

УДК 532,533, 533.9, 530.182
PACS 05.60.+W, 05.70.LN, 05.20.DD, 52.25.DG, 52.25.FI

ISSN 1729-4428

Є.М. Сов'як¹, Ю.І. Черноморець¹, І.І. Григорчак², М.В. Токарчук^{1,2}

Статистична теорія електродифузійних, кінетичних процесів переносу іонів в системі "електроліт - електрод" з врахуванням електромагнітних процесів

¹Інститут фізики конденсованих систем НАН України, вул. Свенціцького 1, м. Львів
²Національний університет "Львівська політехніка" вул. Ст. Бандери 12, м. Львів

Запропоновано статистичну теорію опису електродифузійних процесів в системі електроліт-електрод з врахуванням електромагнітних процесів, використовуючи метод нерівноважного статистичного оператора Д.Зубарева. Отримано самоузгоджену систему узагальнених електродифузійних кінетичних рівнянь переносу, узгоджених з усередненими рівняннями Максвелла для електромагнітних полів у системі електроліт – електрод.

Стаття постуила до редакції 19.03.2008; прийнята до друку 15.09.2008

Вступ

Теоретичні дослідження електродифузійних процесів переносу іонів та електронів в системах електроліт-електрод є актуальними [1] і пов'язані як із необхідністю опису нерівноважних процесів інтеркаляції, так і з потребою отримати придатну для застосування у практиці теорію для прогнозування та керування цими процесами. У цьому напрямку проводяться електрохімічні імпедансні дослідження електродифузійних процесів переносу для літійових батарей [2-6]. Актуальними є і комп'ютерні моделювання [7, 8]. Зокрема, у [9] досліджуються термодинамічні і структурні властивості Li_xTiO_2 в кластерному розкладі, що базується на обчисленнях псевдопотенціальної енергії та правильно передбачає фазову поведінку інтеркаляції Li в TiO_2 і заповнення вузлів. Кластерний розклад дозволяє виконати Монте Карло розрахунки термодинаміки, що дає можливість визначити конфігурації літію і його хімічний потенціал як функції складу літію при температурі 300 К. Для $1/2 < x < 1$ Li_xTiO_2 знайдено двофазну область, що узгоджується з експериментами по дифракції. Досліджуються мікроструктури на поверхні графітових частинок, виявлених у вуглецевих анодах з допомогою високороздільної електронної мікроскопії [10]. Поверхні складаються із структур, побудованих подібним чином як вуглецеві нанотрубки. Досліджується механізм формування цих наноструктур, використовуючи метод молекулярної

динаміки, що базуються на потенціалі Терсофа. З електрохімічних вимірювань, вуглецеві аноди, які складаються з цих структур, показують дійсно високу ефективність батареї з великою ємністю розрядки і малою необоротною ємністю.

У роботі [11] досліджується інтеркаляція іонів в базовий матеріал на основі моделі дисторсійного ґраткового газу. Показано, що ефективний потенціал іонів виникає з індукованої інтеркаляцією дисторсії господаря. Ця взаємодія індукує окремий пік в діаграмі потік-концентрація. Ефективний потенціал може приймати негативне значення в певній області, це означає, що існує область з притяганням, яка стає межею для збільшення ефекту дисторсії. При таких умовах інтеркалянти конденсуються навколо деформованих доменів господаря. Це узгоджується з експериментами на $Li_xMn_2O_4$, де спостерігалось подібне утворення краплі. Виявляється, що ефект пермселективності (ексклюзії) відіграє важливу роль в електрохімічній інтеркаляції.

Використовуючи узагальнену теорію ґраткового газу і числові розрахунки броунівської динаміки показано [12], що конкуруюча взаємодія в адсорбаті може спричинити неперервний дисторсійний перехід в базову речовину. Порогове значення для переходу визначається конкуренцією жорсткості речовини і енергії квазіеластичності індукованої адсорбатом. В присутності сильного пінінгу і відштовхування результуюча структура є чимось середнім між квадратною ґраткою речовини і гексагональним оточенням адсорбату. Для гексагональних ґраток речовини розрахунки показують, що можуть

спостерігатися різноманітні структури адсорбату в залежності від ефективного радіусу взаємодії. Завдяки далекосяжним взаємодіям речовина може отримувати різноманітні підструктури індуковані адсорбатом.

Важливо відзначити результати роботи [13], у якій для опису фазових переходів і фазових розшарувань в інтеркальованих кристалах використовується псевдоспін-електронна модель, яка базується на моделі Блюма-Емері-Гріфітса. Показано, що завдяки одновузловому характеру електрон-електронних і псевдоспін-електронних взаємодій, статистична сума такої моделі може бути представлена як добуток статистичних сум незалежних псевдоспінових (з двома зміщеними параметрами) і електронних підсистем. Побудовано фазові діаграми моделі, діаграми фазових розшарувань і залежності концентрації інтеркальованих частинок від їхнього хімічного потенціалу: точно для нульової температури і в наближенні середнього поля ненульової температури. Показано, що в інтервалі значень хімічного потенціалу пряма взаємодія між інтеркальованими частинками і основним шаром електронів призводить до розділення по фазах з різними концентраціями частинок і електронів.

Для розвитку статистичної теорії інтеркаляційних процесів в системі "електроліт – електрод" необхідні детальні дослідження фізико-хімічних процесів при рівноправному розгляді як електроліту, так і електроду. Труднощі в описі електродних процесів пов'язані, насамперед із поверхневими явищами на межі розділу електроліт – електрод, де відбуваються складні процеси адсорбції, дифузії, з якими зв'язані проблеми накопичення зарядів на електродах в акумуляторах. Крім того, однією з важливих проблем є те, що якщо електрохімічні процеси у розчині електроліту можна описувати методами класичної статистичної фізики, то у приповерхневій області електроліт-електрод та в електродах опис процесів, зокрема дифузійних, інтеркаляційних необхідно здійснювати сучасними методами квантової статистичної фізики. Більше того, в електроліті залишається проблема опису процесів сольватації електронів, іонів.

Ми запропонували статистичну теорію для опису електродифузійних та процесів в системах електроліт-електрод з врахуванням електромагнітних процесів, використовуючи метод нерівноважного статистичного оператора Д. Зубарева [14].

I. Гамільтоніан системи

Ми будемо розглядати систему електроліт – електрод, коли електроліт представляється класичною взаємодіючою підсистемою іонів, електронів та молекул, а електрод, як квантова підсистема, в яку можуть інтеркалюватися іони із розчину. Гамільтоніан такої системи представимо у вигляді:

$$H = H^l + H^{\text{int}} + H^s, \quad (1)$$

де

$$H^l = H_i + H_e + H_{ie} + H_d + H_{id} + H_{ed}$$

– гамільтоніан підсистеми – електроліт, іони, електрони та молекули якого розглядаються на класичному рівні взаємодій:

$$H_i = \sum_a \sum_{j=1}^{N_a} \frac{p_j^2}{2m_a} + \sum_{ab} \sum_{j \neq k=1}^{N_a N_b} V_{ab}(\vec{r}_j, \vec{r}_k) - \text{гамільтоніан}$$

іонів, \vec{p}_j – вектор імпульс іонів масою m_a , сорту a ;

$$V_{ab}(\vec{r}_j, \vec{r}_k) = \frac{Z_a Z_b e^2}{r_{jk}} - \text{кулонівська взаємодія між}$$

іонами, валентності Z_a , Z_b , e – заряд електрона, r_{jk} –

$$\text{відстань між іонами. } H_e = \sum_{j=1}^{N_e} \frac{p_j^2}{2m_e} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq k=1}^{N_e} V_{ee}(\vec{r}_j, \vec{r}_k) -$$

гамільтоніан електронів, \vec{p}_j – вектор імпульс електронів масою m_e , з потенціалом

$$\text{взаємодії } V_{ee}(\vec{r}_j, \vec{r}_k) = -\frac{e^2}{r_{jk}}. \quad H_{ei} = \sum_a \sum_{j \neq k=1}^{N_a N_e} V_{ae}(\vec{r}_j, \vec{r}_k) -$$

гамільтоніан іон-електронної взаємодії з

$$\text{потенціалом } V_{ae}(\vec{r}_j, \vec{r}_k) = -\frac{Z_a e^2}{r_{jk}},$$

$$H_{id} = \sum_{af} \sum_{j,k(=1)}^{N_f N_d} V_{af}(\vec{r}_j, \vec{r}_k, \Omega_k) - \text{гамільтоніан іон-}$$

молекулярної взаємодії з потенціалом $V_{af}(\vec{r}_j, \vec{r}_k, \Omega_k)$, який залежить від кутів орієнтації молекули;

$$H_{ed} = \sum_f \sum_{j,k(=1)}^{N_f N_d} V_{ef}(\vec{r}_j, \vec{r}_k, \Omega_k) - \text{гамільтоніан електрон-}$$

молекулярної взаємодії з потенціалом $V_{ef}(\vec{r}_j, \vec{r}_k, \Omega_k)$, який також залежить від кутів орієнтації молекули.

Вигляд даних потенціалів взаємодії залежить від вибору моделі для молекул і тому зараз не будуть конкретизуватись.

$$H_d = \sum_f \sum_{j=1}^{N_f} \left(\frac{p_j^2}{2m_f} + J_f \frac{\omega_j^2}{2} \right) + \sum_{f'f} \sum_{j,k(=1)}^{N_f N_f} V_{f'f}(\vec{r}_j, \Omega_j, \vec{r}_k, \Omega_k)$$

– гамільтоніан молекул, \vec{p}_j – вектор імпульс та $\vec{\omega}_j$ – вектор кутової швидкості молекул масою m_f і J_f –

моментом інерції головних осей. $V_{f'f}(\vec{r}_j, \Omega_j, \vec{r}_k, \Omega_k)$ – потенціал взаємодії між молекулами, залежний від їх орієнтації.

H^{int} – гамільтоніан, який описує взаємодію іонів, електронів та молекул електроліту із поверхнею електроду і повинен описувати поляризаційні, адсорбційні та інші поверхневі властивості. Він може моделюватися як на класичному, так і квантовому рівні в залежності від вибору моделі. H^s – гамільтоніан, який описує взаємодію інтеркальованих іонів, електронів із структурою електроду:

$$H^s = \sum_{\alpha\beta, \vec{f}} \tilde{E}_{\vec{f}}^{\alpha\beta} \hat{a}_{\vec{f}\alpha}^+ \hat{a}_{\vec{f}\beta} + \sum_{\alpha\beta} \sum_{\vec{f}, \vec{f}+\vec{d}} \tilde{T}_{\vec{f}, \vec{f}+\vec{d}}^{\alpha\beta} \hat{a}_{\vec{f}\alpha}^+ \hat{a}_{\vec{f}+\vec{d}\beta} +$$

$$+ \sum_{\alpha\beta} \sum_{\vec{f}, \vec{f}+\vec{d}} \tilde{U}_{\vec{f}, \vec{f}+\vec{d}}^{\alpha\beta} \hat{n}_{\vec{f}\alpha} \hat{n}_{\vec{f}+\vec{d}\beta} +$$

$$+ \sum_{\vec{\omega}} \Omega_{\vec{\omega}} b_{\vec{\omega}}^+ b_{\vec{\omega}} + \sum_{\vec{f}, \alpha, \vec{\omega}} [\tilde{\Gamma}_{\vec{f}\vec{\omega}} \hat{n}_{\vec{f}\alpha} b_{\vec{\omega}} + h.c.] +$$

$$+ \sum_{\alpha\neq\beta} \sum_{\vec{f}, \vec{\omega}} [\tilde{\gamma}_{\vec{f}, \vec{\omega}}^{\alpha\beta} \hat{a}_{\vec{f}\alpha}^+ \hat{a}_{\vec{f}\beta} b_{\vec{\omega}} + h.c.],$$

де $\tilde{E}_{\vec{f}}^{\alpha}$ – одночастинкова енергія іонів в стані α на вузлі \vec{f} перенормована на взаємодію електронів структури електрода і середній потенціал електронів та іонів електроліту, що діє на інтеркальовані іони в матриці електрода, $\tilde{E}_{\vec{f}}^{\alpha} = E_{\vec{f}}^{\alpha} + \sum_{\vec{k}, \vec{p}} V_{\vec{k}\vec{p}} \hat{c}_{\vec{p}+\vec{k}}^+ \hat{c}_{\vec{p}} + \Phi_{\vec{f}}^s$, $\hat{n}_{\vec{f}\alpha} = \hat{a}_{\vec{f}\alpha}^+ \hat{a}_{\vec{f}\alpha}$ – оператор густини інтеркальованих іонів в матрицю електрода, $\hat{a}_{\vec{f}\alpha}^+$, $\hat{a}_{\vec{f}\beta}$ – оператори породження та знищення інтеркальованих іонів, $\hat{c}_{\vec{p}}^+$, $\hat{c}_{\vec{p}}$ – оператори породження та знищення електронів у структурі електрода з імпульсом \vec{p} . $\tilde{T}_{\vec{f}, \vec{f}+\vec{d}}^{\alpha\beta}$ – енергія тунелювання та $\tilde{U}_{\vec{f}, \vec{f}+\vec{d}}^{\alpha\beta}$ – перенормована через електронну підсистему кулонівська енергія взаємодії інтеркальованих іонів. $\Omega_{\vec{\omega}}$ – енергія та $b_{\vec{\omega}}^+$, $b_{\vec{\omega}}$ – оператори породження та знищення фононів структури електрода. $\tilde{\Gamma}_{\vec{f}\vec{\omega}}$ – енергія іон-фононої взаємодії перенормована через електронну підсистему електрода. $\tilde{\gamma}_{\vec{f}, \vec{\omega}}^{\alpha\beta}$ – релаксаційна енергія іон-фононої взаємодії.

II. Нерівноважний статистичний оператор системи електроліт – електрод

Нерівноважний стан в системі „електроліт – електрод”, розглядаючи дифузійні процеси з врахуванням кінетичних процесів в матриці електрода, може бути описаний скороченим набором спостережуваних величин:

$$n_a^l(\vec{r}, t) = \langle \hat{n}_a^l(\vec{r}) \rangle^t, \quad n_e^l(\vec{r}, t) = \langle \hat{n}_e^l(\vec{r}) \rangle^t,$$

$$n_f^l(\vec{r}, t) = \langle \hat{n}_f^l(\vec{r}) \rangle^t, \quad (2)$$

– середні значення густин іонів, електронів та молекул для підсистеми електроліт, де

$\hat{n}_y^l(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{N_y} \delta(\vec{r} - \vec{r}_j)$ – мікроскопічні густини відповідно іонів, електронів та молекул ($y = a, e, f$), які в електроліті розглядаються як класичні частинки;

$$n_{\alpha}(\vec{f}, t) = \langle \hat{n}_{\alpha}(\vec{f}) \rangle^t, \quad n(\vec{\omega}, t) = \langle b_{\vec{\omega}}^+ b_{\vec{\omega}} \rangle^t,$$

$$n_{\alpha\beta}(\vec{f}, \vec{f}'; t) = \langle \hat{G}_{\alpha\beta}(\vec{f}, \vec{f}') \rangle^t \quad (3)$$

– середні значення густин інтеркальованих іонів та фононів структури електрода відповідно та нерівноважна парна функція розподілу іонів в станах

α і β на вузлах \vec{f}, \vec{f}' , що розглядаються на квантовому рівні, де $\hat{n}_{\alpha}(\vec{f}) = \hat{a}_{\vec{f}\alpha}^+ \hat{a}_{\vec{f}\alpha}$ – оператор густини іонів в стані α у вузлі \vec{f} . $\hat{G}_{\alpha\beta}(\vec{f}, \vec{f}') = \hat{n}_{\alpha}(\vec{f}) \hat{n}_{\beta}(\vec{f}')$. $\langle \dots \rangle^t = Sp \dots \rho(t)$, де $\rho(t)$ – нерівноважний статистичний оператор частинок системи „електроліт – електрод”. Крім середніх значень густин інтеркальованих іонів в структуру електрода ми ввели нерівноважну парну функцію розподілу іонів в станах α і β на різних вузлах \vec{f}, \vec{f}' . Застосовуючи метод нерівноважного статистичного оператора Д.Зубарева [14] на основі набору параметрів скороченого (2), (3) нерівноважний статистичний оператор системи в загальному можна представити у вигляді :

$$\rho(t) = \rho_q(t) - \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t-t')} T(t, t') (1 - P_q(t')) iL \rho_q(t') dt', \quad (4)$$

де iL – оператор Ліувілля, що відповідає гамільтоніану задачі,

$$T(t, t') = \exp\left(-\int_{t'}^t (1 - P_q(t'')) iL dt''\right) - \text{узагальнений}$$

оператор еволюції з проектуванням Кавасакі-Гантона $P_q(t')$, структура якого залежить від параметрів скороченого опису та квазірівноважного статистичного оператора:

$$\rho_q(t) = \exp\left\{-\Phi(t) - \beta\left(H - \sum_a \int_{V_a} d\vec{r}_i v_a^l(\vec{r}; t) \hat{n}_a^l(\vec{r}) - \int_{V_i} d\vec{r}_i v_e^l(\vec{r}; t) \hat{n}_e^l(\vec{r}) - \sum_f \int_{V_f} d\vec{r}_i v_f^l(\vec{r}; t) \hat{n}_f^l(\vec{r}) - \sum_{\alpha f} \mu_{\alpha}(\vec{f}; t) \hat{n}_{\alpha}(\vec{f}) - \sum_{\alpha\beta, \vec{f}\vec{f}'} \mu_{\alpha\beta}(\vec{f}, \vec{f}'; t) \hat{G}_{\alpha\beta}(\vec{f}, \vec{f}') - \sum_{\vec{\omega}} \mu(\vec{\omega}; t) b_{\vec{\omega}}^+ b_{\vec{\omega}}\right)\right\}, \quad (5)$$

який побудований за Гібсом із екстремуму інформаційної ентропії [14] при фіксованих параметрах скороченого опису (2), (3) та збережені умови нормування $\int d\Gamma \rho_q(t) = 1$.

$$\Phi(t) = \ln \int d\Gamma \exp\left\{\beta\left(H - \sum_a \int_{V_a} d\vec{r}_i v_a^l(\vec{r}; t) \hat{n}_a^l(\vec{r}) - \int_{V_i} d\vec{r}_i v_e^l(\vec{r}; t) \hat{n}_e^l(\vec{r}) - \sum_f \int_{V_f} d\vec{r}_i v_f^l(\vec{r}; t) \hat{n}_f^l(\vec{r}) - \sum_{\alpha f} \mu_{\alpha}(\vec{f}; t) \hat{n}_{\alpha}(\vec{f}) - \sum_{\alpha\beta, \vec{f}\vec{f}'} \mu_{\alpha\beta}(\vec{f}, \vec{f}'; t) \hat{G}_{\alpha\beta}(\vec{f}, \vec{f}') - \sum_{\vec{\omega}} \mu(\vec{\omega}; t) b_{\vec{\omega}}^+ b_{\vec{\omega}}\right)\right\}$$

– функціонал Масьє-Планка. У квазірівноважному статистичному операторі та функціоналі Масьє-Планка

$$v_a^l(\vec{r}; t) = \mu_a^l(\vec{r}; t) + Z_a e \Phi_1(\vec{r}; t)$$

– електрохімічний потенціал іонів відповідно у фазі електроліт, $\mu_a^l(\vec{r}; t)$ – хімічний потенціал іонів, $\Phi_1(\vec{r}; t)$ – електричний потенціал відповідно у фазах l .

$$v_e^l(\vec{r}; t) = \mu_e^l(\vec{r}; t) + e \Phi_1(\vec{r}; t)$$

– електрохімічний потенціал електронів відповідно у фазі електроліту, $\mu_e^l(\vec{r};t)$ – хімічний потенціал електронів.

$$v_f^l(\vec{r};t) = \mu_f^l(\vec{r};t) + \vec{d}_f \cdot \vec{E}_l(\vec{r};t),$$

– дипольнохімічний потенціал молекул в електроліті, $\mu_f^l(\vec{r};t)$ – хімічний потенціал молекул, $\vec{E}_l(\vec{r};t)$ – локальне електричне поле створюване електричним потенціалом іонів, електронів та молекул електроліту. \vec{d}_f – вектор дипольного моменту молекули (органічної молекули). $\mu_{\alpha\beta}(\vec{f}, \vec{f}';t)$ – множник Лагранжа, спряжений до $n_{\alpha\beta}(\vec{f}, \vec{f}';t)$. Параметри $\mu_\alpha(\vec{f};t)$, $\mu_{\alpha\beta}(\vec{f}, \vec{f}';t)$ визначаються із умов самоузгодження

$$n_\alpha(\vec{f},t) = \langle \hat{a}_{\vec{f}\alpha}^+ \hat{a}_{\vec{f}\alpha} \rangle^t = \langle \hat{n}_\alpha(\vec{f}) \rangle_q^t,$$

$$n_{\alpha\beta}(\vec{f}, \vec{f}';t) = \langle \hat{G}_{\alpha\beta}(\vec{f}, \vec{f}') \rangle^t = \langle \hat{G}_{\alpha\beta}(\vec{f}, \vec{f}') \rangle_q^t,$$

причому $\mu_\alpha(\vec{f};t) = \mu_\alpha^s(\vec{f};t) + Z_\alpha e \Phi_s(\vec{f};t)$ – електрохімічний потенціал іона в електроді у вузлі \vec{f} , $\mu_\alpha^s(\vec{f};t)$ – хімічний потенціал іона. $\mu(\vec{\omega};t)$ – множник Лагранжа, який визначається із умови самоузгодження

$$n(\vec{\omega},t) = \langle b_{\vec{\omega}}^+ b_{\vec{\omega}} \rangle^t = \langle \hat{n}(\vec{\omega}) \rangle^t = \langle b_{\vec{\omega}}^+ b_{\vec{\omega}} \rangle_q^t.$$

Електричні поля $\vec{E}_l(\vec{r};t)$, $\vec{E}_s(\vec{r};t)$ визначаються градієнтами відповідних електричних потенціалів:

$$\vec{E}_l(\vec{r};t) = -\vec{\nabla} \cdot \Phi_l(\vec{r};t), \quad \vec{E}_s(\vec{r};t) = -\vec{\nabla} \cdot \Phi_s(\vec{r};t). \quad (6)$$

Параметри скороченого опису (2), (3) електричні потенціали та поля зв'язані з усередненими рівняннями Максвелла для електромагнітних процесів для кожної підсистеми: „електроліт”:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B}_l(\vec{r},t) = 0,$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D}_l(\vec{r},t) = \sum_{a=1}^N Z_a en_a^l(\vec{r},t) +$$

$$+ en_e^l(\vec{r},t) + \sum_f \vec{d}_f \cdot \vec{\nabla} n_f^l(\vec{r},t),$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E}_l(\vec{r},t) = -\frac{\partial}{\partial t} \vec{B}_l(\vec{r},t), \quad (7)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H}_l(\vec{r},t) = \frac{\partial}{\partial t} \vec{D}_l(\vec{r},t) + \vec{j}_i^l(\vec{r},t) + \vec{j}_d^l(\vec{r},t) + \vec{j}_e^l(\vec{r},t)$$

де $\vec{B}_l(\vec{r},t)$, $\vec{E}_l(\vec{r},t)$, $\vec{D}_l(\vec{r},t)$, $\vec{H}_l(\vec{r},t)$ – відповідно напруженості та індукції електричного і магнітного полів у електроліті, створювані іонами з густиною $n_a^l(\vec{r},t)$, сорту a , електронами $-n_e^l(\vec{r},t)$ та поляризованими молекулами розчинника з густиною $n_f^l(\vec{r},t)$, сорту f ,

„електрод”:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B}_s(\vec{r},t) = 0,$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D}_s(\vec{r},t) = \sum_{a=1}^N Z_a en_a^s(\vec{r},t),$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E}_s(\vec{r},t) = -\frac{\partial}{\partial t} \vec{B}_s(\vec{r},t), \quad (8)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H}_s(\vec{r},t) = \frac{\partial}{\partial t} \vec{D}_s(\vec{r},t) + \vec{j}_i^s(\vec{r},t) + \vec{j}_e^s(\vec{r},t),$$

де $\vec{j}_i^l(\vec{r},t)$, $\vec{j}_e^l(\vec{r},t)$, $\vec{j}_d^l(\vec{r},t)$ – відповідні середні потоки зарядів іонів, електронів та дипольного моменту поляризованих молекул, вирази для яких одержуються за допомогою нерівноважного статистичного оператора (4). У наступному розділі за допомогою нерівноважного статистичного оператора (4) будуть отримані узагальнені рівняння переносу для основних параметрів скороченого опису, включаючи нерівноважну функцію розподілу інтеркальованих іонів в структуру електрода.

III. Узагальнені рівняння переносу інтеркаляційних процесів в системі “електроліт-електрод”

За допомогою нерівноважного статистичного оператора (4) для опису кінетичних інтеркаляційних процесів в системі „електроліт – електрод” на основі іон-фононої моделі можуть бути одержані узагальнені рівняння переносу відповідно до (2), (3):

$$\frac{\partial}{\partial t} n_\alpha(\vec{f},t) = \langle \hat{n}_{\vec{f}\alpha} \rangle_q^t - \sum_{\vec{f}'\beta} \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t-t')} W_m^{\alpha\beta}(\vec{f}, \vec{f}', t, t') \mu_\beta(\vec{f}', t') dt' -$$

$$- \sum_{\vec{f}'\beta\beta'} \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t-t')} W_m^{\alpha\beta\beta'}(\vec{f}, \vec{f}', \vec{f}'', t, t') \mu_{\beta\beta'}(\vec{f}', \vec{f}'', t') dt' -$$

$$- \sum_{\vec{\omega}} \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t-t')} W_m^{\alpha\omega}(\vec{f}, \vec{\omega}, t, t') \mu(\vec{\omega}; t') dt' -$$

$$- \sum_a \int d\vec{r}' \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t-t')} W_m^{a\alpha}(\vec{f}, \vec{r}', t, t') (\mu_a^l(\vec{r}'; t') + Z_a e \Phi_l(\vec{r}'; t')) dt'$$

$$- \sum_{\vec{f}'\beta} \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t-t')} W_m^{\alpha\beta\beta}(\vec{f}, \vec{f}', \vec{f}'', t, t') \mu_\beta(\vec{f}'', t') dt' -$$

$$- \sum_{\vec{f}'\beta\beta'} \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t-t')} W_m^{\alpha\beta\beta'}(\vec{f}, \vec{f}', \vec{f}'', \vec{f}''', t, t') \mu_{\beta\beta'}(\vec{f}'', \vec{f}''', t') dt' -$$

$$- \sum_{\vec{\omega}} \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t-t')} W_m^{\alpha\omega}(\vec{f}, \vec{\omega}, t, t') \mu(\vec{\omega}; t') dt' -$$

$$- \sum_a \int d\vec{r}' \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t-t')} W_m^{a\alpha}(\vec{f}, \vec{r}', t, t') (\mu_a^l(\vec{r}'; t') + Z_a e \Phi_l(\vec{r}'; t')) dt'$$

$$- \text{для іонів в матриці електрода,}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} n(\bar{\omega}; t) = & \langle \hat{n}(\bar{\omega}) \rangle_q^t - \sum_{\bar{f}' \alpha'} \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t-t')} W_m^{\alpha' \beta}(\bar{\omega}, \bar{f}'; t, t') \mu_{\alpha'}(\bar{f}'; t') dt' \\ & - \sum_{\bar{f}' \alpha' \beta'} \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t-t')} W_m^{\alpha' \beta}(\bar{\omega}, \bar{f}'; t, t') \mu_{\alpha' \beta'}(\bar{f}'; t') dt' \\ & - \sum_{\bar{\omega}'} \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t-t')} W_m(\bar{\omega}, \bar{\omega}'; t, t') \mu(\bar{\omega}'; t') dt' \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} & - \sum_{\bar{a}} \int_{-\infty}^t d\bar{r}' \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t-t')} W_m^a(\bar{\omega}, \bar{r}'; t, t') (\mu_{\alpha'}^l(\bar{r}'; t') + Z_{\alpha} e \Phi(\bar{r}'; t')) dt' \\ & - \text{для фононів матриці електрода,} \\ \frac{\partial}{\partial t} n_a^l(\bar{r}; t) = & - \sum_{\bar{f}' \alpha'} \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t-t')} W_m^{\alpha \alpha'}(\bar{r}, \bar{f}'; t, t') \mu_{\alpha'}(\bar{f}'; t') dt' \\ & - \sum_{\bar{f}' \alpha' \beta'} \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t-t')} W_m^{\alpha \alpha' \beta'}(\bar{r}, \bar{f}', \bar{f}'; t, t') \mu_{\alpha' \beta'}(\bar{f}', \bar{f}'; t') dt' \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} & - \sum_{\bar{\omega}' } \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t-t')} W_m^a(\bar{r}, \bar{\omega}'; t, t') \mu(\bar{\omega}'; t') dt' \\ & - \sum_b \int_{-\infty}^t d\bar{r}' \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t-t')} \frac{\partial}{\partial \bar{r}'} D_m^{a \gamma}(\bar{r}, \bar{r}'; t, t') \frac{\partial}{\partial \bar{r}'} v_{\gamma}^l(\bar{r}'; t') dt' \\ & - \text{для іонів, електронів та молекул розчину електроліту, (індекс } \gamma = a, e, f \text{),} \end{aligned}$$

де $\hat{n}_{f\alpha} = iL\hat{n}_{f\alpha}$, $\hat{n}(\bar{\omega}) = iL\hat{n}(\bar{\omega})$. Ядро переносу

$$\begin{aligned} W_m^{\alpha \beta}(\bar{f}, \bar{f}'; t, t') & \text{ має наступну структуру} \\ W_m^{\alpha \beta}(\bar{f}, \bar{f}'; t, t') = & Sp((1-P(t))\hat{n}_{f\alpha} T(t, t') \times \\ & \times \int_0^1 d\tau \rho_q^{\tau}(t')(1-P(t'))\hat{n}_{f\beta}^{\tau} \rho_q^{1-\tau}(t')) \end{aligned} \quad (13)$$

і описує дисипативні процеси інтеркаляції іонів в структурі електрода. $P(t')$ – проєкційний оператор Морі, що відповідає проєкційному оператору Кавасакі-Гантона. $W_m^{\alpha}(\bar{f}, \bar{\omega}'; t, t')$, $W_m(\bar{\omega}, \bar{\omega}'; t, t')$, $W_m^{\alpha \alpha}(\bar{f}, \bar{r}'; t, t')$ ядра переносу, які мають подібну структуру до (13) і описують іон-фононні, фонон-фононні, іон-інтеркалянт – іон-електроліт дисипативні кореляції. Зокрема, $D_m^{\alpha \beta}(\bar{r}, \bar{r}'; t, t')$ – узагальнений коефіцієнт взаємної дифузії іонів в електроліті:

$$\begin{aligned} D_m^{\alpha \beta}(\bar{r}, \bar{r}'; t, t') = & Sp((1-P(t))\hat{j}_a(\bar{r})T(t, t') \times \\ & \times \int_0^1 d\tau \rho_q^{\tau}(t')(1-P(t'))\hat{j}_b(\bar{r}')^{1-\tau} \rho_q^{\tau}(t')) \end{aligned} \quad (14)$$

Одержана система рівнянь (9)-(12) для опису кінетики інтеркаляційних процесів іонів із електроліту в електрод враховує дисипативні кореляції для електронів та молекул розчину. Вона взаємоузгоджено відображає вплив дисипативних процесів в розчині електроліту на дисипативні процеси в електроді при інтеркаляції. Система кінетичних рівнянь є не замкнута і описує немарківські процеси. Важливо зазначити, система кінетичних рівнянь є узгодженою із системою рівнянь Максвелла (7), (8) для електромагнітних полів з врахуванням граничних умов та зв'язків напруженостей та відповідних індукцій електричного

та магнітного полів зв'язані співвідношеннями

$$\begin{aligned} \vec{B}_{\xi}(\bar{q}, \omega) = & \mu_0 \vec{H}_{\xi}(\bar{q}, \omega), \\ \vec{D}_{\xi}(\bar{q}, \omega) = & \varepsilon_0 \varepsilon_{\xi}(\bar{q}, \omega) \vec{E}_{\xi}(\bar{q}, \omega), \end{aligned} \quad (15)$$

$\varepsilon_{\xi}(\bar{q}, \omega)$ – узагальнена діелектрична функція відповідної підсистеми.

Обидві системи рівнянь для електроліту та електрода за структурою взаємодії взаємозв'язані міжфазними парціальними коефіцієнтами дифузії $D_{\alpha \beta}^{\xi}$, ($\xi, \xi' = l, s$, а $-\alpha, \beta = a, f, e$) та граничними умовами на межі електроліт – електрод:

$$\begin{aligned} \vec{n} \cdot (\vec{B}_s - \vec{B}_l) & = 0, \\ \vec{n} \cdot (\vec{D}_s - \vec{D}_l) & = Q(\vec{S}_{\omega}, t), \\ \vec{n} \times (\vec{E}_s - \vec{E}_l) & = 0, \\ \vec{n} \times (\vec{H}_s - \vec{H}_l) & = Q(\vec{S}_{\omega}) \vec{v}_s(\vec{S}_{\omega}, t), \end{aligned}$$

де $Q(\vec{S}_{\omega}, t)$ – повний поверхневий електричний заряд на межі розділу електроліт – електрод, який задовільняє закону збереження:

$$\frac{\partial}{\partial t} Q(\vec{S}_{\omega}, t) = \vec{n} \cdot \vec{j}_i(\vec{S}_{\omega}, t) \quad \vec{v}_s(\vec{S}_{\omega}, t) = \vec{v}_l(\vec{S}_{\omega}, t).$$

\vec{n} – одиничний вектор напрямлений перпендикулярно до поверхні розділу електроліт – електрод, $\vec{j}_i(\vec{S}_{\omega}, t)$ – середній потік поверхневого заряду.

У марківському та у лінійному наближеннях за градієнтами від термодинамічних параметрів, без просторової залежності коефіцієнтів переносу та парних кореляцій, система рівнянь (9–12) перейде у рівняння переносу з постійними коефіцієнтами переносу. Далі розглядаючи електрод як суцільне середовище, у яке можуть проникати іони отримаємо систему електродифузійних рівнянь феноменологічного типу. Зокрема, середні потоки зарядів іонів, електронів та дипольного моменту поляризованих молекул мають наступну структуру для іонів:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho_i^l(\bar{r}; t) = & -\vec{\nabla} \cdot \vec{j}_i^l(\bar{r}; t), \\ \vec{j}_i^l(\bar{r}, t) = & \sum_a Z_a e \left(-\sum_{\xi} D_{aa}^{l\xi} \vec{\nabla} \cdot \vec{n}_a^{\xi}(\bar{r}, t) - \right. \\ & \left. - \sum_{\xi} \sum_b D_{ab}^{l\xi} \vec{\nabla} \cdot \vec{n}_b^{\xi}(\bar{r}, t) - \right. \\ & \left. \sum_f D_{af} \vec{\nabla} \cdot \vec{n}_f^l(\bar{r}, t) - \sum_{\xi} D_{ae}^{l\xi} \vec{\nabla} \cdot \vec{n}_e^{\xi}(\bar{r}, t) + \right. \\ & \left. n_a^l(\bar{r}, t) \vec{v}_l(\bar{r}, t) \right) + \sum_{ab} \sigma_{ab} \vec{E}_l(\bar{r}, t) \\ & + \sum_{af} \frac{1}{m_f} \vec{\sigma}_{af} \cdot \vec{\nabla} \vec{E}_l(\bar{r}, t) + \sum_a \sigma_{ae} \vec{E}_l(\bar{r}, t) \end{aligned} \quad (16)$$

індекс ξ приймає значення l – електроліт, s – електрод, де $\rho_i(\bar{r}, t) = \sum_a Z_a e n_a(\bar{r}, t)$ – повна густина заряду іонів. $\sigma_{ab} = Z_a e D_{ab} Z_b e$ – парціальна електропровідність іонів сорту a і b , D_{ab} – коефіцієнти взаємної дифузії; $\vec{\sigma}_{af} = Z_a e D_{af} \vec{d}_f$ – парціальна

електропровідність іонів сорту a і молекул сорту f , D_{af} – коефіцієнти взаємної дифузії іонів та молекул. $\bar{v}_i(\vec{r}, t)$ – усереднена швидкість частинок електроліту. Потік для молекул розчинника має наступний вигляд:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_d^l(\vec{r}; t) = -\bar{\nabla} \cdot \bar{j}_d^l(\vec{r}; t)$$

$$\bar{j}_d^l(\vec{r}, t) = \sum_f \frac{1}{m_f} \bar{d}_f \cdot \bar{\nabla} (-D_{ff} \bar{\nabla} \cdot n_f^l(\vec{r}, t) - \sum_{\xi} \sum_b D^{l\xi}_{fb} \bar{\nabla} \cdot n_b^{\xi}(\vec{r}, t) - \sum_{\xi} D^{l\xi}_{fe} \bar{\nabla} \cdot n_e^{\xi}(\vec{r}, t) + n_f^l(\vec{r}, t) \bar{v}_l(\vec{r}, t)) + \sum_{bf} \frac{1}{m_f} \bar{\nabla} \cdot \bar{\sigma}_{fb} \bar{E}_l(\vec{r}, t) + \sum_f \frac{1}{m_f} \bar{\nabla} \cdot \bar{\sigma}_{ff} \bar{\nabla} \cdot \frac{1}{m_f} \bar{E}_l(\vec{r}, t)$$

де $\bar{\sigma}_{ff} = \bar{d}_f D_{ff} \bar{d}_f$, – провідність дипольних частинок розчинника, D_{ff} – коефіцієнт дифузії молекул. $\rho_d^l(\vec{r}; t)$ – густина дипольного моменту молекул. Електричний потік для електронів має подібну структуру як для іонів:

$$\bar{j}_e^l(\vec{r}, t) = -e \sum_{\xi} \sum_b D^{l\xi}_{eb} \bar{\nabla} \cdot n_b^{\xi}(\vec{r}, t) - e \sum_f D_{ef} \bar{\nabla} \cdot n_f^l(\vec{r}, t) - e \sum_{\xi} D^{l\xi}_{ee} \bar{\nabla} \cdot n_e^{\xi}(\vec{r}, t) + en_e^s(\vec{r}, t) \bar{v}_l(\vec{r}, t) + \sum_b \sigma_{eb} \bar{E}_l(\vec{r}, t) + \sum_f \frac{1}{m_f} \bar{\sigma}_{ef} \cdot \bar{\nabla} \bar{E}_l(\vec{r}, t) + \sigma_{ee}^l \bar{E}_s(\vec{r}, t)$$

де σ_{ee}^l – електропровідність електронів у електроліті. Відповідні потоки струму інтеркальованих іонів, електронів в структурі

електрода мають наступний вигляд

$$\bar{j}_i^s(\vec{r}, t) = \sum_a Z_a e (-\sum_{\xi} D^{s\xi}_{aa} \bar{\nabla} \cdot n_a^{\xi}(\vec{r}, t) - \sum_{\xi} \sum_b D^{s\xi}_{ab} \bar{\nabla} \cdot n_b^{\xi}(\vec{r}, t) - \sum_f D^{sl}_{af} \bar{\nabla} \cdot n_f^l(\vec{r}, t) - \sum_{\xi} D^{s\xi}_{ae} \bar{\nabla} \cdot n_e^{\xi}(\vec{r}, t) + n_a^s(\vec{r}, t) \bar{v}_s(\vec{r}, t)) + \sum_{ab} \sigma_{ab} \bar{E}_s(\vec{r}, t)$$

$$\bar{j}_e^s(\vec{r}, t) = -e \sum_{\xi} \sum_b D^{s\xi}_{eb} \bar{\nabla} \cdot n_b^{\xi}(\vec{r}, t) - e \sum_f D_{ef} \bar{\nabla} \cdot n_f^l(\vec{r}, t) - e \sum_{\xi} D^{s\xi}_{ee} \bar{\nabla} \cdot n_e^{\xi}(\vec{r}, t) + en_e^s(\vec{r}, t) \bar{v}_s(\vec{r}, t) + \sum_b \sigma_{eb} \bar{E}_s(\vec{r}, t) + \sigma_{ee}^s \bar{E}_s(\vec{r}, t)$$

де відсутній потік молекул розчинника.

Таким чином, ми сформулювали статистичну модель узгодженого опису частинок електроліту та електроду з врахуванням поверхневих ефектів, електромагнітних процесів. Нами вперше методом нерівноважного статистичного оператора [14] отримана самоузгоджена система узагальнених електродифузійних кінетичних рівнянь переносу узгоджених з усередненими рівняннями Максвелла для електромагнітних полів для системи електрод – електрод. Важливими подальшими дослідженнями є зв'язок цих узагальнених електродифузійних рівнянь переносу з методикою імпедансних вимірювань.

- [1] А.М. Скундин, О.Н. Ефимов, О.В. Ярмоленко. Современное состояние и перспективы развития исследований литиевых аккумуляторов // *Успехи химии*, **71**(4), с. 378-397 (2002).
- [2] M. Umeda, K. Dokko, et al. Electrochemical impedance study of Li-ion insertion into mesocarbon microbead single particle electrode. Part 1. Graphitized carbon // *Electrochim.*, **47**, pp.885-890 (2001).
- [3] A-K. Hjeim, G. Lindbergh. Experimental and theoretical analysis of LiMn₂O₄ cathodes for use in rechargeable lithium batteries by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) // *Electrochim. Acta*, **47**, pp.1747-1759 (2002).
- [4] R. Kern, R. Sastrawan, J. Ferbar, R. Stangl, J. Luther. Modeling and interpretation of electrical impedance spectra of dye solar cells operated under open-circuit conditions // *Electrochim. Acta*, **47**, pp.4213-4225 (2002).
- [5] A.V. Churikov, M.A. Volgin, K.I. Pridatko. On the determination of kinetic characteristics of lithium intercalation into carbon // *Electrochim. Acta*, **47**, pp.2857-2865 (2002).
- [6] A.V. Churikov, A.V. Ivanishev. Application of pulse methods to the determination of the electrochemical characteristics of lithium intercalates // *Electrochim. Acta*, **48**, pp.3677-3691 (2003).
- [7] Г.В. Халдеев, С.Н. Петров. Компьютерное моделирование электрохимических процессов на межфазной границе // *Успехи химии*, **67**(2), с. 107-124, (1998).
- [8] D. Portnyagin. Simulation of cycling of lithium battery with microporous carbon electrode // *Preprint ICMP-06-13U*, 26p., (2006).
- [9] D. Portnyagin. Modelling of cycling of lithium battery with microporous carbon electrode // *Preprint ICMP-06-10E*, 26p., (2006).
- [10] D. Portnyagin. Modelling of discharge of lithium battery with microporous carbon electrode // *Preprint ICMP-06-11E*, 24p., (2006).
- [11] D. Portnyagin. Simulation of discharge of lithium battery with microporous carbon electrode // *Preprint ICMP-06-12E*, 25p. (2006).

- [12] M. Wagemaker, A. Van Der Ven, D. Morgan, G. Ceder, F.M. Mulder, G.J. Kearley. Thermodynamics of spinel Li_xTiO_2 from first principles // *Chemical Physics*, **317**, pp. 130–136, (2005).
- [13] Koji Moriguchi, Yutaka Itoh, Shinji Munetoh, Kazuhito Kamei, Masaru Abe, Atsuo Omaru, Masayuki Nagamine. Nano-tube-like surface structure in graphite anodes for lithium-ion secondary batteries // *Physica B* **323**, pp. 127–129 (2002).
- [14] E. V. Vakarin , J. P. Badiali . Role of host distortion in the intercalation process // *Phys.Rev.B* **63** , pp. 014304 (2000).
- [15] E. V. Vakarin, A. E. Filippov, J. P. Badiali, and M. F. Holovko. Structural rearrangement of solid surfaces due to competing adsorbate-substrate interactions // *Phys.Rev.E* **60**(1) , pp. 660 – 670 (1999).
- [16] I. V. Stasyuk and Yu. I. Dublanych. Phase transitions and phase separations in an $S=1$ pseudospin-electron model: Application of the model to the intercalated crystals // *Phys.Rev.B* **72** , pp. 224209 (2005).
- [17] D.N. Zubarev, V.G. Morozov, G. Ropke. *Statistical Mechanics of Nonequilibrium Processes*, Vol.1. – Akademie Verlag, Berlin, (1997).

Ye.M. Sovyak¹, Yu.I. Chernomoretc¹, I.I Grygorchak², M.V. Tokarchuk

The Statistical Theory of Electro-Diffusive, Kinetic Processes of Transfer of Ions in the System is a "Electrolyte - Electrode" Taking into Account Electromagnetic Processes

¹*Institout physicists of the condensed systems of NAS of Ukraine, Svetsitscogo Str. 1, Lvov*
²*Natsionalniy university the "Lvov politehnica" of S. Bandery Str. 12, Lvov*

A statistical theory for description of electrodiffusive processes in an electrolyte-electrode system is proposed. The theory is based on the method of Zubarev nonequilibrium statistical operator and takes into account electromagnetic processes. A self-consistent set of generalized electrodiffusive transport kinetic equations is obtained. The equations are consistent with averaged Maxwell equations for electromagnetic fields of the electrolyte-electrode system.