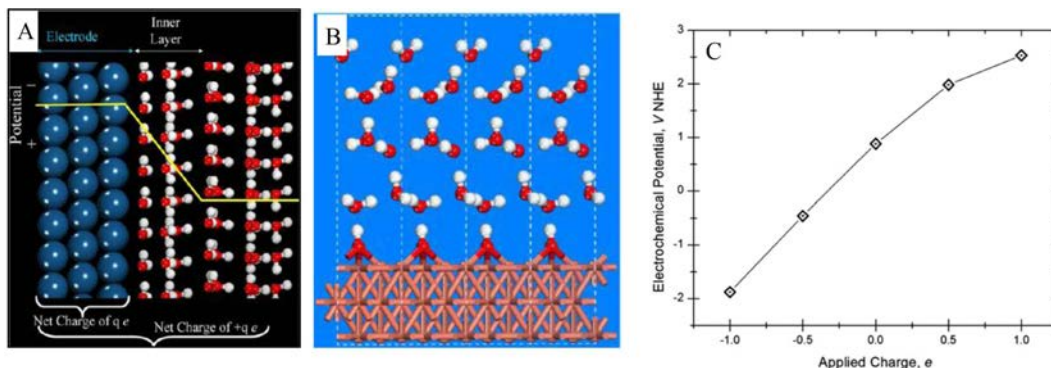


图 3 (A) 双参考方法模型示意图, 真空中充满静态的水周期性平板模型^[35]; (B) Cu(111)/OH/H₂O 体系模型^[38]; (C) Cu(111)/OH/H₂O 体系的电荷-电势关系图^[38].
 Fig. 3 (A) The periodic slab with the vacuum layer filled by static water layers^[35]; (B) The structure of the Cu(111)/OH/H₂O system^[38]; (C) Charge-potential relation for the Cu(111)/OH/H₂O system^[38].

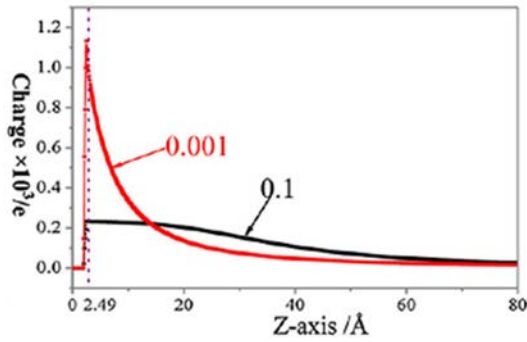


图 4 由 MPB 方程计算的离子分布的例子($q = 0.2|e|$) (红线: $v = 0.001$, 黑线: $v = 0.1$, 见方程 (3)). 当 $v = 0.1$ (大的离子体积)时, 离子电荷浓度在更为接近表面的距离达到饱和. 数据来自于 Pt(111)平板模型, 其中表面所处的位置定义为 z -轴零点^[45].

Fig. 4 An example showing the ionic charge distribution ($q = 0.2|e|$) as determined from MPB equation (the red line: $v = 0.001$, the black line: $v = 0.1$, see Eq. (3)). With $v = 0.1$ (the larger ionic size), one can see the fast saturation of ionic charge concentration at the distance close to the surface. The results are obtained from Pt(111) slab calculation, where the surface plane locates at the zero in z -axis^[45].

验符合^[45,53].

2 基于 DFT/CM-MPB 方法的恒电荷反应理论

在动力学的研究过程中, Liu 研究小组更进一步发展恒电荷动力学研究双电层发生的反应动力学^[45-46, 48, 54]. 恒电荷动力学对于电化学反应动力学的计算主要分为三步, 首先需要计算电化学反应在反应电势条件下的反应条件, 主要为通过热力学计算电势条件下的表面吸附物种及物种的覆盖度(相图). 对于常见吸附/脱附氧化还原反应: $A^+ + e \leftrightarrow A^*|_{\theta}$, 首先需要计算在不同表面相 θ_i 和不同电势 U 条件下计算 A 物质吸附的自由能 $\Delta G_{\theta_i}(U)$. 在每一个研究的表面相, 使用带电的 DFT/CM-MPB 方法可以计算每一个相的零电荷电势($pzc|_{\theta}$), 并且可以计算表面相净电荷和电势之间的关系. 其次, 在电势 U 条件下每个表面相所占的比重, $x_i(U)$ 可由方程(6)计算得到. 在 U 时整个表面的吸附物覆盖度($\theta(U)$)和表面净电荷($Q_{net}(U)$)可通过方程(7)加和所有项的贡献而得到.

其次详细地研究电化学反应的机理及决速步

的电动力学. 该过程主要需要构建反应的势能面图, 找到影响反应的关键步骤, 并进一步计算关键步骤的电荷转移系数 (CTC). 在恒电荷模型中, 固/液界面反应的 CTC 与 IS 到 TS 的电势变化和界面微分电容成正比(方程(8)), 因此可进一步与反应过程中 z 轴方向的净电荷紧密相连(方程(9)). 在前面计算的结果之上, 可以应用微观反应动力学构建可与实验比较的电流-电势动力学曲线, 理解、确定反应的活性中心, 建立反应的微观机理. 不同电势条件下整个反应的电流 j_{tot} 可通过加和每条反应路径的电流 j_p 得到. 对于具体的反应路径电流 j_p , 可通过求取该反应氧化电流 j_o 和还原电流 j_r 之间的净电流而得, 而氧化电流 j_o 或者还原电流 j_r 可通过方程(10)求得. 在方程(10)中, A 为指前因子(通常 300 K 时为 10^{13}); S 为总的表面积, $[R]$ 为表面的活性位(ML); $\Delta G_a(U)$ 为计算得到的能垒.

$$x_i(U) = \frac{e^{-\Delta G_a(U)/RT}}{\sum_i e^{-\Delta G_a(U)/RT}} \quad (6)$$

$$\theta(U) = \sum_i (\theta_i \times x_i(U)) \quad (7)$$

$$\alpha = \frac{C_d}{F} \frac{\partial \Delta G_{A \rightarrow B}}{\partial \sigma} = \frac{SC_d \Delta \Phi}{\theta F} \quad (8)$$

$$\alpha = \frac{C_d}{F \epsilon_r \epsilon_0} \Delta \left(\int_{\Omega} Q d_z d\Omega \right) \quad (9)$$

$$j_{o/R} = A F S^{-1} N_A^{-1} e^{-\Delta G_a(U)/RT} [R] \quad (10)$$

Liu 和 Fang 通过上面的三个步骤, 进一步计算出了 Pt(111)和 Pt(100)表面 j_{tot} vs. U 图(图 5)^[46]. Fang 等根据 $b = \partial \eta / \partial \lg(j_{tot})$ 求出了不同表面的表现 Tafel 斜率(b). 理论计算得出的 Pt(111)的斜率在正电势和负电势区域分别为 30 mV 和 83 mV, 而 Pt(100)的值为 50 和 70 mV. 计算所得的表现斜率通常较小, HER 的值为 45~90 mV ($\alpha: 1.5 \sim 0.75$), HOR 的范围为 30~60 mV ($\alpha: 2 \sim 1$). 通过理论计算的 Tafel 曲线发现, Pt 表面的 j_{tot} 不仅仅由单一的反应路径和单一的表面相决定. 由于反应存在多条表面反应途径和多个表面相, 表现 Tafel 斜率由所有的势能相关的因素决定, 如基元反应的反应能垒和表面覆盖度. 为了解表现 Tafel 斜率的起因, Liu 等将 j_{tot} 分解为每个表面相的每条反应路径. 他们研究了 Pt(111) 和 Pt(100)表面主要的电流-电势图, 发现反应能垒和表面覆盖度对于 j_{tot} 和表现 Tafel 斜率由皆有重要影响.

研究发现 1 ML 和 1.083 ML H/Pt(111)表面相

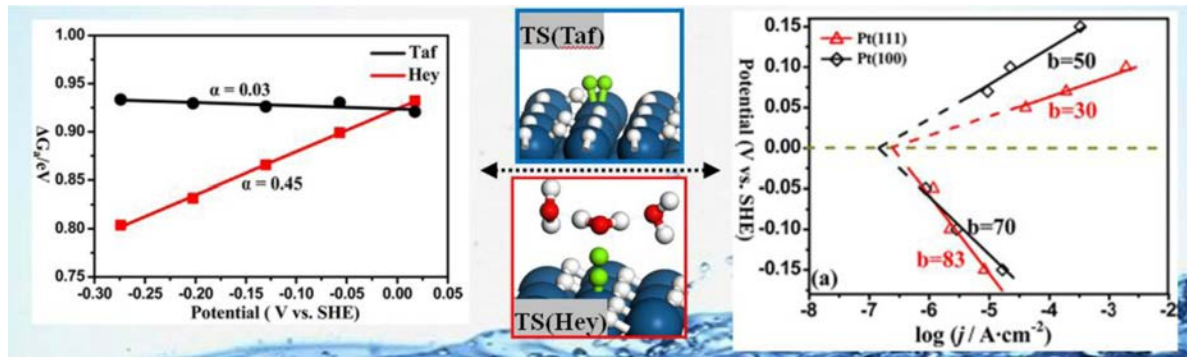


图 5 1 ML H 覆盖的 Pt(111) 表面氢气通过 Tafel(Taf) 和 Heyrovsky(Hey) 反应析出时的表面相、过渡态、相应的电荷转移系数(α)以及通过微观动力学计算而得 Tafel 电势-电流曲线^[46]. 大球:Pt 原子;小红球:O 原子;小白/绿球:H 原子.

Fig. 5 The optimized 1 ML H covered Pt(111) surface phases, the corresponding TSs structure charge transfer coefficients of Tafel(Taf) and Heyrovsky pathways and the Tafel plot ($U - \lg(j)$) for hydrogen evolution reaction^[46]. Large ball: Pt atoms. Small red ball: O atoms. Small white/green ball: H atoms.

上发生的 Tafel 和 Heyrovsky 反应路径对于 HER 的动力学皆十分重要,这与前面研究发现 Pt(111) 的 HER 为双路径机理一致^[55-56]. 计算结果发现 1.083 ML H/Pt(111) 对于总的表观 Tafel 斜率(83 mV)至关重要. 有趣的是在 0 V 时 HER 电流的主要贡献项为 1 ML H/Pt(111),而在 -0.1 V 时主要贡献项为 1.083 ML H/Pt(111),因此额外 Pt(111) 表面吸附的顶位 H*(从 1 ML 到 1.083 ML)对于 HER 反应发挥了关键的催化作用. 产生吸附顶位 H*(Volmer 反应)涉及到电荷转移,而该电荷转移步骤发生于决速步 H-H 键形成之间,固其进入总的速率方程,得出总的 Tafel 斜率为 83 mV.

对于 Pt(100),尽管 H 的覆盖度和表面结构不尽相同,而其势能相关的动力学与 Pt(111) 表面类似. 0 V 时主要的表面相(如 1.5 ML)并不是负电势条件下(小于 -0.06 V)总电流的主要贡献者. 因此 1.56 ML H/Pt(100) 时的 Tafel 反应路径($b = 59$)为 Tafel 斜率的主要贡献者($b = 70$). 从计算结果可以发现,少数的表面相和额外吸附的不稳定的 H* 物种为 HER 反应的关键因数.

使用 DFT/CM-MPB 恒电荷方法, Liu 研究小组计算了水在 RuO₂ 表面电解^[48]、氧气在 Pt 的电还原反应^[57-58]、甲醇在 Pt(111) 表面的解离^[59]等. 计算结果显示建立的模型能够正确地描述带电极情况下溶液中荷电离子的分布,通过微观动力学计算出电流-电势曲线,与实验测定的结果一致. 固/液界面双电层本身包括固体催化剂、溶液、离子以及电子和质子传递(PCET)等一系列复杂的相互作用.

在前期研究的基础上,人们需要进一步去发展和完善理论计算方法,模拟真实体系(如纳米颗粒/溶液)固/液界面之间的相互作用.

3 结论

固液界面双电层的研究持续了上百年, GCS 模型和 Tafel 动力学方程等电化学理论作为重要的工具用来分析双电层的性质和反应动力学机理,为电化学的过程的深入理解提供了有益的帮助. 第一性原理的快速发展和计算能力的提高,在过去几十年,有关固液界面双电层的理解已经深入至原子水平. 热力学方法、反应中心模型、双参考模型和 DFT/CM-MPB 方法成为了研究固液界面界面双电层的重要理论工具. 这些方法已经用于金属、金属氧化物等电极上发生的典型电化学反应,如 HER/HOR^[46] 和 OER^[48]. DFT/CM-MPB 方法能够帮助解析极化条件下表面相、反应能垒和动力学机理.

在前面研究的基础上,作者总结了近几十年第一性原理在电化学领域中的应用,尤其是理论计算模型对于电化学动力学 Tafel 关系的计算模拟. 在总结中发现对于电化学反应动力学的计算主要分为三步,首先需要计算电化学反应在反应电势条件下的反应条件,主要为通过热力学计算电势条件下的表面覆盖度物种及物种的覆盖度. 然后需要详细研究电化学反应的机理及决速步的电动力学. 该过程主要需要构建反应的势能面图,找到影响反应的关键步骤,并进一步计算关键步骤的电荷转移系数. 在前面计算的结果之上,可以

应用微观反应动力学构建可与实验比较的电流-电势动力学曲线,理解、确定反应的活性中心,建立反应的微观机理。

由于电化学反应的复杂条件,如电极表面、吸附物、电势(表面带电)和电解质溶液,所有的方法优缺点并存。目前的方法主要应用于完好没有重组的晶面,水也常被处理成静态的冰型结构。对于真实条件下电极反应的研究(如电极表面在电势条件下的动态变化),电化学的微观过程模拟仍然存在很大的挑战。考虑到理论发展及实验水平的提高,结合新的理论发展(如神经网络的计算模拟 LASP)和实验技术,处理固液界面双电层的方法仍然有很大的空间用于电极材料体系的发展和设计。

参考文献(References):

- [1] Iwasita T, Xia X H. Adsorption of water at Pt(111) electrode in HClO₄ solutions. The potential of zero charge[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1996, 411(1/2): 95-102.
- [2] Garcia-Araez N, Climent V, Herrero E, et al. Thermodynamic approach to the double layer capacity of a Pt(111) electrode in perchloric acid solutions[J]. *Electrochimica Acta*, 2006, 51(18): 3787-3793.
- [3] Cuesta A. Measurement of the surface charge density of CO-saturated Pt(111) electrodes as a function of potential: the potential of zero charge of Pt(111)[J]. *Surface Science*, 2004, 572(1): 11-22.
- [4] Yang K L, Yiaccoumi S, Tsouris C. Monte Carlo simulations of electrical double-layer formation in nanopores[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2002, 117(18): 8499-8507.
- [5] Yang K L, Yiaccoumi S, Tsouris C. Canonical Monte Carlo simulations of the fluctuating-charge molecular water between charged surfaces[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2002, 117(1): 337-345.
- [6] Vossen M, Forstmann F. The structure of water at a planar wall an integral-equation approach with the central force model[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1994, 101(3): 2379-2390.
- [7] Kramer A, Vossen M, Forstmann F. The influence of image interactions on the structure of water and electrolytes in front of a metal surface[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1997, 106(7): 2792-2800.
- [8] Borukhov I, Andelman D, Orland H. Steric effects in electrolytes: A modified Poisson-Boltzmann equation[J]. *Physical Review Letters*, 1997, 79(3): 435-438.
- [9] Abrashkin A, Andelman D, Orland H. Dipolar Poisson-Boltzmann equation: Ions and dipoles close to charge interfaces[J]. *Physical Review Letters*, 2007, 99(7): 077801.
- [10] Kilic M S, Bazant M Z, Ajdari A. Steric effects in the dynamics of electrolytes at large applied voltages. II. Modified Poisson-Nernst-Planck equations[J]. *Physical Review E*, 2007, 75(2): 021503.
- [11] Spohr E, Heinzinger K. Computer-simulations of water and aqueous-electrolyte solutions at interfaces[J]. *Electrochimica Acta*, 1988, 33(9): 1211-1222.
- [12] Halley J W, Mazzolo A, Zhou Y, et al. First-principles simulations of the electrode vertical bar electrolyte interface[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1998, 450(2): 273-280.
- [13] Huang J, Chen S. Interplay between covalent and noncovalent interactions in electrocatalysis[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(47): 26910-26921.
- [14] Spohr E. Molecular dynamics simulation studies of the density profiles of water between (9-3) Lennard-Jones walls [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1997, 106(1): 388-391.
- [15] Ou L H, Chen S L. Comparative study of oxygen reduction reaction mechanisms on the Pd(111) and Pt(111) surfaces in acid medium by DFT[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(3): 1342-1349.
- [16] Zhang S M, Chen S L. Enhanced-electrocatalytic activity of Pt nanoparticles supported on nitrogen-doped carbon for the oxygen reduction reaction[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 240: 60-65.
- [17] Gao J, Shi S Q, Li H. Brief overview of electrochemical potential in lithium ion batteries[J]. *Chinese Physics B*, 2016, 25(1): 018210.
- [18] Wang A P, Kadam S, Li H, et al. Review on modeling of the anode solid electrolyte interphase (SEI) for lithium-ion batteries[J]. *npj Computational Materials*, 2018, 4: 15.
- [19] Koper M T M, van Santen R A. Electric field effects on CO and NO adsorption at the Pt(111) surface[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1999, 476(1): 64-70.
- [20] Anderson A B. Electron-density distribution-functions and the ASED-MO theory[J]. *International Journal of Quantum Chemistry*, 1994, 49(5): 581-589.
- [21] Zhang T, Anderson A B. Parameter dependence in the local reaction center model for the electrochemical interface[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(8): 3197-3202.
- [22] Zhang T, Anderson A B. Oxygen reduction on platinum electrodes in base: Theoretical study[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 53(2): 982-989.
- [23] Anderson A B, Neshev N M, Sidik R A, et al. Mechanism for the electrooxidation of water to OH and O bonded to platinum: quantum chemical theory[J]. *Electrochimica*

- Acta, 2002, 47(18): 2999-3008.
- [24] Sidik R A, Anderson A B. Density functional theory study of O-2 electroreduction when bonded to a Pt dual site[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2002, 528(1/2): 69-76.
- [25] Anderson A B, Neshev N M. Mechanism for the electro-oxidation of carbon monoxide on platinum, including electrode potential dependence theoretical determination [J]. Journal of The Electrochemical Society, 2002, 149(10): E383-E388.
- [26] Cai Y, Anderson A B. The reversible hydrogen electrode: Potential-dependent activation energies over platinum from quantum theory[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2004, 108(28): 9829-9833.
- [27] Norskov J K, Rossmeisl J, Logadottir A, et al. Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2004, 108(46): 17886-17892.
- [28] Norskov J K, Bligaard T, Logadottir A, et al. Trends in the exchange current for hydrogen evolution[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2005, 152(3): J23-J26.
- [29] Hansen H A, Rossmeisl J, Norskov J K. Surface Pourbaix diagrams and oxygen reduction activity of Pt, Ag and Ni (111) surfaces studied by DFT[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2008, 10(25): 3722-3730.
- [30] Rossmeisl J, Logadottir A, Norskov J K. Electrolysis of water on (oxidized) metal surfaces[J]. Chemical Physics, 2005, 319(1/3): 178-184.
- [31] Skulason E, Karlberg G S, Rossmeisl J, et al. Density functional theory calculations for the hydrogen evolution reaction in an electrochemical double layer on the Pt (111) electrode[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2007, 9(25): 3241-3250.
- [32] Skulason E, Tripkovic V, Bjorketun M E, et al. Modeling the electrochemical hydrogen oxidation and evolution reactions on the basis of density functional theory calculations[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(42): 18182-18197.
- [33] Taylor C D, Neurock M. Theoretical insights into the structure and reactivity of the aqueous/metal interface[J]. Current Opinion in Solid State & Materials Science, 2005, 9(1/2): 49-65.
- [34] Taylor C D, Wasileski S A, Filhol J S, et al. First principles reaction modeling of the electrochemical interface: Consideration and calculation of a tunable surface potential from atomic and electronic structure[J]. Physical Review B, 2006, 73(16): 165402.
- [35] Janik M J, Taylor C D, Neurock M. First principles analysis of the electrocatalytic oxidation of methanol and carbon monoxide[J]. Topics in Catalysis, 2007, 46(3/4): 306-319.
- [36] Taylor C, Kelly R G, Neurock M. Theoretical analysis of the nature of hydrogen at the electrochemical interface between water and a Ni(111) single-crystal electrode[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2007, 154(3): F55-F64.
- [37] Cao D, Lu G Q, Wieckowski A, et al. Mechanisms of methanol decomposition on platinum: A combined experimental and ab initio approach[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109(23): 11622-11633.
- [38] Taylor C D, Kelly R G, Neurock M. A first-principles analysis of the chemisorption of hydroxide on copper under electrochemical conditions: A probe of the electronic interactions that control chemisorption at the electrochemical interface[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2007, 607(1/2): 167-174.
- [39] Trasatti S, Lust E. The potential of zero charge [M]. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2002, 33: 1-303.
- [40] Janik M J, Neurock M. A first principles analysis of the electro-oxidation of CO over Pt(111)[J]. Electrochimica Acta, 2007, 52(18): 5517-5528.
- [41] Kilic M S, Bazant M Z, Ajdari A. Steric effects in the dynamics of electrolytes at large applied voltages. I. Double-layer charging[J]. Physical Review E, 2007, 75(2): 021502.
- [42] Andreussi O, Dabo I, Marzari N. Revised self-consistent continuum solvation in electronic-structure calculations [J]. The Journal of Chemical Physics, 2012, 136(6): 064102.
- [43] Hamada I, Sugino O, Bonnet N, et al. Improved modeling of electrified interfaces using the effective screening medium method[J]. Physical Review B, 2013, 88: 155427.
- [44] Gunceler D, Letchworth-Weaver K, Sundararaman R, et al. The importance of nonlinear fluid response in joint density-functional theory studies of battery systems [J]. Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, 2013, 21: 074005.
- [45] Fang Y H, Wei G F, Liu Z P. Theoretical modeling of electrode/electrolyte interface from first-principles periodic continuum solvation method[J]. Catalysis Today, 2013, 202: 98-104.
- [46] Fang Y H, Wei G F, Liu Z P. Catalytic role of minority species and minority sites for electrochemical hydrogen evolution on metals: surface charging, coverage, and Tafel kinetics[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(15): 7669-7680.
- [47] Jinnouchi R, Anderson A B. Electronic structure calculations of liquid-solid interfaces: Combination of density functional theory and modified Poisson-Boltzmann theo-

- ry[J]. *Physical Review B*, 2008, 77(24): 245417.
- [48] Fang Y H, Liu Z P. Mechanism and Tafel lines of electro-oxidation of water to oxygen on RuO₂(110)[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(51): 18214-18222.
- [49] Fattebert J L, Gygi F. Density functional theory for efficient *ab initio* molecular dynamics simulations in solution[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2002, 23(6): 662-666.
- [50] Trasatti S. Structure of the metal/electrolyte solution interface: new data for theory[J]. *Electrochimica Acta*, 1991, 36(11/12): 1659-1667.
- [51] Shang C, Liu Z P. Origin and activity of gold nanoparticles as aerobic oxidation catalysts in aqueous solution[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(25): 9938-9947.
- [52] Li Y F, Liu Z P, Liu L L, et al. Mechanism and activity of photocatalytic oxygen evolution on titania anatase in aqueous surroundings[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(37): 13008-13015.
- [53] Björketun M E, Zeng Z H, Ahmed R, et al. Avoiding pitfalls in the modeling of electrochemical interfaces[J]. *Chemical Physics Letters*, 2013, 555: 145-148.
- [54] Fang Y H, Liu Z P. Surface phase diagram and oxygen coupling kinetics on flat and stepped Pt surfaces under electrochemical potentials[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(22): 9765-9772.
- [55] Markovic N M, Grgur B N, Ross P N. Temperature-dependent hydrogen electrochemistry on platinum low-index single-crystal surfaces in acid solutions[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 1997, 101(27): 5405-5413.
- [56] Wang J X, Springer T E, Adzic R R. Dual-pathway kinetic equation for the hydrogen oxidation reaction on Pt electrodes[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2006, 153(9): A1732-A1740.
- [57] Wei G F, Liu Z P. Towards active and stable oxygen reduction cathodes: a density functional theory survey on Pt₃M skin alloys[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(4): 1268-1272.
- [58] Wei G F, Fang Y H, Liu Z P. First principles Tafel kinetics for resolving key parameters in optimizing oxygen electrocatalytic reduction catalyst[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(23): 12696-12705.
- [59] Fang Y H, Liu Z P. First principles Tafel kinetics of methanol oxidation on Pt(111)[J]. *Surface Science*, 2015, 631: 42-47.

Insight into the Important Solid/Liquid Double Layer from First-Principles Calculations

FANG Ya-hui¹, LIU Zhi-pan^{2*}

(1. *School of Chemical and Environmental Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China*; 2. *Shanghai Key Laboratory of Molecular Catalysis and Innovative Materials, Department of Chemistry, Key Laboratory of Computational Physical Science (Ministry of Education), Fudan University, Shanghai 200433, China*)

Abstract: Solid/liquid double layer is of fundamental importance in electrochemistry. It has been a challenge and focus to understand the equilibrium and the dynamic phenomena (e.g., chemical reactions) at the electrode/electrolyte double layer in a unified theoretical framework. In recent years, rapid expansion and development have been done in the application of first principles density function theory (DFT) simulation on the double layer. This article reviews the current theoretical methods for electrochemistry modeling, such as reaction center model, thermodynamic method and double reference model. The progress in the computation procedures based on first principles periodic continuum solvation method (DFT/CM-MPB) for obtaining the differential capacitance, surface phase, charge transfer coefficient (CTC) and deducing the potential-dependent reaction rate are summarized in detail. Representative reactions, namely, hydrogen evolution reactions, are selected to illustrate how the theoretical methods are applied to compute quantitatively the kinetics of multiple-step electrochemical reactions.

Key words: electrode/electrolyte double layer; periodic continuum solvation method; first principles calculations; differential capacitance; charge transfer coefficient; Tafel kinetics