УДК 531.19

Г. С. Бокун, кандидат физико-математических наук, доцент (БГТУ)

ДИФФУЗИОННЫЙ ИМПЕДАНС ТВЕРДОГО ЭЛЕКТРОЛИТА В РАМКАХ РЕШЕТОЧНОЙ МОДЕЛИ

Предлагается подход, позволяющий перенести методы решеточных теорий на моделирование электрофизических свойств твердых электролитов. Для описания неравновесного и нестационарного процесса диффузии использовано локально-равновесное распределение в большом каноническом ансамбле с учетом кулоновского взаимодействия частиц. Последнее учитывается в приближении среднего поля. Рассмотрена электродиффузия при различных начальных и граничных условиях без учета поляризации решетки и образования компенсирующего объемного заряда. Получено выражение для характерной частоты, определяющей поведение электрохимического импеданса.

The approach that permits to use the methods of lattice theories for modeling of electro-physical properties of solid electrolytes is suggested. The local equilibrium grand canonical distribution with accounting of the Coulomb interparticle interaction is used for describing the nonequilibrium and nonstationary diffusion process. The mean field approximation is applied for incorporating the Coulomb interaction. The electrodiffusion is considered at various initial and boundary conditions when the lattice polarization and appearance of a bulk charge is neglected. The expression for the characteristic frequency that governs the impedance is deduced.

Введение. Метод электрохимического импеданса [1–6] позволяет исследовать кинетические характеристики электрохимических систем при различных термодинамических условиях и в широком диапазоне характеристических частот или характерных масштабов времени. Однако важной и остающейся окончательно не решенной проблемой является интерпретация результатов измерений в терминах физических констант, таких как коэффициенты электропроводности, диффузии, и разработка физико-химических моделей исследуемых систем для последующего анализа их свойств и возможности широкого электрохимического моделирования их поведения при различных условиях.

Основная часть. На практике обычно используется ряд модельных элементов (электрические сопротивления, емкости, индуктивности и др.). Частотные отклики как самих элементов, так и их комбинаций легко определяются и используются для конструирования эквивалентных цепей, позволяющих воспроизвести результаты измерения импеданса или адмитанса исследуемой системы, и на этой основе определить ее электрофизические характеристики. В ряду таких элементов находится и диффузионный элемент Варбурга. Его характеристики определяются решением уравнения диффузии при соответствующих граничных условиях, а связь с электрическим потенциалом устанавливается с помощью формулы Нернста, справедливой лишь в условиях термодинамического равновесия, тогда как соответствующим условиям измерения импеданса является уравнение Пуассона. Ниже рассмотрим, к каким модификациям элемента Варбурга приводит использование этого уравнения применительно к решеточной модели твердого электролита.

Неравновесное состояние электрохимической системы будем характеризовать одноузельными функциями химического и электрического потенциалов – μ_i и φ_i. В выбранном приближении локально-равновесное распределение частиц по узлам решетки характеризуется функцией распределения [7, 8], имеющей вид:

$$D_N(...n_i...) = \frac{1}{Z_N}\exp\left(+\beta\sum_{k=1}^{N} n_k(\mu_k - q\varphi_k)\right)\times \times\exp\left(-\beta J\sum_{i=1}^{N}\sum_{j(i)}^{z} n_i n_j\right), \quad (1)$$

где $n_i = 0{,}1$, если соответственно узел i пустой или занят частицей; Z_N – большая статистическая сумма, нормирующая (1) на единицу; β – обратная температура; N – общее число узлов, z – число ближайших соседей; q – кулоновский заряд частиц, совершающих прыжки по узлам решетки; J – параметр взаимодействия двух частиц, являющихся ближайшими соседями.

В соответствии с представлениями химической кинетики частота перескоков частицы из занятого узла j в вакантный узел i запишется в виде

$$W_{ji} = W_0 \exp\left\{\beta(\varepsilon_j + q\varphi_j)\right\}; \quad (2)$$

$$\varepsilon_j = I\sum_{k(j)}^{Z} n_k\,, \quad (3)$$

где W_0 – частота перескоков в пределе низких концентраций частиц; ε_i – энергия взаимодействия частицы в узле j с ее ближайшим окружением.

Соотношения (1) и (2) позволяют записать выражение для динамического потока числа частиц из узла j в узел i через их общую границу

$$P_{ji} = W_{ji} D_N(\ldots 1_j, 0_i \ldots) = \\ = W_0 \exp(\beta\mu_j) D_N(\ldots 0_j, 0_i \ldots). \tag{4}$$

В выражении (4) в аргументах функции распределения указаны состояния j и i узлов, состояния же остальных узлов (многоточие) для обеих функций одинаковы и соответствуют выбранному динамическому состоянию решетки.

С помощью (4) находим выражение для средней величины потока числа частиц, втекающего в i узел через границу с узлом j:

$$I_{ij} = S_P\left(P_{ji} - P_{ij}\right) = \\ = W_0 F(0_i, 0_j)\left(\exp(\beta(\mu_j)) - \exp(\beta(\mu_i))\right). \tag{5}$$

Далее рассмотрим случай однородной среды, расположенной между удаленными друг от друга плоскими электродами, когда неоднородность возникает только в одном направлении. Входящую в (1) разность электрохимического и электрического потенциалов обозначим как

$$\tilde{\mu}_k = \mu_k - q\varphi_k. \tag{6}$$

Выполненная перенормировка при подстановке в (1) показывает, что $\tilde{\mu}_k$ имеет смысл химического потенциала для электронейтральной среды. Соответственно μ_k имеет смысл электрохимического потенциала. Вблизи состояния равновесия

$$\mu_j = \overline{\mu} + \delta\mu_j. \tag{7}$$

Уравнение (5) допускает линейное разложение по $\delta\mu_j$, дающее возможность при малых неравновесных возмущениях найти скорость возрастания числа частиц в i узле:

$$\Delta_t^1 \rho_i = \exp(\beta\overline{\mu})\beta W_0 F(0,0) h^2\left(\Delta_x^2 \delta\tilde{\mu} + q\Delta_x^2\varphi\right). \tag{8}$$

Здесь h – величина параметра решетки; Δ_t^1, Δ_x^2 – разностные аналоги первой и второй производной по временной и пространственной переменным. Рассмотренное выше линейное приближение для (5) справедливо, когда параметры, задающие неравновесное состояние, достаточно малы. В этом приближении решеточное представление можно заменить непрерывным описанием:

$$\frac{\partial\rho(x)}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2\delta\tilde{\mu}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2}\right), \tag{9}$$

где

$$D = \beta W_0 F_{00} h^2 \exp(\beta\overline{\mu}), \tag{10}$$

кинетический коэффициент диффузии.

Ток (на узел решетки) в направлении из узла i в узел $i+1$, согласно (5), запишется в виде

$$I = -W_0 \beta q F(0_i, 0_{i+1}) \times \\ \times\left(\left(\delta\tilde{\mu}_{i+1} - \delta\tilde{\mu}_i\right) + \beta\left(\varphi_{i+1} - \varphi_i\right)\right) \tag{11}$$

или в выбранном выше приближении

$$I = -\frac{Dq}{h}\frac{\partial}{\partial x}(q\varphi + \delta\tilde{\mu}). \tag{12}$$

Система уравнений (7) и (10) становится разрешимой при ее замыкании уравнением Пуассона

$$\frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2} = -\frac{4\pi q\rho}{\varepsilon\varepsilon_0 h^3}. \tag{13}$$

Перейдя далее к химической диффузии и использовав

$$\frac{\partial\delta\tilde{\mu}}{\partial x} = \frac{\partial\mu}{\partial\rho}\frac{\partial\rho}{\partial x} = \gamma_T\frac{\partial\rho}{\partial x} \tag{14}$$

(здесь γ_T – термодинамический фактор), получим замкнутую систему уравнений, описывающую характеристики системы и неравновесные процессы в ней:

$$\frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2} = -a\rho; \quad a = \frac{4\pi q}{\varepsilon\varepsilon_0 h^3}; \tag{15}$$

$$I = -q\frac{D}{h}\frac{\partial}{\partial x}(q\varphi + \gamma_T\rho); \tag{16}$$

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} = D\frac{\partial^2}{\partial x^2}(q\varphi + \gamma_T\rho). \tag{17}$$

Для определения импеданса системы выполним в уравнениях (15)–(17) преобразование Лапласа по времени и Фурье по пространственным переменным. В результате получим для соответствующих образов однородную систему линейных уравнений:

$$k^2\varphi_{\rho k} = a\rho_{\rho k}; \tag{18}$$

$$P\rho_{\rho k} = -k^2 D\left(q\varphi_{\rho k} + \gamma_T\rho_{\rho k}\right); \tag{19}$$

$$I_{\rho k} = -ik\frac{D}{h}\left(q\varphi_{\rho k} + \gamma_T\rho_{\rho k}\right). \tag{20}$$

Подставив (18) в (19), получим дисперсионное уравнение

$$\frac{P}{a} = -D\left(q + \frac{\gamma k^2}{a}\right); \quad \frac{P}{D} = -(qa + \gamma_T k^2); \\ k = i\sqrt{\left(\frac{P}{D} + qa\right)/\gamma}. \tag{21}$$

Подставив (18) в (20), получим для тока

$$I_{\rho k} = -ikq\frac{D}{h}\left(q\varphi_{\rho k} + \gamma\frac{k^2\varphi_{\rho k}}{a}\right). \tag{22}$$

Из (22) следует, что импеданс в переменных P и k составит

$$Z_{pk} = -\frac{iah}{kDq\left(qa+\gamma_T k^2\right)} = \frac{iah}{kPq}. \quad (23)$$

С учетом (21) при $P = i\omega$ последнее соотношение принимает вид

$$Z_{P\omega} = \frac{iha\sqrt{D\gamma_T}}{\omega q\sqrt{i\omega + qaD}}. \quad (24)$$

Записав знаменатель в (24) в экспоненциальной форме, получим

$$i\omega + qaD = \sqrt{\omega^2 + q^2 aD^2}\, e^{i\alpha}, \quad (25)$$

где $\alpha = \mathrm{arctg}(\omega / qaD)$.

Таким образом,

$$Z_{P\omega} = \frac{ha\sqrt{D\gamma_T}}{q\omega\sqrt[4]{\omega^2 + a^2q^2D^2}} e^{\frac{i(\pi-\alpha)}{2}}. \quad (26)$$

Рассмотрим также решение системы (15)–(17) при следующих граничных и начальных условиях:

$$\rho(t, 0) = \frac{\rho_0}{\omega}\sin(\omega t); \quad (27)$$

$$\rho(0, x) = \rho_0 e^{-\xi x}; \quad (28)$$

$$\rho(\infty) = 0, \quad \varphi(\infty) = 0, \quad \varphi'(\infty) = 0. \quad (29)$$

Подставив (15) в (17), приходим к уравнению

$$\frac{1}{D}\frac{\partial\rho}{\partial t} = -aq\rho + \gamma_T \frac{\partial^2\rho}{\partial x^2}. \quad (30)$$

После преобразования Лапласа получим

$$\frac{1}{D\gamma_T}\left(P\rho - \rho(0, x)\right) = -\frac{aq}{\gamma_T}\rho + \frac{\partial^2\rho}{\partial x^2}. \quad (31)$$

С учетом (28) уравнение (31) принимает вид

$$\frac{\partial^2\rho}{\partial x^2} - \rho\left(\frac{aq}{\gamma_T} + \frac{P}{D\gamma_T}\right) = \frac{-\rho_0}{D\gamma_T}e^{-\xi x}. \quad (32)$$

Обозначив

$$\lambda^2 = \frac{aq}{\gamma_T} + \frac{P}{D\gamma_T}; \quad (33)$$

$$\frac{\rho_0}{D\gamma_T} = \theta, \quad (34)$$

запишем с учетом (29) решение (32) как

$$\rho(P, x) = C_1 e^{-\lambda x} + \frac{\theta}{\lambda^2 - \xi^2}e^{-\xi x}. \quad (35)$$

Для определения C_1 сначала выполним преобразование Лапласа в (27). Тогда

$$\rho(P, 0) = \frac{\rho_0}{P^2 + \omega^2}. \quad (36)$$

С учетом (36) выражение (35) принимает окончательную форму

$$\rho(P, x) = Ae^{-\lambda x} + Be^{-\xi x} \quad (37)$$

при

$$A = \frac{\rho_0}{P^2 + \omega^2} - \frac{\theta}{\lambda^2 - \xi^2}; \quad (38)$$

$$B = \frac{\theta}{\lambda^2 - \xi^2}. \quad (39)$$

Теперь из (15) находим напряженность и потенциал, создаваемые диффундируемым зарядом

$$E = \frac{d\varphi}{dx} = a\frac{A}{\lambda}e^{-\lambda x} + a\frac{B}{\xi}e^{-\xi x}; \quad (40)$$

$$\varphi = -a\frac{A}{\lambda^2}e^{-\lambda x} - a\frac{B}{\xi^2}e^{-\xi x}). \quad (41)$$

В соответствии с (16) находим для тока

$$I(P, x) = -\frac{D}{h}\left(qE\right) + \frac{D\gamma_T}{h}\left(\lambda Ae^{-\lambda x} + Be^{-\xi x}\right). \quad (42)$$

Вычислим импеданс системы

$$Z_P = \frac{\varphi(P, 0)}{\mathrm{I}(P, 0)}. \quad (43)$$

Выражение для (43) получим, приняв $\xi >> \lambda$ (это означает, что в начальный момент заряд локализован в окрестности плоского электрода). Из (38) и (41) следует:

$$\varphi(P, 0) = \frac{-a\rho_0}{\lambda^2\left(P^2 + \omega^2\right)}; \quad (44)$$

$$I(P, 0) = -\frac{D}{h}\left(aq\frac{A}{\lambda}\right) + \frac{D\gamma_T}{h}\lambda A = \quad (45)$$

$$= \frac{\rho_0 Pq}{\lambda\left(P^2 + \omega^2\right)h}. \quad (46)$$

Тогда, согласно (43),

$$Z_P = \frac{-ah}{\lambda qP}. \quad (47)$$

Рассмотрим частное решение системы уравнений (15)–(17), когда при $x = 0$ потенциал задается условием $\varphi = \varphi_0 e^{i\omega t}$. Соответствующее частное решение ищем в виде

$$\varphi = \hat{\varphi}e^{i\omega t}, \quad \rho = \hat{\varphi}e^{i\omega t}, \quad I = \hat{I}e^{i\omega t}. \quad (48)$$

Подставив (48) в (15)–(17), получим

$$\hat{\varphi}'' = -a\hat{\rho}\,; \tag{49}$$

$$i\omega\hat{\rho} = D\left(\hat{q}\hat{\varphi}'' + \gamma_T\hat{\rho}'\right); \tag{50}$$

$$\hat{I} = -\frac{qD}{h}\left(q\varphi' + \gamma_T\rho'\right). \tag{51}$$

Из (49) и (51) находим

$$D\gamma_T\hat{\rho}'' = (i\omega + qaD)\hat{\rho}\,; \tag{52}$$

что дает

$$\hat{\rho} = \rho_0 e^{-\lambda x},\ \ \mathrm{Re}\lambda > 0\,; \tag{53}$$

$$\lambda^2 = \frac{qaD + i\omega}{\gamma_T D}. \tag{54}$$

Соответственно

$$\hat{\varphi} = -\frac{a}{\lambda^2}\rho;\ \ \hat{I} = \frac{iq\omega}{h\lambda}\rho\,. \tag{55}$$

Тогда

$$Z(\omega) = \left.\frac{\hat{\varphi}}{\hat{I}}\right|_{x=0} = \frac{-ah}{i\omega q\lambda}. \tag{56}$$

Заключение. Электрофизические свойства твердых электролитов, как это следует из (21), определяются характерной частотой:

$$\omega_{by} = \frac{4\pi q^2}{\varepsilon\varepsilon_0 hkT}D\,; \tag{57}$$

$$D = W_0 F_{00}\exp(\beta\mu)\,. \tag{58}$$

Полученные результаты описывают процессы электродиффузионного распространения заряженных частиц с границы электролита в бесконечное полупространство при разнообразном начальном распределении заряда и граничного потенциала. Во всех случаях выражения для импеданса оказываются одинаковыми. В настоящей работе рассмотрен случай, когда в электро- и диффузионной миграции участвуют частицы одного сорта. Здесь в первую очередь имеется в виду, что электрический потенциал создается в соответствии с (15) мигрирующими одноименными зарядами, соответственно и вклад элетромиграции в этом случае становится определяющим. В том случае, когда заряд диффундирующих частиц будет компенсироваться смещением узлов решетки, поляризацией кристалла, вклад диффузионной составляющей может стать определяющим ($\alpha \to \pi/2$ в (26)). Асимптотическое поведение импеданса при этом будет описываться зависимостью

$$Z_{P\omega} \propto \omega^{-\frac{3}{2}}.$$

Литература

1. Macdonald, J. R. Impedance Spectroscopy Emphasizing Solid Materials and Systems / J. R. Macdonald. – New York: Wiley, 1987. – 346 p.

2. Орешкин, П. Т. Физика полупроводников и диалектриков / П. Т. Орешкин. – М.: Высш. шк., 1977. – 448 с.

3. Электрохимический импеданс / З. Б. Стойнов и [др.]. – Наука, 1991. – 336 с.

4. Rubinstein, I. Physical Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications / I. Rubinstein. – New York: Dekker, 1995. – 595 p.

5. Salkus, T. Determination of the non Arrhenius behavior of the bulk conductivity of fast ionic conductor LLTO at hith temperature / T. Salkus, E. Kazakevicius, A. Kezionis, // Solid State Ionics. – 2011. – Vol. 188. – P. 69–72.

6. Kezionis, A. Broadband high frequency impedance spectrometer with workinq temperatures up to 1200K / A. Kezionis, E. Kazakevicius, T. Salkus // Solid State Ionics. – 2011. – Vol. 188. – P. 110–113.

7. Lasovsky, R. N. Concentration kinetics of intercalation systems / R. N. Lasovsky, G. S. Bokun and V. S. Vikhrenko // Russian Journal of Electrochemistry. – 2010. – Vol. 46, No. 4. – P. 389–400.

8. Lasovsky, R. N. Phase transition kinetics in lattice models of intercalation compounds / R. N. Lasovsky, G. S. Bokun, V. S. Vikhrenko // Solid State Ionics. – 2011. – Vol. 188. – P. 15–20.

Поступила 01.03.2013