



电化学过程的非平衡态热力学

陶浩兰¹, 俞婷婷¹, 朱梦¹, 练成^{1,2*}, 刘洪来^{1,2*}

1. 化学工程联合国家重点实验室, 华东理工大学化工学院, 上海 200237

2. 华东理工大学化学与分子工程学院, 上海 200237

*通讯作者, E-mail: liancheng@ecust.edu.cn; hlliu@ecust.edu.cn

收稿日期: 2021-12-15; 接受日期: 2022-01-12; 网络版发表日期: 2022-03-23

国家自然科学基金(编号: 91834301, 21808055, 22078088)资助项目

摘要 电化学能源储存和转化过程涉及电解质在多孔电极和隔膜内的传递和反应. 理解其中的微观性质和耦合机制对于电解质的筛选、电解液/电极界面的优化以及多孔电极的设计都具有重要意义. 此时, 我们的研究对象处在微米乃至纳米尺度, 并涉及电场、流场和温度场等多个物理场的相互耦合, 传统的电化学热力学和动力学理论以及实验技术都难以描述微纳尺度下多物理场中的电化学传递和反应特性, 所以亟需发展新的建模方法. 本文基于线性非平衡态热力学, 提出了一个以化学势驱动的描述电化学传递和反应过程的多物理场建模方法, 并从电场下的传质过程、反应和传递耦合以及热效应这三个典型问题阐述了该方法的可行性和理论价值.

关键词 电化学过程, 非平衡态热力学, 多物理场建模方法, 传递和反应

1 引言

当前能源与环境问题日益突出, 一些新能源如太阳能、风能等, 被相继开发出来并发展迅速. 但是这些新能源的供应不稳定、不连续, 需要转化为电能再输出, 因此促进了对能源储存和转化设备的研究. 无论是超级电容器还是锂离子电池, 其目标是追求较高的能量密度和功率密度, 同时循环寿命要长、操作安全. 近些年来, 发展迅速的纳米多孔材料具有高比表面积和短扩散路径的优点, 在提高容量的同时可减小对充放电速率的限制^[1-5], 因而被广泛用于多孔电极的研究. 不过, 对于多孔电极材料和电解质溶液的设计和筛选, 我们需要对离子、分子在电解质溶液和多孔电极内, 以及电极-电解质界面的迁移过程有更深刻而直

观的理解. 在强受限作用和表面因素的影响下, 离子在纳米孔道内的迁移和宏观上的表现有很大的不同^[6-9]. 二维材料组装技术的发展使得人们可以构建埃级精度的人工孔道^[10,11], 而利用电化学石英晶体微天平(EQCM)和核磁共振波谱等实验技术可以对受限离子液体的动力学特性进行研究^[12-14]. 然而, 电场下的离子迁移过程会涉及多种传递过程的耦合, 包括离子扩散、电场迁移、流体流动、热传递、化学反应以及电极过程, 很难通过实验去直接观察, 我们可以用模拟方法从微观的角度去剖析这一电化学过程, 但研究体系的大小和复杂度、模拟结果的准确性以及计算的成本和效率取决于所选的理论工具.

目前对纳米孔道内离子迁移的研究大多采用分子动力学模拟或者数值方法^[15-17]. 分子动力学(MD)模拟

引用格式: Tao H, Yu T, Zhu M, Lian C, Liu H. Nonequilibrium thermodynamics of electrochemical processes. *Sci Sin Chim*, 2022, 52: 668-677, doi: 10.1360/SSC-2021-0250

计算结果比较可靠, 取决于用于描述电极/电解液相互作用的力场, 且受限于小体系, 处理复杂的体系难度和成本很大. 对于模拟电极/电解液体系, 目前采用最多的方法是等电荷法^[18], 即将电荷均匀地分布在电极原子上, 但该方法无法考虑实际电极表面电荷分布不均的现象, 如尖端放电. 相比之下, 等电势法可以根据施加电压以及电解质环境来调节电极原子上的电荷, 使得电极保持等电势, 计算成本较高但能准确地模拟电极极化^[19,20]. 对于纳米多孔电极系统的模拟, 如超级电容器充放电动态过程, 选取等电势方法比较可靠^[21,22].

经典密度泛函理论(CDFT)是一个可用于研究多孔电极中电解质溶液平衡性质的有效手段^[23~26]. 基于平衡态的CDFT对巨势和自由能进行极小化, 获得粒子的密度分布, 进而得到各种热力学性质^[27~29]. 它的核心是引入内在自由能泛函, 其中剩余内在自由能建模是CDFT的关键. 对于简单流体, 建模比较成熟, 包含硬球排斥作用、范德华吸引作用、库仑相互作用以及静电相互作用. 很早就有报道运用CDFT研究平板电极表面离子液体电解质的分布情况, 由于离子的体积排阻和离子间较强的静电相互作用的影响, 阴阳离子呈现出交替的层状结构, 这一结果已被实验证明^[30]. 同样, 当两平板相互靠近至分子尺度时, 两个固液界面的双电层发生交叠, 使双电层的结构发生改变^[31]. 此外, CDFT在多孔电极设计^[29,32~35]和电解液筛选^[36~39]上能发挥重要作用.

传统的连续性模型忽略了流体-固体界面附近离子本身的特性, 如离子的大小、离子间的相互作用力等^[40~42]. 因此, 这种方法适用于电解质溶液浓度较小和表面电荷密度不高的情况, 但对于高度相关的体系, 这种基于平均场理论的方法就会出现问题^[43]. 近年来, 人们对传统离子迁移的连续性模型进行了一些修正, 以弥补传统电动力学理论的局限性, 包括离子体积排阻效应^[16,44]、静电相互作用^[36,45]、双电层重叠^[46]、离子-壁相互作用^[47,48]和表面反应^[49].

综合计算能力和成本, 并考虑到实际电化学过程是一个多场耦合的非平衡体系, 基于非平衡态热力学的理论方法对于研究在电解质溶液和多孔电极内, 以及电极-电解质界面的反应和传递现象仍具有很大的优势. 本文展望了一种以线性非平衡态热力学为核心框架的多物理场建模方法, 该方法可以耦合离子扩

散、电场迁移、流体流动、热传递、化学反应以及电极过程, 从而描述电化学过程的非平衡态关系, 为设计和优化电化学能源储存和转化设备提供了一种高效的理论手段.

2 线性非平衡态热力学

非平衡态热力学研究的是不可逆过程, 它们随时间的推移而改变状态, 其方向总是从非平衡态趋向平衡态. 目前, 线性不可逆热力学已有较成熟的方法, 而非线性不可逆热力学尚处于发展阶段, 本文讨论的是前者. 能量储存和转化过程中会涉及多种传递过程, 包括离子扩散、电场迁移、流体流动、热传递以及化学反应, 它们均是不可逆过程, 且相互之间联系非常紧密, 或者说它们之间是相互耦合的^[50]. 因此, 仅仅研究某个传递过程是不够的, 需要把它们统一到一个框架中去考虑. 与平衡态热力学的功能类似, 非平衡态热力学揭示了不同传递特性间一些有价值的普遍联系^[51]. 基于热力学第二定律的理论, 我们可以从熵的角度去描述体系的变化, 对于孤立体系:

$$dS = dS_{\text{生}} \geq 0 \quad (1)$$

对于非孤立体系, 需要考虑与外界的能量或物质交换:

$$dS = dS_{\text{生}} + dS_{\text{交}} = dS_{\text{生}} + \frac{\delta q}{T} \quad (2)$$

非平衡态热力学研究的是体系内部的不可逆过程, 因此可以将体系与环境的能量、物质交换视为可逆过程, 体系是否处于平衡状态, 是否发生不可逆过程可以用体系内部的熵变来描述, 这对孤立体系、封闭体系和敞开体系都是适用的. 考虑体系内部由于发生不可逆过程而产生熵的速率, 即熵增率:

$$\frac{dS_{\text{生}}}{dt} = \dot{S}_{\text{生}} = \sum_{i=1}^n J_i X_i \geq 0 \quad (3)$$

进一步推导可以得到各种不可逆过程中热力学通量和力之间的线性关系方程, 即线性唯象方程:

$$J_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} X_k \quad (4)$$

表1给出了不考虑耦合项的线性唯象关系. 除了熵

增率和线性唯象方程外, 昂萨格定理也是不可逆过程热力学的基础, 它进一步证明了下面唯象系数矩阵中非对角项之间的倒易关系, 使人们能够得到各种不可逆过程特性间可能存在的普遍关系:

$$\begin{bmatrix} J_1 \\ J_2 \\ J_3 \\ J_4 \\ J_5 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} L_{11} & L_{12} & L_{13} & L_{14} & L_{15} \\ L_{21} & L_{22} & L_{23} & L_{24} & L_{25} \\ L_{31} & L_{32} & L_{33} & L_{34} & L_{35} \\ L_{41} & L_{42} & L_{43} & L_{44} & L_{45} \\ L_{51} & L_{52} & L_{53} & L_{54} & L_{55} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \nabla u \\ \nabla \psi \\ \nabla P \\ \nabla T \\ A \end{bmatrix} \quad (5)$$

总之, 非平衡态热力学不仅将不同的传递现象如扩散、热传导、动量传递等统一组织在一个宏观唯象的框架中进行讨论, 而且为研究它们之间的相互关

系、相互影响提供了基础. 因此, 本工作通过非平衡态热力学理论研究了多孔电极材料内的传递过程和电极反应, 借助不同的方法探究了各种热力学力之间的相互影响.

3 电化学过程的多物理场建模方法

基于非平衡态热力学理论, 我们构建了针对电化学过程的多物理场建模方法, 如图1所示. 该方法以描述离子动力学的非平衡线性方程为核心, 并与其他传递反应过程进行耦合, 可以包含物质扩散、离子迁移、温度效应、流体流动等传递过程, 并能耦合体相化学反应和电极反应以及位阻效应. 根据研究体系的

表 1 线性唯象关系
Table 1 Linear phenomenological realtions

热力学力 X_k	流 J_i	线性规则	唯象系数 L_{kk}
化学势梯度 ∇u	J_1	菲克定律 $J_1 = -D \nabla u$	扩散系数 D
电势梯度 $\nabla \psi$	J_2	欧姆定律 $J_2 = -\Lambda \nabla \psi$	电导率 Λ
压力梯度 ∇P	J_3	牛顿黏性定律 $J_3 = -\eta \frac{dv}{dz}$	黏度系数 η
温度梯度 ∇T	J_4	傅里叶定律 $J_4 = -\kappa \nabla T$	热导率 κ
化学亲和势 A	J_5	化学反应 $J_5 = \iota A$	速率常数 ι

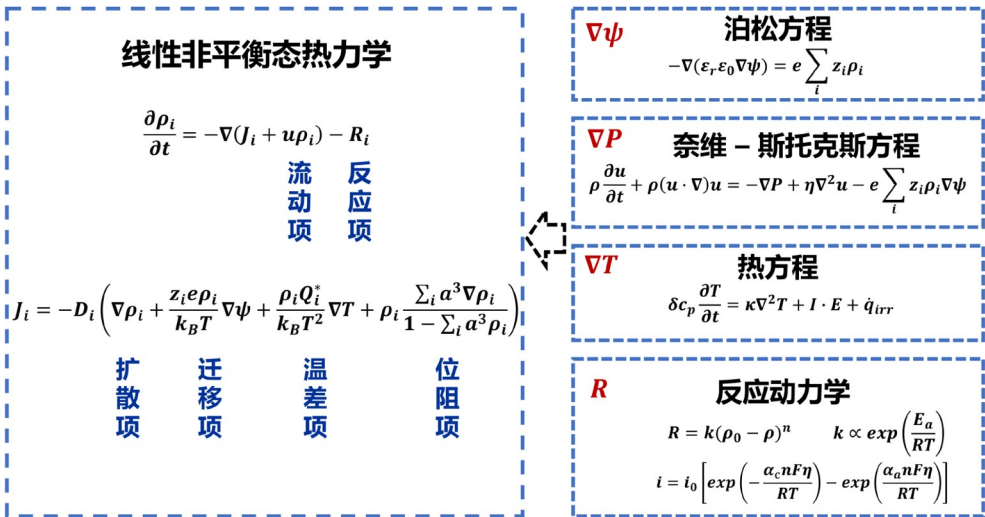


图 1 电化学过程的多物理场建模方法(网络版彩图)
Figure 1 Theoretical framework for multi-physics modeling of electrochemical system (color online).

需要, 调整理论的精度, 耦合不同的方程, 获得相对准确的结果的同时提高模拟的效率. 下面将从电化学领域中三个典型的问题: 电场作用下的传质过程、反应传递耦合以及热效应, 阐述该理论方法的具体实施策略.

3.1 电场作用下的传质过程

从平均场理论到MD模拟, 纳米孔道中的充放电动力学模拟被广泛研究^[52~54], 但仍然存在一些困难. 其中一个主要的挑战是如何将多孔电极的复杂结构考虑到模型当中^[55]. 相对于MD模拟, 求解复杂的孔道结构中的偏微分方程组相对简单、成本更低. 基于构建的建模方法研究充放电动力学, 需要考虑描述离子动力学的非平衡线性方程组, 以及描述库仑相互作用的静电场, 从而实现从数值方法的角度描述双电层. 由于只考虑扩散项和迁移项, 线性方程变为只描述离子浓度梯度和电场对离子扩散的影响的质量守恒方程:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla J_i = 0 \quad (6)$$

其中 ρ_i 是对应离子的主体浓度, 而离子的通量 J_i 简化为

$$J_i = -D_i \left(\nabla \rho_i + \frac{z_i e \rho_i}{k_B T} \nabla \psi \right) \quad (7)$$

其中第一项是扩散引起的通量, 第二项是电场中的电场迁移引起的通量, 其中 D_i 是对应离子的扩散系数, z_i 是对应离子的价电子数, k_B 为玻尔兹曼常数, e 为元电荷, T 为温度. 电势分布 ψ 可以用泊松方程描述:

$$\nabla^2 \psi = \frac{e}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \sum_i z_i \rho_i \quad (8)$$

其中 ε_r 是相对介电常数, ε_0 是真空中介电常数.

超级电容器(EDLC)的充放电过程本质就是双电层的形成和消失. 当双电层厚度远小于孔径时, 充电动力学可以通过传统的RC传输线电路模型描述. 但是对于稀溶液^[56], 双电层厚度常常与实验上典型孔径(0.5~10 nm)相当, 会产生双电层交叠现象, 此时表面电场对离子在孔道中的迁移通量和选择性影响很大, 传统RC模型的准确性受到限制. Gupta等^[57]通过理论解析, 并利用上述方程进行数值模拟, 研究纳米孔道中双电层交叠对充电动力学的影响, 并对等效电路中的电容和电阻在数值和物理含义上做出了不同阐述. 此外, EDLC的充电动力学过程会涉及多个不同的时间尺度^[58,59], 亚纳秒阶段的时间尺度主要反映分子的

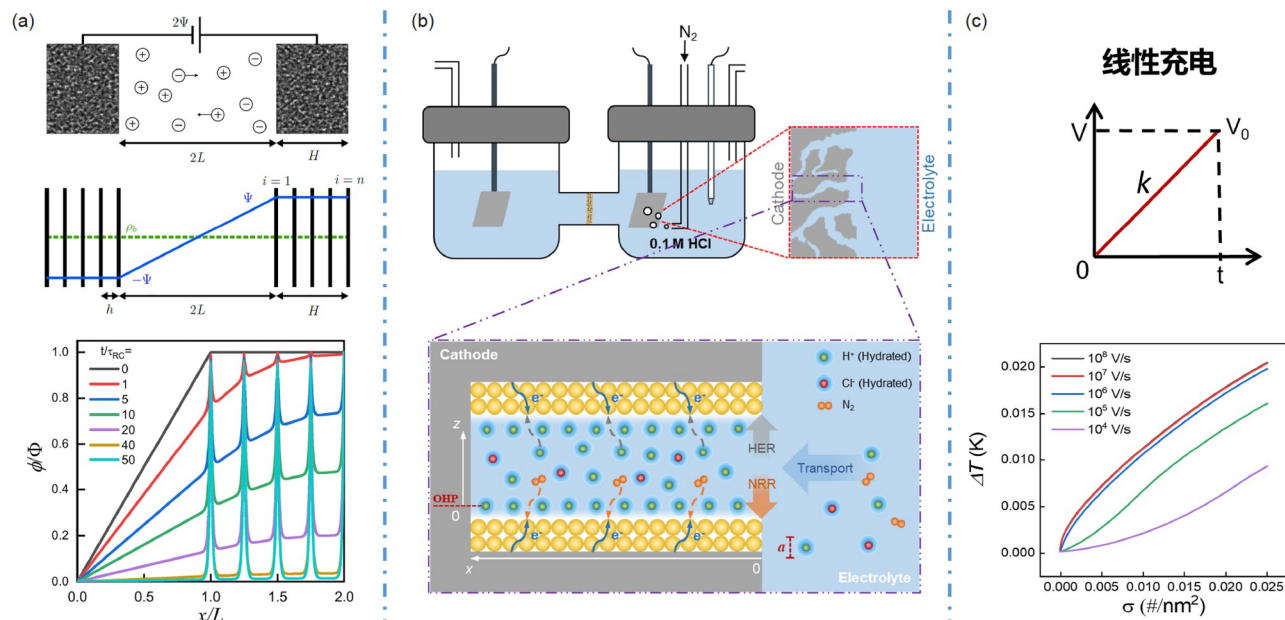


图2 多物理场电化学建模方法在电场作用下的传质过程^[60](a)、反应和传递耦合^[61](b)以及热效应中的应用(c) (网络版彩图)
Figure 2 The applications of multi-physics approach in the mass transfer in charging process ^[60] (a), reaction and transport coupling ^[61] (b), and thermal effect (c) (color online).

扩散; 毫秒阶段可以用等效电路中的RC常数来理解, 而秒或更长的时间尺度难以通过理论模型进行预测. 为了解决实验测量和理论预测时间尺度之间的差异, Lian等^[60]发展了一种堆叠模型来表示多孔电极, 如图2a所示, 基于多物理场建模方法进行数值模拟, 研究电极的充放电过程, 并使用等效电路模型进行了严格的推导证明, 计算结果很好地符合实验条件下的充电时间尺度.

通过求解稳态下的线性方程组(6)~(8), 可很容易得到双电层中的离子和电势分布. 令方程(6)的第一项为0, 方程组可以变换为

$$-\varepsilon_r \varepsilon_0 \nabla^2 \psi = \sum_i z_i e \rho_i^0 \exp\left(-\frac{z_i e \psi}{k_B T}\right) \quad (9)$$

其中 ρ_i^0 是物种 i 的体相浓度. 当外加电势较小时 ($|\psi| \ll k_B T / e$), 根据无穷小的概念, 方程(9)的指数项可以展开,

$$\begin{aligned} -\varepsilon_r \varepsilon_0 \nabla^2 \psi &\approx \sum_i z_i e \rho_i^0 \left[1 - \frac{z_i e \psi}{k_B T} + O(\psi^2) \right] \\ &\approx \sum_i z_i e \rho_i^0 - \sum_i (z_i e)^2 \rho_i^0 \frac{\psi}{k_B T} \\ &\approx \rho_{\text{bulk}} - \frac{\psi}{k_B T} \sum_i (z_i e)^2 \rho_i^0 \end{aligned} \quad (10)$$

主体项为电中性($\rho_{\text{bulk}}=0$), 因此方程可以化为

$$\lambda_D^2 \nabla^2 \psi = \psi, \quad \lambda_D^2 = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 k_B T}{\sum_i (z_i e)^2 \rho_i^0} \quad (11)$$

这种小电势下的线性关系就是经典的Debye-Huckel方程, 其中 λ_D 就是德拜屏蔽长度. 已知表面电势, 一维的Debye-Huckel方程很容易求解, 得到浓度和电势分布, 这个分布对应的就是Gouy-Chapman (GC)模型中的扩散层.

然而, 由于电解液中的电荷被当作点电荷处理, 电势差很大时, GC模型得到的电容值会非常大, 与实测值不符. 进一步, Stern考虑了电极表面紧密层的水合离子尺寸, 在GC模型中引入了一个Helmholtz层, 构成了所谓的Gouy-Chapman-Stern (GCS)模型. 紧密层还可以分为内Helmholtz平面(IHP)和外Helmholtz平面(OHP), IHP的形成是离子脱水层吸附在表面导致的, OHP是扩散层和Stern层的边界, 也是溶剂化离子能到达表面的最近距离. 在具体数值计算中如何考虑Stern

层十分关键, 对于GCS模型, 双电层由紧密层和扩散层组成, 因此在数值模拟中, 需要引入一个额外的边界条件, 将整个双电层的电势降分成两个部分考虑. 这里, 定义OHP为 $x=0$, 并近似厚度为 λ_s 的紧密层内场恒定, 运用高斯定律建立OHP内外电场的关系:

$$\Delta \psi_s = \psi(x=0) - \psi_e = -\lambda_s \nabla \psi|_{x=0} \quad (12)$$

这是一种电极电势的混合边界条件, 也被称为Stern边界条件.

3.2 反应和传递耦合

除了传质问题, 反应和传递耦合问题也普遍体现在电化学的储存和转化过程中. 以电催化反应为例, 为了研究在催化剂和电解液界面发生的各种反应和传递耦合问题, 需要考虑扩散项、迁移项和反应项, 其中反应包括体相反应和表面反应, 体相反应可以通过物质间简单的平衡关系考虑, 而表面反应需要引入电极动力学的标准唯象模型, 即Butler-Volmer(BV)方程^[62]:

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{-\alpha_c n e \eta}{k_B T}\right) - \exp\left(\frac{\alpha_a n e \eta}{k_B T}\right) \right] \quad (13)$$

总电流 I 来源于法拉第反应: $O + ne^- \rightarrow R$, 从氧化态 O 转化为还原态 R , 消耗了 n 个电子. 对于简单的单步电荷转移反应, 阳极和阴极电荷转移系数 α_a 和 α_c 应满足 $\alpha_a = 1 - \alpha_c$ 和 $\alpha_c = \alpha$, $0 < \alpha < 1$. 这个BV方程反映了总电流与交换电流和过电势之间的关系. 此外, 它固定了许多情况下的电流-电压关系, 在某些限制条件下可以被Marcus的电荷转移理论证明. 在数值模拟中, 该方程通过法拉第关系设置为边界条件.

因为涉及反应, 获得准确的界面物质分布十分重要, 所以还需要引入位阻项, 考虑离子的水合尺寸. 下面将引入化学势来通过严格的推导得到位阻项. 同样利用非平衡线性方程用来描述离子的动力学过程, 离子的数目符合守恒定律, 即单位时间内体系内部某种离子数目的变化等于进入体系的这种离子的数量^[63]:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = -\nabla \cdot J_i - R_i \quad (14)$$

$$J_i = -\frac{D}{k_B T} \rho_i \nabla \mu_i \quad (15)$$

但其中的化学势可以用密度泛函理论(DFT)获得^[64]. 密度泛函理论源于量子力学用电子密度计算大体系的

基态^[65], 但是它已经被证明同样可以用于经典力学去计算密度分布^[23]. 密度泛函理论描述的是平衡体系, 因此我们需要假设体系每一个时间步都处于局部平衡^[66,67]. 为找到体系的热力学平衡态, 首先需要知道与体系对应的系综, 我们研究的双电层体系对应的是巨正则系综, 通过对巨势取最小值, 可以得到每一个时间步对应的化学势. 通过对亥姆霍兹自由能 F 的Legendre变换, 巨势 Φ 可以表示为^[68]:

$$\Phi = F - \sum_i \int V dr \mu_i \rho_i = U - TS - \sum_i \int V dr \mu_i \rho_i \quad (16)$$

系统内的内能 U 是由库仑相互作用引起的, 包括离子-离子相互作用、离子-电极相互作用以及电极-电极相互作用, 因此 U 可以表示为 ρ_+ 、 ρ_- 和 ψ 的泛函(函数的函数):

$$\begin{aligned} U[\rho_+, \rho_-, \psi] &= \int V dr \frac{1}{2} e(\rho_+(r) - \rho_-(r) + q(r)) \psi[\rho_+, \rho_-] \\ \psi[\rho_+, \rho_-] &= \frac{e}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0} \int V dr' \frac{(\rho_+(r') - \rho_-(r') + q(r'))}{|r - r'|} \end{aligned} \quad (17)$$

其中电极上的电荷密度 $q(r) = \delta(r)\sigma$. 而这个双电层模型的熵 S 可以用格子气方法近似得到:

$$\begin{aligned} S[\rho_+, \rho_-] &= -\frac{k_B}{a^3} \int V dr [a^3 \rho_+ \ln(a^3 \rho_+) + a^3 \rho_- \ln(a^3 \rho_-) \\ &\quad + (1 - a^3 \rho_+ - a^3 \rho_-) \ln(1 - a^3 \rho_+ - a^3 \rho_-)] \end{aligned} \quad (18)$$

因此, 巨势的泛函可以完整的用 $\rho_{\pm}$ 和 ψ 表示, 其中 $\rho_{\pm}$ 是位置 r 的函数, ψ 是 $\rho_{\pm}$ 的函数:

$$\begin{aligned} \Phi[\rho_+, \rho_-, \psi] &= \int_V dr \left\{ \frac{1}{2} e(\rho_+ - \rho_- + q) \psi[\rho_+, \rho_-] - (\mu_+ \rho_+ + \mu_- \rho_-) \right. \\ &\quad + \frac{k_B}{a^3} ((a^3 \rho_+ \ln(a^3 \rho_+) + a^3 \rho_- \ln(a^3 \rho_-) \\ &\quad \left. + (1 - a^3 \rho_+ - a^3 \rho_-) \ln(1 - a^3 \rho_+ - a^3 \rho_-))) \right\} \end{aligned} \quad (19)$$

当巨势对于离子浓度 $\rho_{\pm}$ 的导数为0时可以得到巨势的最小值:

$$\begin{aligned} \frac{\delta \Phi[\rho_+, \rho_-, \psi]}{\delta \rho_{\pm}} &= \pm e \psi + k_B T (\ln(a^3 \rho_{\pm}) \\ &\quad - \ln(1 - a^3 \rho_+ - a^3 \rho_-)) - \mu_{\pm} = 0 \end{aligned} \quad (20)$$

所以阴阳离子的化学势 $\mu_{\pm}$ 为

$$\mu_{\pm} = \pm e \psi + k_B T (\ln(a^3 \rho_{\pm}) - \ln(1 - a^3 \rho_+ - a^3 \rho_-)) \quad (21)$$

离子的通量受化学势梯度驱动, 同样可以用 ρ_+ 、 ρ_- 和 ψ 表示:

$$\begin{aligned} J_{\pm} &= -\frac{D}{k_B T} \rho_{\pm} \\ &\quad \times \left(\frac{k_B T}{\rho_{\pm}} \nabla \rho_{\pm} \pm e \nabla \psi + \frac{k_B T a^3}{1 - a^3 \rho_+ - a^3 \rho_-} \nabla (\rho_+ + \rho_-) \right) \\ &= -D \left(\nabla \rho_{\pm} \pm \rho_{\pm} \frac{e}{k_B T} \nabla \psi + \frac{a^3 \rho_{\pm}}{1 - a^3 \rho_+ - a^3 \rho_-} \nabla (\rho_+ + \rho_-) \right) \end{aligned} \quad (22)$$

由此, 结合方程(8)、(14)和(22), 通过热力学推导得到了简单二元对称电解质体系中的非平衡线性方程组, 包含物质扩散、离子迁移、位阻项以及化学反应. 根据唯象关系, 模型中的位阻项可以考虑更加复杂的体系, 从而应用于电催化体系.

最近, Bohra等^[69]利用该模型描述了电催化 CO_2 还原体系中电极附近的扩散、迁移和反应耦合的现象, 其中考虑了因为溶质分子或离子的溶剂化尺寸所引起的体积排阻效应, 比较准确地计算了双电层区域的电势和浓度分布, 以及双电层结构对 CO_2 扩散的影响, 同时证明了阳离子的性质对该微观环境的重要影响. 理解离子在微结构电极中的迁移过程对多孔电极的设计十分重要, Suter和Haussener^[70]利用实验上的电极几何结构构建了一个三维的传质模型, 并考虑体相溶液中的缓冲反应和电极表面的催化反应, 来计算 CO_2 还原成 CO 的过程中局部的浓度分布, 进而从优化电极几何和传质的角度提升 CO 的选择性. 如图2b所示, Tao等^[61]使用该理论框架, 探究了电催化氮还原体系的反应-输运耦合过程, 阐述了双电层结构、pH值和纳米通道尺寸对反应环境和催化剂性能的影响.

3.3 热效应

对于电化学反应, 除了主要的传递和反应问题, 热效应也是一个不可忽略的问题. 高温会导致材料老化、内阻增大、电容降低、发生电化学反应和自放电等问题. 而低温会使化学反应速度变慢、电解液阻值变大、锂离子穿越性能变差、活性降低、放电的电流变小、电池的可用容量降低. 只考虑上述框架中的扩散项、迁移项以及温差项, 并与泊松方程和热方程耦合, 可以得到^[71~74]:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla J_i &= 0 \\ J_i &= -D_i \left(\nabla \rho_i + \frac{z_i e \rho_i}{k_B T} \nabla \psi + \frac{\rho_i Q_i^*}{k_B T^2} \nabla T \right) \\ \frac{\partial T}{\partial t} &= a \nabla^2 T - \frac{e}{\delta c_p} \sum_i z_i J_i \nabla \psi\end{aligned}\quad (23)$$

其中 $a = \kappa / (\delta c_p)$, κ 为热导率, c_p 为具体的热容, δ 为电解液质量密度, Q_i^* 为单离子迁移热. 利用该模型, Janssen 等^[74]研究了EDLC中的可逆热现象, 从动力学和热力学两方面进行比较, 对可逆温度变化有了更深的理解. 与充电时电解液中发生的不可逆焦耳热不同^[75], 可逆热源于电极表面附近EDL区域的熵变. Janssen等^[72]还通过求解相同的耦合微分方程研究了在模型电解槽的一个电极表面施加温度时电势的响应. 研究表明, 对于不同离子扩散系数的电解质, 热电压的弛豫通过两个步骤发生: 在Debye时间尺度上的快速弛豫, 然后是缓慢的扩散弛豫, 这与Bonetti等^[76]的实验数据一致. 如图2c所示, 本文建立了一个简单一维平板模型, 运用有限元方法求解方程组(23), 可以很快求得不同充电速率下体系的温升, 图中给出了表面电荷密度的增加与温升的对应关系.

4 总结与展望

高性能的能量储存和转化设备要求有较高的能量和功率密度, 稳定性好, 操作安全. 但是这些电化学体系中气体、液体、离子和电子的多相传递和界面反应

高度耦合在多孔电极材料中, 使得定量地探究其中的本质或者建立普遍的理论指导电极的设计和电解液的筛选变得很困难. 目前, 各种理论研究方法被广泛用于电化学过程, 从平均场理论到基于牛顿力学的分子动力学模拟, 再到基于统计力学的经典密度泛函理论, 还有基于数据的机器学习方法, 它们均具有各自的优缺点, 能给出一定的物理规律. 我们应根据研究体系的特点以及需要实现的目标进行选择或组合.

我们针对电极/电解液体系中耦合的各种非平衡传递过程的研究, 提供一些指导性的意见.

(1) 基于局域平衡假设的线性非平衡热力学理论对于研究多个不可逆过程耦合的体系仍具有较大的意义, 特别是涉及化工的“三传一反”过程.

(2) MD模拟仍是一个相对可靠且普遍的方法, 可以帮助理解多孔电极里的微观非平衡现象. 此外, 通过MD模拟, 可以得到非常规条件下的各偏微分方程的本构参数, 从而增加模型的准确性.

(3) 连续性模型用于求解这种多物理场问题十分方便, 但由于没有考虑分子尺度的影响, 有其局限性, 比如用于微观系统时要注意体系大小和模拟条件的选择.

(4) 我们提出的多物理场建模方法对于研究电化学工程的非平衡态问题具有较高的灵活性和准确性, 并可以直接用于解决多孔电极中多物理场问题. 但是需要注意的是, 提升准确性, 以及考虑更复杂的多孔体系都会增加计算的成本, 因此很有必要开发更加高效的算法, 以快速求解模型中的偏微分方程组.

参考文献

- Li Y, Fu ZY, Su BL. *Adv Funct Mater*, 2012, 22: 4634–4667
- Jayaramulu K, Dubal DP, Nagar B, Ranc V, Tomanec O, Petr M, Datta KKR, Zboril R, Gómez-Romero P, Fischer RA. *Adv Mater*, 2018, 30: 1705789
- Zhai Y, Dou Y, Zhao D, Fulvio PF, Mayes RT, Dai S. *Adv Mater*, 2011, 23: 4828–4850
- Zhi M, Xiang C, Li J, Li M, Wu N. *Nanoscale*, 2013, 5: 72–88
- Pomerantseva E, Bonaccorso F, Feng X, Cui Y, Gogotsi Y. *Science*, 2019, 366: eaan8285
- Comtet J, Niguès A, Kaiser V, Coasne B, Bocquet L, Siria A. *Nat Mater*, 2017, 16: 634–639
- Gopinadhan K, Hu S, Esfandiari A, Lozada-Hidalgo M, Wang FC, Yang Q, Tyurnina AV, Keerthi A, Radha B, Geim AK. *Science*, 2019, 363: 145–148
- Mouterde T, Keerthi A, Poggioli AR, Dar SA, Siria A, Geim AK, Bocquet L, Radha B. *Nature*, 2019, 567: 87–90
- Sint K, Wang B, Král P. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 16448–16449
- Geim AK, Grigorieva IV. *Nature*, 2013, 499: 419–425

- 11 Radha B, Esfandiar A, Wang FC, Rooney AP, Gopinadhan K, Keerthi A, Mishchenko A, Janardanan A, Blake P, Fumagalli L, Lozada-Hidalgo M, Garaj S, Haigh SJ, Grigorieva IV, Wu HA, Geim AK. *Nature*, 2016, 538: 222–225
- 12 Thompson WH. *J Chem Phys*, 2018, 149: 170901
- 13 Tsai WY, Taberna PL, Simon P. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 8722–8728
- 14 Griffin JM, Forse AC, Tsai WY, Taberna PL, Simon P, Grey CP. *Nat Mater*, 2015, 14: 812–819
- 15 Breitsprecher K, Holm C, Kondrat S. *ACS Nano*, 2018, 12: 9733–9741
- 16 Kondrat S, Wu P, Qiao R, Kornyshev AA. *Nat Mater*, 2014, 13: 387–393
- 17 Mo T, Bi S, Zhang Y, Presser V, Wang X, Gogotsi Y, Feng G. *ACS Nano*, 2020, 14: 2395–2403
- 18 Bañuelos JL, Feng G, Fulvio PF, Li S, Rother G, Dai S, Cummings PT, Wesolowski DJ. *Chem Mater*, 2014, 26: 1144–1153
- 19 Siepmann JI, Sprik M. *J Chem Phys*, 1995, 102: 511–524
- 20 Pastewka L, Järvi TT, Mayrhofer L, Moseler M. *Phys Rev B*, 2011, 83: 165418
- 21 Bi S, Banda H, Chen M, Niu L, Chen M, Wu T, Wang J, Wang R, Feng J, Chen T, Dincă M, Kornyshev AA, Feng G. *Nat Mater*, 2020, 19: 552–558
- 22 Zeng L, Wu T, Ye T, Mo T, Qiao R, Feng G. *Nat Comput Sci*, 2021, 1: 725–731
- 23 Evans R. *Adv Phys*, 1979, 28: 143–200
- 24 Evans R, Oettel M, Roth R, Kahl G. *J Phys-Condens Matter*, 2016, 28: 240401
- 25 Haghighmoradi A, Wang L, Chapman WG. *J Phys-Condens Matter*, 2016, 28: 244009
- 26 Lian C, Chen X, Zhao S, Lv W, Han X, Wang H, Liu H. *Macromol Theor Simul*, 2014, 23: 575–582
- 27 Jiang DE, Wu J. *J Phys Chem Lett*, 2013, 4: 1260–1267
- 28 Jiang DE, Jin Z, Henderson D, Wu J. *J Phys Chem Lett*, 2012, 3: 1727–1731
- 29 Lian C, Jiang D, Liu H, Wu J. *J Phys Chem C*, 2016, 120: 8704–8710
- 30 Jiang D, Meng D, Wu J. *Chem Phys Lett*, 2011, 504: 153–158
- 31 Jiang DE, Jin Z, Wu J. *Nano Lett*, 2011, 11: 5373–5377
- 32 Lian C, Kong X, Liu H, Wu J. *J Phys-Condens Matter*, 2016, 28: 464008
- 33 Lian C, Liu H, Henderson D, Wu J. *J Phys-Condens Matter*, 2016, 28: 414005
- 34 Lian C, Zhan C, Jiang D, Liu H, Wu J. *J Phys Chem C*, 2017, 121: 14010–14018
- 35 Su H, Lian C, Gallegos A, Deng S, Shang Y, Liu H, Wu J. *Chem Eng Sci*, 2020, 215: 115452
- 36 Lian C, Liu H, Li C, Wu J. *AIChE J*, 2019, 65: 804–810
- 37 Lian C, Liu H, Wu J. *J Phys Chem C*, 2018, 122: 18304–18310
- 38 Lian C, Liu K, Van Aken KL, Gogotsi Y, Wesolowski DJ, Liu HL, Jiang DE, Wu JZ. *ACS Energy Lett*, 2016, 1: 21–26
- 39 Lian C, Su H, Liu H, Wu J. *J Phys Chem C*, 2018, 122: 14402–14407
- 40 Bonthuis DJ, Gekle S, Netz RR. *Phys Rev Lett*, 2011, 107: 166102
- 41 Bonthuis DJ, Netz RR. *Langmuir*, 2012, 28: 16049–16059
- 42 Tao H, Lin S, Lian C, Li C, Liu H. *Chem Eng Sci*, 2020, 212: 115354
- 43 Kong X, Jiang J, Lu D, Liu Z, Wu J. *J Phys Chem Lett*, 2014, 5: 3015–3020
- 44 Lee AA, Kondrat S, Oshanin G, Kornyshev A. *Nanotechnology*, 2014, 25: 315401
- 45 Hoffmann J, Gillespie D. *Langmuir*, 2013, 29: 1303–1317
- 46 Lian C, Zhao S, Liu H, Wu J. *J Chem Phys*, 2016, 145: 204707
- 47 Xin Y, Zheng YX, Yu YX. *Mol Phys*, 2016, 114: 2328–2336
- 48 Wu P, Qiao R. *Phys Fluids*, 2011, 23: 072005
- 49 Gillespie D. *Nano Lett*, 2012, 12: 1410–1416
- 50 Tao H, Lian C, Liu H. *Green Energy Environ*, 2020, 5: 303–321
- 51 Demirel Y, Gerbaud V. Fundamentals of nonequilibrium thermodynamics. In: *Nonequilibrium Thermodynamics*. 4th Ed. Amsterdam: Elsevier, 2019. 135–186
- 52 Merlet C, Rotenberg B, Madden PA, Taberna PL, Simon P, Gogotsi Y, Salanne M. *Nat Mater*, 2012, 11: 306–310
- 53 Merlet C, Péan C, Rotenberg B, Madden PA, Daffos B, Taberna PL, Simon P, Salanne M. *Nat Commun*, 2013, 4: 2701

- 54 Péan C, Merlet C, Rotenberg B, Madden PA, Taberna PL, Daffos B, Salanne M, Simon P. *ACS Nano*, 2014, 8: 1576–1583
- 55 Forse AC, Merlet C, Griffin JM, Grey CP. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 5731–5744
- 56 Gebbie MA, Valtiner M, Banquy X, Fox ET, Henderson WA, Israelachvili JN. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2013, 110: 9674–9679
- 57 Gupta A, Zuk PJ, Stone HA. *Phys Rev Lett*, 2020, 125: 076001
- 58 Uysal A, Zhou H, Feng G, Lee SS, Li S, Cummings PT, Fulvio PF, Dai S, McDonough JK, Gogotsi Y, Fenter P. *J Phys-Condens Matter*, 2015, 27: 032101
- 59 Wang G, Brown W, Kvetny M. *Curr Opin Electrochem*, 2019, 13: 112–118
- 60 Lian C, Janssen M, Liu H, van Roij R. *Phys Rev Lett*, 2020, 124: 076001
- 61 Tao H, Lian C, Jiang H, Li C, Liu H, van Roij R. *AIChE J*, 2021, e17549
- 62 Liu M, Pang Y, Zhang B, De Luna P, Voznyy O, Xu J, Zheng X, Dinh CT, Fan F, Cao C, de Arquer FPG, Safaei TS, Mepham A, Klinkova A, Kumacheva E, Filleter T, Sinton D, Kelley SO, Sargent EH. *Nature*, 2016, 537: 382–386
- 63 Boas ML. *Mathematical Methods in the Physical Sciences*. Hoboken: John Wiley & Sons, 2006
- 64 Welty J, Rorrer GL, Foster DG. *Fundamentals of Momentum, Heat, and Mass Transfer*. Hoboken: John Wiley & Sons, 2014
- 65 Hohenberg P, Kohn W. *Phys Rev*, 1964, 136: B864–B871
- 66 Gillespie D, Nonner W, Eisenberg RS. *J Phys-Condens Matter*, 2002, 14: 12129–12145
- 67 Frink LJD, Thompson A, Salinger AG. *J Chem Phys*, 2000, 112: 7564–7571
- 68 Blundell SJ, Blundell KM. *Concepts in Thermal Physics*. Oxford: Oxford University Press, 2009
- 69 Bohra D, Chaudhry JH, Burdyny T, Pidko EA, Smith WA. *Energy Environ Sci*, 2019, 12: 3380–3389
- 70 Suter S, Haussener S. *Energy Environ Sci*, 2019, 12: 1668–1678
- 71 Dietzel M, Hardt S. *Phys Rev Lett*, 2016, 116: 225901
- 72 Janssen M, Bier M. *Phys Rev E*, 2019, 99: 042136
- 73 Stout RF, Khair AS. *Phys Rev E*, 2017, 96: 022604
- 74 Janssen M, van Roij R. *Phys Rev Lett*, 2017, 118: 096001
- 75 Schiffer J, Linzen D, Sauer DU. *J Power Sources*, 2006, 160: 765–772
- 76 Bonetti M, Nakamae S, Huang BT, Salez TJ, Wiertel-Gasquet C, Roger M. *J Chem Phys*, 2015, 142: 244708

Nonequilibrium thermodynamics of electrochemical processes

Haolan Tao¹, Tingting Yu¹, Meng Zhu¹, Cheng Lian^{1,2*}, Honglai Liu^{1,2*}

¹ State Key Laboratory of Chemical Engineering and Shanghai Engineering Research Center of Hierarchical Nanomaterials, School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China

² School of Chemistry and Molecular Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China

*Corresponding authors (email: liancheng@ecust.edu.cn; hlliu@ecust.edu.cn)

Abstract: Electrochemical energy storage and conversion involve the transport and reaction of electrolytes in the porous electrodes and membranes. Understanding the microscopic and coupling mechanisms plays a crucial role in guiding the screening of electrolytes and electrode materials, as well as the design of the electrode-electrolyte interface. However, exploring the micro- or even nano-scale phenomena and the coupling effects of multi-physical fields through traditional electrochemical thermodynamics and kinetics theory and experimental techniques remains a challenge, which requires a novel modeling approach. In this review, based on non-equilibrium thermodynamics, a multi-physics-coupled modeling approach for electrochemical processes is proposed, and the feasibility and theoretical value of this approach are illustrated from three typical problems: mass transfer under electrical field, reaction and transport processes, and thermal effect.

Keywords: electrochemical processes, nonequilibrium thermodynamics, multi-physics modeling, transport and reaction

doi: [10.1360/SSC-2021-0250](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0250)