



ІНСТИТУТ
ФІЗИКИ
КОНДЕНСОВАНИХ
СИСТЕМ

ICMP-05-24U

Є.М. Сов'як, І.І. Григорчак,* М.В. Токарчук

Реакційно-дифузійна модель переносу іонів в системі “електроліт - електрод” з врахуванням електромагнітних процесів.

*Національний університет “Львівська політехніка”, вул. С.Бандери 12, 79013 Львів

УДК: 532; 533; 533.9:530.182

PACS: 05.60.+w, 05.70.Ln, 05.20.Dd, 52.25.Dg, 52.25.Fi

Реакційно-дифузійна модель переносу іонів в системі “електроліт - електрод” з врахуванням електромагнітних процесів.

Є.М. Сов'як, І.І. Григорчак, М.В. Токарчук

Анотація. Сформульовано статистичну модель узгодженого опису частинок електроліту та електроду з врахуванням поверхневих ефектів. Вперше методом нерівноважного статистичного оператора для системи електроліт-електрод отримано самоузгоджену систему узагальнених електродифузійних рівнянь переносу узгоджених з усередненими рівняннями Максвелла для електромагнітних полів

Reactionary-diffusion model of the ions transport in system “electrolyte-electrode” taking into account the electromagnetic processes.

E.M. Sovyak, I.I.Grygorchak, M.V. Tokarchuk

Abstract. The statistical model of the consistent description of particles of the electrolyte and electrode is formulated taking into account the surface effects. Using the method of the nonequilibrium statistical operator for the first time the self-consistent system of the generalized electrodiffusion transport equations which are consistent with average Maxwells equations for electromagnetic fields is obtained.

**Подається в Фізика і хімія твердого тіла
Submitted to Physics and chemistry of solid state**

1. Вступ

На даний час теоретичні дослідження електродифузійних процесів переносу іонів і електронів в системах електроліт-електрод є надзвичайно актуальними [1]. Вони пов'язані як із необхідністю достатньо точного якісного та кількісного опису нерівноважних процесів, так і з потребою отримати придатну для застосування в практиці теорію для прогнозування та керування ними. У цьому напрямку проводяться електрохімічні імпедансні дослідження електродифузійних процесів переносу для літійових батарей [3-5]. Актуальними є особливої ваги набирає тут і комп'ютерні моделювання [6].

Для вирішення цих проблем 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 поділу 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 електрод-електрод та в електродах опис процесів, зокрема дифузійних та інтеркаляційних необхідно здійснювати сучасними методами квантової статистичної фізики. В електроліті необхідно також коректно описувати процеси сольватації електронів, іонів.

Використовуючи метод нерівноважного статистичного оператора Д. Зубарева [7], нами запропоновано статистичну теорію опису реакційно-електродифузійних процесів в системах електроліт-електрод з врахуванням електромагнітних процесів.

2. Гамільтоніан системи.

Розглянемо систему електроліт – електрод, у якій електроліт представляється взаємодіючих класичною підсистемою іонів, електронів та молекул, а електрод - квантовою підсистемою, в яку можуть інтеркалюватися іони із розчину. Гамільтоніан такої системи представимо у вигляді:

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

де

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

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

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

- гамільтоніан іонів, \vec{p}_j - вектор імпульс іонів масою m_a , сорту a ; $V_{ab}(\vec{r}_j, \vec{r}_k) = \frac{Z_a Z_b e^2}{r_{jk}}$ - кулонівська взаємодія між іонами, валентності Z_a, Z_b , e - заряд електрона, r_{jk} - 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 взаємодії $V_{ee}(\vec{r}_j, \vec{r}_k) = -\frac{e^2}{r_{jk}}$.

$$H_{ei} = \sum_a \sum_{j \neq k=1}^{N_a N_e} V_{ae}(\vec{r}_j, \vec{r}_k)$$

- гамільтоніан іон-електронної взаємодії з потенціалом $V_{ae}(\vec{r}_j, \vec{r}_k) = -\frac{Z_a e^2}{r_{jk}}$.

$$H_{id} = \sum_{af} \sum_{j,k=(1)}^{N_a N_d} V_{af}(\vec{r}_j, \vec{r}_k, \Omega_k)$$

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

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

- гамільтоніан електрон-молекулярної взаємодії з потенціалом $V_{ef}(\vec{r}_j, \vec{r}_k, \Omega_k)$, який також залежить від кутів орієнтації молекули. Вигляд цих потенціалів взаємодії залежить від вибору моделі для молекул і тому зараз вони 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 електрода 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 електрода :

$$H^s = \sum_{\alpha\beta, \vec{f}} \tilde{E}_f^{\alpha\beta} \hat{a}_{f\alpha}^+ \hat{a}_{f\beta} + \sum_{\alpha\beta, \vec{f}, \vec{d}} \tilde{T}_{f, \vec{f}+\vec{d}}^{\alpha\beta} \hat{a}_{f\alpha}^+ \hat{a}_{\vec{f}+\vec{d}\beta} + \sum_{\alpha\beta, \vec{f}, \vec{d}} \tilde{U}_{f, \vec{f}+\vec{d}}^{\alpha\beta} \hat{n}_{f\alpha} \hat{n}_{\vec{f}+\vec{d}\beta} + \sum_{\vec{\omega}} \Omega_{\vec{\omega}} b_{\vec{\omega}}^+ b_{\vec{\omega}} + \sum_{f, \alpha, \vec{\omega}} [\tilde{\Gamma}_{f, \vec{\omega}} \hat{n}_{f\alpha} b_{\vec{\omega}} + h.c.] + \sum_{\alpha \neq \beta, \vec{f}, \vec{\omega}} [\tilde{\gamma}_{f, \vec{\omega}}^{\alpha\beta} \hat{a}_{f\alpha}^+ \hat{a}_{f\beta} b_{\vec{\omega}} + h.c.]$$

де \tilde{E}_f^{α} - одночастинкова енергія іонів в стані α на вузлі f перенормована на взаємодію електронів структури електрода та середній потенціал електронів та іонів електроліту, що діє на інтеркальовані іони в матриці електроду

$$\tilde{E}_f^{\alpha} = E_f^{\alpha} + \sum_{\vec{k}, \vec{p}} V_{\vec{k}, \vec{f}} \hat{c}_{\vec{p}+\vec{k}}^+ \hat{c}_{\vec{p}} + \Phi_f^s,$$

$\hat{n}_{f\alpha} = \hat{a}_{f\alpha}^+ \hat{a}_{f\alpha}$ - оператор густини інтеркальованих іонів в матрицю електрода $\hat{a}_{f\alpha}^+, \hat{a}_{f\beta}$ - 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} . $\tilde{T}_{f, \vec{f}+\vec{d}}^{\alpha\beta}$ - енергія тунелування та $\tilde{U}_{f, \vec{f}+\vec{d}}^{\alpha\beta}$ - 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. $\tilde{\Gamma}_{f, \vec{\omega}}$ - енергія іон - фононної взаємодії перенормована через електронну підсистему електрода. $\tilde{\gamma}_{f, \vec{\omega}}^{\alpha\beta}$ - релаксаційна енергія іон - фононної взаємодії.

3. Нерівноважний статистичний оператор системи електроліт - електрод

Нерівноважний стан в системі „електроліт – електрод” може бути описаний скороченим набором спостережуваних величин:

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

- 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;

$$n_{\alpha\beta}(f, t) = \langle \hat{a}_{f\alpha}^+ \hat{a}_{f\beta} \rangle^t, \quad n(\vec{\omega}, t) = \langle b_{\vec{\omega}}^+ b_{\vec{\omega}} \rangle^t \quad (3)$$

- середні значення густин інтеркальованих іонів та фононів структури електрода відповідно, що розглядаються на квантовому рівні. $\langle \dots \rangle^t = Sp \dots \rho(t)$, де $\rho(t)$ - нерівноважний статистичний оператор частинок системи „електроліт – електрод”.

Застосовуючи метод нерівноважного статистичного оператора Д.Зубарева на основі набору параметрів скороченого (2), (3) був одержаний нерівноважний статистичний оператор системи:

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

де

$$\begin{aligned} \rho_q(t) = & \exp(-\Phi(t) - \beta(H - \sum_a \int_{V_i} d\vec{r}_i \nu_a^l(\vec{r}; t) \hat{n}_a^l(\vec{r}) - \\ & \sum_f \int_{V_i} d\vec{r}_i \nu_e^l(\vec{r}; t) \hat{n}_e^l(\vec{r}) - \sum_f \int_{V_i} d\vec{r}_i \nu_f^l(\vec{r}; t) \hat{n}_f^l(\vec{r}) - \sum_{\gamma, \vec{q}} \mu_{\gamma}(\vec{q}; t) \hat{n}_{\gamma}^s(\vec{q}) - \\ & \sum_{\alpha, \vec{q}} \nu_{\alpha}^s(\vec{q}; t) \hat{n}_{\alpha}^s(\vec{q}) - \sum_{\vec{q}} \nu_e^s(\vec{q}; t) \hat{n}_e^s(\vec{q}))) \end{aligned}$$

- квазірівноважний статистичний оператор побудований за Гібсом із екстремуму інформаційної ентропії при фіксованих параметрах скороченого опису (2), (3) та збережені умови нормування $\int d\Gamma \rho_q(t) = 1$.

$$\Phi(t) = \ln \int d\Gamma \exp\{\beta(H - \sum_a \int_{V_i} d\vec{r}_i \nu_a^l(\vec{r}; t) \hat{n}_a^l(\vec{r}) - \sum_{V_i} \int d\vec{r}_i \nu_e^l(\vec{r}; t) \hat{n}_e^l(\vec{r}) - \sum_{\gamma, \vec{q}} \mu_\gamma(\vec{q}; t) \hat{n}_\gamma^s(\vec{q}) - \sum_{\alpha, \vec{q}} \nu_\alpha^s(\vec{q}; t) \hat{n}_\alpha^s(\vec{q}) - \sum_{\vec{q}} \nu_e^s(\vec{q}; t) \hat{n}_e^s(\vec{q})\}$$

- функціонал Масье-Планка.

$$\nu_a^\xi(\vec{r}; t) = \mu_a^\xi(\vec{r}; t) + Z_a e \Phi_\xi(\vec{r}; t),$$

- електрохімічний потенціал іонів відповідно у фазах $\xi = l, s$, $\mu_a^\xi(\vec{r}; t)$ - хімічний потенціал іонів, $\Phi_\xi(\vec{r}; t)$ - електричний потенціал відповідно у фазах $\xi = l, s$.

$$\nu_e^\xi(\vec{r}; t) = \mu_e^\xi(\vec{r}; t) + e \Phi_\xi(\vec{r}; t),$$

- електрохімічний потенціал електронів відповідно у фазах $\xi = l, s$, $\mu_e^\xi(\vec{r}; t)$ - хімічний потенціал електронів.

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

- 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).

$$\vec{E}_l(\vec{r}; t) = -\vec{\nabla} \cdot \Phi_l(\vec{r}; t), \quad \vec{E}_s(\vec{r}; t) = -\vec{\nabla} \cdot \Phi_s(\vec{r}; t), \quad (5)$$

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

„електроліт”:

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

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D}_l(\vec{r}, t) = \sum_{a=1}^N Z_a e n_a^l(\vec{r}, t) + e n_e^l(\vec{r}, t) + \sum_f \vec{d}_f \cdot \vec{\nabla} n_f^l(\vec{r}, t),$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E}_l(\vec{r}, t) = -\frac{\partial}{\partial t} \vec{B}_l(\vec{r}, t), \quad (6)$$

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

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”:

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

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

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

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

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 були одержані методом нерівноважного статистичного оператора за допомогою нерівноважного статистичного оператора (4).

4. Рівняння переносу. Граничні умови.

У наближенні постійних коефіцієнтів переносу середні потоки зарядів іонів, електронів та дипольного моменту поляризованих молекул мають наступну структуру для:

іонів

$$\begin{aligned} \vec{j}_i^l(\vec{r}, t) = & \sum_a Z_a e (-\sum_\xi D_{aa}^{l\xi} \vec{\nabla} \cdot n_a^\xi(\vec{r}, t) - \sum_\xi \sum_b D_{ab}^{l\xi} \vec{\nabla} \cdot n_b^\xi(\vec{r}, t) - \\ & \sum_f D_{af} \vec{\nabla} \cdot n_f^l(\vec{r}, t) - \sum_\xi D_{ae}^{l\xi} \vec{\nabla} \cdot n_e^\xi(\vec{r}, t) + \\ & n_a^l(\vec{r}, t) \vec{v}_i(\vec{r}, t)) + \sum_{ab} \sigma_{ab} \vec{E}_l(\vec{r}, t) + \sum_{af} \frac{1}{m_f} \vec{\sigma}_{af} \cdot \vec{\nabla} \vec{E}_l(\vec{r}, t) + \sum_a \sigma_{ae} \vec{E}_l(\vec{r}, t) \end{aligned} \quad (8)$$

індекс ξ приймає значення l - електроліт, s - електрод. Іонний потік заряду задовільняє закону збереження

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_i(\vec{r}, t) = -\vec{\nabla} \cdot \vec{j}_i(\vec{r}, t)$$

де

$$\rho_i(\vec{r}, t) = \sum_a Z_a e n_a(\vec{r}, t)$$

- 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. $\vec{v}_l(\vec{r}, t)$ - усереднена швидкість частинок електроліту. Потік для молекул розчинника має наступний вигляд:

$$\begin{aligned} \vec{j}_d^l(\vec{r}, t) = & \sum_f \frac{1}{m_f} \vec{d}_f \cdot \vec{\nabla} (-D_{ff} \vec{\nabla} \cdot n_f^l(\vec{r}, t) - \\ & \sum_\xi \sum_b D_{fb}^{l\xi} \vec{\nabla} \cdot n_b^\xi(\vec{r}, t) - \sum_\xi D_{fe}^{l\xi} \vec{\nabla} \cdot n_e^\xi(\vec{r}, t) + \\ & n_f^l(\vec{r}, t) \vec{v}_l(\vec{r}, t)) + \sum_{bf} \frac{1}{m_f} \vec{\nabla} \cdot \vec{\sigma}_{fb} \vec{E}_l(\vec{r}, t) + \sum_f \frac{1}{m_f} \vec{\nabla} \cdot \vec{\sigma}_{ff} \vec{\nabla} \cdot \frac{1}{m_f} \vec{E}_l(\vec{r}, t), \end{aligned} \quad (9)$$

де

$$\vec{\sigma}_{ff} = \vec{d}_f D_{ff} \vec{d}_f,$$

- провідність дипольних частинок розчинника, D_{ff} - коефіцієнт дифузії молекул. Електричний потік для електронів має подібну структуру як для іонів:

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

де σ_{ee}^l - електропровідність електронів у електроліті.

Відповідні потоки струму інтеркальованих іонів, електронів в структурі електрода мають наступний вигляд

$$\begin{aligned} \vec{j}_i^s(\vec{r}, t) = & \sum_a Z_a e (-\sum_\xi D_{aa}^{s\xi} \vec{\nabla} \cdot n_a^\xi(\vec{r}, t) - \sum_\xi \sum_b D_{ab}^{s\xi} \vec{\nabla} \cdot n_b^\xi(\vec{r}, t) - \\ & \sum_f D_{af}^{sl} \vec{\nabla} \cdot n_f^l(\vec{r}, t) - \sum_\xi D_{ae}^{s\xi} \vec{\nabla} \cdot n_e^\xi(\vec{r}, t) + \\ & n_a^s(\vec{r}, t) \vec{v}_s(\vec{r}, t)) + \sum_{ab} \sigma_{ab} \vec{E}_s(\vec{r}, t), \\ \vec{j}_e^s(\vec{r}, t) = & -e \sum_\xi \sum_b D_{eb}^{s\xi} \vec{\nabla} \cdot n_b^\xi(\vec{r}, t) - e \sum_f D_{ef} \vec{\nabla} \cdot n_f^l(\vec{r}, t) - \\ & e \sum_\xi D_{ee}^{s\xi} \vec{\nabla} \cdot n_e^\xi(\vec{r}, t) + \\ & e n_e^s(\vec{r}, t) \vec{v}_s(\vec{r}, t) + \sum_b \sigma_{eb} \vec{E}_s(\vec{r}, t) + \sigma_{ee}^s \vec{E}_s(\vec{r}, t), \end{aligned} \quad (10)$$

де відсутній потік молекул розчинника. Напруженості та відповідні індукції електричного та магнітного полів зв'язані співвідношеннями $\vec{B}_\xi(\vec{q}, \omega) = \mu_0 \vec{H}_\xi(\vec{q}, \omega)$, $\vec{D}_\xi(\vec{q}, \omega) = \varepsilon_0 \varepsilon_\xi(\vec{q}, \omega) \vec{E}_\xi(\vec{q}, \omega)$, $\varepsilon_\xi(\vec{q}, \omega)$ - узагальнена діелектрична функція відповідної підсистеми.

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

$$\vec{n} \cdot (\vec{B}_s - \vec{B}_l) = 0,$$

$$\vec{n} \cdot (\vec{D}_s - \vec{D}_l) = Q(\vec{S}_\omega, t),$$

$$\vec{n} \times (\vec{E}_s - \vec{E}_l) = 0 \quad ,$$

$$\vec{n} \times (\vec{H}_s - \vec{H}_l) = Q(\vec{S}_\omega) \vec{v}_s(\vec{S}_\omega, t) \quad ,$$

де $Q(\vec{S}_\omega, t)$ - повний поверхневий електричний заряд на межі поділу електрод-електроліт, 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 поділу електроліт-електрод.

Таким чином, нами сформульовано статистичну модель узгодженого опису частинок електроліту та електроду з врахуванням поверхневих ефектів. Вперше методом нерівноважного статистичного оператора [8] для системи електроліт-електрод отримано самоузгоджену систему узагальнених електродифузійних рівнянь переносу узгоджених з усередненими рівняннями Максвелла для електромагнітних полів. Важливими подальшими дослідженнями є зв'язок цих узагальнених електродифузійних рівнянь переносу з методикою імпедансних вимірювань.

Література

1. Скундин А.М., Ефимов О.Н., Ярмоленко О.В. // Успехи химии, 2002, т.71, №4, с. 378-397.
2. Umeda M., Dokko K., et al. Electrochemical impedance study of Li-ion insertion into mesocarbon microbead single particle electrode/. Part 1. Graphitized carbon.// Electrochim., 2001, vol.47, p.885-890.
3. Hjeim A-K, Lindbergh G. Experimental and theoretical analysis of LiMn_2O_4 cathodes for use in rechargeable lithium batteries by electrochemical impedance spectroscopy (EIS).// Electrochim. Acta, 2002, vol.47, p.1747-1759.
4. Kern R., Sastrawan R., Ferbar J., Stangl R., Luther J. Modeling and interpretation of electrical impedance spectra of dye solar cells operated under open-circuit conditions.// Electrochim. Acta, 2002, vol.47, p.4213-4225.
5. Churikov A.V., Volgin M.A., Pridatko K.I. On the determination of kinetic characteristics of lithium intercalation into carbon.// Electrochim. Acta, 2002, vol.47, p.2857-2865.
6. Churikov A.V., Ivanischev A.V. Application of pulse methods to the determination of the electrochemical characteristics of lithium intercalates.// Electrochim. Acta, 2003, vol.48, p.3677-3691.
7. Халдеев Г.В., Петров С.Н. Компьютерное моделирование электрохимических процессов на межфазной границе. // Усп. химии, 1998, т.67, № 2, с.107-124.
8. Zubarev D.N., Morozov V.G., Ropke G. Statistical Mechanics of Nonequilibrium Processes, vol.1. – Berlin, Akademie Verlag, 1997.

Препринти Інституту фізики конденсованих систем НАН України розповсюджуються серед наукових та інформаційних установ. Вони також доступні по електронній комп'ютерній мережі на WWW-сервері інституту за адресою <http://www.icmp.lviv.ua/>

The preprints of the Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine are distributed to scientific and informational institutions. They also are available by computer network from Institute's WWW server (<http://www.icmp.lviv.ua/>)

Євген Миколайович Сов'як
Іван Іванович Григорчак
Михайло Васильович Токарчук

РЕАКЦІЙНО-ДИFUЗІЙНА МОДЕЛЬ ПЕРЕНОСУ ІОНІВ В СИСТЕМІ
“ЕЛЕКТРОЛІТ - ЕЛЕКТРОД” З ВРАХУВАННЯМ ЕЛЕКТРОМАГНІТНИХ
ПРОЦЕСІВ

Роботу отримано 30 грудня 2005 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку семінаром відділу теорії нерівноважних процесів

Виготовлено при ІФКС НАН України

© Усі права застережені