

## 经典密度泛函理论辅助理解电化学界面

朱美凤<sup>1,2</sup>, 程锦<sup>2</sup>, 黄凯<sup>2</sup>, 练成<sup>2,\*</sup>, 徐首红<sup>2</sup>, 刘洪来<sup>2</sup>

<sup>1</sup>华东理工大学国际卓越工程师学院, 上海 200237

<sup>2</sup>华东理工大学化学与分子工程学院, 上海 200237

**摘要:** 电化学教学的重难点之一, 是使学生理解抽象的电化学界面现象。通过经典密度泛函理论(CDFT)计算, 可以得到电化学界面上的离子密度分布。课堂上借助CDFT, 将电化学界面快速、直观地展示出来, 可以帮助学生理解电化学过程机理, 并探索其在化学电源、增强采油等前沿领域的应用, 有助于大幅度提高教学质量和激发学生的学习兴趣。

**关键词:** 电化学界面; 双电层; 经典密度泛函理论; 电化学教学

**中图分类号:** G64; O6

## Classical Density Functional Theory for Understanding Electrochemical Interface

Meifeng Zhu<sup>1,2</sup>, Jin Cheng<sup>2</sup>, Kai Huang<sup>2</sup>, Cheng Lian<sup>2,\*</sup>, Shouhong Xu<sup>2</sup>, Honglai Liu<sup>2</sup>

<sup>1</sup> International Elite Engineering School, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China.

<sup>2</sup> School of Chemical and Molecular Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China.

**Abstract:** Understanding abstract electrochemical interface phenomena is a key challenge in electrochemical education. Classical density functional theory (CDFT) calculations enable the visualization of ion density distributions at electrochemical interfaces. Introducing CDFT in the classroom facilitates the clear visualization of electrochemical interfaces, helping students grasp the mechanisms of electrochemical processes. Furthermore, this approach facilitates exploration of applications in advanced fields such as chemical power sources and enhanced oil recovery. Consequently, this approach significantly enhances teaching effectiveness and inspires students' enthusiasm for learning.

**Key Words:** Electrochemical interface; Double electric layer; Classical density functional theory; Electrochemical teaching

电化学界面是电化学教学中的焦点<sup>[1]</sup>。电化学界面是一个参与能量转换的物理和化学过程主要发生的多相环境<sup>[2]</sup>, 是电能和化学能转换的主要场所。在电化学界面上会发生许多电化学反应, 不同的电化学界面结构会影响界面处的电势分布, 从而影响电化学反应机理和速率。双电层模型可以用来描述电化学界面的基本结构。因此, 让学生理解双电层结构和复杂的电化学界面是电化学教学中一项重要的任务。

然而, 目前学生理解电化学界面仍然存在一些困难。首先, 电化学界面存在于两相或者多相之

间,厚度约为几个分子层,界面上会发生电子的转移、物质的传递等,比较复杂抽象,不易理解。其次,教师在课堂上传授的知识局限于书本内容,缺乏与实践的结合。再者,学生接触实验的机会少,原位测量和表征电化学界面的结构和性能是十分困难的。

随着理论与计算化学的发展,计算机模拟已经成为电化学领域一种高效的研究手段,可以直观展示电化学界面结构,获得体系的热力学与动力学性质,为实验提供理论指导<sup>[3]</sup>。对于某些动力学行为,特别是对于需要同时考虑时间和空间的情况(例如,电极附近化学物质的扩散动力学),可以通过计算机模拟来有效克服<sup>[4]</sup>。电化学课堂上引入理论与计算化学的相关知识及软件,能够使学生掌握相关的计算工具和软件,深入理解电化学界面现象,培养学生的科学思维和问题解决能力,为研究和职业发展打下坚实的基础。

密度泛函理论,无论是量子理论还是经典理论,都依赖于非直观的抽象概念;然而,它们是物理和化学领域强大工具和活跃研究领域的核心<sup>[5]</sup>。经典密度泛函理论(Classical density functional theory, CDFT)是从传统分子热力学和统计力学的基础上发展起来的,通过最小化巨势能,能够得到电化学界面上的离子密度分布和相关性质。和分子动力学模拟相比,CDFT计算速率更快。将CDFT引入电化学教学体系中,可以将复杂抽象的电化学界面图像化、直观化,调动学生的学习积极性,提高电化学课堂的教学效率。

## 1 双电层理论与经典密度泛函理论

### 1.1 双电层理论(EDL)

双电层理论(Electric Double Layer, EDL)是描述电化学界面基本结构特征的理论,被广泛应用于化学、物理、材料科学和生物科学等领域<sup>[6]</sup>。双电层主要理论模型有:紧密层模型(Helmholtz理论)、分散层模型(Gouy-Chapman理论)和紧密/分散层模型(Gouy-Chapman-Stern理论)<sup>[7]</sup>,如图1所示。

Helmholtz理论认为,相反电荷等量地分布于界面两侧,两层之间间隔为分子距离级别,如图1a所示。但是该模型没有考虑到溶液中离子的混合/扩散、离子吸附以及溶剂与电极间的相互作用。

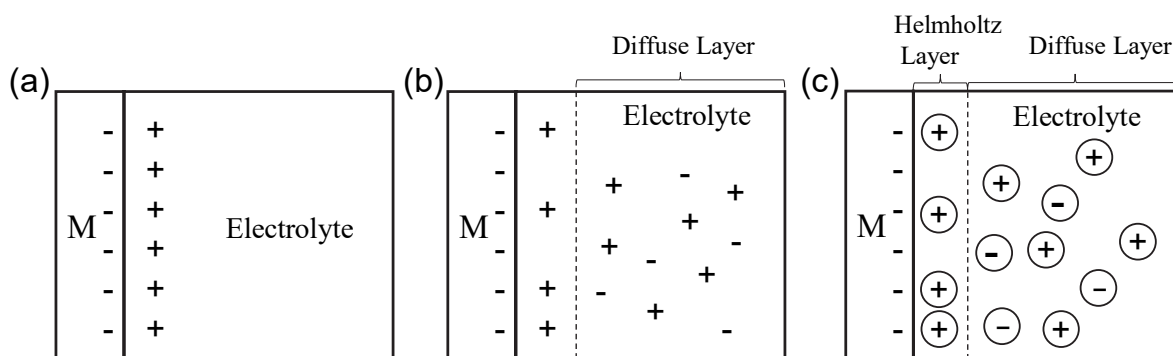


图1 不同双电层理论模型(a) Helmholtz理论(b) Gouy-Chapman理论(c) Gouy-Chapman-Stern理论

Gouy-Chapman理论引入了一个新的概念—扩散层,如图1b所示。离子的电荷分布与到电极表面的距离具有函数关系,并且电势呈指数下降直至本体溶液。靠近电极表面处,静电作用强,电荷浓度更高;而更远处静电作用越弱,电荷浓度越低。

Gouy-Chapman-Stern理论对前两个模型进行了结合,认为双电层包括紧密层和扩散层,并且增加了对离子尺寸的考虑,如图1c所示。紧密层是指离电荷界面最近的区域,也称为Stern层。这里的电荷分布受到电荷界面上的电荷影响,通常由离子的吸附和排斥作用决定。在紧密层中,电位差很大,离电荷界面越近,电位差越大。扩散层是指离电荷界面较远的区域,电场在这里的分布由带电物质的体积分布和电荷分布决定。在扩散层中,存在电位差,离电荷界面越远,电位差越小。

双电层理论的优势在于它能够宏观和微观的描述相结合，从而全面理解和解释电化学行为。通过在两个层次上进行建模和计算，可以揭示电荷界面上的电荷分布、电化学反应等细节，预测电极电势、电容等电荷界面的性质。

## 1.2 经典密度泛函理论(CDFT)

尽管双电层模型是描述电化学界面基本结构的有效模型，但是把实际微观的双电层分布直观地向学生展示仍然存在困难，需要理论计算来实现。

CDFT是在传统半经验分子热力学统计方法的基础上发展的理论方法。对于经典体系，亥姆霍兹自由能是单体密度的函数。在巨正则系综中，当系统达到平衡时，系统的巨势将最小化。通过构建自由能和计算密度分布函数的函数变化，可以得到平衡态的微观结构和宏观热力学性质。与蒙特卡罗、分子动力学等模拟方法相比，CDFT在计算速度上具有明显的优势并且精度差异小。这种理论的出现对于电化学系统的设计具有重要意义<sup>[8]</sup>。

CDFT的本质是构建系统的巨势 $\Omega$ ，如公式(1)所示：

$$\Omega[\rho(r)] = F[\rho(r)] - \sum_{i=1}^M \int \rho_i(r) [\mu_i - V_i(r)] dr \quad (1)$$

式中 $\mu_i$ 是化学势， $V_i$ 为外势， $F$ 为亥姆霍兹自由能泛函，可分为理想项和过剩项，如式(2)所示：

$$F[\rho(r)] = F^{id}[\rho(r)] + F^{ex}[\rho(r)] \quad (2)$$

式中其中 $F^{id}$ 是理想亥姆霍兹自由能， $F^{ex}$ 是过剩亥姆霍兹自由能。理想项的计算是精确已知的，如式(3)所示：

$$\beta F^{id}[\rho(r)] = \sum_{i=1}^M \int \rho_i(r) \{ \ln[\rho_i(r) \Lambda_i^3] - 1 \} dr \quad (3)$$

式中 $\beta^{-1} = k_B T$ ， $\Lambda$ 是热波长。因此，获得体系自由能的关键在于求解过剩亥姆霍兹自由能，通过构造不同的过剩自由能，该理论可以应用于不同的系统，以提高计算精度，公式如(4)所示。

$$F^{ex}[\rho_i(r)] = F_{hs}^{ex}[\rho_i(r)] + F_C^{ex}[\rho_i(r)] + F_{el}^{ex}[\rho_i(r)] + F_{ch}^{ex}[\rho_i(r)] + F_{as}^{ex}[\rho_i(r)] \quad (4)$$

式中 $F_{hs}^{ex}$ ， $F_C^{ex}$ ， $F_{el}^{ex}$ ， $F_{ch}^{ex}$ 和 $F_{as}^{ex}$ 分别表示归因于硬球排斥力、直接库仑能、静电相关性、链连通性和离子缔合的过剩亥姆霍兹自由能泛函。欧拉-拉格朗日方程是通过最小化与密度分布相关的大势得到的 $\delta\Omega[\rho(r)]/\delta\rho(r) = 0$ 。到目前为止，密度分布函数之间的关系 $\rho(r)$ 在化学势 $\mu$ 的驱动下得到位置 $r$ ，如式(5)所示。

$$\rho_i(r) = \Lambda_i^{-3} \exp \left\{ \beta\mu_i - \beta V_i(r) - \frac{\delta\beta F^{ex}[\rho(r)]}{\delta\rho_i} \right\} \quad (5)$$

通过迭代求解欧拉-拉格朗日方程，可以获得准确的稳态界面结构。得益于CDFT的准确性和高效率，它已成为研究双电层结构和电化学性能的理想工具<sup>[9,10]</sup>。

## 2 经典密度泛函理论在电化学教学中的应用实例

### 2.1 锂离子电池正极双电层分布

电极-电解质界面是十分重要的电化学界面。电极-电解质界面的研究是电化学中的一个焦点问题。将CDFT知识和软件引入课堂，可加深学生对多孔电极和电解质材料的理解。以锂离子电池正极表面的双电层分布为例：

(1) 构建电极-电解质界面粗粒化模型，将锂离子电池电解液中的不同离子(阴离子、锂离子)处理为带电硬球。正极表面紧紧吸附了一层反离子，下一层是锂离子，扩散层离子分布较为稀疏(如图2(a)所示)。所建立的模型可以解释库仑作用、静电相互作用和离子体积排斥效应等复杂作用。为了保持模型简单有效，该模型简化了分子细节，而不进一步考虑原子尺度的相互作用。

(2) 设置参数，将阴离子和阳离子的直径被固定为0.6和0.9 nm。温度设置为298 K，连续介质的介电常数设为5，电势差设为3.5 V。提交主程序文件，即可开始计算。

(3) 数据处理，通过CDFT软件计算可以得到正极-电解质界面的所有离子密度随离界面距离的变化情况。通过Origin作图获得图2b。

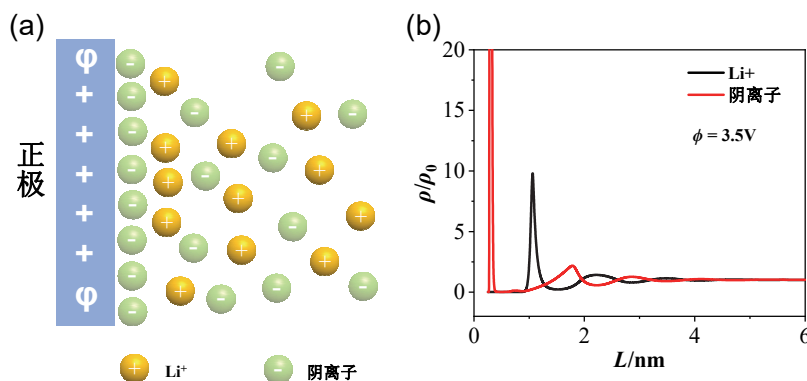


图2 (a) 锂离子电池正极-电解质界面的粗粒化模型建立；  
(b) 电势差3.5 V下的正极-电解质界面的离子密度分布剖面曲线

根据计算结果可以看出，正极-电解质界面呈现出反离子密堆积，次层为同离子，此后震荡交替，在距离界面较远的地方，静电作用较弱，离子密度分布趋于稳定。这与Gouy-Chapman-Stern模型是一致的，可以使学生直观地观察到锂离子电池正极表面的双电层分布，对双电层概念的理解更为深刻。此外，学生还可通过自主操作CDFT软件，探究不同电势下电化学界面上的离子密度分布的变化情况，加深对化学电源的理解。

## 2.2 带电岩石表面的双电层分布

正极-电解质界面是固液两相电化学界面。在此，补充一种三相体系的电化学界面，以丰富学生对电化学界面的理解。在课堂上，以油-水-岩三相体系为例，展示表面活性剂与聚电解质在带电岩石表面的竞争吸附机理，具体步骤如下：

### (1) CDFT模拟

建立了表面活性剂和聚电解质体系的粗粒度模型，如图3(a)所示。与之前的应用类似，分子被粗化成相同大小的硬球。每个表面活性剂分子都有一个长度为9的中性片段与阴离子相连，代表表面活性剂的亲水性头基和有机尾链。每个聚电解质都由几个相同的阳离子连接。该模型可以解释静电相关性和离子体积排斥效应。在常用表面活性剂和聚电解质的基础上，选择十二烷基硫酸钠和聚丙烯酸钠作为研究模型。我们设置了硬球单体尺寸、连通性和近似电荷的参数。具体来说，阴离子、中性链段和阳离子( $\text{Na}^+$ )的直径固定在0.5 nm。此外，温度设置为298 K。

### (2) 吸附量计算

根据CDFT计算结果，我们可以得到分子的密度分布图，获得不同组分在壁面上的密度分布情况。通过对各组分密度分布的积分，如式(6)所示，可定量得到不同条件下分子在极板表面的吸附情况。其中， $H$ 为空隙宽度， $\rho_i(z)$ 为分子的密度剖面曲线。

$$\Gamma_i = \int_0^H \rho_i(z) dz \quad (6)$$

### (3) 数据分析

将吸附量数据绘制成曲线图，如图3(b)所示。结果显示，聚电解质更容易在岩石表面吸附，从而减少了表面活性剂的吸附。将CDFT软件引入课堂，学生可以直观地观察复杂的三相电化学界面吸附现象，对电化学界面有了更深的体会。该案例可应用于采油领域。

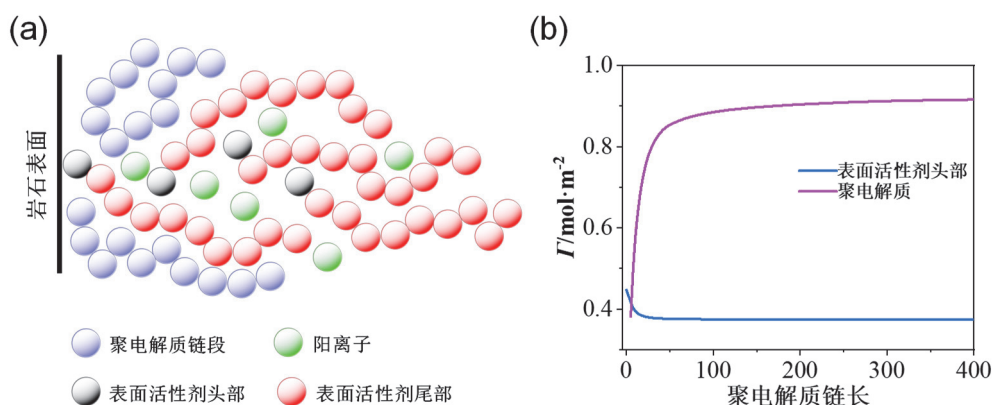


图3 (a) 带电岩石表面聚电解质和表面活性剂的粗粒度模型；(b) 表面活性剂头部和聚电解质的吸附量

CDFT方法还可以应用于超级电容器的相关计算、流体相平衡的分析、准固态电解质的界面分析等领域，是物理和化学领域强大的工具，未来可以实现可视化平台或软件的全面开发，便于其他专业学科教师与学生使用。

### 3 结语

电化学界面是电化学教学中的焦点。实验条件下，原位测量和表征电化学界面的结构和性能是十分困难。分子动力学方法模拟又十分耗时。因此，我们在电化学课堂上引入了一个简单、高效的计算模拟工具——CDFT，帮助学生更好地理解电化学界面的基本结构，有助于提高教学质量和激发学生的学习兴趣。同时，给出了两个课堂展示案例，有助于提高教学效率。

### 参 考 文 献

- [1] 袁汝明, 傅钢, 韩国彬. 大学化学, **2013**, *28* (2), 15.
- [2] Cheng, J.; Li, J. H.; Lian, C.; Liu, H. L. *Curr. Opin. Chem. Eng.* **2023**, *41*, 100946.
- [3] 赵容浩, 黄职钱, 杨一莹. 大学化学, **2023**, *38* (8), 299.
- [4] Wang, X. F.; Wang, Z. *J. Chem. Educ.* **2022**, *99* (2), 752.
- [5] Guillaume, J.; Nicolas, L.; Maximilien, L.; Daniel, B. *J. Chem. Educ.* **2014**, *91* (12), 2112.
- [6] Jiang, D. E.; Wu, J. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4* (8), 1260.
- [7] 苏文墩. 大学化学, **1994**, *9* (5), 34.
- [8] 练成, 程锦, 黄盼, 陶浩兰, 杨洁, 刘洪来. 化工进展, **2021**, *40* (9), 4711.
- [9] Jiang, D. E.; Meng, D.; Wu, J. *Z. Chem. Phys. Lett.* **2011**, *504* (4), 153.
- [10] Prabhat, R.; Bobby, S.; Tanmoy, C.; Ramon, C. D. *Theor. Chem. Acc.* **2023**, *142*, 39.