

## Математичне моделювання реакційно-дифузійних процесів інтеркаляції іонів у системі «електроліт–електрод»

Петро Костробій<sup>1</sup>, Богдан Маркович<sup>2</sup>, Ростислав Токарчук<sup>3</sup>,  
Юлія Черноморець<sup>4</sup>, Михайло Токарчук<sup>5</sup>

<sup>1</sup> д. ф.-м. н., професор, Національний університет «Львівська політехніка», вул. С. Бандери, 12, Львів, e-mail: petro.kostrobi@gmail.com

<sup>2</sup> к. ф.-м. н., доцент, Національний університет «Львівська політехніка», вул. С. Бандери, 12, Львів, e-mail: bogdan\_markovych@yahoo.com

<sup>3</sup> Національний університет «Львівська політехніка», вул. С. Бандери, 12, Львів

<sup>4</sup> Інститут фізики конденсованих систем НАН України, вул. Свенціцького, 1, Львів

<sup>5</sup> д. ф.-м. н., професор, Національний університет «Львівська політехніка», вул. С. Бандери, 12, Львів; Інститут фізики конденсованих систем НАН України, вул. Свенціцького, 1, Львів

*Сформульовано статистичну модель узгодженого опису систем «електроліт–електрод» з урахуванням реакційно-дифузійних та електромагнітних процесів. Для таких систем вперше методом нерівноважного статистичного оператора Зубарева отримано самоузгоджену систему узагальнених реакційно-дифузійних кінетичних рівнянь переносу, узгоджених з усередненими рівняннями Максвелла для електромагнітних полів.*

**Ключові слова:** електроліт, електрод, інтеркаляція, нерівноважний статистичний оператор.

**Вступ.** Теоретичні дослідження електродифузійних процесів переносу іонів та електронів у системах «електроліт–електрод» є актуальні [1-6] і пов'язані як із необхідністю опису нерівноважних процесів переносу заряду, так і з потребою придатної для застосування на практиці теорії для прогнозування та керування цими процесами. У цьому напрямку проводяться електрохімічні імпедансні [7-9] дослідження електродифузійних процесів переносу для літійових батарей [10-15] і процесів інтеркаляції — деінтеркаляції із застосуванням нерівноважної термодинаміки [6, 16-21]. У роботі [21] запропоновано узагальнений теоретичний опис моделі втрати ємності та статистики часу життя батареї з точки зору формування міжфазної області «електроліт–електрод» біля негативно зарядженого електрода. Основні механізми інтеркаляції іонів у системах «електроліт–електрод» досліджувались у роботах [22-27] із застосуванням ґраткової моделі [28-30], моделі Блюма-Емері-Гріфітса [31]. Актуальними є і комп'ютерні моделювання [3, 32-34]. Зокрема, у роботах [3, 33] досліджуються термодинамічні та структурні властивості  $Li_xTiO_2$  в кластерному розкладі, що базується на обчисленнях псевдопотенціальної енергії, яка 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 та його хімічний потенціал як функції концентрації літію за температури 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, які виявлені у вуглецевих анодах за допомогою високороздільної електронної мікроскопії [34]. Поверхні складаються із структур, які побудовані подібним чином як вуглецеві нанотрубки. Досліджується механізм формування цих наноструктур, використовуючи метод молекулярної динаміки, що базується на потенціалі Терсофа. Електрохімічні вимірювання для вуглецевих анодів, які складаються з цих структур, показують дійсно високу ефективність батареї з великою ємністю розрядки та малою необоротною ємністю. У роботі [28] досліджується інтеркаляція іонів у базовий матеріал на основі моделі дисторсійного ґраткового газу. Показано, що ефективний потенціал іонів виникає з індукованої інтеркаляцією дисторсії господаря. Ця взаємодія індукує окремих пік у діаграмі потік–концентрація. Ефективний потенціал може приймати негативне значення у певній області, це означає, що існує область із притяганням, яка стає межею для збільшення ефекту дисторсії. За таких умов 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. Важливо відзначити результати роботи [31], у якій для опису фазових переходів і фазових розшарувань в інтеркальованих кристалах використовується псевдоспін–електронна модель, яка базується на моделі Блюма–Емері–Гріфітса. У ній побудовано фазові діаграми моделі, діаграми фазових розшарувань і залежності концентрації інтеркальованих частинок від їхнього хімічного потенціалу: точно для нульової температури та в наближенні середнього поля для ненульової температури. Показано, що в інтервалі значень хімічного потенціалу пряма взаємодія між інтеркальованими частинками й основним шаром електронів призводить до розділення по фазах із різними концентраціями частинок і електронів.

Для розвитку статистичної теорії інтеркаляційних процесів у системі «електроліт–електрод» необхідні подальші детальні дослідження фізико-хімічних процесів у разі рівноправного розгляду 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 [21]. Окрім 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 і в електродах опис процесів, зокрема дифузійних, інтеркаляційних, необхідно здійснювати сучасними методами квантової статистичної фізики.

У цій праці запропоновано статистичну теорію для опису електродифузійних і реакційних процесів у системах «електроліт–електрод» з урахуванням електромагнітних процесів, із використанням методу нерівноважного статистичного оператора Д. Зубарева [35]. У першому розділі сформульовано модель та її гамільтоніан. У другому розділі методом нерівноважного статистичного оператора Зубарева [35, 36] отримано нерівноважний статистичний оператор для системи «електроліт–електрод», як функціонал відповідних параметрів скороченого опису нерівноважних

процесів (спостережуваних параметрів), для яких у третьому розділі побудовано узагальнені рівняння переносу з урахуванням реакційно дифузійних процесів інтеркаляції та деінтеркаляції іонів і кінетики електронів.

## 1. Гамільтоніан системи

Будемо розглядати систему «електроліт–електрод» (шаруватої чи пористої структури), якщо електроліт подається класичною взаємодіючою підсистемою іонів, молекул, а електрод як квантова підсистема, у структуру якого можуть інтеркалюватися іони з розчину або деінтеркалюватися в розчин. Гамільтоніан такої системи запишемо у вигляді:

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

де  $H^l = H_i + H_d + H_{id} + \sum_a \sum_{j=1}^{N_a} Z_a e \Phi_l(\vec{r}_j; t) + \sum_{j=1}^{N_d} Q(\vec{\nabla}_j) \Phi_l(\vec{r}_j; t)$  — гамільтоніан

підсистеми «електроліт», іони та молекули якого розглядаються на класичному

рівні опису:  $H_i = \sum_a \sum_{j=1}^{N_a} \frac{1}{2m_a} \left( p_j - \frac{Z_a e}{c} \vec{A}_l(\vec{r}; t) \right)^2 + \sum_{ab} \sum_{j \neq k=1}^{N_a N_b} V_{ab}(\vec{r}_j, \vec{r}_k)$  — гамільтоніан

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

відстань між іонами;  $H_{id} = \sum_a \sum_{j,k(=1)}^{N_a N_d} V_{ad}(\vec{r}_j, \vec{r}_k, \Omega_k)$  — гамільтоніан іон-молекуляр-

ної взаємодії з потенціалом  $V_{ad}(\vec{r}_j, \vec{r}_k, \Omega_k)$ , який залежить від кутів орієнтації молекули сорту  $d$ . Вигляд даних потенціалів взаємодії залежить від вибору моделі для молекул і тому їх структуру не будемо конкретизувати;  $H_d =$

$= \sum_{j=1}^{N_d} \left( \frac{p_j^2}{2m_d} + J_d \frac{\omega_j^2}{2} \right) + \frac{1}{2} \sum_{j,k(=1)}^{N_d} V_{dd}(\vec{r}_j, \Omega_j \vec{r}_k, \Omega_k)$  — гамільтоніан молекул електро-

літу;  $\vec{p}_j$  — вектор-імпульс;  $\vec{\omega}_j$  — вектор кутової швидкості молекул масою  $m_d$  і

$J_d$  — моментом інерції головних осей;  $V_{dd}(\vec{r}_j, \Omega_j \vec{r}_k, \Omega_k)$  — потенціал взаємодії між молекулами, залежний від їх орієнтації, який може мати дипольний, квадрупольний та інший характер взаємодії;  $Q(\vec{\nabla}_j)$  — узагальнений заряд [37] (якщо

$Q(\vec{\nabla}_j) = \vec{d}_j \cdot \vec{\nabla}$ , то молекули володіють дипольним моментом  $\vec{d}_j$ );  $\vec{A}_l(\vec{r}; t), \Phi_l(\vec{r}_j; t)$  — векторний і скалярний потенціали електромагнітного поля в електроліті, що діють на іони та молекули;  $H^{\text{int}}$  — гамільтоніан, який описує взаємодію іонів, молекул електроліту з поверхнею електрода та повинен описувати поляризаційні, адсорбційні та інші поверхневі властивості. Це важливо з точки зору формування міжфазної області «електроліт–електрод» біля негативно зарядженого електрода,

який впливає на циклічні процеси зарядки–розрядки та час життя батареї [21]. Він може моделюватися як на класичному, так і квантовому рівні опису залежно від вибору моделі;  $H^s$  — гамільтоніан, який описує взаємодію інтеркальованих іонів, електронів із структурою електрода (яким може бути діелектрик із шаруватою структурою чи інша пориста структура):  $H^s = H_a^s + H_e + H_{e-ph}$ ,

$$H_a^s = \frac{\hbar^2}{2m_a} \sum_{j=1}^{N_a} \left( \vec{\nabla}_j - \frac{Z_a e}{c} \vec{A}^s(\vec{r}; t) \right)^2 + \sum_{\alpha\beta, \vec{f}} \tilde{E}_{\vec{f}}^{\alpha\beta} \hat{a}_{\vec{f}\alpha}^+ \hat{a}_{\vec{f}\beta} +$$

$$+ \sum_{\alpha\beta} \sum_{\vec{f}, \vec{d}} \tilde{T}_{\vec{f}, \vec{f}+\vec{d}}^{\alpha\beta} \hat{a}_{\vec{f}\alpha}^+ \hat{a}_{\vec{f}+\vec{d}\beta} + \sum_{\alpha\beta} \sum_{\vec{f}, \vec{d}} \tilde{U}_{\vec{f}, \vec{f}+\vec{d}}^{\alpha\beta} \hat{n}_{\vec{f}\alpha} \hat{n}_{\vec{f}+\vec{d}\beta} + \sum_{\vec{\omega}} \Omega_{\vec{\omega}} b_{\vec{\omega}}^+ b_{\vec{\omega}} +$$

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

— модельний гамільтоніан інтеркальованих іонів у матрицю електрода, де  $\tilde{E}_{\vec{f}}^{\alpha}$  — одностинкова енергія іонів у стані  $\alpha$  на вузлі  $f$  (активні центри у шарах електрода, у яких вигідно локалізуватись інтеркальованому іону), перенормована на взаємодію електронів структури електрода та середній потенціал електронів й іонів і молекул 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 у 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 коливних збуджень (фононів) структури електрода;  $\tilde{T}_{f\vec{\omega}}$  — енергія іон-фононної взаємодії, перенормована через електронну підсистему електрода;  $\tilde{\gamma}_{f, \vec{\omega}}^{\alpha\beta}$  — енергія іон-фононної взаємодії;

$H_e = \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{j=1}^{N_e} \left( \vec{\nabla}_j - \frac{e}{c} \vec{A}^s(\vec{r}_j; t) \right)^2 + V_{ee} + \sum_{j=1}^{N_e} e\Phi^s(\vec{r}_j; t)$  — повний гамільтоніан електронної підсистеми та  $H_{e-ph}$  — гамільтоніан електрон-фононної взаємодії;  $\vec{A}^s(\vec{r}_j; t)$ ,  $\Phi^s(\vec{r}_j; t)$  — векторний і скалярний потенціали електромагнітного поля, що діють на електрони й інтеркальовані іони в матриці електрода та його структуру.

## 2. Нерівноважний статистичний оператор системи «електроліт–електрод»

Нерівноважний стан у системі «електроліт–електрод» (за розгляду реакційно-дифузійних процесів із врахуванням кінетичних процесів у матриці електрода) можна описати скороченим набором спостережуваних величин:

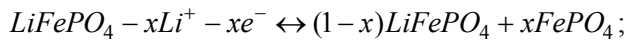
$$n_a^l(\vec{r}, t) = \langle \hat{n}_a^l(\vec{r}) \rangle^t, \quad n_f^l(\vec{r}, t) = \langle \hat{n}_f^l(\vec{r}) \rangle^t \quad (2)$$

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

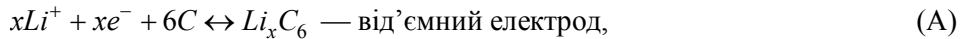
$$n_\alpha(\vec{f}, t) = \langle \hat{n}_\alpha(\vec{f}) \rangle^t, \quad n_e(\vec{r}, t) = \langle \hat{n}_e(\vec{r}) \rangle^t, \quad n(\vec{\omega}, t) = \langle \hat{n}_{\vec{\omega}} \rangle = \langle b_{\vec{\omega}}^+ b_{\vec{\omega}} \rangle^t, \\ n_{\alpha\beta}(\vec{f}, \vec{f}'; t) = \langle \hat{G}_{\alpha\beta}(\vec{f}, \vec{f}') \rangle^t, \quad n_{\alpha e}(\vec{f}, \vec{r}; t) = \langle \hat{G}_{\alpha e}(\vec{f}, \vec{r}) \rangle^t \quad (3)$$

— середні значення густин інтеркальованих іонів, електронів і коливних збуджень структури електрода відповідно, а також нерівноважна парна функція розподілу  $n_{\alpha\beta}(\vec{f}, \vec{f}'; t)$  іонів у станах  $\alpha$  та  $\beta$  на вузлах  $\vec{f}, \vec{f}'$  і нерівноважна парна функція розподілу  $n_{\alpha e}(\vec{f}, \vec{r}; t)$  іонів на вузлах  $\vec{f}$  і електронів у структурі електрода, що розглядаються на квантовому рівні;  $\hat{n}_\alpha(\vec{f}) = \hat{a}_{\vec{f}\alpha}^+ \hat{a}_{\vec{f}\alpha}$  — оператор густини іонів у стані  $\alpha$  у вузлі  $\vec{f}$ ;  $\hat{n}_e(\vec{r})$  — оператор густини електронів у структурі електрода;  $\hat{G}_{\alpha\beta}(\vec{f}, \vec{f}') = \hat{n}_\alpha(\vec{f}) \hat{n}_\beta(\vec{f}')$ ,  $\hat{G}_{\alpha e}(\vec{f}, \vec{r}) = \hat{n}_\alpha(\vec{f}) \hat{n}_e(\vec{r})$ , окрім нерівноважних середніх значень густин інтеркальованих іонів у структуру електрода, що описують дифузійні процеси. Тут введено нерівноважні парні функції розподілу іонів у станах  $\alpha$  та  $\beta$  на різних вузлах  $\vec{f}, \vec{f}'$  і нерівноважні парні функції розподілу іонів у станах  $\alpha$  на вузлах  $\vec{f}$  та електронів у структурі електрода. Вони описують зв'язані стани «інтеркальований іон–інтеркальований іон» та «інтеркальований іон–електрон», які відповідають хімічним реакціям у процесах інтеркаляції. Зокрема, це реакції типу:

а) процесів інтеркаляції іонів літію в системах  $LiFePO_4$ :



б) реакції «розряд–заряд» для літій металооксидних вуглецевих батарей:



У співвідношеннях (2), (3) нерівноважні середні значення  $\langle \dots \rangle^t = \text{Sp} \dots \rho(t)$  розраховуються з допомогою  $\rho(t)$  — нерівноважного статистичного оператора частинки системи «електроліт–електрод». Для його знаходження будемо застосовувати метод нерівноважного статистичного оператора Д. Зубарева [35, 36], у якому нерівноважний статистичний оператор системи в загальному можна зобразити 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 (1),  $T(t, t') = \exp \left[ - \int_{t'}^t (1 - P_q(t'')) iL dt'' \right]$  — узагальнений оператор еволюції з проектуванням

Кавасакі-Гантона  $P_q(t')$ , структура якого залежить від параметрів скороченого опису та квазірівноважного статистичного оператора  $\rho_q(t)$  [35, 36]. У методі Зубарева  $\rho_q(t)$  знаходиться з екстремуму інформаційної ентропії за фіксованих значень спостережуваних змінних (у нашому випадку фіксовані (2), (3)) та збережені умови нормування  $\int d\Gamma \rho_q(t) = 1$ . Тому

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

Тут  $\Phi(t)$  — функціонал Масьє-Планка [35, 36], який визначається із умови нормування  $\rho_q(t)$ . У квазірівноважному статистичному операторі та функціоналі Масьє-Планка  $v_a^l(\vec{r}; t) = \mu_a^l(\vec{r}; t) + Z_a e \Phi_l(\vec{r}; t)$  — відповідно електрохімічний потенціал іонів підсистеми «електроліт»;  $\mu_a^l(\vec{r}; t)$ ,  $\Phi_l(\vec{r}; t)$  — хімічний та електричний потенціали іонів цієї підсистеми;  $v_e(\vec{r}; t) = \mu_e(\vec{r}; t) + e \Phi^s(\vec{r}; t)$  — електрохімічний потенціал електронів підсистеми «електрод»;  $\mu_e(\vec{r}; t)$ ,  $\Phi^s(\vec{r}; t)$  — хімічний та електричний потенціали відповідно в електроді;  $v_f^l(\vec{r}; t) = \mu_f^l(\vec{r}; t) + \vec{d}_f \cdot \vec{E}_l(\vec{r}; t)$  — дипольно-хімічний потенціал молекул в електроліті (у випадку, якщо молекули володіють дипольним моментом);  $\mu_f^l(\vec{r}; t)$  — хімічний потенціал молекул;  $\vec{E}_l(\vec{r}; t)$  — локальне електричне поле, яке створюється електричним потенціалом іонів і молекул електроліту;  $\vec{d}_f$  — вектор дипольного моменту молекули (органічної молекули);  $\mu_{\alpha \beta}(\vec{f}, \vec{f}'; t)$  — множник Лагранжа, спряжений до  $n_{\alpha \beta}(\vec{f}, \vec{f}'; t)$ , а  $\mu_{\alpha e}(\vec{f}, \vec{r}; t)$  — спряжений

до  $n_{\alpha e}(\vec{f}, \vec{r}; t)$ . Параметри  $\mu_{\alpha}(\vec{f}; t), \mu_{\alpha\beta}(\vec{f}, \vec{f}'; t), \mu_{\alpha e}(\vec{f}, \vec{r}; t)$  визначаються з умов самоузгодження  $n_{\alpha}(\vec{f}, t) = \langle \hat{a}_{\vec{f}\alpha}^+ \hat{a}_{\vec{f}\alpha} \rangle^t = \langle \hat{n}_{\alpha}(\vec{f}) \rangle_q^t, \langle \hat{G}_{\alpha\beta}(\vec{f}, \vec{f}') \rangle^t = \langle \hat{G}_{\alpha\beta}(\vec{f}, \vec{f}') \rangle_q^t, n_{\alpha e}(\vec{f}, \vec{r}; t) = \langle \hat{G}_{\alpha e}(\vec{f}, \vec{r}) \rangle^t = \langle \hat{G}_{\alpha e}(\vec{f}, \vec{r}) \rangle_q^t$ , причому  $\mu_{\alpha}(\vec{f}; t) = \mu_{\alpha}^s(\vec{f}; t) + Z_{\alpha} e \Phi_s(t)$  — електрохімічний потенціал іона в електроді у вузлі  $\vec{f}$ ;  $\mu_{\alpha}^s(\vec{f}; t)$  — хімічний потенціал іона.

Множник Лагранжа  $\mu(\vec{\omega}; t)$  визначається з 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:  $\vec{E}_l(\vec{r}; t) = -\vec{\nabla} \cdot \Phi_l(\vec{r}; t), \vec{E}_s(\vec{r}; t) = -\vec{\nabla} \cdot \Phi^s(\vec{r}; t)$ . Параметри скороченого опису (2), (3), електричні потенціали та поля, пов'язані з усередненими рівняннями Максвелла для електромагнітних процесів для кожної підсистеми: «електроліт»

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} \cdot \vec{B}_l(\vec{r}, t) = 0, \quad \vec{\nabla} \cdot \vec{D}_l(\vec{r}, t) &= \sum_{a=1}^N Z_a e n_a^l(\vec{r}, t) + \sum_f \vec{d}_f \cdot \vec{\nabla} n_f^l(\vec{r}, t), \\ \vec{\nabla} \times \vec{E}_l(\vec{r}, t) &= -\frac{\partial}{\partial t} \vec{B}_l(\vec{r}, t), \quad \vec{\nabla} \times \vec{H}_l(\vec{r}, t) = \frac{\partial}{\partial t} \vec{D}_l(\vec{r}, t) + \vec{j}_i^l(\vec{r}, t) + \vec{j}_d^l(\vec{r}, t), \end{aligned} \quad (6)$$

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 та магнітного полів в електроліті, створювані іонами з густиною  $n_a^l(\vec{r}, t)$  сорту  $a$  та поляризованими молекулами розчинника з густиною  $n_f^l(\vec{r}, t)$  сорту  $f$ ;  $\vec{j}_i^l(\vec{r}, t), \vec{j}_d^l(\vec{r}, t)$  — відповідні нерівноважні середні потоки зарядів іонів і дипольного моменту поляризованих молекул розчину; «електрод»

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B}_s(\vec{r}, t) = 0, \quad \vec{\nabla} \cdot \vec{D}_s(\vec{r}, t) = \sum_{a=1}^N Z_a e n_a^s(\vec{r}, t) + e n_e(\vec{r}, t), \quad (7)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E}_s(\vec{r}, t) = -\frac{\partial}{\partial t} \vec{B}_s(\vec{r}, t), \quad \vec{\nabla} \times \vec{H}_s(\vec{r}, t) = \frac{\partial}{\partial t} \vec{D}_s(\vec{r}, t) + \vec{j}_i^s(\vec{r}, t) + \vec{j}_e^s(\vec{r}, t). \quad (8)$$

Тут  $\vec{j}_i^s(\vec{r}, t), \vec{j}_e^s(\vec{r}, t)$  — відповідні нерівноважні середні потоки зарядів іонів, електронів у структурі електрода, 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 у структуру електрода іонів.

### 3. Узагальнені рівняння переносу інтеркаляційних процесів у системі «електроліт–електрод»

За допомогою нерівноважного статистичного оператора (4) для опису кінетичних інтеркаляційних процесів у системі «електроліт–електрод» на основі запропонованої моделі (1) (з урахуванням означень параметрів скороченого опису (2), (3)) можна за відомою методикою [35] отримати узагальнені рівняння переносу, які подамо у матричному вигляді:

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \tilde{A} \rangle_q^t = \langle \dot{\tilde{A}} \rangle_q^t - \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t-t')} \tilde{W}_{AA}(t, t') \cdot \tilde{F}(t') dt', \quad (9)$$

де  $\tilde{A} = \text{col}(\hat{n}_\alpha(\vec{f}), \hat{n}_e(\vec{r}), \hat{n}_{\bar{\omega}}, \hat{G}_{\alpha\beta}(\vec{f}, \vec{f}'), \hat{G}_{\alpha e}(\vec{f}, \vec{r}), \hat{n}'_a(\vec{r}), \hat{n}'_f(\vec{r}))$  — вектор-стовпець,  $\tilde{A}^{(+)} = (\hat{n}_\alpha(\vec{f}), \hat{n}_e(\vec{r}), \hat{n}_{\bar{\omega}}, \hat{G}_{\alpha\beta}(\vec{f}, \vec{f}'), \hat{G}_{\alpha e}(\vec{f}, \vec{r}), \hat{n}'_a(\vec{r}), \hat{n}'_f(\vec{r}))$  — вектор-стрічка,  $\dot{\tilde{A}} = iL\tilde{A}$ ,  $\tilde{F}(t') = \text{col}[\mu_\beta(\vec{f}'; t'), \mu_{\beta\beta'}(\vec{f}', \vec{f}''; t'), \mu(\bar{\omega}'; t'), \mu'_a(\vec{r}'; t') + Z_a e\Phi_l(\vec{r}'; t'), \mu_e^s(\vec{r}'; t') + Z_a e\Phi^s(\vec{r}'; t'), \mu_{\beta e}(\vec{f}', \vec{r}'; t'), \mu'_f(\vec{r}; t') + \vec{d}_f \cdot \vec{E}_l(\vec{r}; t)]$  — вектор-стовпець,

$$\tilde{W}_{AA}(t, t') = \text{Sp} \left[ (1 - P(t)) \dot{\tilde{A}} T(t, t') \int_0^1 d\tau \rho_q^\tau(t') (1 - P(t')) \dot{\tilde{A}}^{(+)} \rho_q^{1-\tau}(t') \right] \quad (10)$$

— матриця ядер переносу. Зокрема, ядро переносу  $W_{mn}^{\alpha\beta}(\vec{f}, \vec{f}'; t, t')$ , що має таку структуру

$$W_{mn}^{\alpha\beta}(\vec{f}, \vec{f}'; t, t') = \text{Sp} \left[ (1 - P(t)) \hat{n}_\alpha(\vec{f}) T(t, t') \int_0^1 d\tau \rho_q^\tau(t') (1 - P(t')) \hat{n}_\beta(\vec{f}') \rho_q^{1-\tau}(t') \right],$$

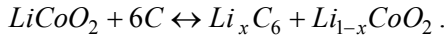
описує дисипативні процеси інтеркаляції іонів у структурі електрода.  $P(t')$  — проєкційний оператор Морі, що відповідає проєкційному оператору Кавасакі-Гантона [35, 36];  $W_{mn}^\alpha(\vec{f}, \bar{\omega}'; t, t')$ ,  $W_{mn}(\bar{\omega}, \bar{\omega}'; t, t')$ ,  $W_{mn}^{\alpha a}(\vec{f}, \vec{r}'; t, t')$  — ядра переносу мають подібну структуру й описують іон-фононні, фонон-фононні, іон-інтеркалянт-іон-електроліт дисипативні кореляції;  $W_{mn}^{\alpha b}(\vec{r}, \vec{r}'; t, t')$  зв'язано з узагальненим коефіцієнтом взаємної дифузії іонів в електроліті:

$$D_{mn}^{\alpha b}(\vec{r}, \vec{r}'; t, t') = \text{Sp} \left[ (1 - P(t)) \hat{j}_a(\vec{r}) T(t, t') \int_0^1 d\tau \rho_q^\tau(t') (1 - P(t')) \hat{j}_b(\vec{r}') \rho_q^{1-\tau}(t') \right],$$

$W_{mn}^{ee}(\vec{r}, \vec{r}'; t, t')$  — функція пам'яті, яка визначає узагальнений коефіцієнт дифузії електронів  $\frac{\partial}{\partial \vec{r}'} D_{mn}^{ee}(\vec{r}, \vec{r}'; t, t') \frac{\partial}{\partial \vec{r}'}$  у структурі електрода, який, своєю чергою, визначає просторово-часову залежність електропровідності електронів  $\sigma_e(\vec{r}, \vec{r}'; t, t') =$



$= e^2 D_{mn}^{ee}(\vec{r}, \vec{r}'; t, t')$ . Одержана система рівнянь (9) для опису кінетики інтеркаляційних процесів переносу іонів з електроліту в електрод враховує дисипативні кореляції для електронів і молекул розчину. Вона взаємоузгоджено відображає вплив дисипативних процесів у розчині електроліту на дисипативні процеси в електроді під час інтеркаляції. Рівняння переносу описують кінетику зв'язаних станів «іон-інтеркалянт-іон-інтеркалянт», тобто «гість-гість» та «іон-інтеркалянт-електрон», тобто «гість-господар». Зокрема, для типу реакції (А), (В) дають сумарну реакцію, розряд-заряд:



Відповідно ядра переносу  $W_{GG}^{\alpha\beta\gamma\beta'}(\vec{f}, \vec{f}', \vec{f}'', \vec{f}'''; t, t')$ ,  $W_{GG}^{\alpha\beta\beta'e}(\vec{f}, \vec{f}', \vec{f}'', \vec{r}'; t, t')$ ,  $W_{GG}^{\alpha e\gamma\beta'}(\vec{f}, \vec{r}, \vec{f}'', \vec{f}'''; t, t')$ ,  $W_{GG}^{\alpha e\beta e}(\vec{f}, \vec{r}, \vec{f}'', \vec{r}'; t, t')$  описують дисипативні процеси між зв'язаними станами чотирьох іонів  $\alpha\beta$  та  $\gamma\beta'$ ,  $\alpha\beta$  та  $\beta'e$  й  $e\alpha$  та  $\gamma\beta'$  — одного електрона та трьох іонів,  $e\alpha$  й  $e\beta$  — двох електронів і двох інтеркальованих іонів. Зв'язані стани описуються нерівноважними парними функціями розподілу. Зокрема, якщо в  $W_{GG}^{\alpha e\beta e}(\vec{f}, \vec{r}, \vec{f}'', \vec{r}'; t, t')$  зв'язані стани  $e\alpha$  й  $e\beta$  утворили атоми літію, то переходячи у  $W_{GG}^{\alpha e\beta e}(\vec{f}, \vec{r}, \vec{f}'', \vec{r}'; t, t')$  до центра мас відповідних атомів, приходимо до ядра переносу  $W_{GG}^{atom-atom}(\vec{f}, \vec{f}''; t, t')$ , які пов'язані з коефіцієнтами дифузії атомів локалізованих у вузлах  $f, f'$ . Система кінетичних рівнянь (9) є не замкнена й описує немарківські процеси. Важливо зазначити, система кінетичних рівнянь є узгоджена з системою рівнянь Максвелла (7), (8) для електромагнітних полів з урахуванням граничних умов і зв'язків напруженостей і відповідних індукцій електричного та магнітного полів, що зв'язані співвідношеннями

$$\vec{B}_\xi(\vec{q}, \omega) = \chi_\xi(\vec{q}, \omega) \vec{H}_\xi(\vec{q}, \omega), \quad \vec{D}_\xi(\vec{q}, \omega) = \varepsilon_0 \varepsilon_\xi(\vec{q}, \omega) \vec{E}_\xi(\vec{q}, \omega),$$

$\varepsilon_\xi(\vec{q}, \omega)$  — узагальнена діелектрична функція та  $\chi_\xi(\vec{q}, \omega)$  — магнітна сприйнятливність відповідної підсистеми у поданні Фур'є за просторовими та часовими координатами. Обидві системи рівнянь для електроліту й електроду 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 умовами на межі електроліт-електрод:  $\vec{n} \cdot (\vec{B}_s - \vec{B}_l) = 0$ ,  $\vec{n} \cdot (\vec{D}_s - \vec{D}_l) = Q(\vec{S}_\omega, t)$ ,  $\vec{n} \times (\vec{E}_s - \vec{E}_l) = 0$ ,  $\vec{n} \times (\vec{H}_s - \vec{H}_l) = Q(\vec{S}_\omega) \vec{v}_s(\vec{S}_\omega, t)$ , де  $Q(\vec{S}_\omega, t)$  — повний поверхневий електричний заряд на межі розділу електроліт-електрод, який задовільняє закону збереження:  $\frac{\partial}{\partial t} Q(\vec{S}_\omega, t) = \vec{n} \cdot \vec{j}_i(\vec{S}_\omega, t)$ ,  $\vec{v}_s(\vec{S}_\omega, t) = \vec{v}_l(\vec{S}_\omega, t)$ ;  $\vec{n}$  — одиничний вектор нормалі до поверхні розділу електроліт-електрод;  $\vec{j}_i(\vec{S}_\omega, t)$  — середній потік поверхневого заряду. На поверхні  $\vec{S}_\omega$

розділу електроліт–електрод виконується умова неперервності:  $\frac{\partial}{\partial t} n_{\alpha}(\vec{S}_{\omega}, t) = \frac{\partial}{\partial t} n_{\alpha}^l(\vec{S}_{\omega}, t)$ , що приводить до рівняння, яке описує всю складність процесів переносу у міжфазній області «електроліт–електрод» і потребує детального аналізу й окремого розгляду, оскільки при цьому необхідно сформулювати конкретну модель для гамільтонану  $H^{\text{int}}$ , який описує взаємодію іонів, молекул електроліту з поверхнею електрода та повинен описувати поляризаційні, адсорбційні та інші поверхневі властивості.

**Висновки.** Ми сформулювали статистичну модель узгодженого опису частинок електроліту й електроду з урахуванням реакційно-дифузійних та електромагнітних процесів. Методом нерівноважного статистичного оператора [35, 36] отримано самоузгоджену систему узагальнених реакційно-дифузійних кінетичних рівнянь переносу узгоджених з усередненими рівняннями Максвелла для електромагнітних полів для системи «електроліт–електрод». Окрім нерівноважних середніх значень густин інтеркальованих іонів у структуру електроду, що описують дифузійні процеси, ми ввели нерівноважні парні функції розподілу іонів у станах  $\alpha$  та  $\beta$  на різних вузлах  $\vec{f}, \vec{f}'$  і нерівноважні парні функцію розподілу іонів у станах  $\alpha$  на вузлах  $\vec{f}$  і електронів у структурі електроду. Вони описують зв'язані стани «інтеркальований іон–інтеркальований іон» та «інтеркальований іон–електрон», відповідають хімічним реакціям у процесах інтеркаляції. Важливими подальшими дослідженнями є зв'язок цих узагальнених реакційно-дифузійних рівнянь переносу з методикою імпедансних вимірювань [7-9].

*Дослідження проведені під час виконання науково-дослідної роботи «Фізичні процеси і їх математичне моделювання у наногібридизованих структурах пристроїв сенсорики і накопичення енергії».*

## Література

- [1] *Advances in Lithium-Ion Batteries; eds.: W. A. van Schalkwijk, B. Scrosati.* — New-York: Kluwer Academic, Plenum Publ., 2002. — 507 p.
- [2] *Скундин А. М., Ефимов О. Н., Ярмоленко О. В.* Современное состояние и перспективы развития исследованый литиевых аккумуляторов // *Успехи химии.* — 2002. — Т. 71, № 4. — С. 378-397.
- [3] *Wagemaker M.* Structure and Dynamics of Lithium in Anatase TiO<sub>2</sub>. — Delft Univer. Press, Netherlands, 2002. — 142 p.
- [4] *Коровин Н. В., Скундин А. М.* Химические источники тока. — Москва: Изд. МЭИ, 2003. — 740 с.
- [5] *Manthiram A.* Materials aspects: an overview. in *Lithium batteries: science and technology:* eds. G. A. Nazri, G. Pistoia. — USA: Springer, 2009. — P. 3-41.
- [6] *Ferguson T. R., Bazant M. Z.* Nonequilibrium Thermodynamics of Porous Electrodes // *J. Electrochem. Soc.* — 2012. — Vol. 159. — P. A1967-A1985.
- [7] *Электрохимический импеданс / З. Б. Стойнов, Б. М. Графов, Б. Савова-Стойнова, В. В. Елкин.* — Москва: Наука, 1991. — 336 с.
- [8] *Impedance spectroscopy. Theory, experiment and application:* eds. E. Barsoukov, J. R. Macdonald. — Canada: Wiley interscience, 2005. — 585 p.
- [9] *Григорчак І. І., Понеділок Г. В.* Імпедансна спектроскопія. — Львів: Видав. НУ «Львівська політехніка», 2011. — 352 с.

- [10] Electrochemical impedance study of Li-ion insertion into mesocarbon microbead single particle electrode (Part 1. Graphitized carbon) / *M. Umeda, K. Dokko* et al. // *Electrochim. Acta*. — 2001. — Vol. 47. — P. 885-890.
- [11] *Hjeim A.-K., Lindbergh G.* Experimental and theoretical analysis of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathodes for use in rechargeable lithium batteries by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) // *Electrochim. Acta*. — 2002. — Vol. 47. — P. 1747-1759.
- [12] Modeling and interpretation of electrical impedance spectra of dye solar cells operated under open-circuit conditions / *R. Kern, R. Sastrawan, J. Ferbar* et al. // *Electrochim. Acta*. — 2002. — Vol. 47. — P. 4213-4225.
- [13] *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.
- [14] *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.
- [15] *Portnyagin D.* Modelling of cycling of lithium battery with microporous carbon electrode // *Condens. Matter. Phys.* — 2008. — Vol. 11, No 4(56). — P. 669-680.
- [16] *Biesheuvel P. M., Fu Y., Bazant M. Z.* Diffuse charge and Faradaic reactions in porous electrodes // *Phys. Rev. E*. — 2011. — Vol. 83. — P. 061507.
- [17] *Ferguson T. R., Bazant M. Z.* Nonequilibrium Thermodynamics of Porous Electrodes // *J. Electrochem. Soc.* — 2012. — Vol. 159. — P. A1967-A1985.
- [18] Electro-diffusion of ions in porous electrodes for capacitive extraction of renewable energy from salinity differences / *R. A. Rica, R. Ziano, D. Salerno* et al. // *Electrochimica Acta*. — 2013. — Vol. 92. — P. 304-314.
- [19] *Bazant M. Z.* Theory of Chemical Kinetics and Charge Transfer based on Nonequilibrium Thermodynamics // *Acc. Chem. Res.* — 2013. — Vol. 46(5). — P. 1144-1160.
- [20] *Biesheuvel P. M., Fu Y., Bazant M. Z.* Electrochemistry and Capacitive Charging of Porous Electrodes in Asymmetric Multicomponent Electrolytes // *Russian Jour. Electrochem.* — 2012. — Vol. 48, No 6. — P. 580-591.
- [21] *Pinson M. B., Bazant M. Z.* Theory of SEI Formation in Rechargeable Batteries: Capacity Fade, Accelerated Aging and Lifetime Prediction // *J. Electrochem. Soc.* — 2013. — Vol. 160. — P. A243-A250.
- [22] *McKinnon W. R., Haering R. R.* Physical Mechanisms of Intercalation, in: *Modern Aspects of Electrochemistry*. — New York: Academic Press, 1983. — Vol. 15. — P. 235-261.
- [23] *Marcus R. A.* Electron Transfer Reactions in Chemistry: Theory and Experiment (Nobel Lecture) // *Angev. Chem. Int. Ed. Engl.* — 1993. — Vol. 32/2. — P. 1111-1121.
- [24] *Marcus R. A.* Interaction Theory and Experiment in Reaction Kinetics. Chapt. 1, *Comprehensive Chemical Kinetics*: eds. *R. G. Compton* and *G. Hancock*. — Amsterdam: Elsevier, 1999. — Vol. 37. — P. 1-33.
- [25] *Dugaev V. K.* Mechanism of Bipolar Diffusion of Intercalated Ions in Layered Crystals / *Phys. Stat. Sol.* — 2000. — Vol. 219. — P. 31-37.
- [26] *Gao Y. Q., Georgievskii Yu., Marcus R. A.* On the theory of electron transfer reactions at semiconductor electrode/liquid interfaces // *J. Chem. Phys.* — 2000. — Vol. 112, No 7. — P. 3358-3369.
- [27] *Lukyanets B. A., Matulka D. V., Grygorchac I. I.* Quantum mechanic tunneling and efficiency of Faraday current-generating process in porous nanostructures // *Condens. Matter Phys.* — 2011. — Vol. 14, No 2. — P. 23705:1-12.
- [28] *Vakarin E. V., Badiali J. P.* Role of host distortion in the intercalation process // *Phys. Rev. B*. — 2000. — Vol. 63. — P. 014304.
- [29] *Стасюк І. В., Величко О. В.* Граткова модель для інтеркальованого літієм анатазу: фазова рівновага, термодинамічні та діелектричні властивості. — Львів: 2008. — 37 с. (Препринт ІСМР-08-16U).
- [30] *Velychko O. V., Stasyuk I. V.* Phase separation in lithium intercalated anatase: A Theory // *Condens. Matter Phys.* — 2009. — Vol. 12, No 2. — P. 249-266.

- [31] Stasyuk, I. V., Dublenych Yu. I. Phase transitions and phase separations in an  $S = 1$  pseudospin-electron model: Application of the model to the intercalated crystals // Phys. Rev. B. — 2005. — Vol. 72. — P. 224209.
- [32] Халдеев Г. В., Петров С. Н. Компьютерное моделирование электрохимических процессов на межфазной границе // Успехи химии. — 1998. — Т. 67(2). — С. 107-124.
- [33] Thermodynamics of spinel  $Li_xTiO_2$  from first principles / M. Wagemaker, A. Van Der Ven, D. Morgan et al. // Chemical Physics. — 2005. — Vol. 317. — P. 130-136.
- [34] Nano-tube-like surface structure in graphite anodes for lithium-ion secondary batteries / K. Moriguchi, Yu. Itoh, S. Munetoh et al. // Physica B. — 2002. — Vol. 323. — P. 127-129.
- [35] Zubarev D. N., Morozov V. G., Ropke G. Statistical Mechanics of Nonequilibrium Processes. — Berlin: Akademie Verlag, 1996. — Vol. 1. — 375 p.
- [36] Реакційно-дифузійні процеси в системах «метал – газ» / П. П. Костробій, М. В. Токарчук, Б. М. Маркович та ін. — Львів: Видав. НУ «Львівська політехніка», 2009. — 208 с.
- [37] Юхновский И. Р., Головкин М. Ф. Статистическая теория классических равновесных систем. — Киев.: Наукова думка, 1980. — 372 с.

## Mathematical modelling of reaction-diffusion processes of ions intercalation in the «electrolyte–electrode» system

Petro Kostrobij, Bogdan Markovych, Rostyslav Tokarchuk,  
Yulia Chornomorets, Mykhaylo Tokarchuk

*Statistical consistent description of the system «electrolyte–electrode» with account to reaction-diffusion and electromagnetic processes is formulated. For the first time, the self-consistent system of generalized reaction-diffusion kinetic transport equations agreed with the averaged Maxwell equations for electromagnetic fields of the system «electrolyte–electrode» is obtained with use the Zubarev's method of nonequilibrium statistical operator.*

## Математическое моделирование реакционно-диффузионных процессов интеркаляции ионов в системе «электролит–электрод»

Петр Костробий, Богдан Маркович, Ростислав Токарчук,  
Юлия Черноморец, Михайло Токарчук

*Сформулирована статистическую модель согласованного описания систем «электролит–электрод» с учетом реакционно-диффузионных и электромагнитных процессов. Для таких систем впервые методом неравновесного статистического оператора Зубарева получена самосогласованная система обобщенных реакционно-диффузионных кинетических уравнений переноса согласованных с усредненными уравнениями Максвелла для электромагнитных полей.*

Отримано 08.04.13