

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  
Юлія Ігорівна Черноморець  
Михайло Васильович Токарчук

УЗАГАЛЬНЕНІ РІВНЯННЯ ПЕРЕНОСУ ІОНІВ В СИСТЕМІ ЕЛЕКТРОЛІТ  
- ЕЛЕКТРОД

Роботу отримано 27 грудня 2006 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

## Національна академія наук України



ІНСТИТУТ  
ФІЗИКИ  
КОНДЕНСОВАНИХ  
СИСТЕМ

ICMP-06-28U

Сов'як Є.М., Черноморець Ю.І., Токарчук М.В.

Узагальнені рівняння переносу іонів в системі "електроліт —  
електрод"

ЛЬВІВ

УДК: 531.19; 539.219.3; 538.931

PACS: 82.45.-h, 82.45.Fk, 82.45.Gj, 71.20.Tx

### Узагальнені рівняння переносу іонів в системі “електроліт – електрод”

Сов'як Є.М., Черноморець Ю.І., Токарчук М.В.

**Анотація.** Використовуючи метод нерівноважного статистичного оператора, запропоновано статистичний опис електродифузійних процесів переносу іонів, електронів, полярних молекул в системі “електроліт – електрод”, узгоджених з усередненими рівняннями Максвелла. Одержано узагальнені рівняння переносу іонів в системі “електроліт – електрод”, включаючи квантові кінетичні рівняння для інтеркальованих іонів та фононів матриці електрода.

### Generalized transport equations of ions in “electrolyte – electrode” system

Sovyak E.M., Chernomorets Yu.I., Tokarchuk M.V.

**Abstract.** Using the non-equilibrium statistical operator method it is proposed a statistical description of electro-diffusion transport processes of ions, electrons, polar molecules in an “electrolyte – electrode” system which are consistent with the Maxwell equations. Generalized transport equations of ions in the “electrolyte – electrode” system are obtained as well as quantum kinetic equations for intercalate ions and phonons of the electrode matrix.

## 1. Вступ

Теоретичні та експериментальні дослідження процесів інтеркаляції іонів, електронів в системах “електроліт – електрод” є актуальними [1] і пов'язані як із необхідністю адекватного опису нерівноважних процесів, 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 літєвих батарей [3, 4, 6], моделювання на основі реакційно-дифузійних рівнянь літєвих батарей із мікропористим вуглецевим електродом при заданих напругах [7].

Для вирішення цих проблем необхідні детальні дослідження фізико-хімічних процесів при рівноправному розгляді як електроліту, так і електрода. 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 та врахування поляризаційних ефектів, обертових ступенів вільності молекул розчинника. Ми запропонували статистичну теорію для опису реакційно-електродифузійних процесів в системах “електроліт – електрод” з врахуванням електромагнітних процесів та квантовою природою інтеркаляційних процесів у матриці електрода, використовуючи метод нерівноважного статистичного оператора Д.Зубарева [8].

## 2. 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, електрони із розчину. Гамільтоніан такої системи представимо у вигляді:

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

де

$$H^l = H_i + H_e + H_{ie} + H_d + H_{id} + H_{ed} + H_d \quad (2)$$

— гамільтоніан підсистеми — електроліт, іони, електрони та молекули якого розглядаються на класичному рівні взаємодій. Гамільтоніан іонної та електронної підсистем можемо представити у загальному вигляді

$$H_\alpha = \sum_{j=1}^{N_\alpha} \frac{p_j^2}{2m_\alpha} + \sum_{\gamma} \sum_{j \neq k=1}^{N_\alpha N_\gamma} V_{\alpha\gamma}(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) \quad (3)$$

$\alpha, \gamma = a, b$  — гамільтоніан іонів,  $\mathbf{p}_j$  — вектор імпульс іонів масою  $m_a$ , сорту  $a$ ;  $V_{ab}(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) = \frac{Z_a Z_b e^2}{r_{jk}}$  — кулонівська взаємодія між іонами, валентності  $Z_a, Z_b, e$  — заряд електрона,  $r_{jk}$  — відстань між іонами.  $\alpha, \gamma = e$  — гамільтоніан електронів,  $\mathbf{p}_j$  — вектор імпульс електронів масою  $m_e$ , з потенціалом взаємодії  $V_{ee}(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) = -\frac{e^2}{r_{jk}}$ .

$$H_{ei} = \sum_a \sum_{j \neq k=1}^{N_a N_e} V_{ae}(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) \quad (4)$$

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

$$H_{id} = \sum_{af} \sum_{j,k=(1)}^{N_a N_d} V_{af}(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k, \Omega_k) \quad (5)$$

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

$$H_{ed} = \sum_f \sum_{j,k=(1)}^{N_e N_d} V_{ef}(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k, \Omega_k) \quad (6)$$

— гамільтоніан електрон-молекулярної взаємодії з потенціалом  $V_{ef}(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k, \Omega_k)$ , який також залежить від кутів орієнтації молекули. Вигляд даних потенціалів взаємодії залежить від вибору моделі для молекул і тому не будуть конкретизуватись.

$$H_d = \sum_f \sum_{j=1}^{N_f} \left( \frac{p_j^2}{2m_f} + J_f \frac{\omega_j^2}{2} \right) + \sum_{f'f} \sum_{j,k=(1)}^{N_{f'} N_f} V_{f'f}(\mathbf{r}_j, \Omega_j, \mathbf{r}_k, \Omega_k) \quad (7)$$

— гамільтоніан молекул,  $\mathbf{p}_j$  — вектор імпульс та  $\omega_j$  — вектор кутової швидкості молекул масою  $m_f$  і  $J_f$  — моментом інерції головних осей.  $V_{f'f}(\mathbf{r}_j, \Omega_j, \mathbf{r}_k, \Omega_k)$  — 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:

$$\begin{aligned} H^s &= \sum_{\alpha\beta, \mathbf{f}} \tilde{E}_{\mathbf{f}}^{\alpha\beta} \hat{a}_{\mathbf{f}\alpha}^+ \hat{a}_{\mathbf{f}\beta} + \sum_{\alpha\beta} \sum_{\mathbf{f}, \mathbf{d}} \tilde{T}_{\mathbf{f}, \mathbf{f}+\mathbf{d}}^{\alpha\beta} \hat{a}_{\mathbf{f}\alpha}^+ \hat{a}_{\mathbf{f}+\mathbf{d}, \beta} \\ &+ \sum_{\alpha\beta} \sum_{\mathbf{f}, \mathbf{d}} \tilde{U}_{\mathbf{f}, \mathbf{f}+\mathbf{d}}^{\alpha\beta} \hat{n}_{\mathbf{f}\alpha} \hat{n}_{\mathbf{f}+\mathbf{d}, \beta} + \sum_{\omega} \Omega_{\omega} b_{\omega}^+ b_{\omega} \\ &+ \sum_{f, \alpha, \omega} [\tilde{\Gamma}_{f\omega} \hat{n}_{\mathbf{f}\alpha} b_{\omega} + h.c.] + \sum_{\alpha \neq \beta} \sum_{\mathbf{f}, \omega} [\tilde{\gamma}_{\mathbf{f}, \omega}^{\alpha\beta} \hat{a}_{\mathbf{f}\alpha}^+ \hat{a}_{\mathbf{f}\beta} b_{\omega} + h.c.], \quad (8) \end{aligned}$$

де  $\tilde{E}_{\mathbf{f}}^{\alpha}$  — одночастинкова енергія іонів у стані  $\alpha$  на вузлі  $f$ , перенормована на взаємодію електронів структури електрода і середній потенціал електронів та іонів, що діє на інтеркальовані іони в матриці електрода

$$\tilde{E}_{\mathbf{f}}^{\alpha} = E_{\mathbf{f}}^{\alpha} + \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{p}} V_{\mathbf{k}\mathbf{f}} \hat{c}_{\mathbf{p}+\mathbf{k}}^+ \hat{c}_{\mathbf{p}} + \Phi_s(\mathbf{f}), \quad (9)$$

$\hat{n}_{\mathbf{f}\alpha} = \hat{a}_{\mathbf{f}\alpha}^+ \hat{a}_{\mathbf{f}\alpha}$  — оператор густини інтеркальованих іонів в матрицю електрода,  $\hat{a}_{\mathbf{f}\alpha}^+, \hat{a}_{\mathbf{f}\beta}$  — оператори породження та знищення інтеркальованих іонів,  $\hat{c}_{\mathbf{p}}^+, \hat{c}_{\mathbf{p}}$  — оператори породження та знищення електронів у структурі електрода з імпульсом  $\mathbf{p}$ .  $\tilde{T}_{\mathbf{f}, \mathbf{f}+\mathbf{d}}^{\alpha\beta}$  — енергія тунелювання та  $\tilde{U}_{\mathbf{f}, \mathbf{f}+\mathbf{d}}^{\alpha\beta}$  — перенормована через електронну підсистему кулонівська енергія взаємодії інтеркальованих іонів.  $\Omega_{\omega}$  — енергія та  $b_{\omega}^+, b_{\omega}$  — оператори породження та знищення фононів структури електрода.  $\tilde{\Gamma}_{\mathbf{f}, \omega}$  — енергія іон-фононної взаємодії, перенормована через електронну підсистему електрода.  $\tilde{\gamma}_{\mathbf{f}, \omega}^{\alpha\beta}$  — 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:

$$\begin{aligned} n_a^l(\mathbf{r}, t) &= \langle \hat{n}_a^l(\mathbf{r}) \rangle^t, \\ n_e^l(\mathbf{r}, t) &= \langle \hat{n}_e^l(\mathbf{r}) \rangle^t, \\ n_f^l(\mathbf{r}, t) &= \langle \hat{n}_f^l(\mathbf{r}) \rangle^t \end{aligned} \quad (10)$$

— середні значення густин іонів, електронів та молекул для підсистеми електроліт, де  $\hat{n}_y^l = \sum_{j=1}^{N_y} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$  — мікроскопічні густини відповідно іонів, електронів та молекул ( $y = a, e, f$ ), які в електроліті розглядаються як класичні частинки;

$$n_{\alpha\beta}(f, t) = \langle \hat{a}_{\mathbf{f}\alpha}^+ \hat{a}_{\mathbf{f}\beta} \rangle^t, \quad n(\boldsymbol{\omega}, t) = \langle b_{\boldsymbol{\omega}}^+ b_{\boldsymbol{\omega}} \rangle^t \quad (11)$$

— середні значення густин інтеркальованих іонів, локалізованих на вузлах та фонів структури електрода відповідно, що розглядаються на квантовому рівні.  $\langle \dots \rangle^t = \text{Sp} \dots \rho(t)$ , де  $\rho(t)$  — нерівноважний статистичний оператор частинок системи “електроліт — електрод”.

Застосовуючи метод нерівноважного статистичного оператора Д.Зубарева на основі набору параметрів (10), (11), нерівноважний статистичний оператор системи можна представити в загальному вигляді:

$$\rho(t) = \rho_q(t) - \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} T(t, t') (1 - P_q(t')) iL \rho_q(t') dt', \quad (12)$$

де  $iL$  — оператор Ліувілля, що відповідає гамільтоніану задачі,  $T(t, t') = \exp\left(-\int_{t'}^t (1 - P_q(t'')) iL dt''\right)$  — узагальнений оператор еволюції з проектуванням Кавасакі-Гантона  $P_q(t')$ , структура якого залежить від параметрів скороченого опису та

$$\begin{aligned} \rho_q(t) &= \exp\{-\Phi(t) - \beta(H - \sum_a \int_{V_l} d\mathbf{r}_l \nu_a^l(\mathbf{r}; t) \hat{n}_a^l(\mathbf{r}) \\ &- \int_{V_l} d\mathbf{r}_l \nu_e^l(\mathbf{r}; t) \hat{n}_e^l(\mathbf{r}) - \sum_f \int_{V_l} d\mathbf{r}_l \nu_f^l(\mathbf{r}; t) \hat{n}_f^l(\mathbf{r}) \\ &- \sum_{\alpha\beta\mathbf{f}} \mu_{\alpha\beta}(\mathbf{f}; t) \hat{a}_{\mathbf{f}\alpha}^+ \hat{a}_{\mathbf{f}\beta} - \sum_{\boldsymbol{\omega}} \mu(\boldsymbol{\omega}; t) b_{\boldsymbol{\omega}}^+ b_{\boldsymbol{\omega}})\} \end{aligned} \quad (13)$$

— квазірівноважного статистичного оператора, побудованого за Гібсом із екстремуму інформаційної ентропії при фіксованих параметрах скороченого опису (10), (11) та збереженні умови нормування  $\int d\Gamma \rho_q(t) = 1$ .  $\Phi(t)$  знаходиться із умови нормування і має наступну структуру:

$$\begin{aligned} \Phi(t) &= \ln \int d\Gamma \exp\{\beta(H - \sum_a \int_{V_l} d\mathbf{r}_l \nu_a^l(\mathbf{r}; t) \hat{n}_a^l(\mathbf{r}) \\ &- \int_{V_l} d\mathbf{r}_l \nu_e^l(\mathbf{r}; t) \hat{n}_e^l(\mathbf{r}) - \sum_f \int_{V_l} d\mathbf{r}_l \nu_f^l(\mathbf{r}; t) \hat{n}_f^l(\mathbf{r}) \\ &- \sum_{\alpha\beta\mathbf{f}} \mu_{\alpha\beta}(\mathbf{f}; t) \hat{a}_{\mathbf{f}\alpha}^+ \hat{a}_{\mathbf{f}\beta} - \sum_{\boldsymbol{\omega}} \mu(\boldsymbol{\omega}; t) b_{\boldsymbol{\omega}}^+ b_{\boldsymbol{\omega}})\} \end{aligned} \quad (14)$$

— функціонал Масьє-Планка.

$$\nu_a^l(\mathbf{r}; t) = \mu_a^l(\mathbf{r}; t) + Z_a e \Phi_l(\mathbf{r}; t) \quad (15)$$

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

$$\nu_e^l(\mathbf{r}; t) = \mu_e^l(\mathbf{r}; t) + e \Phi_l(\mathbf{r}; t) \quad (16)$$

— електрохімічний потенціал електронів відповідно у фазі електроліт,  $\mu_e^l(\mathbf{r}; t)$  — хімічний потенціал електронів.

$$\nu_f^l(\mathbf{r}; t) = \mu_f^l(\mathbf{r}; t) + \mathbf{d}_f \cdot \mathbf{E}_l(\mathbf{r}; t), \quad (17)$$

— дипольнохімічний потенціал молекул в електроліті,  $\mu_f^l(\mathbf{r}; t)$  — хімічний потенціал молекул,  $\mathbf{E}_l(\mathbf{r}; t)$  — локальне електричне поле, створене електричним потенціалом іонів, електронів та молекул електроліту.  $\mathbf{d}_f$  — вектор дипольного моменту молекули (органічної молекули).

Параметри  $\mu_{\alpha\beta}(\mathbf{f}; t)$  визначаються із умов самоузгодження:

$$n_{\alpha\beta}(f, t) = \langle \hat{a}_{\mathbf{f}\alpha}^+ \hat{a}_{\mathbf{f}\beta} \rangle^t = \langle \hat{n}_{\alpha\beta}(\mathbf{f}) \rangle^t = \langle \hat{a}_{\mathbf{f}\alpha}^+ \hat{a}_{\mathbf{f}\beta} \rangle_q^t, \quad (18)$$

причому  $\mu_{\alpha}(\mathbf{f}; t) = \mu_{\alpha}^s(\mathbf{f}; t) + Z_{\alpha} e \Phi_s(\mathbf{f}; t)$  — електрохімічний потенціал іона в електроді у вузлі  $\mathbf{f}$ ,  $\mu_{\alpha}^s(\mathbf{f}; t)$  — хімічний потенціал іона.  $\mu(\boldsymbol{\omega}; t)$

— “хімічний потенціал” фононів, який визначається із умови самоузгодження

$$n(\boldsymbol{\omega}, t) = \langle b_{\boldsymbol{\omega}}^+ b_{\boldsymbol{\omega}} \rangle^t = \langle \hat{n}(\boldsymbol{\omega}) \rangle^t = \langle b_{\boldsymbol{\omega}}^+ b_{\boldsymbol{\omega}} \rangle_q^t. \quad (19)$$

$$\mathbf{E}_l(\mathbf{r}; t) = -\nabla \cdot \Phi_l(\mathbf{r}; t), \mathbf{E}_s(\mathbf{r}; t) = -\nabla \cdot \Phi_s(\mathbf{r}; t). \quad (20)$$

Параметри скороченого опису (10), (11), електричні потенціали та поля зв’язані з усередненими рівняннями Максвелла для електромагнітних процесів для кожної підсистеми:

“електроліт”:

$$\nabla \cdot \mathbf{B}_l(\mathbf{r}, t) = 0, \quad (21)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{D}_l(\mathbf{r}, t) = \sum_{a=1}^N Z_a e n_a^l(\mathbf{r}, t) + e n_e^l(\mathbf{r}, t) + \sum_f \mathbf{d}_f \cdot \nabla n_f^l(\mathbf{r}, t), \quad (22)$$

$$\nabla \times \mathbf{E}_l(\mathbf{r}, t) = -\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{B}_l(\mathbf{r}, t), \quad (23)$$

$$\nabla \times \mathbf{H}_l(\mathbf{r}, t) = \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{D}_l(\mathbf{r}, t) + \mathbf{j}_i^l(\mathbf{r}, t) + \mathbf{j}_d^l(\mathbf{r}, t) + \mathbf{j}_e^l(\mathbf{r}, t), \quad (24)$$

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

“електрод”:

$$\nabla \cdot \mathbf{B}_s(\mathbf{r}, t) = 0, \quad (25)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{D}_s(\mathbf{r}, t) = \sum_{a=1}^N Z_a e n_a^s(\mathbf{r}, t) + e n_e^s(\mathbf{r}, t), \quad (26)$$

$$\nabla \times \mathbf{E}_s(\mathbf{r}, t) = -\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{B}_s(\mathbf{r}, t), \quad (27)$$

$$\nabla \times \mathbf{H}_s(\mathbf{r}, t) = \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{D}_s(\mathbf{r}, t) + \mathbf{j}_i^s(\mathbf{r}, t) + \mathbf{j}_e^s(\mathbf{r}, t), \quad (28)$$

де  $\mathbf{j}_i^l(\mathbf{r}, t)$ ,  $\mathbf{j}_e^l(\mathbf{r}, t)$ ,  $\mathbf{j}_d^l(\mathbf{r}, t)$  — 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 (12).

#### 4. Кінетичні рівняння іон-фононої моделі інтеркаляційних процесів в системі “електроліт — електрод”

Нерівноважний статистичний оператор (12) є функціоналом параметрів скороченого опису (10), (11), для яких необхідно побудувати узагальнені рівняння переносу. Такі рівняння можуть бути отримані стандартним способом [8] і мають вигляд:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} n_{\alpha\beta}(\mathbf{f}, t) &= \langle \hat{n}_{\alpha\beta} \rangle_q^t - \sum_{\boldsymbol{\omega}'} \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} W_{nn}^{\alpha\beta}(\mathbf{f}, \boldsymbol{\omega}'; t, t') \mu(\boldsymbol{\omega}'; t') dt' \\ &- \sum_{\mathbf{f}'\alpha'\beta'} \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} W_{nn}^{\alpha\beta\alpha'\beta'}(\mathbf{f}, \mathbf{f}'; t, t') \mu_{\alpha'\beta'}(\mathbf{f}'; t') dt' \\ &- \sum_a \int d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} \hat{W}_{nn}^{\alpha\beta\gamma l}(\mathbf{f}, \mathbf{r}'; t, t') \cdot \tilde{F}_{\gamma}^l(\mathbf{r}'; t') dt', \\ \frac{\partial}{\partial t} n(\boldsymbol{\omega}, t) &= \langle \hat{n}(\boldsymbol{\omega}) \rangle_q^t - \sum_{\boldsymbol{\omega}'} \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} W_{nn}(\boldsymbol{\omega}, \boldsymbol{\omega}'; t, t') \mu(\boldsymbol{\omega}'; t') dt' \\ &- \sum_{\mathbf{f}'\alpha'\beta'} \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} W_{nn}^{\alpha'\beta'}(\boldsymbol{\omega}, \mathbf{f}'; t, t') \mu_{\alpha'\beta'}(\mathbf{f}'; t') dt' \\ &- \sum_a \int d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} \hat{W}_{nn}^{\gamma l}(\boldsymbol{\omega}, \mathbf{r}'; t, t') \cdot \tilde{F}_{\gamma}^l(\mathbf{r}'; t') dt', \end{aligned} \quad (29)$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t} \hat{n}_\alpha(\mathbf{r}, t) &= - \sum_{\omega'} \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} \hat{W}_{nn}^{\alpha l}(\mathbf{r}, \omega'; t, t') \mu(\omega'; t') dt' \\
&- \sum_{\mathbf{f}' \alpha' \beta'} \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} \hat{W}_{nn}^{\alpha l \alpha' \beta'}(\mathbf{r}, \mathbf{f}'; t, t') \mu_{\alpha' \beta'}(\mathbf{f}'; t') dt' \\
&- \sum_a \int d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} \hat{W}_{nn}^{\alpha l \gamma l}(\omega, \mathbf{r}'; t, t') \cdot \tilde{F}_\gamma^l(\mathbf{r}'; t') dt'
\end{aligned} \tag{30}$$

де  $\hat{n}_{\mathbf{f}\alpha\beta} = iL\hat{n}_{\mathbf{f}\alpha\beta}$ ,  $\hat{n}(\omega) = iL\hat{n}(\omega)$ ,  $\tilde{F}_\gamma^l(\mathbf{r}'; t') = (\nu_a^l(\mathbf{r}; t), \nu_e^l(\mathbf{r}; t), \nu_f^l(\mathbf{r}; t))$  — вектор-стрічка,  $\hat{n}_\alpha(\mathbf{r}, t) = \text{col}(n_a^l(\mathbf{r}, t), n_e^l(\mathbf{r}, t), n_f^l(\mathbf{r}, t))$  — вектор-стовпець. Ядро переносу  $W_{nn}^{\alpha\beta\alpha'\beta'}(\mathbf{f}, \mathbf{f}'; t, t')$  має наступну структуру:

$$\begin{aligned}
W_{nn}^{\alpha\beta\alpha'\beta'}(\mathbf{f}, \mathbf{f}'; t, t') &= \text{Sp}((1 - P(t)) \hat{n}_{\mathbf{f}\alpha\beta} T(t, t')) \\
&\times \int_0^1 d\tau \rho_q^\tau(t') (1 - P(t')) \hat{n}_{\mathbf{f}'\alpha'\beta'} \rho_q^{1-\tau}(t'), \tag{31}
\end{aligned}$$

і описує дисипативні процеси інтеркаляції іонів в структурі електрода.  $P(t')$  — проєкційний оператор Морі, що відповідає проєкційному оператору Кавасаки-Гантона.  $W_{nn}^{\alpha\beta}(\mathbf{f}, \omega'; t, t')$ ,  $W_{nn}(\omega, \omega'; t, t')$ ,  $W_{nn}^{\alpha\beta a}(\mathbf{f}, \mathbf{r}'; t, t')$  — ядра переносу, які мають подібну структуру до (31) і описують іон-фононні, фонон-фононні, іон-інтеркалянт — іон-електроліт дисипативні кореляції. Ядро переносу  $W_{nn}^{ab}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t') = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} D_{nn}^{ab}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t') \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}'}$ , де

$$\begin{aligned}
D_{nn}^{ab}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t') &= \text{Sp}((1 - P(t)) \hat{\mathbf{j}}_a(\mathbf{r}) T(t, t')) \\
&\times \int_0^1 d\tau \rho_q^\tau(t') (1 - P(t')) \hat{\mathbf{j}}_b(\mathbf{r}') \rho_q^{1-\tau}(t'). \tag{32}
\end{aligned}$$

— узагальнений коефіцієнт взаємної дифузії іонів в електроліті. Одержана система рівнянь (29) – (31) 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 незамкнута і описує немарківські процеси. У марківському та у лінійному наближеннях рівняння (29) – (31) перейдуть у рівняння переносу з постійними коефіцієнтами переносу (33) – (43)

з врахуванням електронів та молекул розчину. Важливо зазначити, система кінетичних рівнянь є узгодженою із системою рівнянь Максвелла (21) – (28) для електромагнітних полів з врахуванням граничних умов.

У наближенні постійних коефіцієнтів переносу система рівнянь (29) – (31) трансформується у макроскопічні рівняння для середніх потоків зарядів іонів, електронів та дипольного моменту поляризованих молекул, що мають наступну структуру для:

іонів

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_i^l(\mathbf{r}, t) = -\nabla \cdot \mathbf{j}_i^l(\mathbf{r}, t), \tag{33}$$

$$\begin{aligned}
\mathbf{j}_i^l(\mathbf{r}, t) &= \sum_a Z_a e (-\sum_\xi D_{aa}^{l\xi} \nabla \cdot \mathbf{n}_a^\xi(\mathbf{r}, t)) \\
&- \sum_\xi \sum_b D_{ab}^{l\xi} \nabla \cdot \mathbf{n}_b^\xi(\mathbf{r}, t) - \sum_f D_{af} \nabla \cdot \mathbf{n}_f^l(\mathbf{r}, t) \\
&- \sum_\xi D_{ae}^{l\xi} \nabla \cdot \mathbf{n}_e^\xi(\mathbf{r}, t) + n_a^l(\mathbf{r}, t) \nu_l(\mathbf{r}, t) \\
&+ \sum_{ab} \sigma_{ab} \mathbf{E}_l(\mathbf{r}, t) + \sum_{af} \frac{1}{m_f} \sigma_{af} \cdot \nabla \mathbf{E}_l(\mathbf{r}, t) \\
&+ \sum_a \sigma_{ae} \mathbf{E}_l(\mathbf{r}, t)
\end{aligned} \tag{34}$$

індекс  $\xi$  приймає значення  $l$  — електроліт,  $s$  — електрод, де

$$\rho_i(\mathbf{r}, t) = \sum_a Z_a e n_a(\mathbf{r}, t) \tag{35}$$

— повна густина заряду іонів.

$$\sigma_{ab} = Z_a e D_{ab} Z_b e \tag{36}$$

— парціальна електропровідність іонів сорту  $a$  і  $b$ ,  $D_{ab}$  — коефіцієнти взаємної дифузії;

$$\sigma_{af} = Z_a e D_{af} \mathbf{d}_f \tag{37}$$

— парціальна електропровідність іонів сорту  $a$  і молекул сорту  $f$ ,  $D_{af}$  — коефіцієнти взаємної дифузії іонів та молекул.  $\nu_l(\mathbf{r}, t)$  — усереднена швидкість частинок електроліту.

Потік для молекул розчинника має наступний вигляд:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_d^l(\mathbf{r}, t) = -\nabla \cdot \mathbf{j}_d^l(\mathbf{r}, t), \quad (38)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_d^l(\mathbf{r}, t) &= \sum_f \frac{1}{m_f} \mathbf{d}_f \cdot \nabla (-D_{ff} \nabla \cdot \mathbf{n}_f^l(\mathbf{r}, t)) \\ &- \sum_\xi \sum_b D_{fb}^{l\xi} \nabla \cdot \mathbf{n}_b^\xi(\mathbf{r}, t) - \sum_\xi D_{fe}^{l\xi} \nabla \cdot \mathbf{n}_e^\xi(\mathbf{r}, t) \\ &+ n_f^l(\mathbf{r}, t) \nu_l(\mathbf{r}, t) + \sum_{bf} \frac{1}{m_f} \nabla \cdot \sigma_{fb} \mathbf{E}_l(\mathbf{r}, t) \\ &+ \sum_f \frac{1}{m_f} \nabla \cdot \vec{\sigma}_{ff} \cdot \nabla \frac{1}{m_f} \mathbf{E}_l(\mathbf{r}, t), \end{aligned} \quad (39)$$

де

$$\vec{\sigma} = \mathbf{d}_f D_{ff} \mathbf{d}_f, \quad (40)$$

— провідність дипольних частинок розчинника,  $D_{ff}$  — коефіцієнт дифузії молекул.  $\rho_d^l(\mathbf{r}, t)$  — густина дипольного моменту молекул. Електричний потік для електронів має подібну структуру як для іонів:

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_e^l(\mathbf{r}, t) &= -e \sum_\xi \sum_b D_{eb}^{l\xi} \nabla \cdot \mathbf{n}_b^\xi(\mathbf{r}, t) - e \sum_f D_{ef} \nabla \cdot \mathbf{n}_f^l(\mathbf{r}, t) \\ &- e \sum_\xi D_{ee}^{l\xi} \nabla \cdot \mathbf{n}_e^\xi(\mathbf{r}, t) + en_e^l(\mathbf{r}, t) \nu_l(\mathbf{r}, t) + \sigma_{ee}^l \mathbf{E}_s(\mathbf{r}, t) \\ &+ \sum_b \sigma_{eb} \mathbf{E}_l(\mathbf{r}, t) + \sum_f \frac{1}{m_f} \sigma_{ef} \cdot \nabla \mathbf{E}_l(\mathbf{r}, t), \end{aligned} \quad (41)$$

де  $\sigma_{ee}^l$  — електропровідність електронів у електроліті.

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

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_i^s(\mathbf{r}, t) &= \sum_a Z_a e \left( - \sum_\xi D_{aa}^{s\xi} \nabla \cdot \mathbf{n}_a^\xi(\mathbf{r}, t) \right. \\ &- \sum_\xi \sum_b D_{ab}^{s\xi} \nabla \cdot \mathbf{n}_b^\xi(\mathbf{r}, t) - \sum_f D_{af}^{sl} \nabla \cdot \mathbf{n}_f^l(\mathbf{r}, t) \\ &- \sum_\xi D_{ae}^{s\xi} \nabla \cdot \mathbf{n}_e^\xi(\mathbf{r}, t) + n_a^s(\mathbf{r}, t) \nu_s(\mathbf{r}, t) \left. \right) \\ &+ \sum_{ab} \sigma_{ab} \mathbf{E}_s(\mathbf{r}, t), \end{aligned} \quad (42)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_e^s(\mathbf{r}, t) &= -e \sum_\xi \sum_b D_{eb}^{s\xi} \nabla \cdot \mathbf{n}_b^\xi(\mathbf{r}, t) - e \sum_f D_{ef} \nabla \cdot \mathbf{n}_f^l(\mathbf{r}, t) \\ &- e \sum_\xi D_{ee}^{s\xi} \nabla \cdot \mathbf{n}_e^\xi(\mathbf{r}, t) + en_e^s(\mathbf{r}, t) \nu_s(\mathbf{r}, t) \\ &+ \sum_b \sigma_{eb} \mathbf{E}_s(\mathbf{r}, t) + \sigma_{ee}^s \mathbf{E}_s(\mathbf{r}, t), \end{aligned} \quad (43)$$

де відсутній потік молекул розчинника. Напруженості та відповідні індукції електричного та магнітного полів зв'язані співвідношеннями

$$\mathbf{B}_\xi(\mathbf{q}, \omega) = \mu_0 \mathbf{H}_\xi(\mathbf{q}, \omega), \quad (44)$$

$$\mathbf{D}_\xi(\mathbf{q}, \omega) = \varepsilon_0 \varepsilon_\xi(\mathbf{q}, \omega) \mathbf{E}_\xi(\mathbf{q}, \omega), \quad (45)$$

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

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

$$\mathbf{n} \cdot (\mathbf{B}_s - \mathbf{B}_l) = 0, \quad (46)$$

$$\mathbf{n} \cdot (\mathbf{D}_s - \mathbf{D}_l) = Q(\mathbf{S}_\omega, t), \quad (47)$$

$$\mathbf{n} \times (\mathbf{E}_s - \mathbf{E}_l) = 0, \quad (48)$$

$$\mathbf{n} \times (\mathbf{H}_s - \mathbf{H}_l) = Q(\mathbf{S}_\omega) \boldsymbol{\nu}_s(\mathbf{S}_\omega, t), \quad (49)$$

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

$$\frac{\partial}{\partial t} Q(\mathbf{S}_\omega, t) = \mathbf{n} \cdot \mathbf{j}_i(\mathbf{S}_\omega, t), \quad \boldsymbol{\nu}_s(\mathbf{S}_\omega, t) = \boldsymbol{\nu}_l(\mathbf{S}_\omega, t). \quad (50)$$

$\mathbf{n}$  — одиничний вектор, напрямлений перпендикулярно до поверхні розділу електроліт — електрод.

Таким чином, ми сформулювали статистичну модель узгодженого опису частинок електроліту та електроду з врахуванням поверхневих ефектів. Нами вперше методом нерівноважного статистичного оператора [8] отримана самоузгоджена система узагальнених електродифузійних кінетичних рівнянь переносу, узгоджених з усередненими рівняннями Максвелла для електромагнітних полів для системи електроліт — електрод. 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 LiMn2O4 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. Portnyagin D. Simulation of cycling of lithium battery with microporous carbon electrode. Preprint ICMP-06-13U, 2006, 26p., Portnyagin D. Modelling of cycling of lithium battery with microporous carbon electrode. Preprint ICMP-06-10E, 2006, 26p., Portnyagin D. Modelling of discharge of lithium battery with microporous carbon electrode. Preprint ICMP-06-11E, 2006, 24p., Portnyagin D. Simulation of discharge of lithium battery with microporous carbon electrode. Preprint ICMP-06-12E, 2006, 25p.
8. Zubarev D.N., Morozov V.G., Ropke G. Statistical Mechanics of Nonequilibrium Processes, vol.1. - Berlin, Akademie Verlag, 1997.