

УДК 531.19

**Г. С. Бокун, В. С. Вихренко**

Белорусский государственный технологический университет

**ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ В ФОРМЕ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ  
ДЛЯ ОПИСАНИЯ НЕОДНОРОДНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ**

Для описания распределения заряда по пространству твердого электролита используется система уравнений Нернста – Планка – Пуассона (НПП). Рассматривается случай малых отклонений от однородности. Анализ результатов последовательного решения линеаризованной системы уравнений НПП при равновесных либо стационарных условиях показывает, что при учете подвижности заряженных частиц одного знака распределение отклонения плотности заряда от равновесного значения носит монотонный характер. Это указывает на неприменимость уравнений НПП для описания распределения плотности заряда в области двойного слоя. Показано, что проблема не разрешается и при учете поляризации среды вследствие введения подвижных частиц второго сорта. Разработан вариант модификации уравнений НПП, устраняющий отмеченный недостаток. Теория становится непротиворечивой, если химический потенциал рассматривать не как функцию, а как функционал поля плотности. При этом в уравнениях переноса появляется градиентная составляющая, вносящая определяющий вклад в области существования двойного слоя. Сформулирована система двух дифференциальных уравнений четвертого порядка для задачи о контакте двух твердотельных фаз и получено ее аналитическое решение, описывающее немонотонное распределение заряда.

**Ключевые слова:** уравнения Нернста – Планка – Пуассона, электрохимическая система, химический потенциал, стационарные условия, двойной слой, распределение заряда.

**G. S. Bokun, V. S. Vikhrenko**

Belarusian State Technological University

**CHEMICAL POTENTIAL IN THE FORM OF DENSITY FUNCTIONAL  
TO DESCRIBE INHOMOGENEOUS ELECTROCHEMICAL SYSTEMS**

To describe the charge distribution in space of the solid electrolyte the system of Nernst – Planck – Poisson (NPP) equations is used. The case of small deviations from homogeneity distribution is considered. The solution of the linearized NPP equation for the charged particles of the only species under equilibrium or steady-state conditions shows that the charge density distribution of the deviation from its equilibrium value is monotonous. This indicates the inapplicability of the NPP equation to describe the distribution of the charge density in the double layer. It is shown that the problem cannot be solved with taking into account the polarization of the medium due to the introduction of mobile particles of another species. The modification of NPP equations that eliminates this deficiency is suggested. Theory becomes consistent if the chemical potential is considered as a functional rather than a function of the density field. The gradient component added in the transport equations makes a decisive contribution to the double layer region. The system of two differential equations of the fourth order for the problem of contact between two solid phases is formulated. Its analytic solution which describes nonmonotonic distribution of charge is obtained.

**Key words:** Nernst – Planck – Poisson equation, electrochemical system, chemical potential, stationary conditions, double layer, charge distribution.

**Введение.** Решение системы уравнений Нернста – Планка – Пуассона (НПП) является важной задачей, позволяющей устанавливать механизмы электропереноса в различных случаях, опираясь на метод электрохимического импеданса, и исследовать кинетические характеристики электрохимических систем при различных термодинамических условиях в широком диапазоне характеристических частот или характерных масштабов времени [1–3].

В настоящей работе рассматриваются варианты решения линеаризованных уравнений. Их можно использовать как базовые для описания механизмов переноса заряда и формирова-

ния равновесных состояний в твердотельных электрохимических системах. В соответствии с этими уравнениями суммарный поток частиц в среде определяется градиентом электрохимического потенциала и состоит из двух составляющих, порождаемых движущими силами, пропорциональными градиентам электрического потенциала и концентрации числа частиц.

Такому описанию механизма перемещения частиц соответствует рассмотрение их химического потенциала как некоторой функции локальной плотности. Указанный подход оказывается успешным при анализе миграции частиц в пределах одной фазы и при малой

неоднородности распределения плотности по объему системы. Для описания более сложных случаев предлагается вводить компоненту с противоположным зарядом частиц, моделируя возникновение двойного слоя противоположным смещением частиц разного знака и привлекая другие дополнительные предположения. В результате окончательное распределение заряда становится зависящим от последовательности выполнения тождественных операций, в частности от того, на каком шаге преобразований используется условие электронейтральности.

В силу сказанного возникает необходимость поиска других путей совершенствования описания процессов переноса в электрохимических системах. В частности, может оказаться перспективным подход, основанный на использовании того факта, что в случае неоднородных систем термодинамические и коррелятивные функции являются не функциями локальной плотности, а соответствующими функционалами поля плотности. Указанная особенность химического потенциала как функционала явилась решающей при описании многофазных состояний и интерфейсных областей между ними в простых системах. В свою очередь, самая простая система электрод – электролит уже является двухфазной с интерфейсным двойным электрическим слоем и значительным концентрационным градиентом.

Для достижения цели работы, заключающейся в построении уравнений, пригодных для описания всех возможных состояний в электрохимической системе, представляется необходимым подвергнуть соответствующей модернизации исходную систему уравнений НПП.

**Основная часть.** Распределение заряда в приэлектродной области характеризуется наличием двойного слоя, необходимым условием описания которого является существование экстремума функции, отражающей зависимость плотности заряда от расстояния до поверхности электрода. Покажем, что исходные уравнения, записанные в [2] в безразмерной форме, не обеспечивают такую возможность. Эти уравнения (см. (4)–(6) в [2]) образуют систему

$$\gamma_1 \rho_1'' + \theta'' = \frac{1}{D} \frac{\partial \rho_1}{\partial t}, \quad (1)$$

$$\gamma_2 \rho_2'' - \theta'' = \frac{\partial \rho_2}{\partial t}, \quad (2)$$

$$\theta'' = -(\rho_1 - \rho_2). \quad (3)$$

Рассмотрим сначала случай наличия подвижных зарядов одного вида при условии, что заряды противоположного знака образуют неподвижный компенсирующий фон. В этом случае уравнения (1)–(3) упрощаются:

$$\frac{1}{D} \frac{\partial \rho_1}{\partial t} = \gamma_1 \rho_1'' + \theta'', \quad (4)$$

$$\theta'' = -\rho_1. \quad (5)$$

Соотношения (4), (5) в стационарном случае позволяют записать:

$$\frac{\rho_1'' - \rho_1}{\gamma_1} = 0, \quad (6)$$

$$\rho_1(x) = c_1 \exp(-kx) + c_2 \exp(kx). \quad (7)$$

Из условия ограниченности  $\rho_1$  при  $x \rightarrow \infty$  следует равенство нулю константы интегрирования  $c_2$  и, соответственно, монотонный характер изменения плотности заряда в зависимости от расстояния  $x$ .

Предпринимались попытки исправить положение учетом подвижности зарядов противоположного знака, когда с помощью поляризации можно моделировать образование двойного слоя. Но результат в этом случае получается вследствие дополнительных приближений, используемых при решении уравнений, так как последовательное решение определяющей системы уравнений снова приводит к монотонной зависимости плотности заряда от расстояния.

Действительно, рассмотрим решение уравнений (1)–(3) при условии стационарности. Тогда из упомянутой системы вытекает:

$$\gamma_1 \rho_1'' - \rho_1 - \rho_2 = 0, \quad (8)$$

$$\gamma_2 \rho_2'' + \rho_2 - \rho_1 = 0. \quad (9)$$

Решение уравнений (8) и (9) имеет вид

$$\rho_1 = c_1 e^{\omega x} - c_2 e^{-\omega x} + ax + b, \quad (10)$$

$$\rho_2 = -\frac{\gamma_1}{\gamma_2} (c_1 e^{\omega x} + c_2 e^{-\omega x}) + ax + b,$$

где  $\omega = \sqrt{(\gamma_1 + \gamma_2) / \gamma_1 \gamma_2}$ .

Из зависимостей (10) находим, что распределение плотности электрического заряда описывается уравнением

$$\rho_q = \rho_1 - \rho_2 = \left(1 + \frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right) (c_1 e^{-\omega x} + c_2 e^{\omega x}). \quad (11)$$

Из условия ограниченности  $\rho_q$  при  $x \rightarrow \infty$  следует  $c_2 = 0$ , что порождает монотонную зависимость плотности заряда от расстояния, не позволяющую описать область двойного слоя. Следовательно, уравнения (1)–(3) в их традиционной форме могут передавать распределение заряда и его миграцию только в диффузионной области, расположенной по каждую из

сторон от двойного слоя, и не могут использоваться в области интерфейса.

В результате область двойного слоя приходится рассматривать как плоскость (без толщины), разделяющую две фазы. Решение задачи при этом сводится к расчету контактной разности потенциалов по концентрациям носителей заряда на границах фаз, которые, в свою очередь, неизвестны.

В связи со сказанным представляется важным модифицировать подходы, используемые для построения уравнений типа НПП так, чтобы они стали пригодными для единого описания как в областях соответствующих фаз, так и для межфазной области. Исходным для построения новых уравнений, как и прежде, остается соотношение для потока числа частиц, определяемое градиентом химического потенциала. Так, плотность потока частиц находится с помощью обобщенного закона Фика:

$$J = -D_J \frac{\partial \mu}{\partial x}, \quad (12)$$

где  $\mu$  – электрохимический потенциал, который можно представить суммой химического  $\mu_{\text{ch}}(\rho(x))$  и электрического  $\phi(x)$  потенциалов:

$$\mu = \mu_{\text{ch}}(\rho(x)) + q\phi(x), \quad (13)$$

где  $q$  – заряд отдельной частицы.

В соотношении (13)  $\mu_{\text{ch}}(\rho(x))$  рассматривается как функция одной переменной – локальной плотности  $\rho(x)$ . В результате образуется часть потока, пропорциональная градиенту концентрации:

$$J_{\text{ch}} = -D_J \gamma_T \frac{\partial \rho}{\partial x}, \quad \gamma_T = \frac{\partial \mu}{\partial \rho}, \quad (14)$$

где  $\gamma_T$  – термодинамический фактор или химическая емкость системы.

Таким образом, уравнениям типа НПП соответствует представление суммарного потока двумя составляющими:

$$J = J_{\text{ch}} + J_q, \quad (15)$$

где

$$J_q = D_J q E, \quad E = -\frac{\partial \phi}{\partial x}. \quad (16)$$

Поскольку величина  $qE$ , входящая в (16), имеет смысл силы электростатического действия на частицу ( $F_q = qE$ ), а поток  $J_q$  пропорционален этой силе, условие равновесия системы, при котором отсутствует поток числа частиц, можно записать в виде равенства

$$-\gamma_T \frac{\partial \rho}{\partial x} + F_q = 0. \quad (17)$$

Определим далее

$$F_D = -\gamma_T \frac{\partial \rho}{\partial x} \quad (18)$$

как диффузионную силу.

Тогда условие постоянства химического потенциала выражается условием равновесия под действием двух сил:

$$F_D + F_q = 0. \quad (19)$$

Каждая из сил в (19) возникает как градиент соответствующей составляющей химического потенциала, имеющего в данном случае форму (13). Но согласно теории гетерогенных систем, для неоднородной среды  $\mu$  является функционалом поля плотности и, помимо слагаемых, представленных в (13), содержит дополнительные вклады. В простейшем случае эта добавка может быть записана в виде

$$\mu_s = \alpha \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2}, \quad \alpha < 0. \quad (20)$$

Представление добавки к химическому потенциалу в форме выражения (20) соответствует общепринятому разложению свободной энергии  $F$  по отклонению  $\delta\rho(x)$  поля плотности от однородного значения [4, 5], а именно

$$F = \int_{-\infty}^{\infty} \left( f(\rho(x)) - \alpha \left( \frac{\partial \delta \rho}{\partial x} \right)^2 \right) dx, \quad \alpha < 0, \quad (21)$$

где  $f(\rho(x))$  – плотность свободной энергии.

После интегрирования уравнения (21) по частям получим:

$$\delta F = \int_{-\infty}^{\infty} \left( \frac{\partial f(\rho(x))}{\partial \rho} + \alpha \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} \right) \delta \rho(x) dx. \quad (22)$$

Таким образом,

$$\mu(x) = \frac{\partial f(\rho(x))}{\partial \rho} + \alpha \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2}, \quad (23)$$

где первое слагаемое совпадает с электрохимическим потенциалом однородной среды (13).

С учетом составляющей (20) к силам  $F_D$  и  $F_q$  необходимо добавить дополнительную силу:

$$F_s = -\alpha \frac{\partial^3 \rho}{\partial x^3}. \quad (24)$$

В результате равновесное состояние будет выражаться условием

$$F_D + F_q + F_s = 0. \quad (25)$$

Рассмотрим вклад отдельных слагаемых в (25) на примере простейшей задачи о контакте двух фаз, находящихся в равновесии друг

с другом. Выражение для химического потенциала с учетом (20) принимает вид

$$\mu(x) = \mu_{\text{ch}}(x) + q\varphi(x) + \alpha \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2}. \quad (26)$$

Условие равенства химических потенциалов в первой и второй фазах дает:

$$\mu_{\text{ch}}(\rho_1) + q\varphi_1 = \mu_{\text{ch}}(\rho_2) + q\varphi_2, \quad (27)$$

где  $\rho_1, \varphi_1, \rho_2, \varphi_2$  – значения плотностей и потенциалов в первой и второй фазах соответственно вдали от области раздела. Из (27) находим величину контактной разности потенциалов:

$$q(\varphi_2 - \varphi_1) = \mu_{\text{ch}}(\rho_1) - \mu_{\text{ch}}(\rho_2) = 2uq. \quad (28)$$

Свободу выбора начала отсчета на оси  $x$  используем для симметризации задачи, положив в соответствии с (28)

$$\varphi(-\infty) = -u, \quad \varphi(+\infty) = +u, \quad \varphi(0) = 0. \quad (29)$$

Для определения зависимости потенциала от переменной  $x$  используем в (26) уравнение Пуассона

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = -\frac{q\delta\rho(x)}{\varepsilon}, \quad (30)$$

где

$$\begin{aligned} \delta\rho(x) &= \rho(x) - \rho_1, \quad x < 0, \\ \delta\rho(x) &= \rho(x) - \rho_2, \quad x > 0. \end{aligned} \quad (31)$$

Условие равновесия (25) с учетом (26), (27), (31) дает:

$$\mu_{\text{ch}}(x) + q\varphi - \frac{\alpha\varepsilon}{q} \frac{\partial^4 \varphi}{\partial x^4} = \mu_{\text{ch}}(\rho_1) - qu, \quad x < 0, \quad (32)$$

$$\mu_{\text{ch}}(x) + q\varphi - \frac{\alpha\varepsilon}{q} \frac{\partial^4 \varphi}{\partial x^4} = \mu_{\text{ch}}(\rho_2) + qu, \quad x > 0. \quad (33)$$

Для аналитического решения системы уравнений (32), (33), как и ранее, запишем:

$$\mu_{\text{ch}}(x) = \mu_{\text{ch}}(\rho_1) + \gamma_1 \delta\rho_1(x), \quad x < 0, \quad (34)$$

$$\mu_{\text{ch}}(x) = \mu_{\text{ch}}(\rho_2) + \gamma_2 \delta\rho_2(x), \quad x > 0, \quad (35)$$

где  $\gamma_1 = \partial\mu(\rho_1)/\partial\rho_1$ ,  $\gamma_2 = \partial\mu(\rho_2)/\partial\rho_2$ .

Подставив (34) и (35) в (32) и (33), получим при  $\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma$ :

$$\frac{-\gamma\varepsilon}{q} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + q\varphi - \frac{\alpha\varepsilon}{q} \frac{\partial^4 \varphi}{\partial x^4} = -uq, \quad x < 0, \quad (36)$$

$$\frac{-\gamma\varepsilon}{q} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + q\varphi - \frac{\alpha\varepsilon}{q} \frac{\partial^4 \varphi}{\partial x^4} = uq, \quad x > 0. \quad (37)$$

Характеристическое уравнение для системы уравнений (36), (37) позволяет выделить два корня:

$$k^4 + \frac{\gamma}{\alpha} k^2 - \frac{q^2}{\alpha\varepsilon} = 0, \quad (38)$$

$$k_{1,2} = \sqrt{\frac{-\gamma}{2\alpha} \pm \sqrt{\left(\frac{\gamma}{2\alpha}\right)^2 + \frac{q^2}{\alpha\varepsilon}}}. \quad (39)$$

Таким образом, решения уравнений (36) и (37), удовлетворяющие условиям ограниченности, будут иметь вид

$$\varphi = -u \left( 1 + \frac{k_1^2}{k_2^2 - k_1^2} e^{k_2 x} - \frac{k_2^2}{k_2^2 - k_1^2} e^{k_1 x} \right), \quad x < 0, \quad (40)$$

$$\varphi = u \left( 1 + \frac{k_1^2}{k_2^2 - k_1^2} e^{-k_2 x} - \frac{k_2^2}{k_2^2 - k_1^2} e^{-k_1 x} \right), \quad x > 0. \quad (41)$$

При записи соотношений (40) и (41) использованы условия симметрии (29) и условия сшивки, заключающиеся в требовании непрерывности функции, ее первой, второй и третьей производных в начале координат. Полученные зависимости для потенциала позволяют найти распределение заряда как функцию координаты на основании уравнения Пуассона. Анализ этой функции показывает, что вблизи границы раздела фаз имеют место симметрично расположенные экстремумы при

$$x_{1,2} = \pm \frac{\ln(k_2 / k_1)}{k_2 - k_1}. \quad (42)$$

Таким образом, контактная область имеет конечную, а не нулевую, как ранее, ширину. Соответственно, область изменения плотности представляется тремя характерными интервалами  $(-\infty, x_1)$ ,  $(x_1, x_2)$  и  $(x_2, \infty)$ , определяемыми значениями (42).

Дальнейшие расчеты показывают, что в первой и третьей областях равновесие обеспечивается главным образом силами  $F_D$  и  $F_q$ , а  $F_s$  при этом выступает малой добавкой. Радикальное изменение в соотношении между величинами сил наблюдается в области интерфейса, где диффузионная и электрическая силы действуют в одном направлении, а сила  $F_s$  уравновешивает обе эти силы.

Выражения (40) и (41) для распределения потенциала позволяют рассчитать величину заряда, перетекающего из одной фазы в другую через границу раздела в процессе установления равновесия в системе.

Для определения заряда рассмотрим одно из подпространств. Суммарный заряд

$$Q = q \int_0^\infty \delta\rho(x) dx. \quad (43)$$

Используя (30) в (43), получим:

$$Q = -\varepsilon \int_0^{\infty} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} dx. \quad (44)$$

После интегрирования с учетом условий (29) находим:

$$Q = \varepsilon \frac{\partial \varphi}{\partial x} \Big|_{x=0}. \quad (45)$$

Подставив (40) в (45), получим:

$$Q = \varepsilon u \frac{k_1 k_2}{k_2 + k_1}. \quad (46)$$

Разделив величину заряда (46) на значение внешней разности потенциалов, равное в нашем случае  $2u$ , получим выражение, определяющее емкость двойного слоя переходной области электрод – электролит.

**Заключение.** Полученные в работе результаты носят достаточно общий характер, так как

основаны на использовании термодинамических соотношений и определений. Очевидным представляется требование о немономном характере изменения распределения плотности в каждой из фаз при приближении к границе, их разделяющей. Последовательное рассмотрение линейризованной системы уравнений Нернста – Планка – Пуассона при равновесных либо стационарных условиях показало, что она носит мономный характер, и, следовательно, эта система неприменима для описания распределения плотности заряда в области двойного слоя.

Разработан вариант модификации уравнений НПП, устраняющий отмеченный недостаток. Теория становится непротиворечивой, если химический потенциал рассматривать не как функцию, а как функционал поля плотности. В результате в уравнениях переноса появляется градиентная составляющая, вносящая определяющий вклад в области существования двойного слоя.

### Литература

1. Computer simulations of electrodiffusion problems based on Nernst – Planck – Poisson equations / J. J. Jasielec [et al.] // *Computational Materials Science*. 2012. Vol. 63, no. 1. P. 75–90.
2. Бокун Г. С. Асимптотическое решение уравнений Нернста – Планка – Пуассона для ионного кристалла // *Труды БГТУ*. 2014. № 6: Физ.-мат. науки и информатика. С. 32–34.
3. Lasovsky R. N., Bokun G. S., Vikhrenko V. S. Phase transition kinetics in lattice models of intercalation compounds // *Solid State Ionics*. 2011. Vol. 188, no. 1. P. 15–20.
4. Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П. *Физическая кинетика*. М.: Наука, 1979. 527 с.
5. Cahn J. W., Hillard J. E. Free energy of a nonuniform system. I. Interfacial free energy // *Journ. Chem. Phys.* 1958. Vol. 28, no. 1. P. 258–267.

### References

1. Jasielec J. J., Filipek R., Szyszkiwicz K., Fausek J., Danielewski M., Lewenstam A. Computer simulations of electrodiffusion problems based on Nernst – Planck – Poisson equations. *Computational Materials Science*, 2012, vol. 63, no. 1, pp. 75–90.
2. Bokun G. S. Asymptotic solution of the Nernst – Planck – Poisson equation for the ionic crystal. *Trudy BSTU* [Proceedings of BSTU], 2014, no. 6: Physical-mathematical sciences and informatics, pp. 32–34 (In Russian).
3. Lasovsky R. N., Bokun G. S., Vikhrenko V. S. Phase transition kinetics in lattice models of intercalation compounds. *Solid State Ionics*, 2011, vol. 188, no. 1, pp. 15–20.
4. Lifshits E. M., Pitaevskiy L. P. *Fizicheskaya kinetika* [Physical Kinetics]. Moscow, Nauka Publ., 1979. 527 p.
5. Cahn J. W., Hillard J. E. Free energy of a nonuniform system. I. Interfacial free energy. *Journ. Chem. Phys.*, 1958, vol. 28, no. 1, pp. 258–267.

### Информация об авторах

**Бокун Георгий Станиславович** – кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры теоретической механики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: gBokun@mail.ru

**Вихренко Вячеслав Степанович** – доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры теоретической механики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: vvikhre@mail.ru

### Information about the authors

**Bokun George Stanislavovich** – Ph. D. (Physics and Mathematics), Assistant Professor, Assistant Professor, the Department of Theoretical Mechanics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: gBokun@mail.ru

**Vikhrenko Vyacheslav Stepanovich** – D. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, Professor, the Department of Theoretical Mechanics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vvikhre@mail.ru

Поступила 02.03.2015