

固定电势法在复杂界面电化学中的应用与进展

薛育飞, 米婷婷, 张月飞, 张 杨, 高国平

(西安交通大学物理学院, 物质非平衡合成与调控教育部重点实验室, 西安 710049)

摘 要: 电催化反应界面离子电子相互作用及局部电势电场环境复杂多变, 恒电势模拟可以有效揭示界面反应过程。本文综述了固定电势法(FPM)在复杂界面电化学中的应用与进展, 并阐述了 FPM 在探究电化学反应机理、预测材料性能、优化电化学系统设计等方面所展现出的独特优势。FPM 通过精细调控反应体系的费米能级, 使电极电位在模拟过程中保持恒定, 显著提高了电化学反应过程的模拟精度。由于恒电势的引入, 利用 FPM 成功揭示了电催化水分解的电势效应、锂离子电池中的活化极化在电极动力学过程中的核心作用, 以及双电层中质子迁移的协同质子-电子转移机制。这些研究不仅加深了对电催化界面反应的理解, 同时也为新型催化剂和电池材料的设计提供了理论指导。

关键词: 恒电势模拟; 第一性原理计算; 双电层; 界面电化学

中图分类号: O646 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)07-1938-14

网络出版时间: 2025-05-26



随着传统能源的枯竭以及能源转化过程所带来的生态环境破坏等问题的加剧, 探索稳定的绿色能源转化存储途径成为解决能源、环境问题的重要措施^[1-2]。电催化被认为是解决未来能源转化问题的有效方法。它将可持续的绿色能源以电能的方式转化为化学能, 从而实现能源的绿色转化、储存与释放^[3-5]。电催化反应通常是在双电层界面进行, 伴随着复杂界面环境的变化^[6]。因此, 厘清离子电子之间作用关系、局部电势和电场对反应的影响, 对于研究复杂界面电化学, 探索电化学反应过程活性、选择性、催化剂稳定性, 以及推动绿色能源技术的发展至关重要^[7-11]。

在过去的几十年里, 关于表面电催化的研究得到了显著的发展。Nørskov 等提出标准氢电极模型^[12], 有效地解释了纯金属和金属氧化物的催化性能起源^[13], 并通过该理论解释了二氧化碳还原^[14]、氮气还原^[15]、析氢反应等化学反应活性机理^[16]。标准氢电极模型基于电子在每个基元反应中从电中性系统转移至电极储层的理论发展而来, 研究者称其为电中性法(CNM)。该方法仅需在电中性状

态下一次性计算(裸露基底)各个中间物种的化学形成能(ΔG_{chem}), 随后通过施加特定电压 U 添加 $N_e \times U$ 能量项, 即可轻松获取这些中间态的能量值。具体而言, 与电压 U 相关的能量变化仅源于 $\Delta G_{\text{elect}}(N_e \times U)$, 其中 N_e 代表每个反应步骤中转移的电子数(如在析氧反应的每个基元反应中, 认为 N_e 均取 1)^[17]。热力学过电位 η 则是根据促使上述四步反应均放热所需的最小电极电位 U 来确定的^[18]。由于 CNM 方法的计算成本较低^[19], 基于该模型衍生出了许多高通量筛选催化剂的理论, 如 d 带中心理论^[20]、火山理论^[21]、电荷转移理论^[22]等。时至今日, 根据 CNM 模型, 仍然能有效地预测不同催化剂的催化活性趋势, 从而减小实验表征的试错率。然而, 尽管该模型对筛选优异催化剂起到了至关重要的作用, 但该方法却忽略了电压 U 对催化剂电子性质的影响, 或 ΔG_{chem} 对 U 的依赖性, 这一点在低维催化剂的研究中尤为明显。计算结果表明, 催化剂本身的内禀性质在催化过程中占据主要的作用, 但施加的电势贡献部分却无法显现出来^[23]。当解释具体的实验活性^[24]、选择性及稳定

收稿日期: 2024-12-31。 修订日期: 2025-01-24。

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(22303063); 陕西省留学人员科技活动择优项目(2022-13); 陕西数理基础科学研究项目(23JSQ010)。

第一作者: 薛育飞(1997—), 男, 博士研究生。

通信作者: 高国平(1988—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2024-12-31. Revised date: 2025-01-24.

First author: XUE Yufei (1997—), male, Doctoral candidate.

E-mail: xueyufei@stu.xjtu.edu.cn

Correspondent author: GAO Guoping (1988—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: guopinggao@xjtu.edu.cn

性现象时^[25], 其颓势日益显现。例如, 在某些反应物吸附及活化过程中, 理论计算与实验结果相悖; 在对产物的选择性测试中, 理论计算无法精准模拟实验上的产物选择性; 以及在催化剂稳定性方面, 理论计算的偏差更加显著, 有时甚至与实验所测现象完全相悖^[26]。尽管已有外推方案^[27]和双参考方法^[28]等改进模型, 尝试将恒定电荷条件下的反应性转换为恒定电位条件下的反应性^[29], 但这些模型仍需依赖额外的实验参数和假设作为基准, 且实施难度较大。

究其根本, 一方面在于催化过程中往往忽略了电势对催化反应的作用, 而“电催化剂”应当包含“电”和“催化剂”2 部分。在 CNM 模型中, 仅考虑了催化剂部分, 而忽视了“电”引起的电势效应, 这是导致误差的主要原因。另一方面, CNM 模型过度简化, 在理论计算过程中, 未能考虑溶液带来的影响, 从而使其成为另一个影响反应过程的因素。因此, 有效地模拟恒电势下真实的电化学反应环境, 才能更为准确地描述电化学界面复杂的反应过程。在计算化学领域, 对于施加电压下的化学反应能量的计算, 理想情况下应在整个计算过程中保持恒定电压并进行电子的巨正则系综计算, 而原子层面的总电子数可以变化。基于这一理念, 在固定电势法(FPM)发展历程中, Head-Gordon 等利用周期性密度泛函(DFT)理论, 通过将所施加的电势与费米能相关联, 对 C-C 偶联进行了研究, 这是最早报道研究用于固定电极电势方法解决实际催化问题的案例之一^[30]。随后, Ravishankar Sundararaman 等通过结合密度泛函理论和连续溶剂化模型, 提出自洽场方法和直接变分自由能最小化方法, 使用辅助哈密顿量(GC-CHH), 直接在巨正则系综中求解电子密度泛函理论的 Kohn-Sham 方程, 提升了固定电势法用于结构优化过程中的性能^[31]。同时, 在探索固定电势法过程中, 也发现一些不足, 如介质的连续性问题, 针对该问题, Marko M. Melander 等学者通过引入多组分固定电势法, 定义良好的 DFT 粗粒化方案, 突出了线性电介质模型的电化学界面处理性能中连续电解质的不足^[32], 为固定电势法开辟了新的道路, 直至今今, 也有诸多催化研究中的重要性^[33-34]。在实际计算应用中, 人们已经开发了许多恒电势方法, 如 Ravishankar Sundararaman 等开发了 JDFTx^[35], 为了能够在恒电位条件下实现结构弛豫, 采用了在每隔一个或几个离子步后执行电位平衡步的策

略, 通过调整体系电子数量以确保电位在容差范围内。同时, 一些现有用于电化学模拟的从头算软件包, 如 PWSCF 和 GPAW, 也使用了类似的“结构弛豫和电子数调整分步进行”的策略^[32, 36-39]。然而, 这些方法不仅计算成本高, 而且忽略了电荷与结构之间的内在相关性, 限制了人们进行复杂计算的能力, 如恒电位下的反应势垒和从头算分子动力学(MD)模拟等。相比一般的通过调整结构和电子数调整分步走的方法, FPM 在电势上的调控更加稳定。近年来, 许多研究已经应用这类方法去探究电极电位的影响。例如, Liu Yuanyue 教授等展示了不同电位的电荷效应对电化学反应, 尤其是在二维材料中产生的显著的影响^[40]; Xiao Jianping 教授等研究团队基于经典的 Stern 双电层模型, 创新性地提出了以 Helmholtz 层中电场强度为控制变量的恒电势模拟方法, 并深入探究了 Ag 电极表面一系列电化学基元反应中, 电荷转移系数和过渡态结构随电极电势的变化规律^[41]; Xiao Hai 教授采用恒电位法研究发现, pH 值和电压对 Cu(111)表面 CO 电催化产物有显著影响, 酸性条件下主产 CH₄, 中性条件下可通过 CO-COH 路径产 C₂/C₃, 碱性条件下 C-C 耦合主要通过 CO 共二聚实现^[42], 他们还探究了 CO₂ 还原中外加电位与 CO₂ 活化动力学之间的相互作用, 发现在工作电位下以“顺序电子-质子转移”机制为主, 但在高负电位下则转变为“协同质子-电子转移”机制^[43]; Duan Zhiyao 教授等研究了 CoN₄ 活性中心的自旋态、反应吸附能和外加电势之间的相互作用, 发现 Co、Fe 中心在外电压的作用下会发生自旋转变, 并对其催化活性产生重要影响^[44]; Xiaowan Bai 等在铜基单原子催化剂的动态稳定性研究中发现随着电极电位的负移, H 在 N 位点的吸附增强, 从而抑制了析氢反应, 并促进了 CO₂ 向乙醇的还原转化^[45]; Xu Hu 等在吡咯 FeN₄C 催化剂的研究中利用恒电位隐式溶剂模型计算, 并发现了其在酸性介质中展现出较高的氧还原反应活性, 这一结果在电化学实验结果中得到了成功验证^[46]。综上所述, 恒电势第一性原理模拟方法凭借其独特的优势和广泛的应用前景, 正逐步成为电化学研究领域不可或缺的重要工具。随着研究的不断深入和技术的进步, 这一方法将为揭示电化学反应的深层机理、推动新能源技术的发展做出更加卓越的贡献。鉴于此, 本文将以材料学计算软件 PWmat 中的固定电势法(FPM)作为关键

技术, 围绕 FPM 近年来用于在电子巨正则系综中催化过程的理论探索来展开论述^[47]。

本文重点探讨了 FPM 在电化学研究中的创新应用, 包括析氧反应(OER)和氧还原反应(ORR)中的电势效应, 揭示了电势对其催化机理、原子结构、电荷转移及催化活性的显著影响。同时, 研究者还利用 FPM 研究双电层中的电极过程动力学规律。为了深入地理解电极动力学中的活化极化现象对材料相变的影响, 以 MoS₂ 为例, 系统分析了活化极化在电极动力学中的核心作用, 并成功在微观层面关联了极化、锂化与相变过程, 为理解电池全生命周期中的结构演变提供了新的理论框架。此外, 通过对质子在不同电位下从水溶液迁移到铂 Pt(111)表面的过程的模拟, 揭示了电子和双电层(EDL)中能量的演变规律, 并证实了质子迁移是电化学析氢反应能量转化中不可或缺的一环。这些关于 FPM 的研究应用, 不仅提供了更精细地理解电化学过程的新工具, 也为电化学领域的研究开辟了新的方向。

1 巨正则恒电势方法

在电化学反应中, 准确计算反应中间步骤的每一步自由能变化(ΔG)中电能变化(ΔG_{elect})和化学能变化(ΔG_{chem})是判断能量转化的关键^[48]。然而, 当前用于计算电化学反应的密度泛函理论普遍基于电子数或电荷状态固定, 忽视了实验中的电压恒定条件电位对反应性的重要影响(见图 1a)。为了克服这一问题, FPM 在算法上(见图 1b)将电势的收敛嵌入第一性原理计算的电子自洽运算中, 有效地实现了恒电势反应环境下电子数和体系原子结构同步优化, 提高了计算效率, 降低了计算成本, 为模拟原子尺度上的双电层结构、探究界面反应机理和离子输运动力学提供了重要工具^[49]。传统的密度泛函理论(DFT)计算通常是在粒子数恒定的封闭系统中进行的, 巨正则 DFT 是为了描述电化学系统中, 固定电化学势下电子数波动的过程, 在量化电子导体(电极材料)和离子导体(电解质)之间的电荷转移情况时可靠性更高。图 1b 所示的计算流程大致可以分为 5 步:

1) 根据初始结构(研究者假设的粗糙原子结构), 进行电子自洽计算并产生初始的电势密度分布 ρ_{DFT} 。

2) 将初始 ρ_{DFT} 代入 Poisson-Boltzmann 方程 $-\nabla(\epsilon s(\mathbf{r})\nabla\phi(\mathbf{r}))+\kappa^2 s(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r})=4\pi\rho_{\text{el}}(\mathbf{r})$, 来求解静电势 $\phi(\mathbf{r})$, 其中 $s(\mathbf{r})$ 为空腔的形状函数, $\rho_{\text{el}}(\mathbf{r})$ 是溶质的

电荷密度, κ 是反德拜长度, $\kappa=\sqrt{4\pi\sum_i N_i Z_i / T}$, 它与溶液中离子浓度 N_i 、离子电荷 Z_i 和温度 T 有关。

3) 多次迭代求解 Poisson-Boltzmann 方程, 直至静电势 $\phi(\mathbf{r})$ 收敛, 然后根据目标电势和绝对零点电势调整体系的电子数。

4) 求解 Kohn-Sham(KS)方程 $-\frac{\nabla^2}{2}\psi_i(\mathbf{r})+V_{\text{KS}}(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r})=\epsilon_i\psi_i(\mathbf{r})$, 来得到新的电荷密度分布, 其中 ϵ_i 和 $\psi_i(\mathbf{r})$ 是第 i 个单电子的能量本征值和波函数^[50]。Kohn-Sham 有效势为 $V_{\text{KS}}(\mathbf{r})=V(\mathbf{r})+\frac{\delta}{\delta\rho(\mathbf{r})}(E_{\text{H}}+E_{\text{XC}}+E_{\text{D}})$, 其中: E_{H} 是 Hartree 势, 表示电子之间的库仑相互作用; E_{XC} 是交换相关势; E_{D} 是外部势场, 描述了隐式溶剂模型中溶质和溶剂之间的相互作用^[31]。

5) 判断电荷密度 ρ_{DFT} 是否收敛。如果 ρ_{DFT} 收敛, 通过广义总能 $E_{\text{grand}}=E^q+qeU_{\text{abs}}$ 计算巨正则能量 E_{grand} , 并判断 E_{grand} 是否收敛。如果其收敛, 进行下一步变化后的结构计算, 如果没有收敛则继续进入流程步骤 2 循环, 直到 E_{grand} 收敛。

作为这一领域的一种创新计算方法, FPM 正逐渐展现出在理解电极表面电荷转移、物质转化和能量存储等基本过程中的独特优势, 其核心优势在于能够真实反映界面反应中的电子流入与流出过程, 这是传统基于电子数守恒的模拟计算难以实现的。这为研究巨正则系综下化学反应(见图 1c~图 1e), 离子输运等物理化学过程提供了新的思路。此外, FPM 与从头算分子动力学结合, 充分发挥了两者的优势, 使我们能够更深入地分析工况条件下的双电层形成与演化、离子的溶剂化过程、界面传质以及电荷转移过程^[51]。这一结合对于突破传统双电层理论, 解决电化学双层(EDL)中的电荷转移、离子输运和界面化学反应等关键问题尤为重要^[52]。

2 恒电势下 OER 和 ORR 反应机制

在恒电位的电化学反应中, 催化位点的局部轨道占据情况与中性电荷系统相比可能会存在显著差异, 这会导致催化化学反应的微观环境不同。巨正则 FPM 中, 系统中的总电子数会自动调节以匹配目标电极费米能量, 因此相比于其他模拟方法其在电化学反应模拟上更有优势。首先, Zhang 等(见图 2)使用巨正则 FPM 计算了 OER 和 ORR 过程, 以过渡金属掺杂的石墨烯(TM@graphene,

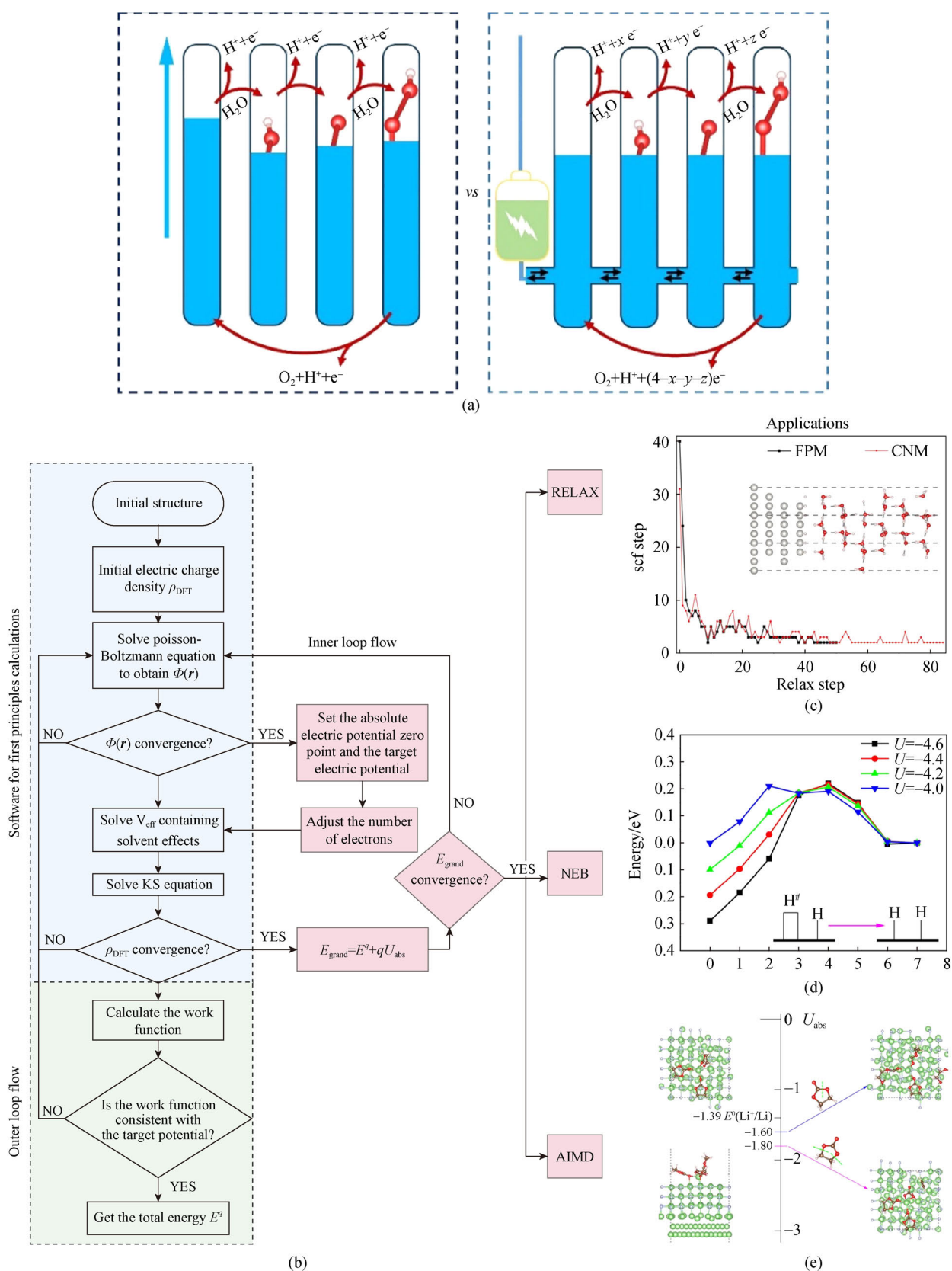


图 1 固定电势法(FPM)进行 DFT 计算介绍。(a)以析氧反应(OER)为例, FPM 与电中性法 CNM 计算过程对比。(b) FPM 计算流程。(c)结构弛豫。(d) NEB (Nudged Elastic Band)计算。(e)第一性原理分子动力学

Fig. 1 Introduction to DFT calculations by the fixed potential method (FPM). (a) A comparative illustration of the calculation processes for Oxygen Evolution Reaction (OER) using FPM and CNM. (b) Calculation process of FPM. (c) Structural relaxation. (d) NEB (Nudged Elastic Band) calculations. (e) First-principles molecular dynamics

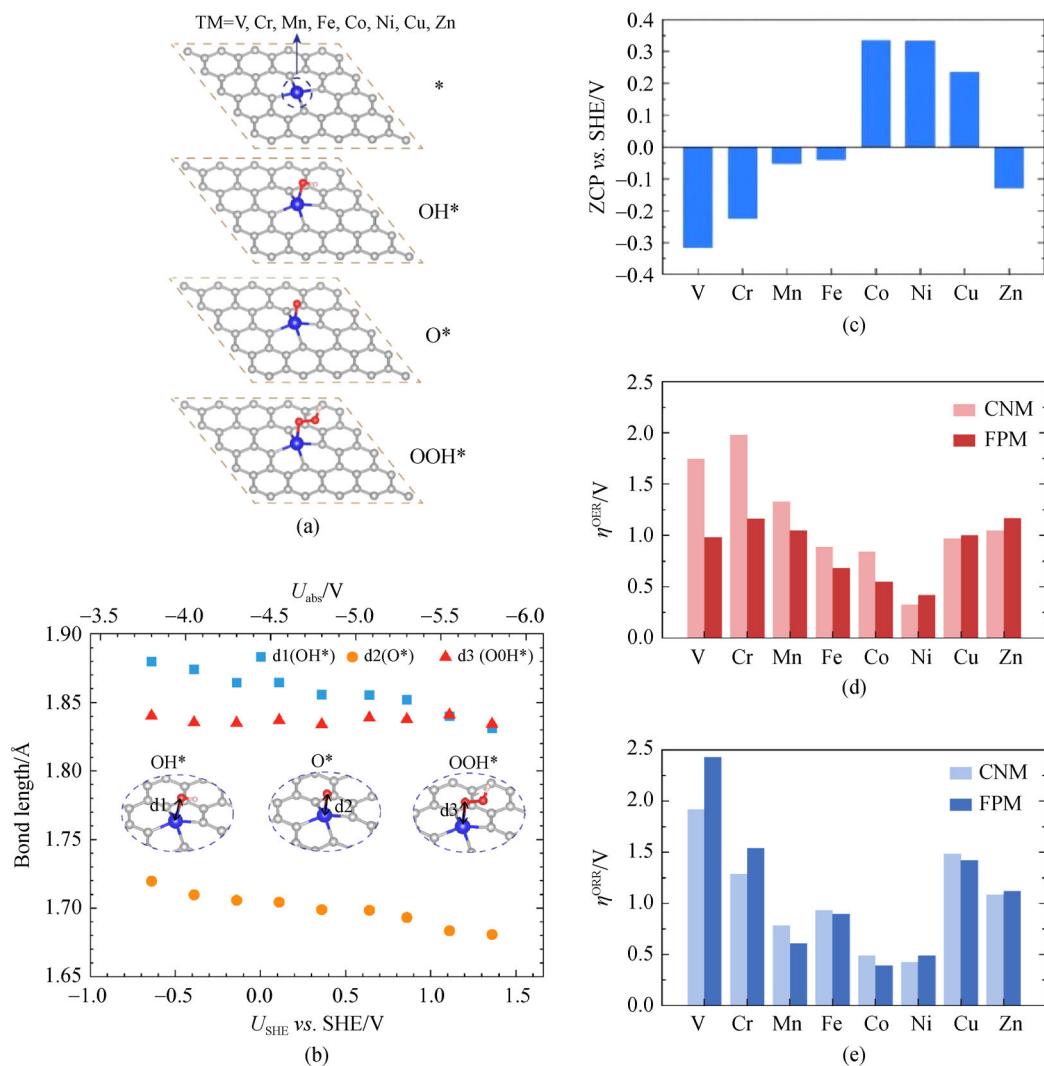


图2 过渡金属掺杂石墨烯(TM@graphene)在OER和ORR反应中的电势效应^[54]。(a) TM@graphene及其中间体的几何结构。灰色、红色、白色和蓝色球体分别代表C、O、H和过渡金属原子。(b)各催化中间体的Ni—O键长随外加电极电势的变化关系图。(c)各TM@graphene的零电荷电势值(ZCP)。(d)OER过电势。(e)ORR过电势。其中,浅色和深色柱状图分别代表CNM和FPM的计算结果

Fig. 2 Potential effects of transition metal-doped graphene (TM@graphene) in OER and ORR reactions^[54]. (a) Geometric structures of TM@graphene and its intermediates. Grey, red, white, and blue spheres represent C, O, H, and transition metal atoms, respectively. (b) Variation of Ni—O bond lengths for various catalytic intermediates with applied electrode potential. (c) Values of zero-charge potential (ZCP) for each TM@graphene. (d) Overpotential for OER. (e) Overpotential for ORR. Here, light and dark bar charts represent the computational results of CNM and FPM, respectively

其中 TM=V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn)作为单原子催化剂来探究OER和ORR反应中的电势效应^[53–54],对施加电位下的催化机理和氧化还原反应有指导作用。如图2a所示,构建了以5×5×1超胞的石墨烯为基底,其中1个过渡金属原子被4个C原子包围的模型。图2b展示了Ni掺杂石墨烯结构随外加电势的变化趋势。随着电势增加,OH*和O*中Ni—O键长都发生了缩短,而OOH*中的键长基本维持在1.84 Å左右。这些键长缩短的现象表明电势升高导致催化剂对中间物的吸附能力增强,并且电势对吸附物状态的影响是显著的。

电势效应不仅仅体现在对原子结构的影响,也体现在对原子间电荷转移的改变。不同金属的功函数以及ZCP往往不同(见图2c)。一般来说,电极材料的功函数越大,越容易从外界获得电子且越难失去电子,功函数与电负性紧密相关^[55]。因此,在ORR反应中的过电势与掺杂石墨烯的ZCP值密切相关。图2d和图2e展示了常用过渡金属掺杂石墨烯的OER和ORR反应过电势,图中浅色和深色柱状图分别代表CNM和FPM的计算结果。总体来看, TM@graphene的过电势随ZCP的增大而减小,表明催化活性增强,尤其是Ni@graphene在所有掺杂

石墨烯催化剂中表现出最优的 OER 和 ORR 催化活性。可以看到 CNM 和 FPM 计算结果在趋势是保持一致的, FPM 在 CNM 基础上改进, 从而显现的由电势因素导致的差异, 体现了 FPM 方法的可靠性。此外, 前人在实验中也证明过 Ni@graphene 具有杰出的 OER 催化性能^[56]。更为重要的是, 与 FPM 相比, 固定电子数的 CNM 方法忽略了恒电势条件下, 反应中各中间态所带电荷状态对催化性能的影响, 因此只能印证部分的实验现象。此外, 有研究发现, 电位不仅能控制电化学反应的方向, 还能显著改变单原子催化剂的电子特性, FPM 计算出的过电位与传统 CNM 的结果有时甚至相差高达 0.48 V, 这可能导致对决速步得出不同的结论。

为厘清催化反应中电势效应与电荷效应的关系, 图 3a 展示了所有 TM@graphene 及其中间体在 OER 和 ORR 理论工作电势下的电荷态变化趋势。可以看出, 电荷态与电势具有较强的线性依赖关

系, 理论上, 催化剂及其反应中间体的电荷态与电势的变化关系可以近似表达为: $Q_{\alpha} = k_{\alpha}(U_{\text{SHE}} - U_{\text{ZCP}})$ 。其中: α 代表中间体的具体物种; U_{ZCP} 为相应中间体的零电荷势; k_{α} 为电荷态-电势函数关系斜率系数, 与催化中间体的界面电容及表面积紧密相关, 成为描述催化性能的重要参数。对于 OER 而言, 随着过电势的增大, 催化剂表面的正电荷会逐渐变多; 反之, 在 ORR 中, 过电势的增加则会导致催化剂表面负电荷的增多。这揭示了电荷状态与催化活性之间的内在联系: 对于大多催化剂而言, 提升系统的正电荷有助于增强 OER 活性, 而增加负电荷则能促进 ORR 的进行。此外, 通过对 TM@graphene 催化剂的深入研究, 研究者还发现 $\ast$ 、 $\text{OH}^{\ast}$ 、 $\text{O}^{\ast}$ 和 $\text{OOH}^{\ast}$ 等中间体在电荷态上呈现出了 $Q^{\ast} > Q_{\text{OH}^{\ast}} \approx Q_{\text{OOH}^{\ast}} > Q_{\text{O}^{\ast}}$ 的有序分布规律, 这一规律主要归因于吸附作用对功函数和表面偶极子的影响。值得注意的是, 由于在同一电位条件下,

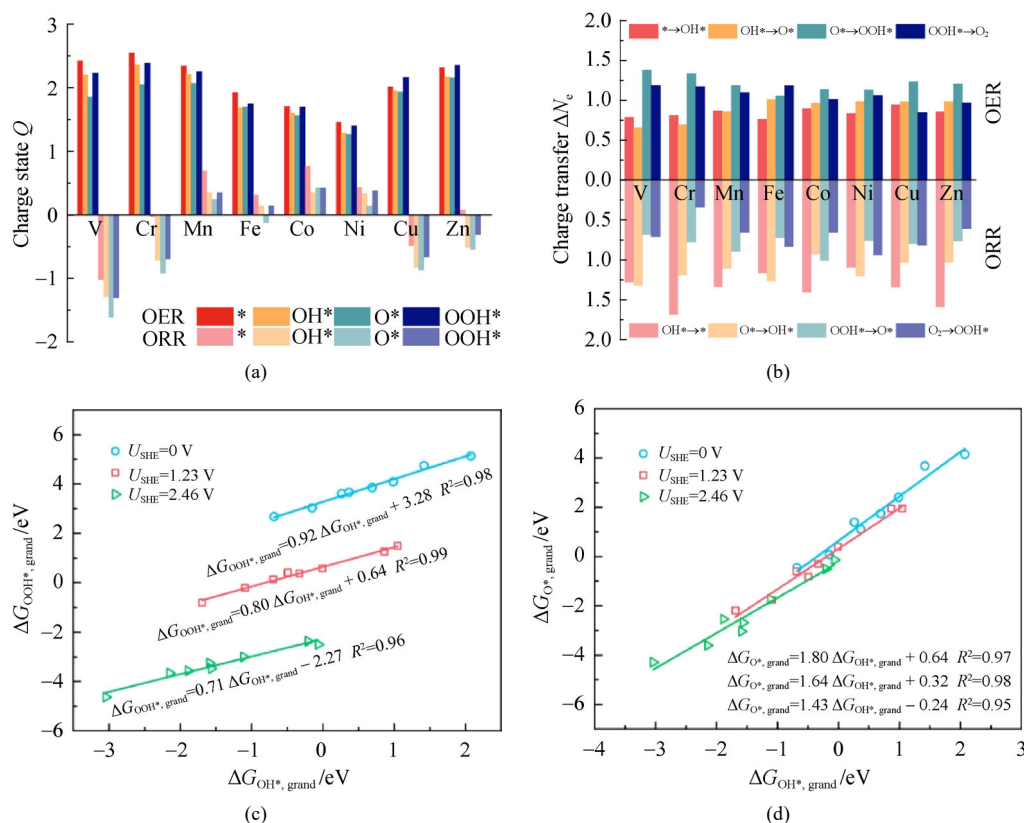


图 3 过渡金属掺杂石墨烯(TM@graphene)在 OER 和 ORR 反应中的电荷转移过程^[54]。(a)各中间体在 OER 和 ORR 工作电势下的电荷态。(b)在 OER 和 ORR 工作电势中四步基元反应的电荷转移量(ΔN_e)。(c)在施加电势 U_{SHE} (vs.标准氢电极, SHE)为 0、1.23 V 和 2.46 V 时 $\Delta G_{\text{OOH}^{\ast}, \text{grand}}$ 与 $\Delta G_{\text{OH}^{\ast}, \text{grand}}$ 的标度关系。(d)在施加电势 U_{SHE} (vs.标准氢电极, SHE)为 0.123 V 和 2.46 V 时 $\Delta G_{\text{OH}^{\ast}, \text{grand}}$ 与 $\Delta G_{\text{O}^{\ast}, \text{grand}}$ 的标度关系^[53]

Fig. 3 Charge transfer of transition metal-doped graphene (TM@graphene) in OER and ORR reactions^[54]. (a) Charge states of the intermediates at the working potentials for OER and ORR. (b) Charge transfer amounts (ΔN_e) for the four elementary reactions in OER and ORR under working potentials. (c) At the applied potential U_{SHE} (vs. standard hydrogen electrode, SHE) of 0, 1.23 V and 2.46 V, the scaling relationship between $\Delta G_{\text{OOH}^{\ast}, \text{grand}}$ and $\Delta G_{\text{OH}^{\ast}, \text{grand}}$. (d) At the applied potential U_{SHE} (vs. standard hydrogen electrode, SHE) of 0, 1.23 V and 2.46 V the scaling relationship between $\Delta G_{\text{OH}^{\ast}, \text{grand}}$ and $\Delta G_{\text{O}^{\ast}, \text{grand}}$ ^[53]

不同中间体所带的电荷状态存在差异(见图 3b), 因此 OER 和 ORR 过程中的每一步基元反应都伴随着显著的电荷转移, 这些转移量往往偏离了传统理论认为的 $1 e^-$, 部分步骤甚至达到了 $1.5 e^-$ 以上。这些研究成果为理解催化反应中电荷转移机制提供了宝贵的经验。

在考虑了电势效应后, 研究者运用了 FPM, 针对电势为 0、1.23 V 和 2.46 V(vs. SHE)的情况, 计算了相关的标度关系, 并将结果呈现在图 3c 与图 3d 中。在绝对电势(vs. SHE)分别为 0、1.23 V、2.46 V 的条件下, 巨正则自由能 $\Delta G_{\text{OOH}^*}^{\text{grand}}$ 和 $\Delta G_{\text{OH}^*}^{\text{grand}}$ 均保持了高度的线性相关性, 其相关系数分别为 0.92、0.80 和 0.71。同样地, 巨正则能量 $\Delta G_{\text{O}^*}^{\text{grand}}$ 和 $\Delta G_{\text{OH}^*}^{\text{grand}}$ 也维持强烈的线性关系。从中可以发现一个有趣的现象: 随着电势的升高, 斜率 k_α 均呈现减小趋势。然而, 在 CNM 框架中, 这些标度关系的斜率并不会受到电势的影响, 始终保持恒定。因此, FPM 的应用能够帮助研究者在 OER 和 ORR 工作电位下重新构建比例关系, 这为理解电位对 OER 和 ORR 的影响提供了深刻的见解。

3 探究锂离子电池中的活化极化作用

FPM 在电池领域也展现了其应用价值。过去三十多年来, 锂离子电池已广泛应用于各个领域^[57–61]。在充放电过程中, 锂离子的嵌入与脱出会引发电极材料相变, 形成电压平台, 然而循环中的不可逆相变会导致电压平台消失, 进而会造成电池容量衰减^[62]。二硫化钼(MoS_2)作为高比容量负极材料, 其应用主要受限于不可逆相变引起的循环容量衰减。因此, Li 等探究对电极动力学下电极材料的微观相变过程的机制, 将电极动力学中的活化极化量化为外加电势与电极材料 ZCP 之差, 并提出微观动态电势分布新观点: 极化电势差既营造富电子环境, 又驱动锂在电极表面反应, 两者协同促进电极材料相变^[47]。图 4 描绘了这一机理: 充电前, 2H 是 MoS_2 的稳定相, 其 ZCP 等同于平衡电位; 充电过程中, 施加电极电势高于平衡电位, 两者之间的差值为活化极化, 电子从阴极经外电路流向阳极, 诱导锂离子嵌入阴极 MoS_2 。随着嵌入锂离子浓度增加, MoS_2 的 ZCP 逐渐升高。当锂离子浓度达到相变临界浓度时, 部分 MoS_2 转变为 1T 相。

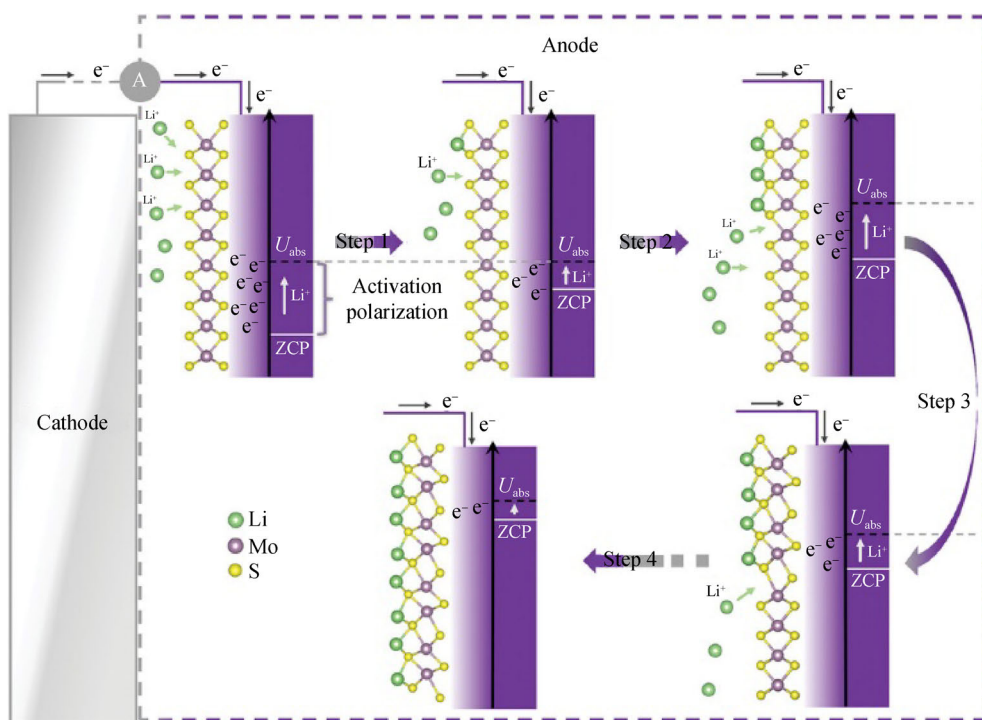


图 4 活化极化诱导 MoS_2 在工况环境下的相变过程示意图^[47]

Fig. 4 Schematic illustration of the phase transformation process of activated polarization-induced MoS_2 under working conditions^[47]

研究者利用基于 DFT 的 FPM 方法, 在电势与锂离子浓度的协同作用下, 进一步模拟了 MoS_2 的工况环境下热力学相演化过程^[63]。不同锂离子浓度和电

极电势下, 无相变的锂离子嵌入反应(反应 I)和有相变的锂离子嵌入反应(反应 II)的相对吉布斯自由能, 分别用 ΔG_{I} 和 ΔG_{II} 表示(见图 5a), 两者之间差

值为相变潜热。较高的绝对电极电势(负电压)可以促进锂离子嵌入,从而有效地降低 ΔG_I 和 ΔG_{II} 。在相同电极电势下,锂离子浓度为 0 时, ΔG_I 为 0, ΔG_{II} 为正值,存在相变潜热。随着锂离子浓度的增加, ΔG_I 和 ΔG_{II} 均会增加,但 ΔG_I 增加更快。到达锂离子浓度临界值时, ΔG_I 等于 ΔG_{II} , 两相间达到热力学平衡。热力学能量细化了准平衡态下的相演化行为,进而构建了以锂离子浓度和外电势为变量的 MoS_2 电化学相图(见图 5b)。相图中两相平衡线表明,锂离子浓度和电极环境同时促进 MoS_2 相变。随着电极电势增加,相平衡点的锂离子浓度降低;锂离子浓度增加,相变所需的电极电势降低。此外,图 5c 中的 2 个变量求导充分证明了该相变为一阶相变。

根据相图及 ZCP 与电极电势关系,用稳定相的 ZCP 来构建首次放电曲线以预测 MoS_2 的相变过程

(见图 5d)。在 $0 \leq x \leq 0.25$ 时,放电电压参考 2H 相 Li_xMoS_2 的 ZCP; $x \geq 0.375$ 时,参考 1T' 相 Li_xMoS_2 的 ZCP。该拟合放电曲线穿过两相平衡线时,相变锂离子浓度 x 为 0.3~0.4,该结果与实验结果较为吻合。此外,图 5e 展示了通过 NEB 理论计算不同锂离子浓度下 MoS_2 从 2H 到 1T' 相转变的动力学势垒。当 x 分别取 0、0.25 和 0.50,对应的放电电压分别为 2.88、1.73 V 和 1.37 V 时,NEB 相变势垒分别为 1.35、1.01 eV 和 0.7 eV。在锂离子浓度远离相平衡线($x=0$)时,相变在热力学上需克服较大的动力学势垒而不能自发进行;在锂离子浓度接近但未达到相变所需浓度($x=0.25$)时,动力学势垒显著降低;当锂离子浓度过饱和($x=0.5$)时,热力学相变只需克服较低的动力学势垒便可自发进行。从动力学角度而言,基于 FPM 的 NEB 计算证明该相图和选点模型具有较高的可靠性。

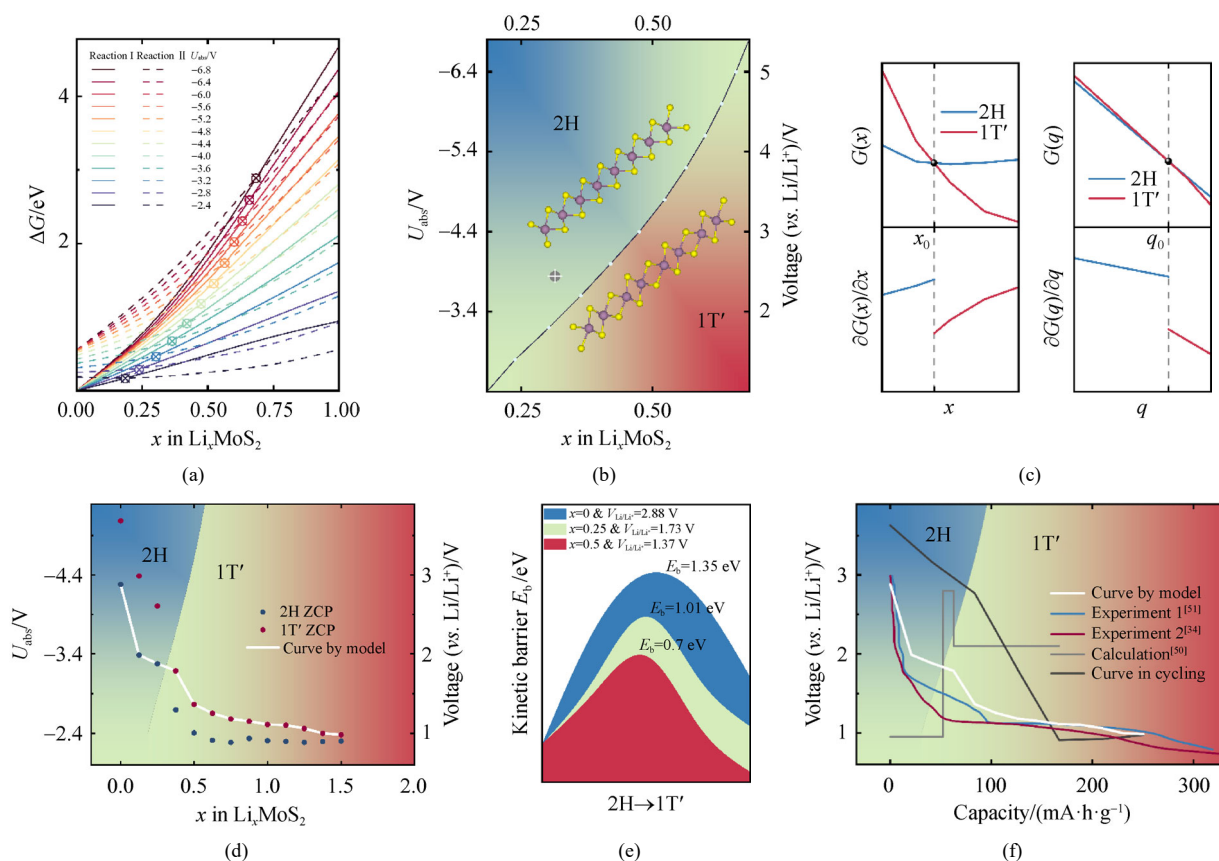


图 5 电势与锂离子浓度的协同作用。(a)固定电极电势下,反应 I (实线)和反应 II (虚线)在不同了锂离子浓度下的自由能。(b) MoS_2 电化学相图。(c)证明该相变是一阶相变。(d)由不同锂离子浓度下电极材料的 ZCP 拟合的第 1 次放电曲线。(e)相平衡条件附近, MoS_2 相变的 NEB 势垒。(f)拟合放电曲线与实验以及其他计算方法的对比^[63]

Fig. 5 Synergistic effect of potential and lithium ion concentration. (a) Free energy of reactions I and II at different lithium ion concentrations under a fixed electrode potential. (b) Electrochemical phase diagram of MoS_2 . (c) Demonstrating that this phase transition is a first-order phase transition. (d) The first discharge curves fitted from the zero charge potential (ZCP) of the electrode material at different lithium ion concentrations. (e) NEB energy barriers of MoS_2 phase transition near the phase equilibrium condition. (f) Comparison between the fitted discharge curves and experiments as well as other computational methods^[63]

图 5f 对比了计算的放电曲线与前人的实验结果^[64]。观察发现, 计算曲线与实验曲线的电压降低趋势及电压平台区域呈现出高度一致性^[65]。但在接近平衡线的区域, 两者间存在细微差异, 这主要归因于计算模型仅基于 ZCP 进行拟合, 而实际实验过程中, 实验曲线受到电池极化和界面双电层的影响^[66]。通过引入一种平均电压的计算方法, 在电极材料的相变与电极动力学过程之间建立热力学联系, 使得该拟合曲线不仅展现出与实验数据的高度匹配性, 也验证了利用 ZCP 描述电极电势变化的合理性, 说明了所构建相图的有效性和实用性。

总体而言, 本工作以 MoS_2 作为研究对象, 深入揭示了活化极化在电极动力学过程中的重要应用: 它通过外部电路诱导形成电子富集环境, 导致电极材料的电极电势与零电流电位(ZCP)之间产生极化电位差。采用 FPM 研究了 MoS_2 的热力学相行为, 并构建了其电化学相图。通过解读该相图信息, 构建了一种新策略拟合放电曲线, 其与实验数据在相变浓度和放电趋势上对应较好, FPM 相比传统 CNM 方法具有更高的精准度。本研究在微观层面巧妙地将极化、锂化与相变三者相联系, 为探究电池全生命周期中的结构演变规律提供了新的理论视角。

4 质子-电子协同转移机制

电子是电能的载体, 研究电子在电化学过程中的转移行为是加深对电化学反应能量交换机制理解的关键。Gao 等^[36]以质子电化学还原反应为例探究了双电层中离子输运和电荷转移关系。如图 6a 所示, 在恒电势下条件, 整个 Volmer 步骤中质子迁移和反应体系增加的电子数增加为 $1.0 e^-$ 。其中质子从外亥姆霍兹层迁移到内亥姆霍兹层及电极表面(质子的位置从第 6 层水到第 1 层水)过程中, 体系电子数持续增加了 $0.6 e^-$, 且电子增加量和质子与电极之间的位置成反比。此过程中转移的电子携带的电能促进了质子的迁移。图 6b 中, 由质子在 Pt(111)表面第一层水层时的差分电子密度分布可以看出, 界面水分子受到电场的影响, 电子主要积聚在电极与水层之间的界面和第一层水层的氧框架上, 揭示了质子迁移过程中的质子-电子协同转移机制。

电位升高促进质子迁移和还原, 如图 6c 和图 6d 所示, 不同电位下质子迁移和还原过程中的自由能变化、水合氢离子的 $\text{p}K_a$ 值变化、自由能变

化与转移电子数的关系, 揭示了电位对质子迁移和还原的影响以及质子浓度的非均匀分布。此外, 图 6e 通过建立自由能变化与转移电子数之间的函数关系, 得出了自由能变化与转移电子数成反比的结论。随后, 图 6f 通过计算局部 pH 值随电极电位和质子到电极距离的变化, 揭示了质子在电极附近积累形成了 pH 梯度的现象。对电压越高时, 电极带负电, 质子的分布浓度越高, pH 值越低, 随着与电极距离越远, 体系 pH 慢慢过渡为体系自身的 pH 值。上述结果和双电层中非均一的 pH 分布实验观测结果一致^[67]。该研究成功揭示了电化学界面中质子迁移的质子-电子协同转移机制, 为理解电化学过程中质子的迁移行为提供了新的视角和理论基础。此研究的详细步骤可见相关文献^[68]。

5 总结与展望

介绍了 FPM 在复杂界面电化学研究中的 3 个重要应用工作: OER 和 ORR 的催化机理、锂离子电池中的材料相变过程以及双电层中的质子迁移机制。这些应用揭示了在 OER 和 ORR 中, 电势效应对催化中间体吸附能力、电荷转移及反应路径的深刻影响。锂离子电池中的材料相变过程及其对电池性能的影响的研究为提高锂离子电池的循环稳定性和能量密度提供了新思路。此外, 质子迁移机制的研究对优化电化学界面的质子传输过程、提高电化学反应的选择性和能量转换效率具有重要指导意义。随着计算能力的增强和理论模型的优化, FPM 在电化学研究中的应用将更加广泛和深入, 有望为解决能源与环境问题提供创新方案, 如:

1) 有望发现在活性电压下稳定存在的亚稳态结构材料, 并应用在电催化领域。例如施加电势下材料发生相变, 使得进行电催化更加容易, 如电势作用下 MoS_2 的相变, 有利于析氢反应的进行, 这对设计新型催化剂方面有着重要的意义。

2) 深入原子尺度对复杂界面电化学下界面的动态研究。电极稳定性是目前关注的一个热点问题, 如已投入工业使用的 RuO_2 、 IrO_2 等, 在大电流下其稳定性仍然会受电势的影响^[69]; 同时, 对于其他的催化剂, 如 Cu 及其氧化物、单原子催化剂、分子催化剂等, 在工况下都存在着稳定性变差的问题。通过使用固定电势法进行模拟, 能深入挖掘影响稳定性的因素, 电势致使界面动态变化, 从而基于此进行参杂、表面修饰、表面覆盖、官能团修饰等, 提高其稳定性^[45]。

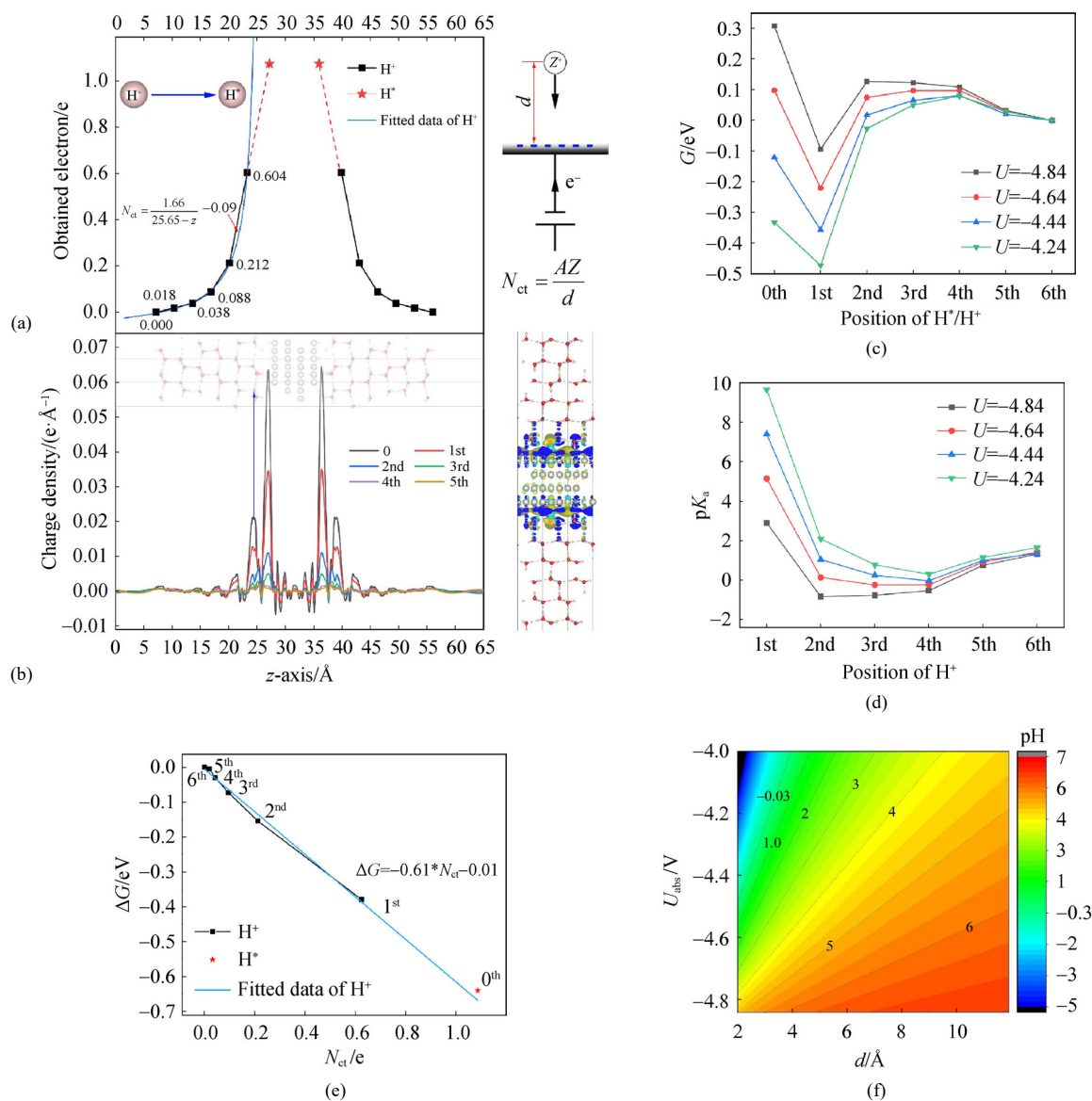


图 6 恒电势下质子迁移和还原过程中的电子变化^[36]。(a)不同电势下质子从外层亥姆霍兹层迁移到 Pt 电极过程中整个体系的电荷转移, 右侧为质子向电极迁移的示意图。(b)质子迁移引起的电荷密度差($\Delta\rho$), 右侧为第 6 水层和第 1 水层质子之间的电荷密度差分。(c)在几个恒定电势下整个质子迁移步骤的自由能变化; 第 6 水层质子自由能为零。(d)氢离子 pK_a 作为水层和外加电势的函数。(e)在质子迁移过程中, 自由能作为电子数变化的函数, 其中第 6 水层质子的自由能变化为零。(f)局部 pH 值作为电极的 U_{abs} 及其与电极的距离的函数, 其中块体溶剂的 pH 值设置为 7

Fig. 6 Synergistic effect of potential and proton migration and electron change during reduction^[36]. (a) Charge transfer of the entire system when protons migrate from the outer Helmholtz layer to the Pt electrode at different potentials, with a schematic diagram of proton migration towards the electrode on the right. (b) Charge density difference ($\Delta\rho$) caused by proton migration, with a charge density difference diagram between the sixth and first water layers on the right. (c) Free energy change of the entire proton migration step at several constant potentials; the free energy of the sixth water layer proton is zero. (d) pK_a of hydrogen ions as a function of water layer and applied potential. (e) Free energy as a function of electron number change during proton migration, where the free energy change of the sixth water layer proton is zero. (f) Local pH value as a function of the electrode's U_{abs} and its distance from the electrode, with the bulk solvent pH set to 7

尽管 FPM 被认为是目前应用于电催化过程的先进方法, 但仍然面临着诸多的挑战:

1) 相较于传统标准氢电极模型, FPM 由于通过调整电子变化而实现电势的调整, 在有些研究模型中存在不易收敛问题, 使得需要更多的资源用于

电势的平衡。同时, 对于电势的调控, 该方法能够实现体系分数个电子数的调控, 从而实现电子的巨正则。然而, 由于多原子间本身的复杂作用关系难以准确描述, 暂时无法实现离子数非整数变化来保持其化学势恒定, 如化学反应界面离子浓度不断变

化的体系下的 DFT 计算。因此,在将来的研究中,发展高效低耗的恒电势方法,解决原子核的巨正则是一个重要的发展导向。

2) 就 FPM 方法的应用体系大小来讲,也有其局限性:电化学界面反应往往伴随着复杂的离子相互作用,而实验中离子浓度作为宏观量描述,周期性的有限晶胞模型并不能很好地反映离子浓度比如 PH 值对结果的影响。同样,当德拜长度(静电屏蔽距离)很大的时候,由于计算量的限制,无法显性地构建这样电势分布的体系环境。另外,在面临一些复杂的电催化环境时,体系的波动导致在理论计算过程中势垒求解时噪音过大,从而不能实现精确的势垒求解。虽然目前基于恒电势的“缓慢生长法”的约束分子动力学模型可用于求解温度效应下的势垒^[70–73],但需要对结构进行较长时间的弛豫才能够达到平衡态,这导致了资源的大量消耗。或许,在将来发展多分子同步反应过程势垒求解,可有效解决该类问题。

3) 因为电催化环境以及界面电化学反应的高度复杂性,传统的模型并不能很好地考虑不同组分、不同构型条件下的电催化过程。先前,Liang Zeng 等发展的 CPM-GCD 方法实现了大模型的恒电势模拟可兼顾多组分多构型模拟,但同时也损失了计算的精度^[73]。如果从扩大构建模型的空间尺度及完全的第一性原理动力学模拟的时间尺度出发来解决该类问题,其带来的巨大计算成本会让人望而却步。此外,基于第一性原理计算结果的机器学习势拟合方法能够保留一定的精度,兼顾大尺度模拟的优势^[74–75]。然而,基于恒电势的机器学习势的方法仍然处于萌芽阶段^[76–77]。

参考文献:

- [1] KARTAL M T, SANTOSH M, ULUSSEVER T, et al. A comprehensive review of progress in sustainable development goals from energy and environment perspectives[J]. *Energy Strategy Rev*, 2024, 56: 101550.
- [2] BROCKWAY P E, OWEN A, BRAND-CORREA L I, et al. Estimation of global final-stage energy-return-on-investment for fossil fuels with comparison to renewable energy sources[J]. *Nat Energy*, 2019, 4: 612–621.
- [3] VAGHELA P, PANDEY V, SIRCAR A, et al. Energy storage techniques, applications, and recent trends: A sustainable solution for power storage[J]. *MRS Energy Sustain*, 2023, 10(2): 261–276.
- [4] SEH Z W, KIBSGAARD J, DICKENS C F, et al. Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design[J]. *Science*, 2017, 355(6321): eaad4998.
- [5] JIA Y, JIANG K, WANG H, et al. The Role of defect sites in nanomaterials for electrocatalytic energy conversion[J]. *Chem*, 2019, 5(6): 1371–1397.
- [6] CHEN J, LIU G, ZHU Y, et al. Ag@MoS₂ core-shell heterostructure as SERS platform to reveal the hydrogen evolution active sites of single-layer MoS₂[J]. *J Am Chem Soc*, 2020, 142(15): 7161–7167.
- [7] QIAO M F, WU Q Y, WANG Y, et al. Selective hydrogenation catalysis enabled by nanoscale galvanic reactions[J]. *Chem*, 2024, 10(11): 3385–3395.
- [8] CHEN T, LIU L, HU C, et al. Recent advances on Bi₂WO₆-based photocatalysts for environmental and energy applications[J]. *Chin J Catal*, 2021, 42(9): 1413–1438.
- [9] LU S M, CHEN J F, WANG H F, et al. Mass transport and electron transfer at the electrochemical-confined interface[J]. *J Phys Chem Lett*, 2023, 14(5): 1113–1123.
- [10] ZHAO H, LV X, WANG Y G. Realistic modeling of the electrocatalytic process at complex solid-liquid interface[J]. *Adv Sci*, 2023, 10(32): 2303677.
- [11] REN C, LU S, WU Y, et al. A universal descriptor for complicated interfacial effects on electrochemical reduction reactions[J]. *J Am Chem Soc*, 2022, 144(28): 12874–12883.
- [12] NØRSKOV J K, ROSSMEISL J, LOGADOTTIR A, et al. Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode[J]. *J Phys Chem B*, 2004, 108(46): 17886–17892.
- [13] VALDÉS Á, KROES G J. Cluster study of the photo-oxidation of water on rutile titanium dioxide (TiO₂)[J]. *J Phys Chem C*, 2010, 114(3): 1701–1708.
- [14] PETERSON A A, NØRSKOV J K. Activity descriptors for CO₂ electroreduction to methane on transition-metal catalysts[J]. *J Phys Chem Lett*, 2012, 3(2): 251–258.
- [15] SKULASON E, BLIGAARD T, GUDMUNDSDÓTTIR S, et al. A theoretical evaluation of possible transition metal electro-catalysts for N₂ reduction[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, 14(3): 1235–1245.
- [16] GREELEY J, JARAMILLO T F, BONDE J, et al. Computational high-throughput screening of electrocatalytic materials for hydrogen evolution[J]. *Nat Mater*, 2006, 5(11): 909–913.
- [17] KANG W, WEI R, YIN H, et al. Unraveling sequential oxidation kinetics and determining roles of multi-cobalt active sites on Co₃O₄ catalyst for water oxidation[J]. *J Am Chem Soc*, 2023, 145(6): 3470–3477.
- [18] LONG J, CHEN S M, ZHANG Y L, et al. Direct electrochemical ammonia synthesis from nitric oxide[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59(24): 9711–9718.
- [19] LIU X, JIAO Y, ZHENG Y, et al. Building up a picture of the electrocatalytic nitrogen reduction activity of transition metal single-atom catalysts[J]. *J Am Chem Soc*, 2019, 141(24): 9664–9672.
- [20] LIMA F H B, ZHANG J, SHAO M H, et al. Catalytic activity–d-band center correlation for the O₂Reduction reaction on platinum in alkaline solutions[J]. *J Phys Chem C*, 2007, 111(1): 404–410.
- [21] QUAINO P, JUAREZ F, SANTOS E, et al. Volcano plots in hydrogen electrocatalysis - uses and abuses[J]. *Beilstein J Nanotechnol*, 2014, 5: 846–854.
- [22] TAUBE H, MYERS H, RICH R L. Observations on the mechanism of electron transfer in SOLUTION¹[J]. *J Am Chem Soc*, 1953, 75(16): 4118–4119.
- [23] YANG H B, HUNG S F, LIU S, et al. Atomically dispersed Ni(i) as the active site for electrochemical CO₂ reduction[J]. *Nat Energy*, 2018, 3: 140–147.
- [24] MASE K, YONEDA M, YAMADA Y, et al. Seawater usable for

- production and consumption of hydrogen peroxide as a solar fuel[J]. *Nat Commun*, 2016, 7: 11470.
- [25] XU H, REBOLLAR D, HE H, et al. Highly selective electrocatalytic CO₂ reduction to ethanol by metallic clusters dynamically formed from atomically dispersed copper[J]. *Nat Energy*, 2020, 5: 623–632.
- [26] LI H, JIANG Y, LI X, et al. C₂₊ selectivity for CO₂ electroreduction on oxidized Cu-based catalysts[J]. *J Am Chem Soc*, 2023, 145(26): 14335–14344.
- [27] CHAN K R, Nørskov J K. Electrochemical barriers made simple[J]. *J Phys Chem Lett*, 2015, 6(14): 2663–2668.
- [28] DUAN Z, HENKELMAN G. Identification of active sites of pure and nitrogen-doped carbon materials for oxygen reduction reaction using constant-potential calculations[J]. *J Phys Chem C*, 2020, 124(22): 12016–12023.
- [29] FILHOL J S, NEUROCK M. Elucidation of the electrochemical activation of water over Pd by first principles[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45(3): 402–406.
- [30] GOODPASTER J D, BELL A T, HEAD-GORDON M. Identification of possible pathways for C-C bond formation during electrochemical reduction of CO₂: New theoretical insights from an improved electrochemical model[J]. *J Phys Chem Lett*, 2016, 7(8): 1471–1477.
- [31] SUNDARARAMAN R, GODDARD W A, ARIAS T A. Grand canonical electronic density-functional theory: Algorithms and applications to electrochemistry[J]. *J Chem Phys*, 2017, 146(11): 114104.
- [32] MELANDER M M, KUISMA M J, CHRISTENSEN T E K, et al. Grand-canonical approach to density functional theory of electrocatalytic systems: Thermodynamics of solid-liquid interfaces at constant ion and electrode potentials[J]. *J Chem Phys*, 2019, 150(4): 041706.
- [33] WEI Z, Goltl F, STEINMANN S N, et al. Modeling electrochemical processes with grand canonical treatment of many-body perturbation theory[J]. *J Phys Chem Lett*, 2022, 13(26): 6079–6084.
- [34] HUANG J, CHEN S L, EIKERLING M. Grand-canonical model of electrochemical double layers from a hybrid density-potential functional[J]. *J Chem Theory Comput*, 2021, 17(4): 2417–2430.
- [35] SUNDARARAMAN R, LETCHWORTH-WEAVER K, SCHWARZ K A, et al. JDFTx: Software for joint density-functional theory[J]. *SoftwareX*, 2017, 6: 278–284.
- [36] GAO G, WANG L W. The concerted proton-electron transfer mechanism of proton migration in the electrochemical interface[J]. *iScience*, 2023, 26(11): 108318.
- [37] LINDGREN P, KASTLUNGER G, PETERSON A A. A challenge to the $G \sim 0$ interpretation of hydrogen evolution[J]. *ACS Catal*, 2020, 10(1): 121–128.
- [38] KASTLUNGER G, LINDGREN P, PETERSON A A. Controlled-potential simulation of elementary electrochemical reactions: Proton discharge on metal surfaces[J]. *J Phys Chem C*, 2018, 122(24): 12771–12781.
- [39] LETCHWORTH-WEAVER K, ARIAS T A. 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.
- [40] KIM D, SHI J J, LIU Y Y. Substantial impact of charge on electrochemical reactions of two-dimensional materials[J]. *J Am Chem Soc*, 2018, 140(29): 9127–9131.
- [41] LUAN D, XIAO J P. Adaptive electric fields embedded electrochemical barrier calculations[J]. *J Phys Chem Lett*, 2023, 14(3): 685–693.
- [42] XIAO H, CHENG T, GODDARD W A 3rd, et al. Mechanistic explanation of the pH dependence and onset potentials for hydrocarbon products from electrochemical reduction of CO on Cu (111)[J]. *J Am Chem Soc*, 2016, 138(2): 483–486.
- [43] LIU L Y, XIAO H. Inverted region in electrochemical reduction of CO₂ induced by potential-dependent Pauli repulsion[J]. *J Am Chem Soc*, 2023, 145(26): 14267–14275.
- [44] DUAN Z Y, HENKELMAN G. Surface charge and electrostatic spin crossover effects in CoN₄ electrocatalysts[J]. *ACS Catal*, 2020, 10(20): 12148–12155.
- [45] BAI X W, ZHAO X H, ZHANG Y H, et al. Dynamic stability of copper single-atom catalysts under working conditions[J]. *J Am Chem Soc*, 2022, 144(37): 17140–17148.
- [46] HU X, CHEN S Y, CHEN L T, et al. What is the real origin of the activity of Fe-N-C electrocatalysts in the O₂ reduction reaction? critical roles of coordinating pyrrolic N and axially adsorbing species[J]. *J Am Chem Soc*, 2022, 144(39): 18144–18152.
- [47] GAO G P, WANG L W. Substantial potential effects on single-atom catalysts for the oxygen evolution reaction simulated via a fixed-potential method[J]. *J Catal*, 2020, 391: 530–538.
- [48] BENI G, SCHIAVONE L M, SHAY J L, et al. Electrocatalytic oxygen evolution on reactively sputtered electrochromic iridium oxide films[J]. *Nature*, 1979, 282: 281–283.
- [49] GAO G P, ZHENG F, PAN F, et al. Theoretical investigation of 2D conductive microporous coordination polymers as Li-S battery cathode with ultrahigh energy density[J]. *Adv Energy Mater*, 2018, 8(25): 1801823.
- [50] KOHN W, SHAM L J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects[J]. *Phys Rev*, 1965, 140(4A): A1133–A1138.
- [51] GAO G P, WANG L W. A potential and pH inclusive microkinetic model for hydrogen reactions on Pt surface[J]. *Chem Catal*, 2021, 1(6): 1331–1345.
- [52] MENG Y, ZHANG X, HUNG W H, et al. Highly active oxygen evolution integrated with efficient CO₂ to CO electroreduction[J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2019, 116(48): 23915–23922.
- [53] ZHANG Q, ZHANG Y, ZHANG S L, et al. Potential effects on the catalytic mechanisms of OER and ORR[J]. *J Phys Chem C*, 2023, 127(33): 16346–16356.
- [54] WU J, KAN E, ZHAN C. A theoretical investigation on the OER and ORR activity of graphene-based TM-N₃ and TM-N₂X (X = B, C, O, P) single atom catalysts by density functional theory calculations[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2024, 26(45): 28449–28458.
- [55] TRASATTI S. Work function, electronegativity, and electrochemical behaviour of metals II. Potentials of zero charge and “electrochemical” work functions[J]. *J Electroanal Chem Interfacial Electrochem*, 1971, 33(2): 351–378.
- [56] ZHANG L Z, JIA Y, GAO G P, et al. Graphene defects trap atomic Ni species for hydrogen and oxygen evolution reactions[J]. *Chem*, 2018, 4(2): 285–297.
- [57] Xu W, Xiang P, Liu X, et al. Closely-related species of hyperaccumulating plants and their ability in accumulation of As, Cd, Cu, Mn, Ni, Pb and Zn[J]. *Chemosphere*, 2020, 251: 126334.
- [58] PATRIKE A, YADAV P, SHELKE V, et al. Research progress and perspective on lithium/sodium metal anodes for next-generation rechargeable batteries[J]. *ChemSusChem*, 2022, 15(14): e202200504.

- [59] SHAO L, ZHANG Y, ZHENG X, et al. A review of remaining useful life prediction for energy storage components based on stochastic filtering methods[J]. *Energies*, 2023, 16(3): 1469.
- [60] NAWAZ M, AHMED J, ABBAS G. Energy-efficient battery management system for healthcare devices[J]. *J Energy Storage*, 2022, 51: 104358.
- [61] YUN Q, LI L, HU Z, et al. Layered transition metal dichalcogenide-based nanomaterials for electrochemical energy storage[J]. *Adv Mater*, 2020, 32(1): 1903826.
- [62] FATH B D, BORRETT S R. A MATLAB® function for network environ analysis[J]. *Environ Model Softw*, 2006, 21(3): 375–405.
- [63] LI C, ZHANG Q, WANG L W, et al. Revealing the thermodynamic mechanism of phase transition induced by activation polarization in lithium-ion batteries[J]. *Small*, 2024, 20(47): e2404890.
- [64] LI X L, LI T C, HUANG S, et al. Controllable synthesis of two-dimensional molybdenum disulfide (MoS₂) for energy-storage applications[J]. *ChemSusChem*, 2020, 13(6): 1379–1391.
- [65] CHANG K, CHEN W X. L-cysteine-assisted synthesis of layered MoS₂/graphene composites with excellent electrochemical performances for lithium ion batteries[J]. *ACS Nano*, 2011, 5(6): 4720–4728.
- [66] FENG W, YUAN J, GAO F, et al. Piezopotential-driven simulated electrocatalytic nanosystem of ultrasmall MoC quantum dots encapsulated in ultrathin N-doped graphene vesicles for superhigh H₂ production from pure water[J]. *Nano Energy*, 2020, 75: 104990.
- [67] LU X, ZHU C, WU Z, et al. *In situ* observation of the pH gradient near the gas diffusion electrode of CO₂ reduction in alkaline electrolyte[J]. *J Am Chem Soc*, 2020, 142(36): 15438–15444.
- [68] GAO G P, WANG L W. Protocol for evaluating the effect of potential on electrochemical reactions via the grand canonical fixed-potential technique[J]. *Star Protoc*, 2024, 5(2): 103021.
- [69] ZHANG J, FU X, KWON S, et al. Tantalum-stabilized ruthenium oxide electrocatalysts for industrial water electrolysis[J]. *Science*, 2025, 387(6729): 48–55.
- [70] WOO T K, MARGL P M, Blöchl P E, et al. A combined car–parrinello QM/MM implementation for *ab initio* molecular dynamics simulations of extended systems: application to transition metal catalysis[J]. *J Phys Chem B*, 1997, 101(40): 7877–7880.
- [71] OBERHOFER H, DELLAGO C, GEISLER P L. Biased sampling of nonequilibrium trajectories: Can fast switching simulations outperform conventional free energy calculation methods?[J]. *J Phys Chem B*, 2005, 109(14): 6902–6915.
- [72] JARZYNSKI C. Nonequilibrium equality for free energy differences[J]. *Phys Rev Lett*, 1997, 78(14): 2690–2693.
- [73] ZENG L, WU T Z, YE T, et al. Modeling galvanostatic charge-discharge of nanoporous supercapacitors[J]. *Nat Comput Sci*, 2021, 1(11): 725–731.
- [74] CHEN L T, ZHANG X, CHEN A, et al. Targeted design of advanced electrocatalysts by machine learning[J]. *Chin J Catal*, 2022, 43(1): 11–32.
- [75] FREEZE J G, KELLY H, BATISTA V S. Search for catalysts by inverse design: Artificial intelligence, mountain climbers, and alchemists[J]. *Chem Rev*, 2019, 119(11): 6595–6612.
- [76] FOCASSIO B, FREITAS L P, SCHLEDER G R. Performance assessment of universal machine learning interatomic potentials: Challenges and directions for materials' surfaces[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2024.
- [77] WAN K, HE J, SHI X. Construction of high accuracy machine learning interatomic potential for surface/interface of nanomaterials—a review[J]. *Adv Mater*, 2024, 36(22): 2305758.

Application and Progress of the Fixed Potential Method in Complex Interfacial Electrochemistry

XUE Yufei, MI Tingting, ZHANG Yuefei, ZHANG Yang, GAO Guoping

(Xi'an Jiaotong University, School of Physics, MOE Key Lab for Nonequilibrium Synthesis and Modulation of Condensed Matter, Xi'an 710049, China)

Extended Abstract

As energy sources diminish and ecological damage escalates, exploring green energy conversion and storage technologies becomes crucial. Electrocatalysis effectively converts green energy into chemical energy through electricity. In general, these reactions occur at double-layer interfaces, amidst a complex interface environment. It is essential for advancing electrochemistry research and the development of green energy technologies to clarify the interplay of ion-electron interactions, local potentials and electric fields. In the past decades, some researches on surface electrocatalysis have made significant progress since the standard hydrogen electrode model proposed by Nørskov *et al.* The model has effectively explained some origins of catalytic performance, and predicted some catalytic activity trends. However, the model has some limitations. The “electrocatalysts” encompass both “electricity” and “catalysts”. In this model, ignoring the potential effect on the electronic properties of catalysts leads to the deviation from experimental results. In addition, the failure to consider the influence of the solution in theoretical calculations also becomes another factor affecting the reaction process.

This review represented the development and application on the Fixed Potential Method (FPM) based on first-principles calculations in complex interfacial electrochemistry. FPM emerges as a powerful tool for elucidating electrochemical reaction mechanisms, predicting material properties, and optimizing the design of electrochemical systems. The FPM significantly enhances the accuracy of simulating electrochemical reactions via precisely controlling the Fermi level of the reaction system and maintaining a constant electrode potential throughout simulations. Nowadays, FPM is extensively applied in the field of electrocatalysis to

investigate the potential effects on the mechanisms of the oxygen evolution reaction (OER) and oxygen reduction reaction (ORR). Some work on transition metal-doped graphene (TM@graphene) catalysts reveal that the applied potential significantly affects the adsorption capacity of catalytic intermediates, charge transfer processes, and reaction pathways. The charge states of reaction intermediates exhibit a strong linear dependence on the applied potential, highlighting the importance of potential effects in catalytic mechanisms. In the realm of lithium-ion batteries, FPM is used to investigate the phase transformation processes of electrode materials. Some studies show that activation polarization induces a phase transition from the 2H phase to the 1T' phase in MoS₂, which is crucial for understanding capacity fade in lithium-ion batteries. A research provides a theoretical framework for predicting phase transformations and discharge behavior *via* constructing an electrochemical phase diagram and fitting discharge curves based on zero-charge potential. In addition, FPM elucidates the concerted proton-electron transfer mechanism in proton migration within the electric double layer. Some studies demonstrate that proton migration from the outer Helmholtz layer to the electrode surface is accompanied by electron transfer, thus facilitating the migration process. The free energy changes during proton migration are affected by the applied potential and the local pH value gradient near the electrode surface, providing a theoretical basis for optimizing proton transport processes. These discoveries can enhance the comprehension of electrochemical interfacial reactions, and provide invaluable insights for the development of innovative catalysts and energy storage materials.

Summary and prospects FPM is proven to be an advanced computational method with broad application prospects in electrochemical research, such as exploring the potential effects in electrocatalytic water splitting, the activation polarization in the kinetics of lithium-ion batteries, and the concerted mechanism of proton-electron transfer within the electric double layer. These applications reveal the profound potential effects on the catalytic intermediate adsorption, charge transfer, and reaction pathways in both OER and ORR. Some researches on material phase transitions in lithium-ion batteries and their impact on battery performance also offer new avenues for improving cycle stability and energy density. Furthermore, studies on proton migration mechanisms provide theoretical guidance for optimizing proton transport at electrochemical interfaces, enhancing reaction selectivity, and boosting energy conversion efficiency. As computing power is enhanced and theoretical models are refined, the application of the FPM in electrochemical research becomes more widespread and in-depth. In addition, FPM enhances the accuracy and reliability of simulations, providing theoretical backing for the design of novel electrochemical materials, and shows promising potential for application in frontier fields like gate-controlled material phase transitions, magnetism, and electrosynthesis, offering innovative solutions to energy and environmental challenges with prospects.

However, FPM has its limitations. It can control the system to achieve fractional electron numbers, thereby realizing the grand canonical ensemble for electrons, but the complex interactions among multiple atoms are difficult to accurately describe. As a result, it cannot achieve non-integer changes in ion numbers to maintain a constant chemical potential, particularly for the systems with dynamic ion concentrations at chemical reaction interfaces. It is possible that machine learning potential fitting approaches based on first-principles calculations can offer a way to balance accuracy with the advantages of large-scale simulations. Nevertheless, the development of machine learning potentials for constant potential simulations is still in its early stage. Therefore, addressing large-scale and complex simulations under constant potential remains a challenge in future theoretical developments.

Keywords constant potential simulation; first-principles calculations; electric double layer; interfacial electrochemistry