

2023-10-28

## Charge-Dependence of Dissolution/Deposition Energy Barrier on Cu(111) Electrode Surface by Multiscale Simulations

Hang Qiao

Yong Zhu

Sheng Sun

*Materials Genome Institute, Shanghai University, 200444 Shanghai, China; Zhejiang Lab, 311100 Hangzhou, China, mgissh@shu.edu.cn*

Tong-Yi Zhang

*Materials Genome Institute, Shanghai University, 200444 Shanghai, China, zhangty@shu.edu.cn*

---

### Recommended Citation

Hang Qiao, Yong Zhu, Sheng Sun, Tong-Yi Zhang. Charge-Dependence of Dissolution/Deposition Energy Barrier on Cu(111) Electrode Surface by Multiscale Simulations[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2023 , 29(10): 2205171.

DOI: 10.13208/j.electrochem.2205171

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol29/iss10/2>

This Article 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.

# 电解液中 Cu(111) 晶面电溶解/沉积势垒施加电荷相关性的跨尺度计算

乔行<sup>a, #</sup>, 朱勇<sup>a, #</sup>, 孙升<sup>a, b, \*</sup>, 张统一<sup>a, \*</sup>

<sup>a</sup> 上海大学材料基因组工程研究院, 上海 200444

<sup>b</sup> 之江实验室, 浙江 杭州 311100

## 摘要

电化学沉积和电化学腐蚀的核心问题是不同电压/电荷作用下的电极/电解质界面行为, 其控制量是溶解/沉积反应路径的势垒, 但是势垒的测量和计算难度比较大。本文采用密度泛函和连续介质耦合方法研究了不同加载电荷面密度下平整表面和含阶梯表面的 Cu(111) 面薄板电极直接和间接溶解/沉积两种路径的能量形态。结果发现, 不同加载电荷面密度下溶质 Cu 原子在 Cu(111) 面的表面扩散和溶解过程中初末态能量分别和最高过渡态能量存在简单的线性关系, 符合经典的 Brønsted-Evans-Polanyi 关系。在直接/间接溶解和沉积过程中, 势垒和加载的电荷面密度呈线性或二次函数关系。通过这些表达式可以直接从稳态能量计算溶解/沉积和表面扩散的势垒, 也可以直接计算不同加载电荷面密度下的势垒, 极大的降低实验和计算工作量。通过拟合公式计算出不同临界加载电荷面密度时的势垒大小可以得出: 对于溶解过程中, 随着加载电荷面密度逐渐增大至  $0.135 \text{ |e|/\text{Å}^2}$ , 阶梯处原子首先以直接溶解的方式进入到电解质溶液中; 对于沉积过程, 随着加载电荷面密度降低至  $0.105 \text{ |e|/\text{Å}^2}$ , 电沉积首先发生在平整表面, 并可越过较低的表面扩散势垒移动至台阶处, 表面扩散是速率控制步骤。当加载电荷面密度进一步减小为  $0.086 \text{ |e|/\text{Å}^2}$ , 此时的沉积方式以直接沉积到阶梯位置为主。

关键词: 电化学沉积和电化学溶解; Brønsted-Evan-Polanyi 关系; 带电固液界面; 第一性原理计算; 连续介质溶解模型

## 1. 引言

金属腐蚀在生产生活中无处不在, 2013 年全球因腐蚀造成的经济损失约占全球 GDP 的 3.4% [1], 2014 年我国腐蚀的总成本 (包括腐蚀带来的损失和防腐蚀投入) 占我国 GDP 的 3.34% [2], 巨大国民经济损失使得金属腐蚀研究一直备受关注。腐蚀可分为化学腐蚀 [3] 和电化学腐蚀 [4]: 金属在干燥的非电解质环境下发生化学反应产生的腐蚀, 称为化学腐蚀; 金属与环境发生电化学作用伴随有电流的腐蚀称为电化学腐蚀 [5]。除了溶液中服役的金属, 空气中服役的金属也会因水分子在金属表面的凝结, 形成局部的电解液微环境, 发生电

化学腐蚀。自 1830 年 Rive [6] 提出金属的电池腐蚀模型后, 金属电化学腐蚀一直是研究重点。金属的电化学沉积 [7, 8] 是电化学腐蚀的逆过程, 两个过程在电极/电解质界面同时发生, 在给定的电极电势下保持动态平衡。改变电极电势会打破动态平衡, 造成电溶解或电沉积占优。

由于金属表面在电溶解/电沉积的重要性, 其原子层次的机理研究备受关注。Stranski 和 Kossel [9] 提出在晶体生长过程中, 最重要的位置是阶梯处 (step) 和扭结处 (kink)。Lorenz [10, 11] 最早提出电化学沉积生长的两种可能路径: 第一种是直接沉积, 即金属离子直接从电解质溶液中沉积到电极表面阶梯处; 第二种是间接沉积, 金属离子首

收稿日期: 2022-05-17; 修订日期: 2022-06-30; 录用日期: 2022-07-02; 网络出版日期: 2022-07-05

#对于此工作具有同等贡献

\*通讯作者, 孙升, Tel: (86-21)66136179, E-mail: mgjssh@shu.edu.cn

\*通讯作者, 张统一, Tel: (86-571)5690515, E-mail: zhangty@shu.edu.cn

国家自然科学基金项目 (No. 12072179 和 No. 11672168)、云南省重大科技专项 (No. 202002AB080001) 和之江实验室科研攻关项目 (No. 2021PE0AC02) 资助

<https://doi.org/10.13208/j.electrochem.2205171>

1006-3471/© 2023 Xiamen University and Chinese Chemical Society. This is an open access article under the CC BY 4.0 license.

(<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

先沉积到电极表面，然后通过表面扩散移动到阶梯处。Plieth [12] 通过理论结合实验，研究了 Ag、Pb 等在本体金属 (111) 和 (111) 面的沉积，指出原子沉积过程历经溶液离子到金属表面吸附，形成吸附原子 (Ad-atom)，然后吸附原子通过表面扩散转移到扭结位置，即间接沉积过程。Conway [13] 通过推导 Cu、Ni 等金属沉积过程的势能曲线，并结合近似活化能的实验数据得出金属离子直接沉积到阶梯位置或扭结位置比直接沉积到平整表面困难。Vitanov [14] 研究了单晶 Ag 立方体的沉积机理，通过高频阻抗测量无位错的平整表面和含阶梯形状平面的稳态交换电流密度，来衡量电极反应得失电子的能力，得出了直接沉积在金属沉积中起主导作用的结果。总之，对沉积/溶解路径的实验工作较少，对沉积机理尚无定论。这一方面是由于电溶解和电沉积涉及电极/电解质界面的电化学反应。由于环境复杂，电极反应过程速率快，以及表面杂质污染等原因，对电极/电解质的实验研究很难保证数据的重现性 [15]，因此限制了对沉积/腐蚀过程中原子级别机理的认识和理论发展。另一方面，不同金属和外加电势等因素也可能造成沉积机理的转变。

相对于原子尺度上实验研究面临表征和观察手段的困难，计算提供了一条可行的途径。例如，Mitchell 等人 [16] 采用密度泛函理论 (DFT, density functional theory) 计算电中性 Cu 平板电极在真空中不同构型的能量，并结合反向传播神经网络训练加速计算，表明 (100) 面的溶解首先从阶梯边缘处开始，形成一个扭结，然后扭结处的原子依次溶解。但电化学界面的电子和原子尺度计算也面临下列挑战：电化学界面环境和电化学过程涉及到固液界面、空间电荷、表面结构和扩散动力学等多个方面，电子尺度的 DFT 计算和分子动力学计算无法进行电解质溶液的充分采样，经典的分子动力学计算对电极电势和电子传输的影响也缺乏有效手段，而宏观的连续介质平均场计算无法表征单个原子的局部特性。目前，联合 DFT [17-19] 是研究固液界面、特别外加电荷下固液界面最好的数值方法。联合 DFT [17-19] 中电极采用量子 DFT，而溶液采用经典 DFT，从而可以精确地计算电化学界面粒子的吸附/溶解、能量变化和电荷转移过程。例如蒋等人 [20, 21] 采用联合 DFT 研究了 Zn 薄板电极上 Zn 原子的吸附/解离过程中的部分电荷转移现象。

电溶解/沉积反应路径的势垒是直接和间接沉积两种过程中的核心变量。但势垒的 DFT 计算需要大量的计算资源和时间，基于实验和计算结果总结经验关系是降低实验和计算资源消耗的有效手段。例如，Brønsted-Evans-Polanyi (BEP) 相关关系成功地解释了反应过程中稳态和过渡态之间

的能量关系 [22-24]。Nilekar 等人 [25] 对真空中 Cu、Pt、Pd 等金属表面在不同面内应变、不同吸附物的 DFT 计算结果显示，吸附过程的势垒和稳态吸附能之间呈现简单的线性关系，符合 BEP 关系。Xu 等人 [24] 采用 DFT 计算，揭示了 Pt(111) 和 Pt<sub>3</sub>Co(111) 表面上 O<sub>2</sub> 解离和吸附过程中，过渡态势垒和终态能量之间同样存在线性关系，即 BEP 关系。Gomes 等人 [26] 通过 DFT 计算对比了有隐式溶剂和无溶剂模型下水分子在 Au(111)、Pd(111) 和 Pt(111) 等不同金属晶面的解离反应的 BEP 关系，结果显示两者的 BEP 关系相似。但是在不同的外加电极电势下，金属离子/原子在不同路径的电沉积/电溶解下是否满足 BEP 关系仍未见报道。

本文通过电极/电解质溶液跨尺度计算，研究了有阶梯和无阶梯两种单晶 Cu(111) 电极表面，在不同加载电荷面密度下直接和间接两种溶解/沉积路径的吸附能曲线，总结给出了不同加载电荷下溶质 Cu 原子在 Cu(111) 面的表面扩散、溶解和沉积过程中稳态能量和广义势垒处能量的关系，以及两种溶解/沉积路径中广义势垒和加载电荷面密度的关系，均给出了简单的强泛化能力的显式数学表达式。

## 2. 计算方法

所有计算采用基于平面波展开的第一性原理开源软件 JDFT [17-19]，其中电极采用电子 DFT 计算，溶剂使用经典 DFT 计算，可产生束缚电荷，两部分计算通过电势进行耦合。施加的电荷和总的束缚电荷相平衡，保持计算原胞电中性。对简单的两电极电化学系统，电极电势  $\varepsilon$  和工作电极电势  $\mu_w$ 、参考电极电势  $\mu_R$  的关系为：

$$|\varepsilon| = \mu_R - \mu_w \quad (1)$$

在 JDFT 中，参考电极定义为一个电子溶于溶剂且远离电极表面时的电势，这时有  $\mu_R = 0$ 。电化学中的电势等同于固体物理中的 Fermi 能级，因此只需计算出电极的 Fermi 能级  $\mu_w$ ，即可得到电极的电极电势  $|\varepsilon| = -\mu_w$ 。在 JDFT 计算中，既可以通过设置 Fermi 能级为常数作为约束条件，自动改变电子数目，也可以通过直接设定添减的电子数目为约束条件，自动改变 Fermi 能级。测试计算显示，通过施加电子数目的约束可以使计算容易收敛，因此本计算采用约束电子数目的方法进行计算。计算得出的体系的 Fermi 能级对应电极电势的值。

本文计算了 Cu 直接沉积/溶解和间接溶解/沉积的两种可能途径，如图 1 所示。直接溶解途径为 ①→③：溶质 Cu 原子从位置①（阶梯位置）直接溶解到电解液③当中；间接溶解途径为：原子首先

由位置①进行表面扩散到②，再由位置②溶解到电解液③中。两种沉积方式就是上述两种溶解方式的反过程。对于路径①→③和①→②，整个计算系统包含 68 个 Cu 原子构成的面心立方 (111) 取向薄板电极和两个溶质 Cu 原子，薄板电极共 7 层，中间五层每层 12 个原子，上下表面每层 4 个原子，构成阶梯表面。路径②→③采用完整表面，面心立方 (111) 薄板电极由 20 个原子构成，共 5 层，每层 4 个原子。前者 k 点设置为 2×2×1，后者 k 点设置为 12×12×1，截断能都为 598 eV。所有计算模型采用了镜像对称构型。

计算采用超胞模型和周期性边界条件，超胞在垂直于电极方向的厚度为 51.2 Å，其中 7 层和 5 层的电极厚度分别为 12.15 Å 和 8.2 Å，平板电极两侧使用电解质溶液填充。电解质溶液采用 SaLSA

(the spherically averaged liquid susceptibility ansatz) 溶剂模型 [27]，含浓度 1 mol·L<sup>-1</sup> 的 Na<sup>+</sup> 和 F<sup>-</sup> 离子 NaF 溶液。选用广义梯度近似 (GGA, general gradient approximation) 中的 PBEsol[28] 进行几何优化和总能量计算，Cu 原子采用 GBRV 超软势描述。其中电子云密度、离子位置和晶格常数的两个连续迭代步数能量差值分别为 2.72×10<sup>-7</sup>、2.72×10<sup>-7</sup> 和 2.72×10<sup>-8</sup> eV。

首先对模型进行结构优化，将不带溶质 Cu 原子的电极模型先后在真空中和溶液环境中进行晶格长度和原子位置优化，使结构达到能量最小化。然后保持 Cu 电极的晶格常数不变，在电极表面阶梯处加入一个 Cu 原子 (如图 1 红色球)，使原子位置自由弛豫进行结构优化，最终达到稳定吸附位置。最后，对所得到的结构，固定薄板电极所有原子的位置，不断改变溶质原子与电极表面的距离和整个系统的施加电荷计算过程①→③和②→③的能量曲线；过程①→②的表面扩散能量曲线由计算在表面溶质 Cu 原子沿 F<sub>1</sub>-H<sub>1</sub>-F<sub>2</sub> 折线方式 (如图 1 所示) 逐渐远离原子台阶过程并允许其在垂直于平板电极

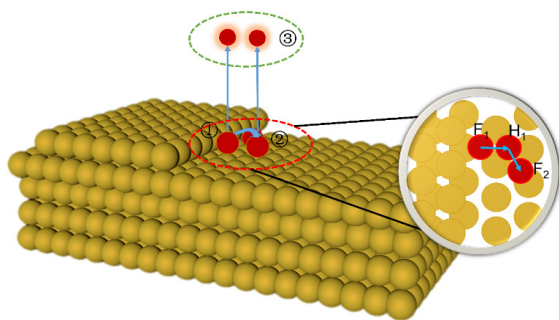


图 1 直接溶解 (①→③) 和间接溶解 (①→②, ②→③) 示意图  
Fig. 1 Schematic showing paths for direct and indirect dissolution/deposition

的方向自由松弛的系统能量得到，其中 F 和 H 是两个临近三度位 (threefold hollow site)。

为了表述方便，我们定义加载电荷面密度为  $C=Q/S$ ， $Q$  为通过 DFT 计算给所有原子添加的静电荷，包括电极原子和表面的吸附原子， $S$  为电极表面积。对于过程①→③，分别施加 0、5、6、13|e| 的电荷，对于过程①→②，分别施加 0、3、5、6、12、15|e| 的电荷，对于过程②→③，分别施加 0、1、2、3、4|e| 的电荷。

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. 直接/间接溶解的吸附能

图 1 是两种溶解/沉积路径的示意图，分别是直接溶解/沉积过程 (①↔③) 和间接溶解/沉积过程 (①↔②和②↔③)。图 2(a)(b)(c) 分别是不同加载电荷面密度下，路径①↔③，①↔②和②↔③的能量曲线，不同加载电荷和不同构型对应的电极电势见附图 1。图 2(a) 和 (c) 的横坐标  $Z$  表示溶质 Cu 原子与 Cu 电极表面的距离；图 2(b) 中的横坐标反应路径 (Reaction Path) 是溶质 Cu 原子以折线方式远离阶梯位置的五个特殊位置，如图 1 示意图所示，F<sub>1</sub>、H<sub>1</sub>、和 F<sub>2</sub> 是三个临近的三重位，B<sub>1</sub> 和 B<sub>2</sub> 分别是位置 F<sub>1</sub> 和 H<sub>1</sub>、位置 H<sub>1</sub> 和 F<sub>2</sub> 之间的桥位。为了更清晰地了解溶解/沉积和表面扩散过程中的能量曲线变化，对于过程①↔③和②↔③定义不同加载电荷面密度下  $E_{ad}$ ：

$$E_{ad} = E_{slab+Cu}^C - (E_{slab} + E_{Cu \rightarrow \infty})^C \quad (2)$$

其中， $E_{slab+Cu}^C$  表示在加载电荷面密度为  $C$  时溶质 Cu 原子在向电解质溶液运动过程中整个系统的能量， $(E_{slab} + E_{Cu \rightarrow \infty})^C$  代表对应加载电荷面密度下溶质 Cu 原子极大远离薄板电极整个系统的能量。计算显示，当溶质 Cu 原子距离电极表面的距离大于 14 Å 时其能量基本保持不变 (见图 2(a,d,c,f))，所以定义溶质 Cu 原子远离 Cu 电极 18 Å 时为  $(E_{slab} + E_{Cu \rightarrow \infty})$  之和，结果如图 2(d) 和 (f) 所示。

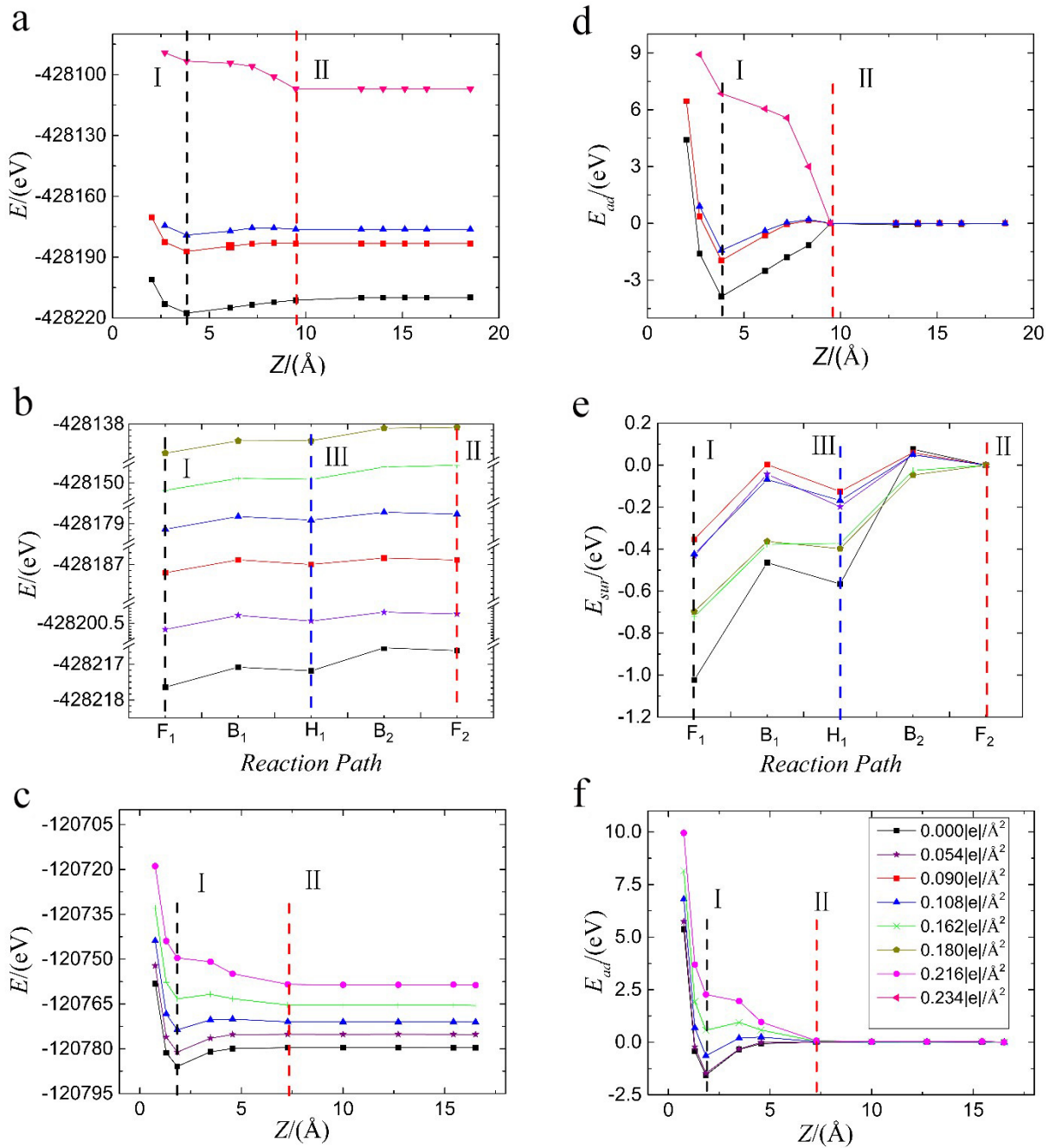
对于过程①↔②定义不同加载电荷面密度下

$$E_{sur}: E_{sur} = E_{slab+Cu}^C - E_{slab+II}^C \quad (3)$$

其中， $E_{slab+Cu}^C$  表示在加载电荷面密度为  $C$  时溶质 Cu 原子在表面扩散运动时整个系统的能量， $E_{slab+II}^C$  代表对应加载电荷面密度下溶质 Cu 原子位于 F<sub>2</sub> 时整个系统的能量，结果如图 2(e) 所示。

溶解/沉积和表面扩散过程能否自发发生取决于反应路径的能量势垒。因为势垒在过程①↔③和②↔③中并非一直存在，我们定义溶解和沉积过程①↔③和②↔③中两个与势垒有关的标志量为：

$$\Delta G_1 = (E_a - E_{01})/2$$



**图 2** 直接溶解 (①→③) 和间接溶解 (①→②, ②→③) 在不同加载电荷面密度下的能量曲线。(a) 直接溶解 (①→③) 的能量曲线, 其中  $Z=0$  是下一层完整表面; (b) 表面扩散 (①→②) 的能量曲线, 反应路径 (Reaction Path) 是表面溶质 Cu 原子沿临近三度位  $F_1$ - $H_1$ - $F_2$  折线方式远离台阶, 三个三度位之间的桥位为  $B_1$  和  $B_2$ ; (c) 溶质原子从平整表面远离电极 (②→③) 的相对能量曲线  $E_{ad}$ 。(d) 直接溶解 (①→③) 的  $E_{ad}$  曲线; (e) 表面扩散 (①→②) 的  $E_{sur}$  曲线; (f) 溶质原子从平整表面远离电极 (②→③) 的  $E_{ad}$  曲线。黑色竖线 I、红色竖线 II 和蓝色竖线 III 标记了三个特征位置用于能量定量分析。

**Fig. 2** Energy profiles for direct and indirect dissolution/deposition at different applied surface charge densities. (a) Energy profiles for direct dissolution (①→③), where  $Z=0$  is the nucleic center of the atomic layer just under the step layer. (b) Energy profiles of surface diffusion (①→②) when the solute Cu atom moves along the reaction path of threefold hollow sites named as  $F_1$ ,  $H_1$  and  $F_2$ , as shown in 1a, with two bridge sites  $B_1$  and  $B_2$  connecting these threefold hollow sites. (c) Energy profiles for the process of ②→③. (d)  $E_{ad}$  of direct dissolution (①→③). (e)  $E_{sur}$  of surface diffusion (①→②). (f)  $E_{ad}$  of ②→③. The black, red and blue vertical lines I, II and III indicate their specific positions for energy analysis.

$$\Delta G_2 = (E_b - E_{o2})/2$$

其中,  $E_{o1}$ 、 $E_{o2}$  分别是溶质 Cu 原子位于电极表面、电解质溶液中整个系统的能量, 在图 2 (a, c, d 和 f)

中使用黑色竖线 I 标记和红色竖线 II 标记;  $E_a$ 、 $E_b$  是标记线 I 到 II、II 到 I 的第一个能量极值点。 $\Delta G_1$  和  $\Delta G_2$  命名为广义势垒, 如果反应路径中存在

势垒，则两值为势垒的大小。 $\Delta G_1$  和  $\Delta G_2$  为负值时表示过程自发进行。在图 2 (a, c, d 和 f) 中，I-II 区域可以定义为吸附反应影响区。当溶质原子到电极的距离小于 I 线定义的位置时，系统能量急剧增大，这是电子云重叠引起的量子力学排斥效应的结果。对于过程①↔②， $\Delta G_1$ 、 $\Delta G_2$  分别表示溶质 Cu 原子从①→②、②→①所要跨过的最大能量，定义  $\Delta G_1 = \max(E_{B1}-E_{F1}, E_{B2}-E_{H1})$ 、 $\Delta G_2 = \max(E_{B2}-E_{F2}, E_{B1}-E_{H1})$ ，其中  $E_i(i=F_1, B_1, H_1, B_2, F_2)$  为溶质原子在  $i$  位时系统的能量。

表 1 是过程①↔③中不同加载电荷面密度下溶解、沉积广义势垒  $\Delta G_1$ 、 $\Delta G_2$  的大小。在溶解过程中，随着加载电荷面密度的增加，势垒逐渐减小，当加载电荷面密度为  $0.234 \text{ |e|/\AA}^2$  时， $\Delta G_1 < 0$ ，势垒消失，溶质 Cu 原子可以自发溶解到电解质溶液。在沉积过程中，随着加载电荷面密度的增加，势垒逐渐增

大，而在加载电荷面密度为 0 时， $\Delta G_2 < 0$ ，此时溶质 Cu 原子可以自动沉积到阶梯位置。

表 2 是过程①↔②不同加载电荷面密度下溶解和沉积广义势垒  $\Delta G_1$ 、 $\Delta G_2$  的大小。从表中可以看出随着加载电荷面密度的增加并不能消除溶质 Cu 原子远离阶梯位置的势垒。而对于溶质 Cu 原子靠近阶梯位置的势垒随着加载电荷面密度的增加是先增大再下降直至消失，但整体势垒值较小。

表 3 是过程②↔③不同加载电荷面密度下溶解、沉积广义势垒  $\Delta G_1$ 、 $\Delta G_2$  的大小。对于溶解过程，随着加载电荷面密度的增加，势垒逐渐降低直至消失。对沉积过程，随着加载电荷面密度的减小，势垒逐渐降低直至消失。整体变化趋势与过程①↔③类似。

图 3 展示了表 1、2 和 3 的势垒或广义势垒与加载电荷面密度的关系曲线，并试图找出两者之间

**表 1** 过程①↔③，不同加载电荷面密度下溶解和沉积广义势垒  $\Delta G_1$  和  $\Delta G_2$   
**Table 1**  $\Delta G_1$  and  $\Delta G_2$  at different applied surface charge densities during ①↔③

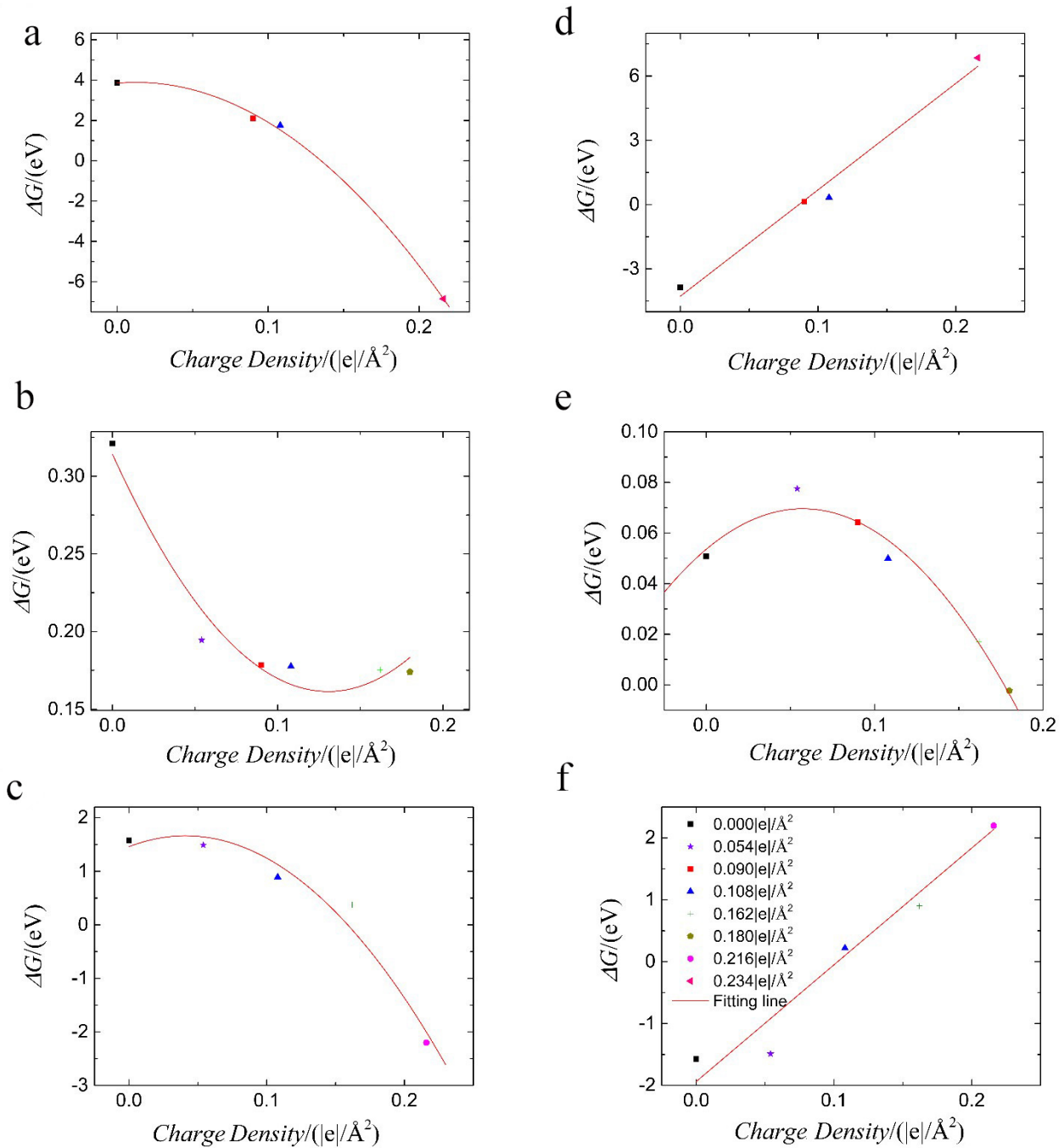
Surface charge density/ $ e /\text{\AA}^2$	$\Delta G_1/\text{eV}$	$\Delta G_2/\text{eV}$
0	3.87	-3.87
0.09	2.10	0.140
0.108	1.757	0.328
0.234	-6.856	6.856

**表 2** 过程①↔②，不同加载电荷面密度下溶解和沉积广义势垒  $\Delta G_1$  和  $\Delta G_2$   
**Table 2**  $\Delta G_1$  and  $\Delta G_2$  at different applied surface charge densities during ①↔②

Surface charge density/ $ e /\text{\AA}^2$	$\Delta G_1/\text{eV}$	$\Delta G_2/\text{eV}$
0	0.321	0.051
0.054	0.194	0.077
0.09	0.178	0.064
0.108	0.177	0.050
0.162	0.178	0.017
0.180	0.179	-0.002

**表 3** 过程②↔③，不同加载电荷面密度下溶解和沉积广义势垒  $\Delta G_1$  和  $\Delta G_2$   
**Table 3**  $\Delta G_1$  and  $\Delta G_2$  at different applied surface charge densities during ②↔③

Surface charge density/ $ e /\text{\AA}^2$	$\Delta G_1/\text{eV}$	$\Delta G_2/\text{eV}$
0	1.575	-1.575
0.054	1.490	-1.490
0.108	0.89	0.22
0.162	0.375	0.90
0.216	-2.2	2.2

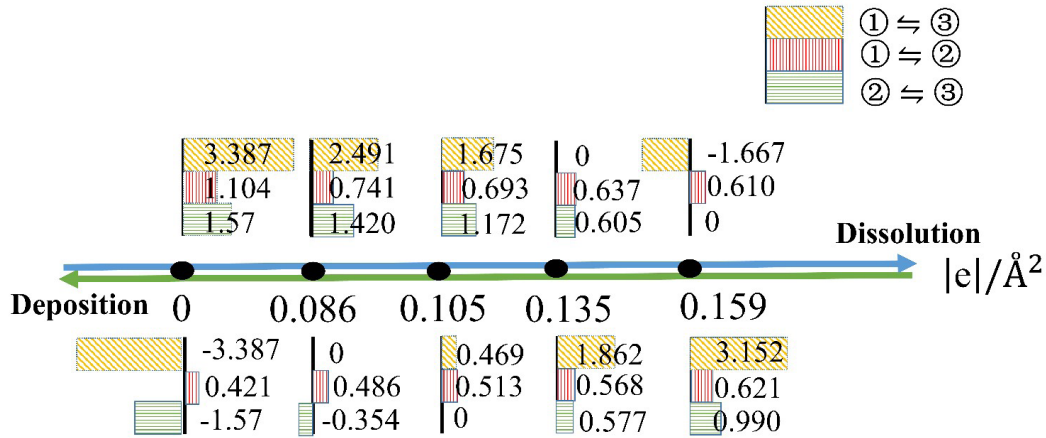


**图 3** 势垒或广义势垒和加载电荷面密度的关系。(a) ①→③溶解时  $\Delta G_1$  和加载电荷面密度的关系；(b) 表面扩散①→②  $\Delta G_1$  和加载电荷面密度的关系；(c) ②→③溶解时  $\Delta G_1$  和加载电荷面密度的关系；(d) ③→① 沉积时  $\Delta G_2$  和加载电荷面密度的关系；(e) 表面扩散②→①  $\Delta G_2$  和加载电荷面密度的关系；(f) ③→②沉积时  $\Delta G_2$  和加载电荷面密度的关系。

**Fig. 3** The relationship between  $\Delta G_1$  and the applied surface charge density in reaction paths of (a) ① - ③; (b) ① - ②; (c) ② - ③, as well as  $\Delta G_2$  and the applied surface charge density in reaction paths of (d) ③ - ①; (e) ② - ①; (f) ③ - ②. Points are calculated results by using joint DFT and lines are fitting curves.

关系的数学表达式。图 3(a)是路径①→③中  $\Delta G_1$  和加载电荷面密度的关系，最小二乘法拟合给出  $\Delta G_1 = 259.126C_2 + 6.522C + 3.847$ ，如果采用可决系数  $R^2 = 1 - \sum(y - \hat{y})^2 / \sum(y - \bar{y})^2$  作为拟合精度的判据 ( $R^2 = 1$  时为完美拟合)，拟合精度为  $R^2 = 0.9953$ ， $C$  为加载的电荷面密度。图 3(b)是路径①→②下  $\Delta G_1$

和加载电荷面密度的关系，可使用二次函数  $\Delta G_1 = 8.924C^2 - 2.34C + 0.314$  表示，拟合精度为  $R^2 = 0.933$ 。由图 3(c) 路径②→③中  $\Delta G_1$  和加载电荷面密度可以使用二次函数  $\Delta G_1 = -119.90C^2 + 9.852C + 1.460$  表示，拟合精度为  $R^2 = 0.9275$ 。我们通过上述公式可以计算给定加载电荷面密度下溶解时的  $\Delta G_1$ ，减少



**图 4** 根据图 3 所得到的  $\Delta G_1$ 、 $\Delta G_2$  和加载电荷面密度的简单关系式，计算得到的一些临界加载电荷面密度值和对应过程的广义势垒值。  
**Fig. 4** Critical applied surface charge densities and the general energy barriers when energy barriers of ①↔③ and ②↔③ become zero.

计算量。

图 3 (d, e, f) 分别是路径③→①、②→①和③→②沉积时  $\Delta G_2$  和加载电荷面密度的关系。如图 3d 是路径③→①  $\Delta G_2$  和加载电荷面密度的关系，拟合函数为  $\Delta G_2 = 49.697C - 4.28$ ，拟合精度为  $R^2 = 0.9769$ 。图 3 (e) 是路径②→①沉积时  $\Delta G_2$  和加载电荷面密度的关系，拟合函数为  $\Delta G_2 = -5.075C^2 + 0.582C + 0.053$ ，拟合精度为  $R^2 = 0.8823$ 。图 3 (f) 是路径③→②沉积时  $\Delta G_2$  和加载电荷面密度的关系，满足线性关系  $\Delta G_2 = 18.407C - 1.937$ ，拟合精度为  $R^2 = 0.9351$ 。

此处的计算结论需要注意以下两点：第一，我们对电极的计算没有考虑电极原子本身的振动能量，即电极本身温度的影响。经典理论给出，系统的扩散系数和吸附反应速率和温度之间满足阿伦尼乌斯公式 (Arrhenius equation)  $r \propto A_0 \exp(\Delta G / (k_B T))$ ，其中， $A_0$  是前置因子， $\Delta G$  是反应势垒， $k_B$  是玻尔兹曼常数， $T$  是绝对温度。在室温  $T = 300$  K 时， $k_B T \approx 0.026$  eV，对扩散系数， $A_0$  的量级为  $10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  [29]，对于过程①→②的计算势垒值最小为 0.17 eV，此时溶质 Cu 原子表面扩散系数小于  $0.001 A_0$ ，即在  $10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  量级，表面扩散较慢。而②→①表面扩散过程的最大势垒为 0.077 eV，在室温下，表面扩散系数是①→②扩散的  $10^2$  倍，并且阶梯处是表面上的能量最低点，即图 2 (b) 和 (e) 中 I 线处的能量小于 II 线和 III 线处的能量，考虑正反方向扩散的动态平衡和巨大的扩散系数差值，Cu 原子有较大概率进行表面扩散到阶梯位置。第二，反应和扩散速率还与反应物可用浓度有关，一阶近似为  $r \propto C$ ，我们的计算和讨论没有考虑平整表面可用位点和台阶处可用位点的浓度。

通过图 3 可以得知，溶解/沉积过程中广义势

垒和加载电荷面密度可以使用简单的一次或二次关系表征。通过此关系可以计算给定加载电荷面密度下、不同溶解/沉积方式的广义势垒。我们在图 4 中计算了过程①↔③和②↔③中广义势垒为 0 时的加载电荷面密度值，及此加载电荷面密度下两种溶解/沉积方式对应的广义势垒大小。图 4 显示随着加载电荷面密度增大，过程①→③和②→③的广义势垒值逐渐减小，在加载电荷面密度为  $0.135 \text{ |e|/\AA}^2$  时，过程①→③的势垒首先变为 0，其他两个过程仍有大于 0.15 eV 的势垒，说明电溶解首先采用直接溶解的方式开始。当加载电荷面密度由高逐渐降低时，③→①和③→②过程的广义势垒都逐渐减小，在加载电荷面密度为  $0.105 \text{ |e|/\AA}^2$  时，过程③→②的势垒首先变为 0，这时过程③→①和②→①都仍具有势垒，但②→①的势垒降至 0.058 eV，说明电沉积首先自发发生在平整表面，然后有一定的概率越过表面扩散势垒，沉积至阶梯处，但此处计算结果显示表面扩散势垒随加载电荷面密度的改变较小，在加载电荷面密度为  $0.086 \sim 0.105 \text{ |e|/\AA}^2$  时，表面扩散成为间接沉积过程的速率限制步骤。加载电荷面密度小于  $0.086 \text{ |e|/\AA}^2$ ，沉积主要是③→①的直接沉积过程（不考虑可用位点浓度的情况下）。

### 3.2. 不同加载电荷面密度下 Cu(111) 表面的 Brønsted-Evans-Polanyi 关系

不同加载电荷面密度下，溶质原子在 Cu (111) 电极表面扩散过程以及溶解过程中初始能量 (IS, initial state) 和终态能量 (FS, final state) 分别和过渡态最高能量 (TS, transition state) 之间的关系结果如图 5 所示。三种能量分别定义如下：



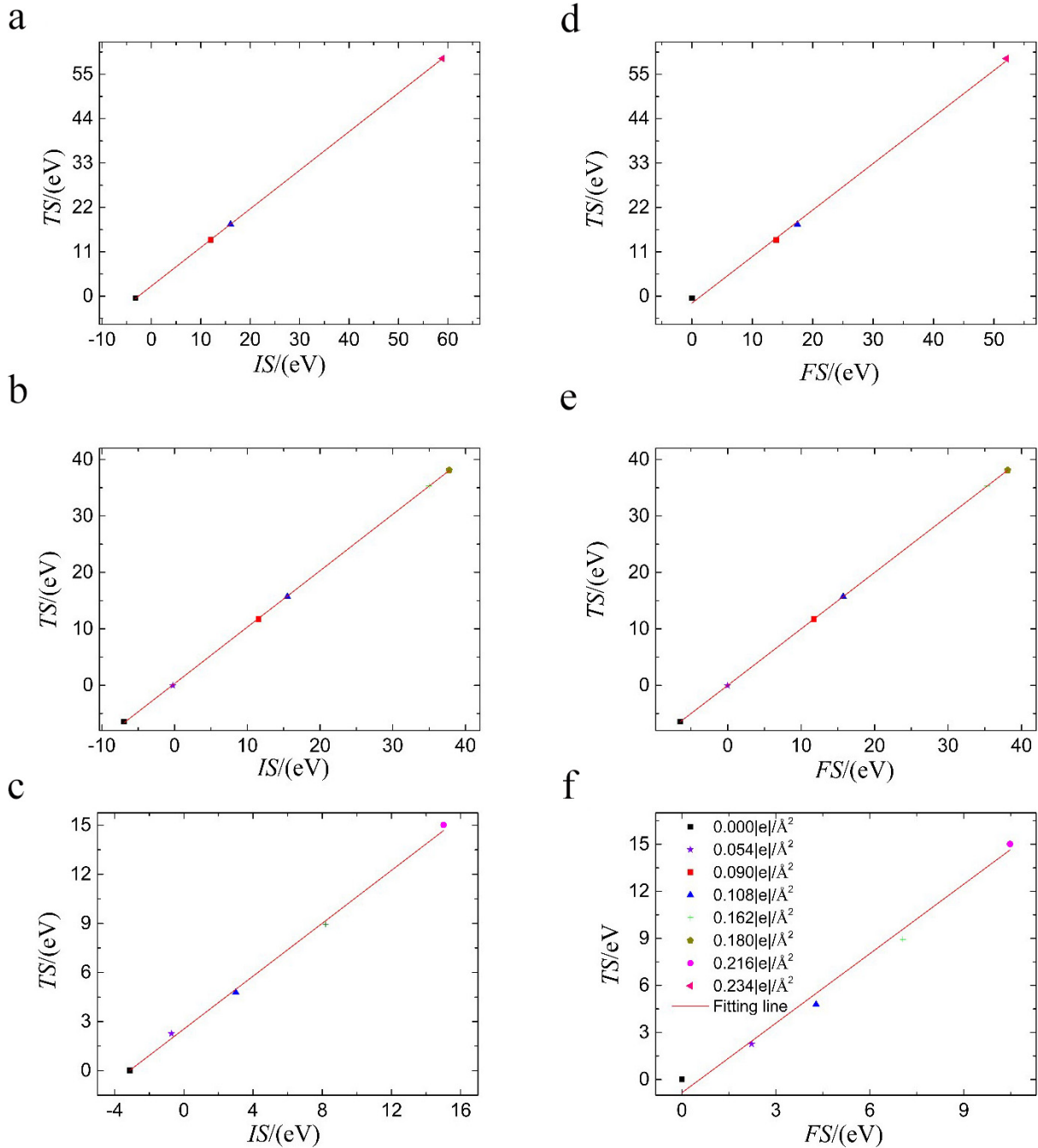
$$IS = [E_{01} - (E_{\text{slab}} + E_{\text{Cu} \rightarrow \infty})] / 2$$

$$FS = [E_{02} - (E_{\text{slab}} + E_{\text{Cu} \rightarrow \infty})] / 2$$

$$TS = [E_C - (E_{\text{slab}} + E_{\text{Cu} \rightarrow \infty})] / 2$$

其中,  $E_{01}$  是溶质 Cu 原子位于电极表面/阶梯处时的能量, 在图 2 中使用黑色竖线 I 标记;  $E_{02}$  是溶

质 Cu 原子位于电解质溶液中或远离阶梯处位置处的能量, 在图 2 中使用红色竖线 II 标记;  $(E_{\text{slab}} + E_{\text{Cu} \rightarrow \infty})$  表示 0 加载电荷下溶质 Cu 原子极大远离薄板电极时整个系统的能量; 对于过程①→③和②→③过渡态最高能量 EC 表示黑色竖线 I 到红



**图 5** 不同加载电荷面密度下初态 (IS)、最高过渡态能量 (TS) 和终态 (FS) 能量间的相关关系。溶质 Cu 原子沿 (a) 路径①→③溶解、(b) 路径①→②表面扩散、(c) 路径②→③溶解、(d) 路径③→①沉积、(e) 路径②→①表面扩散和 (f) 路径③→②沉积。点为 JDFTx 计算结果, 线为线性关系的拟合结果。

**Fig. 5** Correlation among energies of initial state (IS), transition state (TS) and final state (FS) at different applied surface charge densities. TS as a function of IS in reaction paths of (a) ①→③, (b) ①→② and (c) ②→③. TS as a function of FS in reaction paths of (d) ③→①, (e) ②→① and (f) ③→②. Points are calculated results by using joint DFT, and lines are linear fitted results by using the equations  $TS = a_1 \cdot IS + b_1$  and  $TS = a_2 \cdot FS + b_2$  for the TS-IS (a, b, c) and TS-FS (d, e, f) curves, respectively.

色竖线 II 中的能量最大值；而对于过程①→②的过渡态最高能量 EC 表示  $E_{B1}(E_{B1}-E_{F1}>E_{B2}-E_{H1})$  或  $E_{B2}(E_{B2}-E_{H1}>E_{B1}-E_{F1})$  处的能量。分母 2 是我们采用了镜像对称的计算构型。

图 5 (a) 是溶质 Cu 原子从阶梯处直接溶解到电解质溶液中 (路径①→③) 的 TS-IS 曲线。从图中可以得知在不同加载电荷面密度下, 溶质 Cu 原子向溶液中溶解时, 最高过渡态的能量和初始能量呈线性关系, 最小二乘法拟合给出  $TS=0.957 \times IS+2.483$ , 拟合精度为  $R^2=0.9999$ 。图 5 (b) 是溶质 Cu 原子在表面扩散过程中 (路径①→②) 不同加载电荷面密度下的 IS 和 TS 之间的关系曲线, 最小二乘法拟合给出  $TS=0.998 \times IS+0.313$ , 拟合精度为  $R^2=0.9999$ 。图 5 (c) 是溶质 Cu 原子从远离阶梯的平整表面溶解到电解质溶液中 (路径②→③) 的 IS-TS 曲线, 最小二乘法拟合给出  $TS=0.808 \times IS+2.547$ , 拟合精度为  $R^2=0.9974$ 。图 5 (d) 是溶质 Cu 原子从阶梯处直接溶解到电解质溶液当中 (路径①→③) 的 FS-TS 曲线, 可以得知溶质 Cu 原子向溶液中溶解时, 最高过渡态的能量和终态能量呈线性关系, 最小二乘法拟合给出  $TS=1.154 \times FS-1.717$ , 拟合精度为  $R^2=0.9979$ 。图 5 (e) 是溶质 Cu 原子在表面扩散中 (路径①→②) FS 和 TS 之间的关系图, 最小二乘法拟合给出  $TS=0.9989 \times FS+0.002$  拟合精度为  $R^2=1$ 。图 5 (f) 是溶质 Cu 原子从远离阶梯处的平整表面溶解到电解质溶液中 (路径②→③) 的 FS-TS 曲线, 最小二乘法拟合给出  $TS=1.429 \times FS-0.702$ , 拟合精度为  $R^2=0.9866$ 。

通过图 5 可知在不同加载电荷面密度下, 对反应路径中有能量势垒的过程, Cu(111) 面溶质原子在表面扩散和向电解质溶液中沉积/溶解过程遵守经典 BEP 关系, 即反应路径势垒能量与稳态能量成线性关系。对通过此 BEP 关系和拟合结果公式, 可以只计算不同加载电荷面密度下溶质 Cu 原子未溶解之前的稳态能量或者溶解之后的稳态能量进而得到对应加载电荷面密度下过渡态的能量, 大大减少计算量。

## 4. 结论

本文通过密度泛函和连续介质耦合的方法, 计算了不同加载电荷下电解质溶液中平整表面和含阶梯表面的 Cu(111) 面薄板电极两种可能的溶解/沉积路径的能量曲线: 从阶梯处直接到溶液的直接溶解和从阶梯处先进行表面扩散再溶解到溶液的间接溶解。能量分析表明在不同加载电荷面密度下, 溶解/沉积过程和表面扩散的初末态和过渡态能量之间遵守经典的 BEP 线性关系; 广义势垒和加载电

荷面密度之间也存在简单的一次或二次关系, 首次揭示了带电 Cu(111) 固液界面在不同外加电荷 (或外加电势) 下, 吸附质原子的吸附和表面扩散时, 最高过渡态能量和初末稳态能量间的关系, 为研究吸附过程动力学提供了重要参考。基于简单的数学关系式, 计算得出: 1) 对于溶解过程, 当电荷面密度增大至  $0.135 \text{ |e|/\AA}^2$  时, 阶梯位置原子首先以直接溶解的方式进入电解液; 2) 对于沉积过程, 加载电荷面密度降低为  $0.105 \text{ |e|/\AA}^2$ , 电沉积首先发生在平整表面, 通过速率限制步骤表面扩散沉积至阶梯处, 即间接沉积方式; 3) 当加载电荷面密度进一步减小为  $0.086 \text{ |e|/\AA}^2$  以下时, 沉积主要采用③→①直接沉积方式。

## 参考文献 (References):

- [1] Koch G, Varney J, Thompson N, Moghissi O, Gould M, Payer J. International measures of prevention, application, and economics of corrosion technologies study[M]. USA: NACE International, 2016: 2-3.
- [2] Hou B R, Li X G, Ma X M, Du C W, Zhang D W, Zheng M, Xu W C, Lu D Z, Ma F B. The cost of corrosion in china[J]. NPJ Mater. Degrad., 2017, 1(7579): 29-33.
- [3] Cui K. Dictionary of safety engineering titles[M]. China: Chemical Industry Press, 1995.
- [4] Huang Y C. Metal corrosion and protection principles[M]. China: Shanghai Jiao Tong University Press, 1989.
- [5] Zhang B H, Cong W B, Yang P. Electrochemical corrosion and protection of metals[M]. China: Chemical Industry Press, 2005.
- [6] Rive D L. Electrochemical theory of corrosion of zinc in acid solutions[J]. Ann. Chim. Phys., 1830, 43: 425.
- [7] Gamburg Y D, Zangari G. Theory and practice of metal electrodeposition[M]. USA: Springer Science & Business Media, 2011.
- [8] Schlesinger M, Paunovic M. Modern electroplating[M] USA: John Wiley & Sons, 2011.
- [9] Knacke O, Stranski I N. Die theorie des kristallwachstums. In: Ergebnisse der exakten naturwissenschaften[M]. USA: Springer, 1952. 383-427.
- [10] Lorenz W. Kristallisationsüberspannungen[J]. Z. Naturforsch. Sect. A-J. Phys. Sci., 1954, 9(9): 716-724.
- [11] Lorenz W. Oszillographische Überspannungsmessungen. I[J]. Z. Phys. Chemie-Int. J. Res. Phys. Chem. Chem. Phys., 1954, 58(10): 912-918.
- [12] Plieth W. The concept of dwell times in a kinetic model of alloy deposition[J]. Z. Phys. Chemie-Int. J. Res. Phys. Chem. Chem. Phys., 2003, 217(4): 383-394.
- [13] Conway B E, Bockris J O M. The mechanism of electrolytic metal deposition[J]. Proc. R. Soc. London Ser. A-Math. Phys. Eng. Sci., 1958, 248(1254): 394-403.
- [14] Vitanov T, Popov A, Budevski E. Mechanism of electrocrystallization[J]. J. Electrochem. Soc., 1974, 121(2): 207.
- [15] Zha Q X. Introduction to kinetics of electrode process[M]. Beijing: Science Press, 2002.
- [16] Groenenboom M C, Moffat T P, Schwarz K A. Halide-induced step faceting and dissolution energetics from atomistic machine learned potentials on Cu (100)[J]. J. Phys. Chem. C, 2020, 124(23): 12359-12369.
- [17] Sundararaman R, Letchworth-Weaver K, Schwarz K A, Gunceler D, Ozhabes Y, Arias T. Jdftx: software for joint

- density-functional theory[J]. *SoftwareX*, 2017, 6: 278–284.
- [18] Letchworth-Weaver K, Arias T. Joint density functional theory of the electrode-electrolyte interface: application to fixed electrode potentials, interfacial capacitances, and potentials of zero charge[J]. *Phys. Rev. B*, 2012, 86(7): 075140.
- [19] Petrosyan S, Rigos A, Arias T. Joint density-functional theory: Ab initio study of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surface chemistry in solution[J]. *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109(32): 15436–15444.
- [20] Jiang H, Sun S, Zhang T Y. Potential and distance dependent charge transfer: hybrid first-principles/continuum calculations[J]. *Comput. Mater. Sci.*, 2019, 169: 109121.
- [21] Jiang H X, Sun Y Z, Sun S, Zhang T Y. Dissolving mechanisms of zinc single crystal electrode under couplings of strain and electrode potential by multiscale calculations and symbolic regression[J]. *Shanghai Metals*, 2020, 42(1): 104–110.
- [22] Brønsted J. Acid and basic catalysis[J]. *Chem. Rev.*, 1928, 5(3): 231–338.
- [23] Greeley J, Mavrikakis M. Alloy catalysts designed from first principles[J]. *Nat. Mater.*, 2004, 3(11): 810–815.
- [24] Xu Y, Ruban A V, Mavrikakis M. Adsorption and dissociation of O<sub>2</sub> on Pt-Co and Pt-Fe alloys[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126(14): 4717–4725.
- [25] Nilekar A U, Greeley J, Mavrikakis M. A simple rule of thumb for diffusion on transition-metal surfaces[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, 118(42): 7204–7207.
- [26] Gomes J R, Viñes F, Illas F, Fajín J L. Implicit solvent effects in the determination of brønstedevans-polanyi relationships for heterogeneously catalyzed reactions[J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2019, 21(32): 17687–17695.
- [27] Sundararaman R, Schwarz K A, Letchworth-Weaver K, Arias T. Spicing up continuum solvation models with salsa: The spherically averaged liquid susceptibility ansatz[J]. *J. Chem. Phys.*, 2015, 142(5): 054102.
- [28] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, 77(18): 3865.
- [29] Seebauer E, Allen C. Estimating surface diffusion coefficients [J]. *Prog. Surf. Sci.*, 1995, 49(3): 265–330.

# Charge-Dependence of Dissolution/Deposition Energy Barrier on Cu(111) Electrode Surface by Multiscale Simulations

Hang Qiao<sup>a, #</sup>, Yong Zhu<sup>a, #</sup>, Sheng Sun<sup>a, b, \*</sup>, Tong-Yi Zhang<sup>a, \*</sup>

<sup>a</sup> Materials Genome Institute, Shanghai University, 200444 Shanghai, China

<sup>b</sup> Zhejiang Lab, 311100 Hangzhou, China

## Abstract

Behaviors of electrified interface under different applied potentials/charges play the central role in electroplating process and electrochemical corrosion. The mechanism, however, is unclear yet for a surface atom dissolving/depositing from/on an electrode surface under an applied potential. The energy barrier along the reaction path is the key variable. The present work conducts hybrid first-principles/continuum calculations to study the direct and indirect dissolution/deposition of a Cu atom on perfect/stepped Cu(111) planar electrodes in an electrolyte under different excess charges. Energy profiles present a linear relationship between the energies of the initial/final state and the activation state of different reaction paths under different applied charges, obeying the Brønsted-Evans-Polanyi relation. The activation energy is also a linear or quadratic function of charge density per unit surface area during direct and indirect dissolution/deposition. These simple relations provide a simple way to deduce the activation energy from the energy of stable states under different charge levels. Analytical formula indicates the occurrence of automatic dissolution from step sites at the applied surface charge density larger than  $0.135 \text{ |e|/\text{Å}^2}$ . When the applied charge density is between  $0.086 \text{ |e|/\text{Å}^2}$  and  $0.105 \text{ |e|/\text{Å}^2}$ , the energy barrier for electrodeposition to the planar surface becomes smaller than zero, while there is a small barrier for surface diffusion, indicating indirect deposition with surface diffusion as the rate determining step. When the applied surface charge density further decreases to lower than  $0.086 \text{ |e|/\text{Å}^2}$ , the concentration effects of the available deposition sites on steps and planar surface are ignored, becoming mainly the direct deposition because of the energy barrier of surface diffusion.

**Key words:** Deposition and dissolution; Brønsted-Evans-Polanyi relation; Electrified interface; First-principle calculations; Continuum electrolyte