

П. Костробій¹, Б. Маркович¹, Р. Токарчук¹, Ю. Черноморець², М. Токарчук^{2,1}

Теоретичні аспекти процесів інтеркаляції: Узагальнені рівняння переносу типу Нернста-Планка для іонів та електронів в системі "електроліт - електрод"

¹Національний університет "Львівська політехніка", вул. Ст. Бандери 12, м. Львів, e-mail: petro.kostrobi@gmail.com

²Інститут фізики конденсованих систем НАН України, вул. Свенціцького 1, м. Львів, e-mail: yulya@icmp.lviv.ua

Отримано узагальнені рівняння переносу типу Нернста-Планка для іонів та електронів в системі "електроліт - електрод" з використанням метода нерівноважного статистичного оператора. Рівняння переносу враховують ефекти пам'яті в часі та просторову неоднорідність.

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

Стаття поступила до редакції 03.07.2014; прийнята до друку 15.09.2014.

Вступ

Теоретичні дослідження і математичне моделювання електродифузійних процесів переносу іонів та електронів в системах "електроліт – електрод" є актуальними [1-7] і пов'язані як із необхідністю опису нерівноважних процесів інтеркаляції, так і з потребою придатної для застосування на практиці теорії для прогнозування та керування цими процесами. 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 [8]. 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.

З точки зору інтеркаляційних процесів активно проводяться електрохімічні імпедансні [9-11] дослідження електродифузійних процесів переносу для літєвих батарей [12-16] та процесів інтеркаляції – деінтеркаляції із застосуванням нерівноважної термодинаміки [6, 8, 17-21]. У роботі [8] запропоновано узагальнений теоретичний опис моделі втрати ємності і 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 [3, 33] 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. 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. 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 [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 в діаграмі потік–концентрація. Ефективний потенціал може приймати негативне значення у 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. 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.

Активно проводяться теоретичні та експериментальні дослідження хімічного коефіцієнта дифузії іонів літію в процесах інтеркаляції у різні електродні матеріали [35-40]. Аналізується складна залежність хімічного коефіцієнта дифузії від ступеня електрохімічної інтеркаляції та зміни структури інтеркальованого катодного матеріалу. Зокрема, у роботі [35] на основі детального аналізу експериментальних досліджень для багатьох матеріалів був зроблений важливий висновок, що основний вплив на хімічний коефіцієнт дифузії має структура інтеркальованого катодного матеріалу. Тому дуже важливо враховувати у тій чи іншій мірі зміну мікроструктури катодного матеріалу, зокрема, через його поляризаційні властивості.

Для розвитку статистичної теорії інтеркаляційних процесів в системі “електроліт – електрод” необхідні детальні дослідження фізико-хімічних процесів при рівноправному розгляді як електроліту, так і електроду. У значній більшості досліджень для опису електродифузійних процесів переносу іонів у системах “електроліт – електрод” використовуються рівняння нерівноважної термодинаміки [6] з постійними коефіцієнтами дифузії. У той же час важливою особливістю даних систем є їх суттєва просторова неоднорідність, коли коефіцієнти дифузії є функціями просторових координат та часу, тобто часовими кореляційними функціями “потік-потік” $\langle j(\mathbf{r}_l; t) j(\mathbf{r}_l'; t') \rangle$ у кожній із фаз та між фазами.

Ми запропонували статистичну теорію для опису електродифузійних процесів переносу іонів та електронів в системі “електроліт – електрод” з врахуванням просторової неоднорідності та ефектів пам'яті, використавши метод нерівноважного статистичного оператора (НСО) Д. Зубарева [41, 42]. У другому розділі сформульовано модель та її гамільтоніан. У третьому розділі методом НСО отримано нерівноважний статистичний оператор для системи “електроліт – електрод”, як функціонал відповідних параметрів скороченого опису нерівноважних процесів (спостережуваних параметрів), для яких у четвертому розділі отримано узагальнені рівняння переносу типу Нернста-Планка для іонів та електронів для опису електродифузійних процесів інтеркаляції.

I. Гамільтоніан системи

Фізичні процеси в акумуляторних батареях у процесах зарядки та розрядки можна розділити на перехідні (нестационарні потоки іонів та електронів)

та стаціонарні (встановлення стаціонарних потоків іонів та електронів) процеси. Рушійними силами даних процесів є різниці потенціалів електричних полів електроліту та електроду. Коли ми маємо справу із перехідними процесами (включення зарядки чи розрядки) потенціали електричних полів – нестационарні і відповідно до рівнянь Максвелла для електромагнітних полів у кожній із підсистем на кожну заряджену частинку діє відповідно векторний потенціал, який визначає нерівноважне магнітне поле. Перехідні процеси – швидкі процеси переносу заряду між електродами, які приводять до сильних поляризаційних процесів в електроліті та електроді – зміни динамічних діелектричних функцій. Очевидно, для кожного перехідного процесу існує свій характерний час переносу заряду іонами, електронами, зокрема час інтеркаляції та деінтеркаляції іонів в структуру електроду. Інтеркаляція іонів у структуру електроду на етапі перехідних процесів сильно змінює діелектричну функцію електроду, і відповідно електроліта, які, очевидно, й формують надалі у часі шляхом релаксаційних явищ стаціонарні процеси зарядки і розрядки акумулятора, час перебігу, яких значно більший ніж часу перехідних процесів. Тобто, стаціонарні процеси переносу зарядів формуються сильно споларизованими підсистемами електроліту та електроду на етапі перехідних процесів. Тому будемо розглядати систему електроліт-електрод (шаруватой чи пористої структури), коли електроліт представляється класичною взаємодіючою системою позитивно і негативно заряджених іонів у розчині, а електрод, як квантова підсистема, в структуру якого можуть інтеркалюватися іони із розчину, або деінтеркалюватися в розчин. Будемо розглядати іонну модель, гамільтоніан якої на етапі перехідних процесів представимо у вигляді:

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

де $H^f = H_i + \sum_a \sum_{j=1}^{N_a} Z_a e \bar{f}_f(\mathbf{r}_j; t)$ – гамільтоніан

підсистеми “електроліт”, позитивно і негативно заряджені іони, якої розглядаються на класичному рівні взаємодій у розчині із діелектричною функцією e_f :

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

гамільтоніан іонів, \mathbf{p}_j – вектор імпульс іонів масою

m_a , сорту a ; $V_{ab}(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) = Z_a Z_b e^2 / e_f r_{jk}$ – кулонівська взаємодія між іонами, валентності Z_a , Z_b , e – заряд електрона, r_{jk} – відстань між іонами.

H^{int} – гамільтоніан, який описує взаємодію іонів електроліту із поверхнею електроду і повинен описувати поляризаційні, адсорбційні та інші поверхневі властивості, що важливо з точки зору формування міжфазної області “електроліт–

електрод” біля негативно зарядженого електрода, який впливає на циклічні процеси зарядки–розрядки та час життя батареї [8]. 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 (яким може бути діелектрик із шаруватою

структурою): $H^S = H_i^S + H_e + V_{ei}$,

$$H_i^S = \frac{\hbar^2}{2m_a} \sum_{j=1}^{N_a} \left(\nabla_j - \frac{Z_a e}{c} \mathbf{A}_s(\mathbf{r}_j; t) \right)^2 + V_{ii} + \sum_{j=1}^{N_a} Z_a e \bar{J}_s(\mathbf{r}_j; t)$$

– гамільтоніан інтеркальованих іонів в структурі електрода із модельним потенціалом взаємодії V_{ii} та V_{ie} – модельний потенціал взаємодії інтеркальованих іонів і електронів, які описуються гамільтоніаном:

$$H_e = \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{j=1}^{N_e} \left(\nabla_j - \frac{e}{c} \mathbf{A}_s(\mathbf{r}_j; t) \right)^2 + V_{ee} + \sum_{j=1}^{N_e} e \bar{J}_s(\mathbf{r}_j; t) -$$

повний гамільтоніан електронної підсистеми в структурі електрода. $\mathbf{A}_s(\mathbf{r}_j; t)$, $\bar{J}_s(\mathbf{r}_j; t)$ векторний та скалярний потенціал електромагнітного поля, що діє на електрони та інтеркальовані іони в матриці електрода з діелектричною функцією ϵ_s . $\mathbf{A}_f(\mathbf{r}_j; t)$, $\mathbf{A}_s(\mathbf{r}_j; t)$ і $\bar{J}_f(\mathbf{r}_j; t)$, $\bar{J}_s(\mathbf{r}_j; t)$ векторні та скалярні потенціали електромагнітного поля, які у процесах зарядки та розрядки батареї є рушійними силами процесів переносу іонів в електроліті та інтеркальованих іонів і електронів в електроді. Вони формують перехідні процеси, які суттєво змінюють поляризаційні властивості як електроліту, так і електрода, які у свою чергу приводять до перерозподілу заряду, певної орієнтації поляризованих молекул розчинника та виникнення стаціонарного потоку іонів та електронів у процесах зарядки чи розрядки батареї.

II. Нерівноважний статистичний оператор системи “електроліт–електрод”

Нерівноважний стан в системі “електроліт–електрод” на основі іонної моделі, може бути описаний скороченим набором спостережуваних величин:

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

- нерівноважні середні значення густин іонів сорту a , в електроліті, де $\hat{n}_a(\mathbf{r}_f) = \sum_{j=1}^{N_a} d(\mathbf{r}_f - \mathbf{r}_j)$ – мікроскопічні густини іонів сорту a в електроліті із

діелектричною функцією ϵ_f .

$$n_a(\mathbf{r}_s, t) = \langle \hat{n}_a(\mathbf{r}_s) \rangle^t, \quad n_e(\mathbf{r}_s, t) = \langle \hat{n}_e(\mathbf{r}_s) \rangle^t, \quad (3)$$

- нерівноважні середні значення густин інтеркальованих іонів та електронів в структурі електрода з діелектричною функцією ϵ_s , де квантові оператори густини іонів $\hat{n}_a(\mathbf{r}_s) = \hat{\Psi}_a^+(\mathbf{r}_s) \hat{\Psi}_a(\mathbf{r}_s)$ та електронів $\hat{n}_e(\mathbf{r}_s) = \hat{\Psi}_e^+(\mathbf{r}_s) \hat{\Psi}_e(\mathbf{r}_s)$, побудовані на операторах народження $\hat{\Psi}_a^+(\mathbf{r}_s)$, $\hat{\Psi}_e^+(\mathbf{r}_s)$ та знищення $\hat{\Psi}_a(\mathbf{r}_s)$, $\hat{\Psi}_e(\mathbf{r}_s)$ для інтеркальованих іонів та електронів в структурі електрода, де f -індекс, який позначає підсистему “електроліт”, а s - “електрод”. У (2), (3) нерівноважні середні значення $\langle \mathbf{K} \rangle^t = \text{Sp} \mathbf{K} r(t)$ розраховуються за допомогою $\rho(t)$ – нерівноважного статистичного оператора частинок системи “електроліт–електрод”. Для знаходження його будемо застосовувати метод нерівноважного статистичного оператора [41, 42], у якому нерівноважний статистичний оператор системи отримується як розв’язок рівняння Ліувілля $\frac{\partial}{\partial t} r(t) + iL(t)r(t) = -e(r(t) - r_q(t))$, з джерелом $e(r(t) - r_q(t))$, яке описує релаксацію розподілу $r(t)$ до розподілу $r_q(t)$, що визначається із екстремуму інформаційної ентропії та фіксованих значеннях параметрів скороченого опису (2), (3) і збережені умови нормування $\text{Sp} r_q(t) = 1$. Границя $e \rightarrow +0$ відбирає запізнюючі розв’язки рівняння Ліувілля з джерелом, які в загальному випадку можна представити у вигляді:

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

де $iL(t)$ – оператор Ліувілля, що відповідає гамільтоніану задачі (1),

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

узагальнений оператор еволюції з проектуванням Кавасакі–Гантона $P_q(t')$, структура якого залежить від параметрів скороченого опису та квазірівноважного статистичного оператора $r_q(t)$. В методі НСО $r_q(t)$ знаходиться із екстремуму інформаційної ентропії Гібса при фіксованих значеннях спостережуваних змінних (у нашому випадку фіксовані (2), (3)) та збережені умови нормування $\int d\tilde{A} r_q(t) = 1$:

$$r_q(t) = \exp \left\{ -\Phi(t) - b \left(H - \sum_I \sum_a \int d\mathbf{r}_I (m_a(\mathbf{r}_I; t) + Z_a e j(\mathbf{r}_I; t)) \hat{n}_a(\mathbf{r}_I) - \int d\mathbf{r}_s (m_e(\mathbf{r}_s; t) - e j(\mathbf{r}_s; t)) \hat{n}_e(\mathbf{r}_s) \right) \right\} \quad (5)$$

$$\Phi(t) = \ln \int d\Gamma \exp\{-b(H' - \sum_l \sum_a \int d\mathbf{r}_l^{\mathbf{f}} (m_a(\mathbf{r}_l^{\mathbf{f}}; t) + Z_a e_j(\mathbf{r}_l^{\mathbf{f}}; t)) \hat{n}_a(\mathbf{r}_l^{\mathbf{f}}) - \int d\mathbf{r}_s^{\mathbf{f}} (m_e(\mathbf{r}_s^{\mathbf{f}}; t) - e_j(\mathbf{r}_s^{\mathbf{f}}; t)) \hat{n}_e(\mathbf{r}_s^{\mathbf{f}}))\} \quad (6)$$

- функціонал Массье-Планка, $l = f, s$, де

$$H' = \sum_a \sum_{j=1}^{N_a} \frac{1}{2m_a} p_j^2 + \sum_{ab} \sum_{j \neq k=1}^{N_a N_b} V_{ab}(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + \frac{\hbar^2}{2m_a} \sum_{j=1}^{N_a} (\nabla_j^{\mathbf{f}})^2 + V_{ii} + V_{ie} + \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{j=1}^{N_e} (\nabla_j^{\mathbf{e}})^2 + V_{ee},$$

$m_a(\mathbf{r}_l^{\mathbf{f}}; t)$ - локально нерівноважне значення хімічного потенціалу іонів сорту a , $m_e(\mathbf{r}_s^{\mathbf{f}}; t)$ - локально нерівноважне значення хімічного потенціалу електронів, які визначаються із умов самоузгоджень:

$$\langle \hat{n}_a(\mathbf{r}_l^{\mathbf{f}}) \rangle^t = \langle \hat{n}_a(\mathbf{r}_l^{\mathbf{f}}) \rangle_q^t, \quad \langle \hat{n}_e(\mathbf{r}_s^{\mathbf{f}}) \rangle^t = \langle \hat{n}_e(\mathbf{r}_s^{\mathbf{f}}) \rangle_q^t, \quad (7)$$

Квазірівноважний статистичний оператор $r_q(t)$

описує динамічну рівновагу розподілу заряду у системі "електроліт-електрод".

Далі будемо розглядати нерівноважні процеси

$$r_q(t) = (1 - \sum_l \sum_a \int d\mathbf{r}_l^{\mathbf{f}} dm_a(\mathbf{r}_l^{\mathbf{f}}; t) \hat{n}_a(\mathbf{r}_l^{\mathbf{f}}) - \int d\mathbf{r}_s^{\mathbf{f}} dm_e(\mathbf{r}_s^{\mathbf{f}}; t) \hat{n}_e(\mathbf{r}_s^{\mathbf{f}}; t)) r_j(t) \quad (8)$$

де

$$r_j(t) = \exp\{-\Phi_j(t) - b(H' - \sum_a m_a n_a - m_e n_e - \sum_l \sum_a \int d\mathbf{r}_l^{\mathbf{f}} Z_a e_j(\mathbf{r}_l^{\mathbf{f}}; t) \hat{n}_a(\mathbf{r}_l^{\mathbf{f}}) + \int d\mathbf{r}_s^{\mathbf{f}} e_j(\mathbf{r}_s^{\mathbf{f}}; t) \hat{n}_e(\mathbf{r}_s^{\mathbf{f}}))\} \quad (9)$$

- новий квазірівноважний статистичний оператор та

$$\hat{n}_e(\mathbf{r}_s^{\mathbf{f}}; t) = \int_0^1 dt r^t j(t) \hat{n}_e(\mathbf{r}_s^{\mathbf{f}}) r^{-t} j(t),$$

$$\hat{n}_a(\mathbf{r}_l^{\mathbf{f}}; t) = \int_0^1 dt r^t j(t) \hat{n}_a(\mathbf{r}_l^{\mathbf{f}}) r^{-t} j(t) \quad \text{для квантових}$$

переносу іонів та електронів у системі, коли відхилення

$$dm_a(\mathbf{r}_l^{\mathbf{f}}; t) = m_a(\mathbf{r}_l^{\mathbf{f}}; t) - m_a,$$

$dm_e(\mathbf{r}_s^{\mathbf{f}}; t) = m_e(\mathbf{r}_s^{\mathbf{f}}; t) - m_e$ є малі, де m_a , m_e - рівноважні значення хімічних потенціалів іонів сорту a та електронів у відповідних підсистемах. Тоді розклавши квазірівноважний статистичний оператор (5) за заданими відхиленнями, і обмежившись лінійним наближенням, отримаємо:

операторів. Визначивши у (8) параметри $dm_a(\mathbf{r}_l^{\mathbf{f}}; t)$, $dm_e(\mathbf{r}_s^{\mathbf{f}}; t)$ за допомогою умов самоузгоджень (7), для квазірівноважного статистичного оператора отримаємо наступний вираз:

$$r_q(t) = (1 + \sum_{l,l'} \sum_{ag} \int d\mathbf{r}_l^{\mathbf{f}} \int d\mathbf{r}_{l'}^{\mathbf{f}} dn_g(\mathbf{r}_l^{\mathbf{f}}; t) [\Phi_d^{-1}(\mathbf{r}_l^{\mathbf{f}}, \mathbf{r}_{l'}^{\mathbf{f}}; t)]_{ga} \hat{n}_a(\mathbf{r}_l^{\mathbf{f}}) + \int d\mathbf{r}_s^{\mathbf{f}} \int d\mathbf{r}_s^{\mathbf{e}} d\bar{n}_e(\mathbf{r}_s^{\mathbf{e}}; t) [\Phi_d^{-1}(\mathbf{r}_s^{\mathbf{f}}, \mathbf{r}_s^{\mathbf{e}}; t)]_{ee} \bar{n}_e(\mathbf{r}_s^{\mathbf{e}}; t)) r_j(t) \quad (10)$$

$$\text{де } dn_g(\mathbf{r}_l^{\mathbf{f}}; t) = \langle \hat{n}_g(\mathbf{r}_l^{\mathbf{f}}) \rangle^t - \langle \hat{n}_g(\mathbf{r}_l^{\mathbf{f}}) \rangle_j^t,$$

$$d\bar{n}_e(\mathbf{r}_s^{\mathbf{e}}; t) = \langle \bar{n}_e(\mathbf{r}_s^{\mathbf{e}}) \rangle^t - \langle \bar{n}_e(\mathbf{r}_s^{\mathbf{e}}) \rangle_j^t \quad \text{і нерівноважні}$$

середні значення $\langle \hat{n}_g(\mathbf{r}_l^{\mathbf{f}}) \rangle_j^t$, $\langle \bar{n}_e(\mathbf{r}_s^{\mathbf{e}}) \rangle_j^t$

розраховуються з квазірівноважним статистичним оператором (9). $[\Phi_d^{-1}(\mathbf{r}_l^{\mathbf{f}}, \mathbf{r}_{l'}^{\mathbf{f}}; t)]_{ga}$, $[\Phi_d^{-1}(\mathbf{r}_s^{\mathbf{f}}, \mathbf{r}_s^{\mathbf{e}}; t)]_{ee}$ -

елементи матриці $\Phi_d^{-1}(\mathbf{r}_l^{\mathbf{f}}, \mathbf{r}_{l'}^{\mathbf{f}}; t)$, оберненої до матриці

$\Phi_d(\mathbf{r}_l^{\mathbf{f}}, \mathbf{r}_{l'}^{\mathbf{f}}; t)$, елементами якої є квазірівноважні

кореляційні функції типу Кубо "густина-густина":

$$\Phi_{ag}(\mathbf{r}_l^{\mathbf{f}}, \mathbf{r}_{l'}^{\mathbf{f}}; t) = \langle \hat{n}_a(\mathbf{r}_l^{\mathbf{f}}) \hat{n}_g(\mathbf{r}_{l'}^{\mathbf{f}}; t) \rangle_j^t, \quad (11)$$

$$\bar{\Phi}_{ee}(\mathbf{r}_s^{\mathbf{f}}, \mathbf{r}_s^{\mathbf{e}}; t) = \langle \bar{n}_e(\mathbf{r}_s^{\mathbf{e}}) \bar{n}_e(\mathbf{r}_s^{\mathbf{e}}; t) \rangle_j^t, \quad (12)$$

У (11), (12) входить новий перенормований оператор густини для електронної підсистеми $\bar{n}_e(\mathbf{r}_s^{\mathbf{e}}) = \hat{n}_e(\mathbf{r}_s^{\mathbf{e}}) -$

$$- \sum_{l,l'} \sum_{ag} \int d\mathbf{r}_l^{\mathbf{f}} \int d\mathbf{r}_{l'}^{\mathbf{f}} \Phi_{eg}(\mathbf{r}_s^{\mathbf{e}}, \mathbf{r}_{l'}^{\mathbf{f}}; t) [\Phi_d^{-1}(\mathbf{r}_l^{\mathbf{f}}, \mathbf{r}_{l'}^{\mathbf{f}}; t)]_{ga} \hat{n}_a(\mathbf{r}_l^{\mathbf{f}}),$$

що виник внаслідок виключення із $r_q(t)$ (8) параметрів $dm_a(\mathbf{r}_l^{\mathbf{f}}; t)$, $dm_e(\mathbf{r}_s^{\mathbf{f}}; t)$ за допомогою

відповідних умов самоузгоджень (7). Тут

$$\Phi_{eg}(\mathbf{r}_s^{\mathbf{e}}, \mathbf{r}_{l'}^{\mathbf{f}}; t) = \langle \hat{n}_e(\mathbf{r}_s^{\mathbf{e}}) \hat{n}_g(\mathbf{r}_{l'}^{\mathbf{f}}; t) \rangle_j^t, \quad (13)$$

$$\Phi_{ee}(\mathbf{r}_s^{\mathbf{f}}, \mathbf{r}_{l'}^{\mathbf{f}}; t) = \langle \hat{n}_e(\mathbf{r}_s^{\mathbf{f}}) \hat{n}_e(\mathbf{r}_{l'}^{\mathbf{f}}; t) \rangle_j^t, \quad (14)$$

а $[\Phi_d^{-1}(\mathbf{r}_l^{\mathbf{f}}, \mathbf{r}_{l'}^{\mathbf{f}}; t)]_{ga}$ - елементи матриці, оберненої до

матриці $\Phi^{-1}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_l; t)$, елементами якої є квазірівноважні кореляційні функції (11), (13), (14). Важливо зазначити, що $\hat{n}_g(\mathbf{r}_l)$ і $\bar{n}_e(\mathbf{r}_s)$ є ортогональними у розумінні $\langle \bar{n}_e(\mathbf{r}_s) \hat{n}_g(\mathbf{r}_l) \rangle_j^t = 0$, отже матриця $\Phi_d(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_l; t)$ є діагональною. Крім того, якщо у кореляційній функції $\Phi_{ag}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_l; t)$ іони сорту a і g будуть знаходитись у розчині електроліту, то $\hat{n}_a(\mathbf{r}_l)$ і $\hat{n}_g(\mathbf{r}_l)$ - класичні динамічні

змінні, якщо ж іони знаходяться у підсистемі електрод $\hat{n}_a(\mathbf{r}_s)$ і $\hat{n}_g(\mathbf{r}_s)$ - квантові оператори густини. Очевидно, будемо мати також кореляційні функції для густин іонів, які знаходяться в електроліті та електроди. $\Phi_{eg}(\mathbf{r}_s, \mathbf{r}_l; t)$ - квазірівноважна кореляційна функція між густиною електронів у підсистемі електрод із густиною іонів в електроліті чи електроді.

Підставивши (10) у (4), отримаємо наступний вираз для нерівноважного статистичного оператора:

$$\begin{aligned}
 r(t) = & r_q(t) - \int_{-\infty}^t e^{e(t-t')} T_q(t, t') [b \sum_{l, a} \int d\mathbf{r}_l (1-P(t')) \hat{n}_a(\mathbf{r}_l) Z_a e_j(\mathbf{r}_l; t') - \\
 & - b \int d\mathbf{r}_s (1-P(t')) \hat{n}_e(\mathbf{r}_s) e_j(\mathbf{r}_s; t')] r_j(t') dt' \\
 & - \int_{-\infty}^t e^{e(t-t')} T_q(t, t') [\sum_{l, l'} \sum_{a, g} \int d\mathbf{r}_l \int d\mathbf{r}_l' d n_g(\mathbf{r}_l'; t') [\Phi_d^{-1}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_l'; t')] g_a (1-P(t')) \hat{n}_a(\mathbf{r}_l) \\
 & + \int d\mathbf{r}_s \int d\mathbf{r}_s' d \bar{n}_e(\mathbf{r}_s'; t') [\Phi_d^{-1}(\mathbf{r}_s, \mathbf{r}_s'; t')] e_e (1-P(t')) \hat{n}_e(\mathbf{r}_s; t')] r_j(t') dt' \\
 & - \int_{-\infty}^t e^{e(t-t')} T_q(t, t') [b \sum_{l, l', l''} \sum_{a, g, a'} \int d\mathbf{r}_l \int d\mathbf{r}_l' \int d\mathbf{r}_l'' Z_a e_j(\mathbf{r}_l'; t') d n_g(\mathbf{r}_l''; t') \\
 & [\Phi_d^{-1}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_l'; t')] g_a [(1-P(t')) \hat{n}_a(\mathbf{r}_l)] \hat{n}_a(\mathbf{r}_l) \\
 & + b \sum_l \sum_a \int d\mathbf{r}_l \int d\mathbf{r}_s \int d\mathbf{r}_s' Z_a e_j(\mathbf{r}_l; t') d \bar{n}_e(\mathbf{r}_s'; t') [\Phi_d^{-1}(\mathbf{r}_s, \mathbf{r}_s'; t')] e_e [(1-P(t')) \hat{n}_e(\mathbf{r}_s)] \bar{n}_e(\mathbf{r}_s; t) \\
 & - b \sum_{l, l'} \sum_{a, g} \int d\mathbf{r}_l \int d\mathbf{r}_l' \int d\mathbf{r}_s e_j(\mathbf{r}_s; t') d n_g(\mathbf{r}_l'; t') [\Phi_d^{-1}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_l'; t')] g_a [(1-P(t')) \hat{n}_e(\mathbf{r}_l)] \hat{n}_a(\mathbf{r}_l) \\
 & - b \int d\mathbf{r}_s \int d\mathbf{r}_s' \int d\mathbf{r}_s'' e_j(\mathbf{r}_s'; t') d \bar{n}_e(\mathbf{r}_s''; t') [\Phi_d^{-1}(\mathbf{r}_s, \mathbf{r}_s''; t')] e_e [(1-P(t')) \hat{n}_e(\mathbf{r}_s)] \bar{n}_e(\mathbf{r}_s; t)] r_j(t') dt'
 \end{aligned} \tag{15}$$

за допомогою, якого можна побудувати рівняння переносу для нерівноважних середніх значень $\langle \hat{n}_a(\mathbf{r}_l) \rangle^t$, $\langle \hat{n}_e(\mathbf{r}_s) \rangle^t$, де $P(t)$ - узагальнений проєкційний оператор Морі, який діє на динамічні змінні (квантові оператори) і має наступну структуру:

$$P(t)\hat{A} = \langle \hat{A} \rangle_q^t + \sum_{l, a} \int d\mathbf{r}_l \frac{d\langle \hat{A} \rangle_q^t}{d\langle \hat{n}_a(\mathbf{r}_l) \rangle^t} (\hat{n}_a(\mathbf{r}_l) - \langle \hat{n}_a(\mathbf{r}_l) \rangle^t) + \sum_{r, s} \frac{d\langle \hat{A} \rangle_q^t}{d\langle \hat{n}_e(\mathbf{r}_s) \rangle^t} (\hat{n}_e(\mathbf{r}_s) - \langle \hat{n}_e(\mathbf{r}_s) \rangle^t)$$

з операторними властивостями $P(t)(1-P(t'))=0$ та $P(t)\hat{n}_a(\mathbf{r}_l) = \hat{n}_a(\mathbf{r}_l)$, $P(t)\hat{n}_e(\mathbf{r}_s) = \hat{n}_e(\mathbf{r}_s)$ і зв'язаний із проєкційним оператором Кавасакі-Гантона: $P_q(t)\hat{A}r_q(t) = \int_0^1 dt r_q^t(t) P(t)\hat{A}r_q^{1-t}(t)$ у випадку, коли \hat{A} - квантові оператори і $P_q(t)\hat{A}r_q(t) = r_q(t)P(t)\hat{A}$, коли \hat{A} - класичні динамічні змінні. У випадку квазірівноважного статистичного оператора $P_q(t)$ має наступний вигляд:

$$\begin{aligned}
 P_q(t)r' = & (r_q(t) - \sum_{l, a} \int d\mathbf{r}_l \frac{dr_q(t)}{d\langle \hat{n}_a(\mathbf{r}_l) \rangle^t} \langle \hat{n}_a(\mathbf{r}_l) \rangle^t - \int d\mathbf{r}_s \frac{dr_q(t)}{d\langle \hat{n}_e(\mathbf{r}_s) \rangle^t} \langle \hat{n}_e(\mathbf{r}_s) \rangle^t) Sp r' \\
 & \sum_{l, a} \int d\mathbf{r}_l \frac{dr_q(t)}{d\langle \hat{n}_a(\mathbf{r}_l) \rangle^t} Sp(\hat{n}_a(\mathbf{r}_l)r') - \int d\mathbf{r}_s \frac{dr_q(t)}{d\langle \hat{n}_e(\mathbf{r}_s) \rangle^t} Sp(\hat{n}_e(\mathbf{r}_s)r')
 \end{aligned}$$

діє на статистичні оператори $P_q(t)r(t) = r_q(t)$ з операторними властивостями $P_q(t)r_q(t) = r_q(t)$,

$P_q(t)(1-P_q(t'))=0$. Для опису процесів переносу іонів в системі “електроліт-електрод” за допомогою нерівноважного статистичного оператора (15) отримаємо узагальнене рівняння переносу типу Нернста-Планка:

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle d\hat{n}_a(\mathbf{r}_l) \rangle^t = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_l} \cdot (j_a^{(1)}(\mathbf{r}_l; t) + j_a^{(2)}(\mathbf{r}_l; t) + j_a^{(3)}(\mathbf{r}_l; t)) \quad (16)$$

де потоки іонів мають наступну структуру:

$$j_a^{(1)}(\mathbf{r}_l; t) = \sum_{l'g} \int d\mathbf{r}_{l'} \int_{-\infty}^t e^{e(t-t')} bD_{jj}^{ag}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_{l'}; t, t') \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_l} Zg e_j(\mathbf{r}_l; t') dt' - \int d\mathbf{r}_{s'} \int_{-\infty}^t e^{e(t-t')} bD_{jj}^{ae}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_{s'}; t, t') \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_{s'}} e_j(\mathbf{r}_{s'}; t') dt' \quad (17)$$

$$j_a^{(2)}(\mathbf{r}_l; t) = \sum_{l'g} \int d\mathbf{r}_{l'} \sum_{l''a'} \int d\mathbf{r}_{l''} \int_{-\infty}^t e^{e(t-t')} \bar{D}_{jj}^{aa'}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_{l''}; t, t') \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_{l''}} [\Phi_d^{-1}(\mathbf{r}_{l''}, \mathbf{r}_{l'}; t')] a' g dn_g(\mathbf{r}_{l'}; t') dt' + \int d\mathbf{r}_{s'} \int d\mathbf{r}_{s''} \int_{-\infty}^t e^{e(t-t')} \bar{D}_{jj}^{ae}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_{s''}; t, t') \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_{s''}} [\Phi_d^{-1}(\mathbf{r}_{s''}, \mathbf{r}_{s'}; t')] ee d\bar{n}_e(\mathbf{r}_{s'}; t') dt' \quad (18)$$

$$j_a^{(3)}(\mathbf{r}_l; t) = \sum_{l''n} \sum_{a'g} \int d\mathbf{r}_{l'} \int d\mathbf{r}_{l''} \int_{-\infty}^t e^{e(t-t')} b\bar{D}_{jjn}^{aa'g}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_{l'}, \mathbf{r}_{l''}; t, t') \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_{l'}} Zg e_j(\mathbf{r}_{l'}; t') dn_g(\mathbf{r}_{l''}; t') dt' + \sum_{l'g} \int d\mathbf{r}_{l'} \int d\mathbf{r}_{s'} \int_{-\infty}^t e^{e(t-t')} b\bar{D}_{jjn}^{aa'e}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_{l'}, \mathbf{r}_{s'}; t, t') \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_{l'}} Zg e_j(\mathbf{r}_{l'}; t') d\bar{n}_e(\mathbf{r}_{s'}; t') dt' - \sum_{l'g} \int d\mathbf{r}_{l'} \int d\mathbf{r}_{s'} \int_{-\infty}^t e^{e(t-t')} b\bar{D}_{jjn}^{aeg}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_{s'}, \mathbf{r}_{l'}; t, t') \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_{s'}} e_j(\mathbf{r}_{s'}; t') dn_g(\mathbf{r}_{l'}; t') dt' - \int d\mathbf{r}_{s'} \int d\mathbf{r}_{s''} \int_{-\infty}^t e^{e(t-t')} b\bar{D}_{jjn}^{aee}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_{s'}, \mathbf{r}_{s''}; t, t') \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_{s'}} e_j(\mathbf{r}_{s'}; t') d\bar{n}_e(\mathbf{r}_{s''}; t') dt' \quad (19)$$

Відповідно для електронної підсистеми в структурі електрода рівняння переносу типу Нернста-Планка матиме вигляд:

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle d\bar{n}_e(\mathbf{r}_s) \rangle^t = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_s} \cdot (j_e^{(1)}(\mathbf{r}_s; t) + j_e^{(2)}(\mathbf{r}_s; t) + j_e^{(3)}(\mathbf{r}_s; t)), \quad (20)$$

де потоки електронів мають наступну структуру:

$$j_e^{(1)}(\mathbf{r}_s; t) = \sum_{l'g} \int d\mathbf{r}_{l'} \int_{-\infty}^t e^{e(t-t')} bD_{jj}^{eg}(\mathbf{r}_s, \mathbf{r}_{l'}; t, t') \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_{l'}} Zg e_j(\mathbf{r}_{l'}; t') dt' - \int d\mathbf{r}_{s'} \int_{-\infty}^t e^{e(t-t')} bD_{jj}^{ee}(\mathbf{r}_s, \mathbf{r}_{s'}; t, t') \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_{s'}} e_j(\mathbf{r}_{s'}; t') dt' \quad (21)$$

$$j_e^{(2)}(\mathbf{r}_s; t) = \sum_{l'g} \int d\mathbf{r}_{l'} \sum_{l''a'} \int d\mathbf{r}_{l''} \int_{-\infty}^t e^{e(t-t')} \bar{D}_{jj}^{ea'}(\mathbf{r}_s, \mathbf{r}_{l''}; t, t') \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_{l''}} [\Phi_d^{-1}(\mathbf{r}_{l''}, \mathbf{r}_{l'}; t')] a' g dn_g(\mathbf{r}_{l'}; t') dt' + \int d\mathbf{r}_{s'} \int d\mathbf{r}_{s''} \int_{-\infty}^t e^{e(t-t')} \bar{D}_{jj}^{ee}(\mathbf{r}_s, \mathbf{r}_{s''}; t, t') \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_{s''}} [\Phi_d^{-1}(\mathbf{r}_{s''}, \mathbf{r}_{s'}; t')] ee d\bar{n}_e(\mathbf{r}_{s'}; t') dt' \quad (22)$$

$$j_e^{(3)}(\mathbf{r}_s; t) = \sum_{l''n} \sum_{a'g} \int d\mathbf{r}_{l'} \int d\mathbf{r}_{l''} \int_{-\infty}^t e^{e(t-t')} b\bar{D}_{jjn}^{ea'g}(\mathbf{r}_s, \mathbf{r}_{l'}, \mathbf{r}_{l''}; t, t') \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_{l'}} Zg e_j(\mathbf{r}_{l'}; t') dn_g(\mathbf{r}_{l''}; t') dt' + \sum_{l'g} \int d\mathbf{r}_{l'} \int d\mathbf{r}_{s'} \int_{-\infty}^t e^{e(t-t')} b\bar{D}_{jjn}^{ea'e}(\mathbf{r}_s, \mathbf{r}_{l'}, \mathbf{r}_{s'}; t, t') \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_{l'}} Zg e_j(\mathbf{r}_{l'}; t') d\bar{n}_e(\mathbf{r}_{s'}; t') dt' - \sum_{l'g} \int d\mathbf{r}_{l'} \int d\mathbf{r}_{s'} \int_{-\infty}^t e^{e(t-t')} b\bar{D}_{jjn}^{eeg}(\mathbf{r}_s, \mathbf{r}_{s'}, \mathbf{r}_{l'}; t, t') \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_{s'}} e_j(\mathbf{r}_{s'}; t') dn_g(\mathbf{r}_{l'}; t') dt' - \int d\mathbf{r}_{s'} \int d\mathbf{r}_{s''} \int_{-\infty}^t e^{e(t-t')} b\bar{D}_{jjn}^{eee}(\mathbf{r}_s, \mathbf{r}_{s'}, \mathbf{r}_{s''}; t, t') \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_{s'}} e_j(\mathbf{r}_{s'}; t') d\bar{n}_e(\mathbf{r}_{s''}; t') dt'$$

де

$$D_{jj}^{ag}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_l; t, t') = \langle (1-P(t)) \mathbf{j}_a(\mathbf{r}_l) T_q(t, t') (1-P(t')) \mathbf{j}_g(\mathbf{r}_l) \rangle_j^{t'} \quad (23)$$

узагальнений коефіцієнт дифузії іонів, як функція координат та часу, причому, якщо $l = f$ і $l' = f'$, то маємо коефіцієнт дифузії іонів у розчині електроліту,

$$\mathbf{j}_a(\mathbf{r}_f) = \frac{1}{m_a} \sum_{j=1}^{N_a} \mathbf{p}_j d(\mathbf{r}_f - \mathbf{r}_j) - \text{густина потоку іонів}$$

сорту a в розчині електроліту, якщо $l = f$ і $l' = s'$, то маємо перехресний коефіцієнт дифузії для іонів у розчині електроліту та електроду, у цьому випадку

$$\mathbf{j}_a(\mathbf{r}_s) = \frac{\mathbf{h}}{im_a} (\hat{\Psi}_a^+(\mathbf{r}_s) \nabla_s \hat{\Psi}_a(\mathbf{r}_s) - \nabla_s \hat{\Psi}_a^+(\mathbf{r}_s) \hat{\Psi}_a(\mathbf{r}_s)) -$$

оператор густини потоку іонів в структурі електроду; якщо ж $l = s$ і $l' = s'$, то маємо узагальнений коефіцієнт взаємної дифузії для іонів у підсистемі електрод.

$$D_{jj}^{ae}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_s; t, t') = \langle (1-P(t)) \mathbf{j}_a(\mathbf{r}_l) T_q(t, t') (1-P(t')) \mathbf{j}_e(\mathbf{r}_s) \rangle_j^{t'} \quad (24)$$

узагальнений коефіцієнт іон-електронної взаємної дифузії, причому, іон може перебувати у підсистемі

$$\bar{D}_{jj}^{aa'g}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_l, \mathbf{r}_l; t, t') = \sum_{l''a''} \int d\mathbf{r}_l'' \langle (1-P(t)) \mathbf{j}_a(\mathbf{r}_l) T_q(t, t') [(1-P(t')) \mathbf{j}_{a''}(\mathbf{r}_l'') \hat{n}_{a''}(\mathbf{r}_l'')] \rangle_j^{t'} [\Phi_d^{-1}(\mathbf{r}_l'', \mathbf{r}_l''; t')]_{a''g} \quad (25)$$

які на відміну від узагальнених коефіцієнтів дифузії, є кореляційними функціями третього порядку і входять в рівняння у доданки другого порядку за параметрами $j(\mathbf{r}_l; t) d n_g(\mathbf{r}_l''; t')$, $j(\mathbf{r}_l; t) d \bar{n}_e(\mathbf{r}_s'; t')$, $j(\mathbf{r}_s; t) d \bar{n}_e(\mathbf{r}_s''; t')$, які описують динамічні кореляції між польовими і густинними флуктуаціями для іонів та електронів. Коли a відповідає позитивно зарядженим іонам, то рівняння (16) описує електродифузійні процеси через узагальнені коефіцієнти дифузії та ядра переносу (25). При $l = f$ рівняння описує зміну в часі і просторі густини позитивно заряджених іонів $\langle \hat{n}_+(\mathbf{r}_l) \rangle^t$ в електроліті, а при $l = s$ рівняння описує зміну $\langle \hat{n}_+(\mathbf{r}_s) \rangle^t$ інтеркальованих іонів в структурі електроду. При цьому процеси у відповідних підсистемах описуються $D_{jj}^{++}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_l; t, t')$ - узагальненими коефіцієнтами дифузії позитивно заряджених іонів та $D_{jj}^{+-}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_l; t, t')$ - узагальненими коефіцієнтами взаємної дифузії позитивно і негативно заряджених іонів у розчині електролітів. У дане рівняння та рівняння (20) для електронної підсистеми входять $D_{jj}^{++}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_s; t, t')$, $D_{jj}^{+e}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_s; t, t')$ - коефіцієнти взаємної дифузії "іон-іон", "іон-електрон", які

"електроліт", чи у підсистемі "електрод", де $\mathbf{j}_e(\mathbf{r}_s) = \frac{\mathbf{h}}{im_e} (\hat{\Psi}_e^+(\mathbf{r}_s) \nabla_s \hat{\Psi}_e(\mathbf{r}_s) - \nabla_s \hat{\Psi}_e^+(\mathbf{r}_s) \hat{\Psi}_e(\mathbf{r}_s)) -$

оператор густини потоку електронів в структурі електроду. У випадку $D_{jj}^{ae}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_s; t, t')$ ми отримуємо кореляцію між потоками іонів в електроліті та електронів в електроді, тобто коефіцієнт дифузії є міжфазним, і очевидно відіграє важливу роль у процесах інтеркаляції іонів в структуру електроду. У випадку $D_{jj}^{ae}(\mathbf{r}_s, \mathbf{r}_s; t, t')$ ми отримуємо кореляцію між потоками іонів та електронів в електроді - це квантовий коефіцієнт дифузії, що відіграє важливу роль в процесах локалізації іонів у структурі електроду. Очевидно, на ці процеси теж буде впливати квантовий коефіцієнт дифузії електронів $D_{jj}^{ee}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_s; t, t')$ в структурі електроду. Важливим вкладом в узагальнених рівняннях типу Нернста-Планка є ядра переносу:

описують часову кореляцію між потоками іонів в електроліті із потоками іонів та електронів у структурі електроду, а також $D_{jj}^{++}(\mathbf{r}_s, \mathbf{r}_s; t, t')$, $D_{jj}^{+e}(\mathbf{r}_s, \mathbf{r}_s; t, t')$, $D_{jj}^{ee}(\mathbf{r}_s, \mathbf{r}_s; t, t')$ - квантові коефіцієнти дифузії "іон-іон", "іон-електрон", "електрон-електрон" в структурі електроду. Важливо зазначити, що якщо в потоках (17)-(19) і (21)-(23) знехтувати ефектами пам'яті в часі та просторовою неоднорідністю щоб коефіцієнти переносу були константами, то отримаємо разом з рівняннями Пуасона для потенціалів $j(\mathbf{r}_l; t')$ рівняння Пуасона-Нернста-Планка [6, 8]. Відповідні компоненти потоків іонів, електронів в системах рівнянь (16), (20) пов'язані із відповідними градієнтами:

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_l} Z g e j(\mathbf{r}_l; t'), \quad \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_s} e j(\mathbf{r}_s; t'),$$

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_l} [\Phi_d^{-1}(\mathbf{r}_l'', \mathbf{r}_l; t')]_{a'g}, \quad \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_s} [\Phi_d^{-1}(\mathbf{r}_s'', \mathbf{r}_s; t')]_{ee}$$

Причому градієнти від відповідних потенціалів

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_l} j(\mathbf{r}_f; t') = \mathbf{E}(\mathbf{r}_f; t'), \quad \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_s} j(\mathbf{r}_s; t') = \mathbf{E}(\mathbf{r}_s; t'), \quad (26)$$

створюють електричні поля у відповідних підсистемах із відповідними тензорами діелектричних функцій:

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}_f, t) = \int dt \int dr_f \mathbf{e}_f(\mathbf{r}_f, \mathbf{r}_f, t) \mathbf{E}(\mathbf{r}_f, t), \quad (27)$$

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}_s, t) = \int dt \int dr_s \mathbf{e}_s(\mathbf{r}_s, \mathbf{r}_s, t) \mathbf{E}(\mathbf{r}_s, t), \quad (28)$$

- вектори зміщення електричних полів у підсистемах електроліт і електрод, які разом із магнітною індукцією і напруженістю магнітного поля задовольняють рівнянням Максвелла:

$$\nabla \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}_f, t) = 0, \quad \nabla \cdot \mathbf{D}(\mathbf{r}_f, t) = \sum_{a=1} Z_a e n_a(\mathbf{r}_f, t),$$

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

$$\nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{r}_f, t) = \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{D}(\mathbf{r}_f, t) + \sum_a Z_a e j_a(\mathbf{r}_f, t),$$

де $\mathbf{B}(\mathbf{r}_f, t)$, $\mathbf{E}(\mathbf{r}_f, t)$, $\mathbf{D}(\mathbf{r}_f, t)$, $\mathbf{H}(\mathbf{r}_f, t)$ – відповідно напруженості та індукції електричного і магнітного полів в електроліті, створювані іонами з густиною $n_a(\mathbf{r}_f, t)$ та потоками заряду $Z_a e j_a(\mathbf{r}_f, t)$ сорту a ;

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

$$\nabla \cdot \mathbf{D}(\mathbf{r}_s, t) = \sum_{a=1} Z_a e n_a(\mathbf{r}_s, t) + e n_e(\mathbf{r}_s, t), \quad (30)$$

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

$$\nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{r}_s, t) = \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{D}(\mathbf{r}_s, t) + \sum_a Z_a e j_a(\mathbf{r}_s, t) + e j_e(\mathbf{r}_s, t),$$

де $\mathbf{B}(\mathbf{r}_s, t)$, $\mathbf{E}(\mathbf{r}_s, t)$, $\mathbf{D}(\mathbf{r}_s, t)$, $\mathbf{H}(\mathbf{r}_s, t)$ $j_i^s(\mathbf{r}_s, t)$, $j_e^s(\mathbf{r}_s, t)$ – відповідно напруженості та індукції електричного і магнітного полів в електроді, створювані іонами і електронами з густиною заряду $Z_a e n_a(\mathbf{r}_s, t)$ і $e n_e(\mathbf{r}_s, t)$ та потоками їх заряду $Z_a e j_a(\mathbf{r}_s, t)$ і $e j_e(\mathbf{r}_s, t)$. Обидві системи рівнянь для електроліту й електроду (16), (20), (29), (30) за структурою взаємодії взаємозв'язані міжфазними парціальними коефіцієнтами дифузії та граничними умовами на межі електроліт–електрод:

$$\mathbf{n} \cdot (\mathbf{B}_s - \mathbf{B}_l) = 0, \quad \mathbf{n} \cdot (\mathbf{D}_s - \mathbf{D}_f) = Q(\mathbf{S}_\omega, t), \quad \mathbf{n} \times (\mathbf{E}_s - \mathbf{E}_f) = 0, \quad \mathbf{n} \times (\mathbf{H}_s - \mathbf{H}_f) = Q(\mathbf{S}_\omega) \mathbf{v}_s(\mathbf{S}_\omega, t)$$

де $Q(\mathbf{S}_\omega, t)$ — повний поверхневий електричний заряд на межі розділу електроліт–електрод, який задовольняє закону збереження: $\frac{\partial}{\partial t} Q(\mathbf{S}_\omega, t) = \mathbf{n} \cdot \mathbf{j}_i(\mathbf{S}_\omega, t)$, $\mathbf{v}_s(\mathbf{S}_\omega, t) = \mathbf{v}_f(\mathbf{S}_\omega, t)$; \mathbf{n} — одиничний вектор нормалі до поверхні розділу електроліт–електрод; $\mathbf{j}_i(\mathbf{S}_\omega, t)$ — середній потік поверхневого заряду. На поверхні \mathbf{S}_ω розділу електроліт–електрод виконується умова неперервності: $\frac{\partial}{\partial t} n_\alpha(\mathbf{S}_\omega, t) = \frac{\partial}{\partial t} n_\alpha^f(\mathbf{S}_\omega, t)$, 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 гамільтану H^{int} , який описує взаємодію іонів електроліту з поверхнею електрода та повинен описувати поляризаційні, адсорбційні та інші поверхневі властивості.

Висновки

Запропоновано статистичну теорію для опису електродифузійних процесів переносу іонів та електронів в системі “електроліт – електрод” з врахуванням просторової неоднорідності та ефектів пам'яті, використавши метод нерівноважного статистичного оператора. Сформульовано модель та її гамільтоніан та отримано нерівноважний статистичний оператор для системи “електроліт – електрод”, як функціонал відповідних параметрів скороченого опису нерівноважних процесів (спостережуваних параметрів). У такому підході дано вивід узагальнених рівнянь переносу типу Нернста-Планка для іонів та електронів в системі “електроліт – електрод” з використанням метода нерівноважного статистичного оператора. Рівняння переносу враховують ефекти пам'яті в часі та просторову неоднорідність системи “електроліт – електрод”.

- [1] W. A. van Schalkwijk, B. Scrosati, *Advances in Lithium-Ion Batteries* (N.-Y.: Kluwer Academic, Plenum Publ., 2002).
- [2] A.M. Skundin, O.N. Efimov, O.V. Jarmolenko, *Uspehi himii* 71(4), 378 (2002).
- [3] M. Wagemaker, *Structure and Dynamics of Lithium in Anatase TiO2* (Delft Univer. Press, Netherlands, 2002).
- [4] N. V. Korovin, A. M. Skundin, *Himicheskie istochniki toka* (M.: Izd. MJeI, 2003).
- [5] A. Manthiram, *Lithium batteries* (USA: Springer, 2009).
- [6] T. R. Ferguson, M. Z. Bazant, *J. Electrochem. Soc.* 159, A1967 (2012).
- [7] Y. Xie, J. Li, C. Yuan, *Electrochimica. Acta* 127, 266 (2014).
- [8] M. B. Pinson, M. Z. Bazant, *J. Electrochem. Soc.* 160, A243 (2013).
- [9] J. Bisquert, A. Compte, *J Electroanalytical Chem.* 499, 112 (2013).

- [10] E. Barsoukov, J. R. Macdonald, *Impedance spectroscopy. Theory, experiment and application* (Canada: Wiley interscience, 2005).
- [11] I. I. Grigorchak, G. V. Ponedilok, *Impedansna spektroskopija* (L'viv: Vidav. NU «L'vivs'ka politehnika», 2011).
- [12] M. Umeda, K. Dokko et al., *Electrochim. Acta* 47, 885 (2001).
- [13] A-K. Hjeim, G. Lindbergh, *Electrochim. Acta* 47, 1747 (2002).
- [14] R. Kern, R. Sastrawan, J. Ferbar, R. Stangl, J. Luther, *Electrochim. Acta* 47, 4213 (2002).
- [15] A. V. Churikov, M. A. Volgin, K. I. Pridatko, *Electrochim. Acta* 47, 2857 (2002).
- [16] A. V. Churikov, A. V. Ivanišchev, *Electrochim. Acta* 48, 3677 (2003).
- [17] D. Portnyagin, *Condens. Matter. Phys.* 11(4), 669 (2008).
- [18] P. M. Biesheuvel, Y. Fu, M. Z. Bazant, *Phys. Rev. E* 83, 061507 (2011).
- [19] R. A. Rica, R. Ziano, D. Salerno, F. Manente-gazza, M. Z. Bazant, D. Brogiol, *Electrochimica Acta* 92, 304 (2013).
- [20] M.Z. Bazant, arXiv, 1208.1587v2. cond – mat.mtrl-sci, 17p (2013).
- [21] P. M. Biesheuvel, Y. Fu, M. Z. Bazan, *Russian Jour. Electrochem* 48(6), 580 (2012).
- [22] W. R. McKinnon, R. R. Haering, New York: Academic Press 15, 235 (1983).
- [23] R. A. Marcus, *Angev. Chem. Int. Ed. Engl* 32(2), 1111 (1993).
- [24] R. A. Marcus, R. G. Compton and G. Hancock, *Interaction Theory and Experiment in Reaction Kinetics*. Chapt. 1 (Elsevier, Amsterdam, 37, 1999).
- [25] V. K. Dugaev, *Phys. Stat. Sol.* 219, 31 (2000).
- [26] Y. Q. Gao, Yu. Georgievskii, R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* 112(7), 3358 (2000).
- [27] B. A. Lukyanets, D. V. Matulka, I. I. Grygorchak, *Condens. Matter Phys* 14(2), 23705:1 (2011).
- [28] E. V. Vakarin, J. P. Badiali, *Phys. Rev. B* 63, 014304 (2000).
- [29] I. V. Stasjuk, O. V. Velichko, Preprint ICMP-08-16U, L'viv, 37 s. (2008).
- [30] O. V. Velychko, I. V. Stasyuk, *Condens. Matter Phys.* 12(2), 249 (2009).
- [31] I. V. Stasyuk, Yu. I. Dubelnych, *Phys. Rev. B* 72, 224209 (2005).
- [32] G. V. Haldeev, S. N. Petrov, *Uspehi himii* 67 (2), 107 (1998).
- [33] M. Wagemaker, A. Van Der Ven, D. Morgan, G. Ceder, F. M. Mulder, G. J. Kearley, *Chemical Physics* 317, 130 (2005).
- [34] K. Moriguchi, Itoh Yutaka, Munetoh Shinji, Kamei Kazuhito, Abe Masaru, Omaru Atsuo, Nagamine Masayuki, *Physica B* 323, 127 (2002).
- [35] N.V. Korovin, *Jelektrohimiya* 33(6), 738 (1999).
- [36] H. Xia, Li Lu, G. Ceder, *J. Power Sour.* 159, 1422 (2006).
- [37] N. Ding, J. Xu, Y.X. Yao, G. Wegner, X. Fang, C.H. Chen, I. Lieberwirth, *Solid State Ionics* 180, 222 (2009).
- [38] W.D. Goncalves, R.M. Iost, F.N. Crespilho, *Electrochim. Acta* 123, 66 (2014).
- [39] X.H. Rui, N. Ding, J. Liu, C. Li, C.H. Chen, *Electrochim. Acta* 55, 2384 (2010).
- [40] V.I. Mandzjuk, N.I. Nagirna, R.P. Lisovskij, *Zhurn. Nano- ta elektr fiziki* 6(1), 01017 (2014).
- [41] D. N. Zubarev, V. G. Morozov, G. Ropke *Statistical Mechanics of Nonequilibrium Processes* (Akademie Verlag, Berlin, V.1., 1997).
- [42] P. P. Kostrobij, M. V. Tokarchuk, B. M. Markovich, V. V. Ignatjuk, B. V. Gnativ, *Reakcijno-difuzijni procesi v sistemah "metal – gaz"* (Vidav. NU «L'vivs'ka politehnika», L'viv, 2009).