



Научная-координационная сессия "Исследования неидеальной плазмы"  
ОИВТ РАН, 4-5 декабря 2024 г.

# Дебаевское приближение для недебаевского двойного слоя

(Предел применимости модели идеального раствора для описания двойного электрического слоя)

Вандышев Г.К.\*<sup>1,2</sup>, Ланкин А.В.<sup>1,2</sup>, Норман Г.Э.<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup> ОИВТ РАН, Москва, Россия, <sup>2</sup> МФТИ, Долгопрудный, Россия,

<sup>3</sup> ВШЭ, Москва, Россия

\*vandyshv.gk@phystech.edu



4 декабря 2024 года



# План доклада

1. Актуальность и проблема
2. Модель совершенного раствора
3. Модель двухфазной системы
4. Профили электростатического потенциала
5. Сравнение с моделью совершенного раствора
6. Сравнение результатов с экспериментом
7. Выводы

# Актуальность и проблема

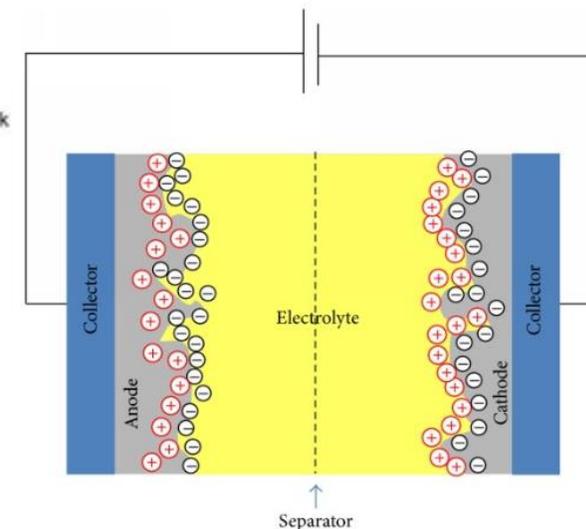
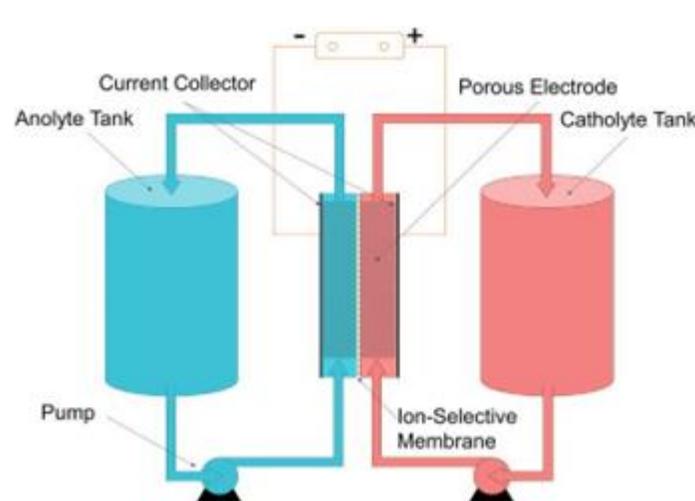
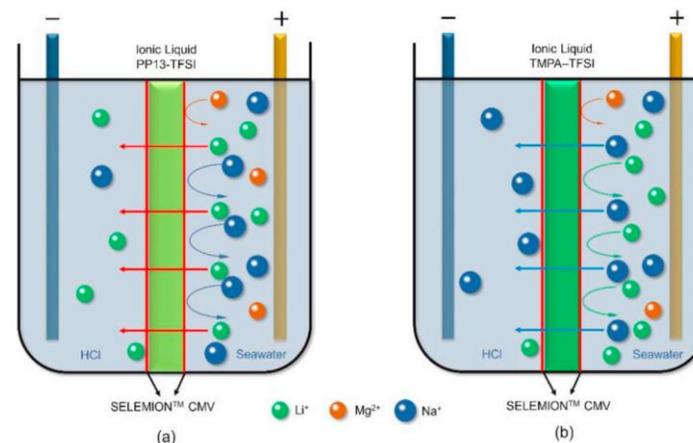
# Двойной электрический слой

## Актуальность

- Добыча Li из бедных растворов<sup>[1]</sup>
- Химические источники тока (Li –ионные аккумуляторы, проточные Red-Ox элементы)
- Применяется в суперконденсаторах<sup>[2]</sup>

## Проблема

- Свойства ДЭС на границе двухфазных систем описываются с помощью приближения совершенного раствора
- Нет модели в диапазоне высоких концентраций электролитов



<sup>[1]</sup> Gui Liua,b, Zhongwei Zhaoa, Ahmad Ghahremanb // Hydrometallurgy 187 (2019), P. 81–100

<sup>[2]</sup> Saleem Amin M, Desmaris Vincent, Enoksson Peter // Journal of Nanomaterials. — 2016. — Vol. 2016, no. 1. — P. 1537269.

# Модель совершенного раствора

- Основана на теории среднего поля ( $r_D < r_{\text{ср.}}$ )

- Электрохимический потенциал:

$$\mu_i(\vec{r}) = \mu_{i,0} + RT \ln(n_i(\vec{r})) + ez_i \varphi(\vec{r})$$

- В линейном приближении определяется радиус Дебая (уравнение Пуассона-Больцмана):

$$r_D = \left( \sum_{\text{ions}} \frac{q_i^2 n_i^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_w kT} \right)^{-\frac{1}{2}}$$

# Модель Гуи-Чапмана

- Описание ДЭС на основе приближения совершенного раствора<sup>[1]</sup>
- Уравнение Пуассона-Больцмана для одновалентных электролитов:

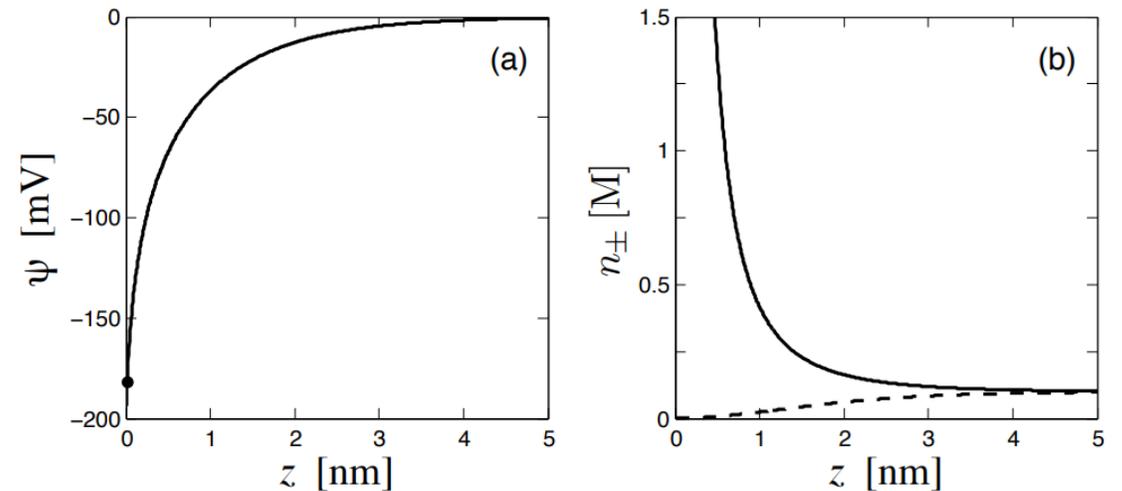
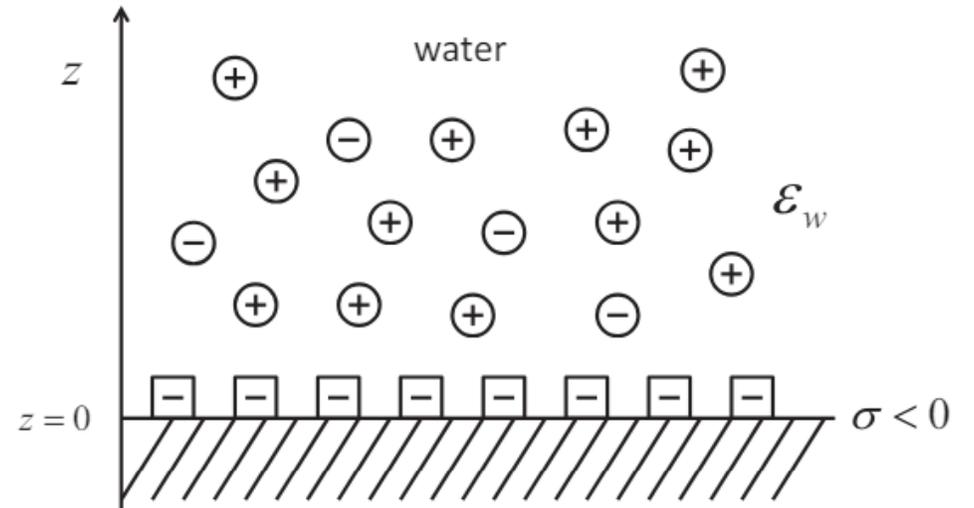
$$\nabla^2 \varphi(z) = \frac{2en_0}{\epsilon_0 \epsilon_w} \sinh(\beta e \varphi)$$

- **Электростатический потенциал:**

$$\varphi(z) = -\frac{2F}{RT} \ln \left( \frac{1 - \tanh\left(\frac{\varphi_s}{4}\right) e^{-\kappa_D z}}{1 + \tanh\left(\frac{\varphi_s}{4}\right) e^{-\kappa_D z}} \right)$$

- **Концентрация электролита:**

$$n_{\pm}(z) = n_b \left( \frac{1 \pm \gamma e^{-\kappa_D z}}{1 \mp \gamma e^{-\kappa_D z}} \right)$$

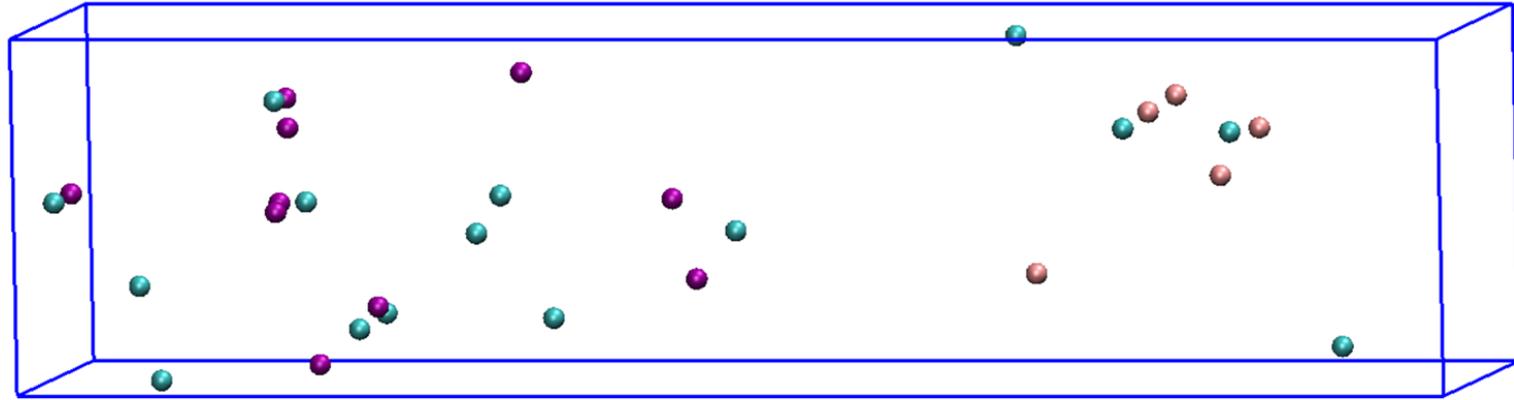


<sup>[1]</sup>Markovich Tomer, Andelman David, Podgornik Rudolf. // Handbook of lipid membranes. — CRC Press, 2021. — P. 99–128

# Модель двухфазной системы

# Модель

1. Вода + ионы  $\text{Li}^+$  и  $\text{Cl}^-$
2. Разделена на 2 области селективными стенками:
  - не проницаемы для иона  $\text{Li}^+$
  - проницаемы для иона  $\text{Cl}^-$  и воды



Исследуемая ячейка двухфазной системы: ионные растворы с разной концентрацией. Молекулы воды не показаны.

# Модель

1. ~20000 молекул воды – SPC/E<sup>[1]</sup>
2. От 4 до 24 ионов Li<sup>+</sup> и Cl<sup>-</sup> <sup>[2]</sup>
3. Селективная стенка – Потенциал Леннарда-Джонса
4. Размеры ячейки ~ 25\*25\*100 Å

<sup>[1]</sup> Sachini P. Kadaoluwa Pathirannahalage *et al.* // *J. Chem. Inf. Model.* 2021, 61, 9, P. 4521–4536

<sup>[2]</sup> Jayaraman Chandrasekhar, David C. Spellmeyer, William L. Jorgensen // *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 4, P. 903–910

# Силовое поле

Вода SPC/E

Ионы Li<sup>+</sup> и Cl<sup>-</sup>

$$E_{SPCE} = E_{bonded} + E_{non-bonded}$$
$$E_{bonded} = K(\theta - \theta_0)^2$$

$$E_{ions} = E_{non-bonded}$$

$$E_{non-bonded} = \sum_{atoms} \left( 4\varepsilon_{ij} \left[ \frac{\sigma_{ij}^{12}}{r_{ij}^{12}} - \frac{\sigma_{ij}^6}{r_{ij}^6} \right] + \frac{q_i q_j e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}} \right)$$
$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j}, \quad \sigma_{ij} = \sqrt{\sigma_i \sigma_j}$$

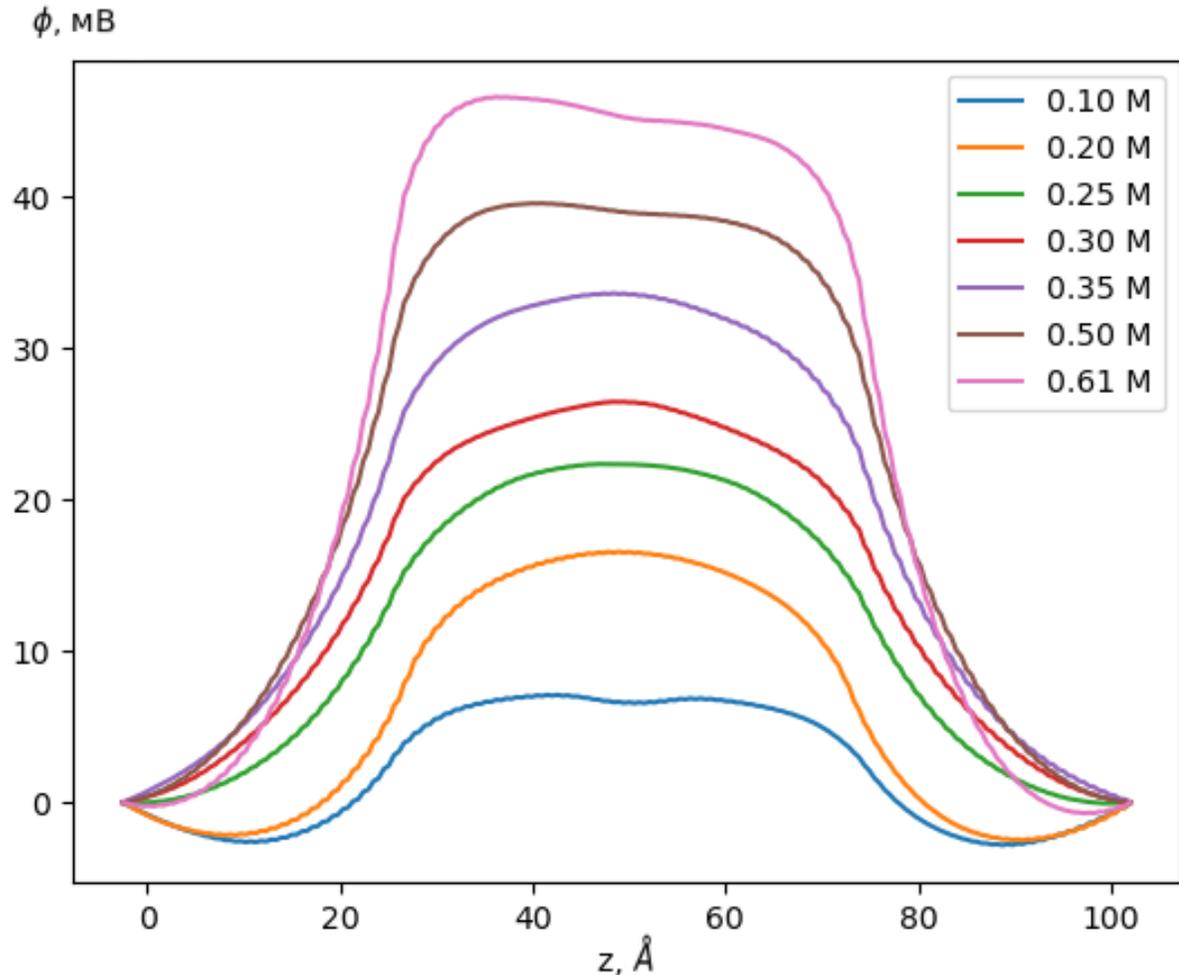
# Результаты и обсуждения

# Электростатический потенциал

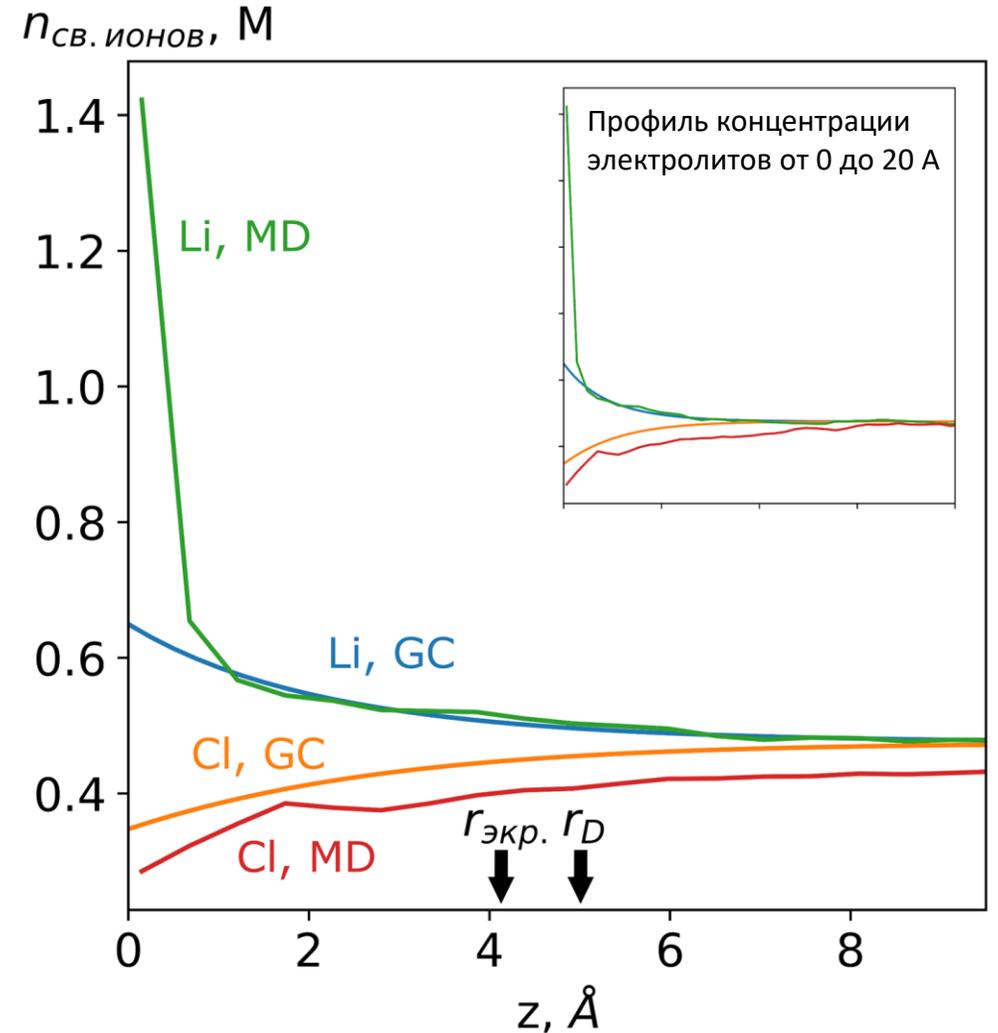
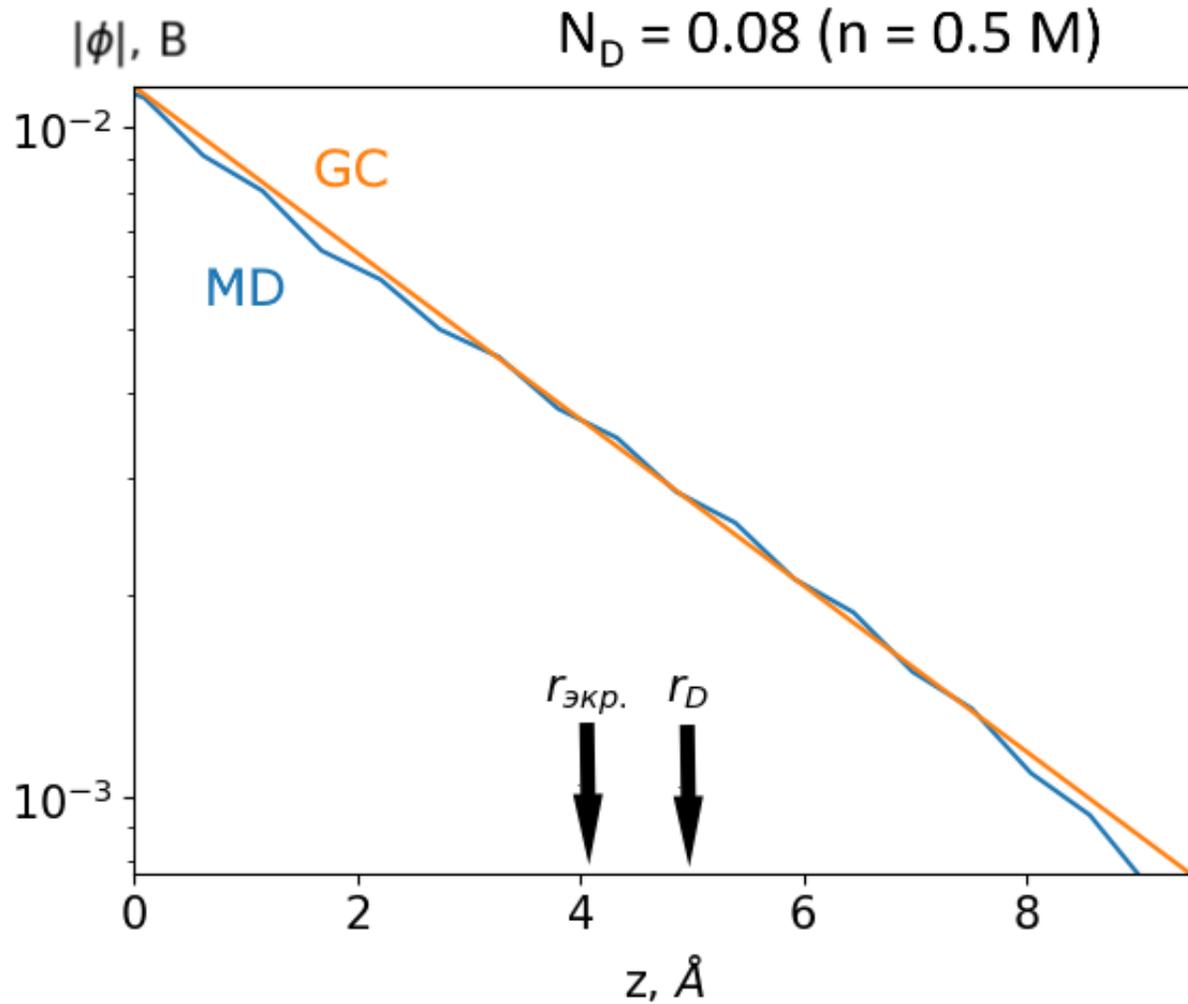
- Метод вычисления:  
решение уравнения  
Пуассона для плотности  
зарядов в ПГУ

$$\begin{cases} \nabla^2 \phi(z) = -\frac{e}{\epsilon_0 \epsilon_w} (n_{Li} - n_{Cl}) \\ \phi(0) = \phi_0, \quad \phi(L) = \phi_0 \end{cases}$$

- Выходит на равновесное  
значение



# Сравнение с моделью Гуи-Чапмена (GC)



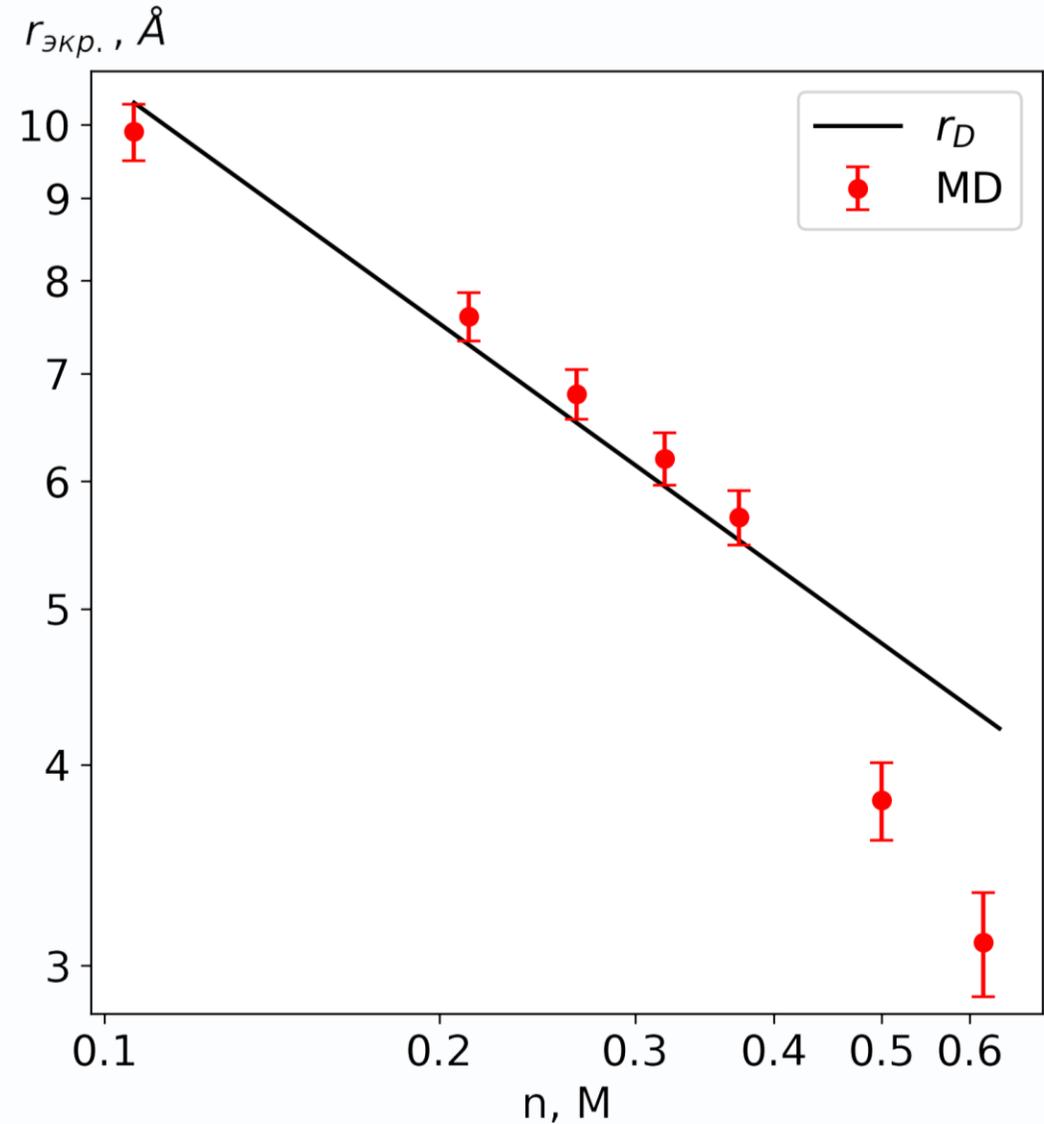
# Радиус экранирования

- Радиус Дебая:

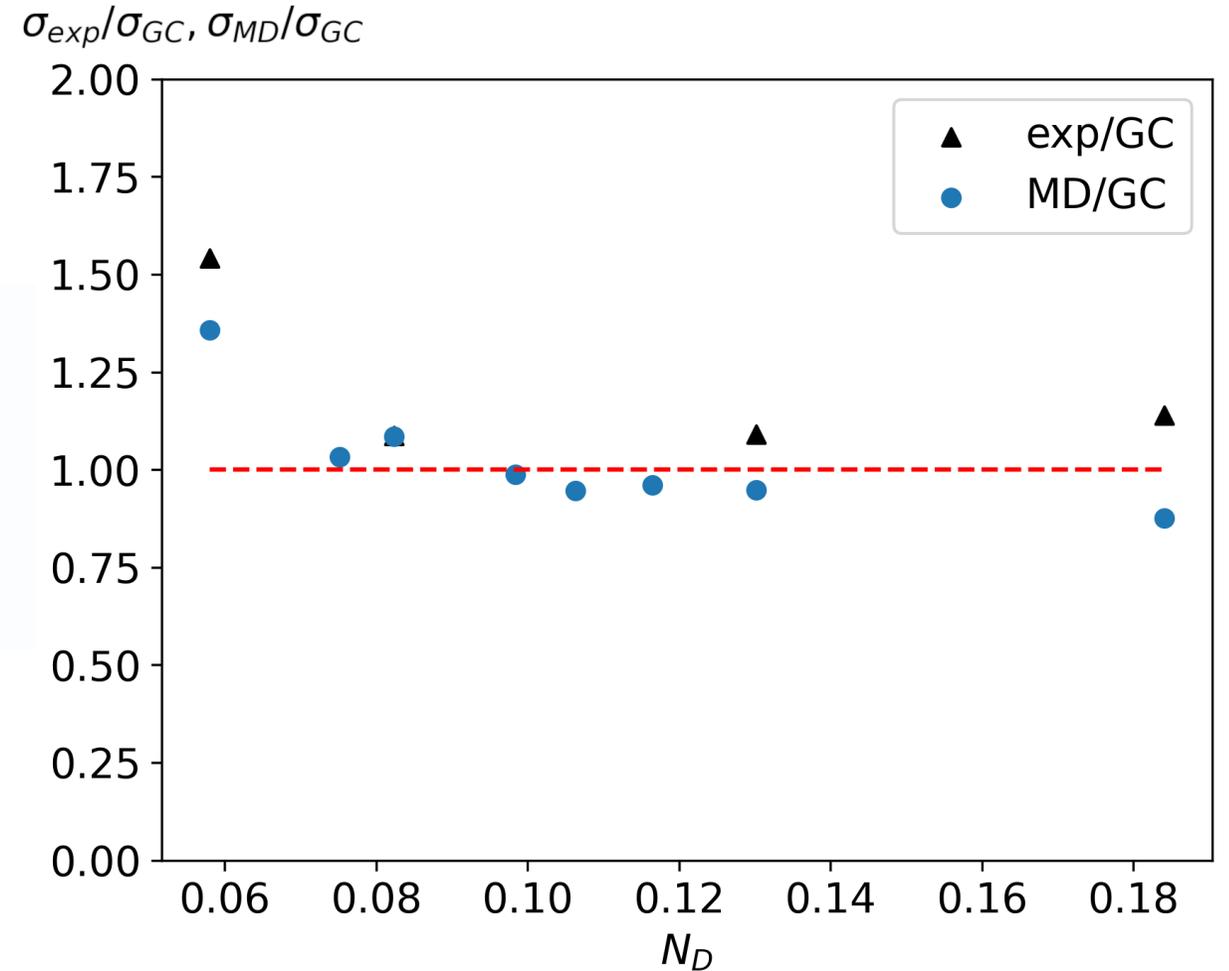
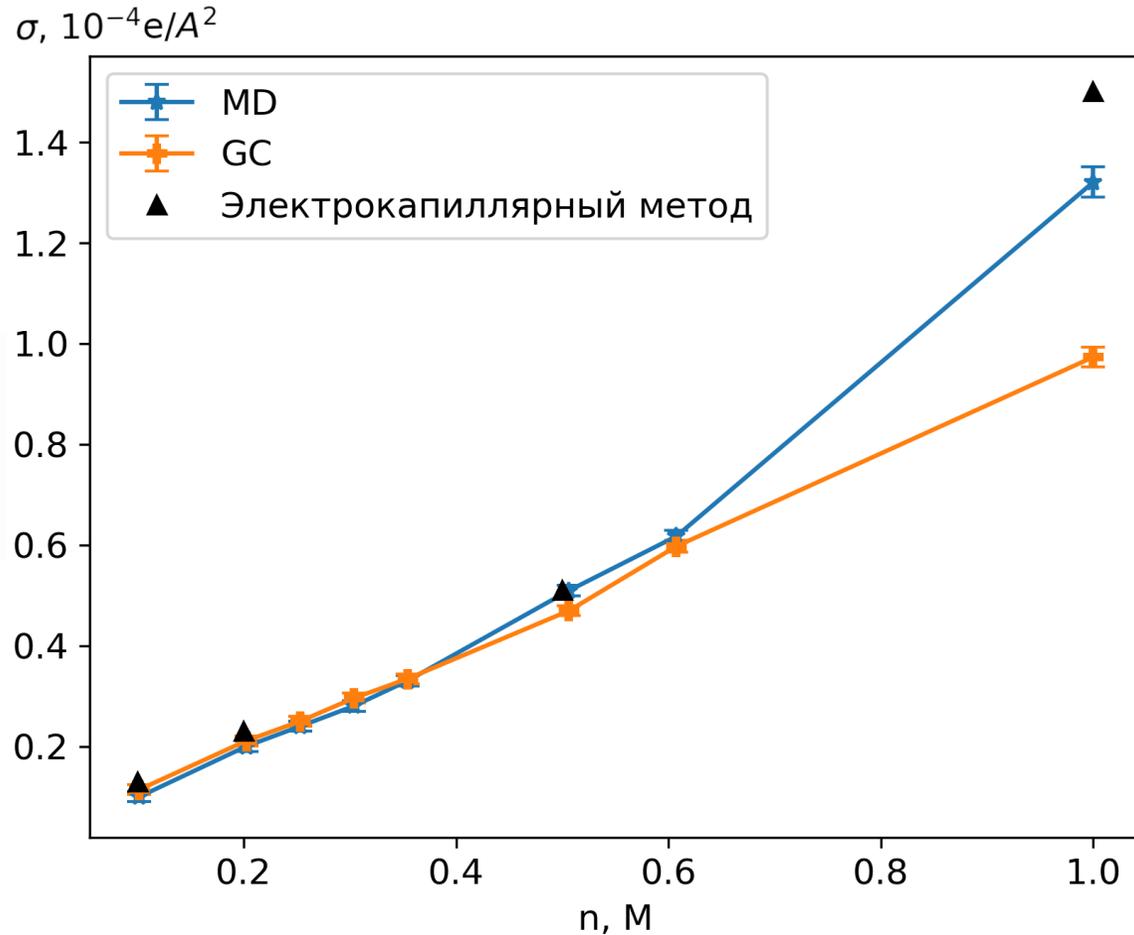
$$r_D = \left( \sum_{ions} \frac{q_i^2 n_i^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_w kT} \right)^{-\frac{1}{2}}$$

- Экспоненциальная асимптотика:

$$\phi(z) = \phi_0 \exp(-z/r_{экр.})$$

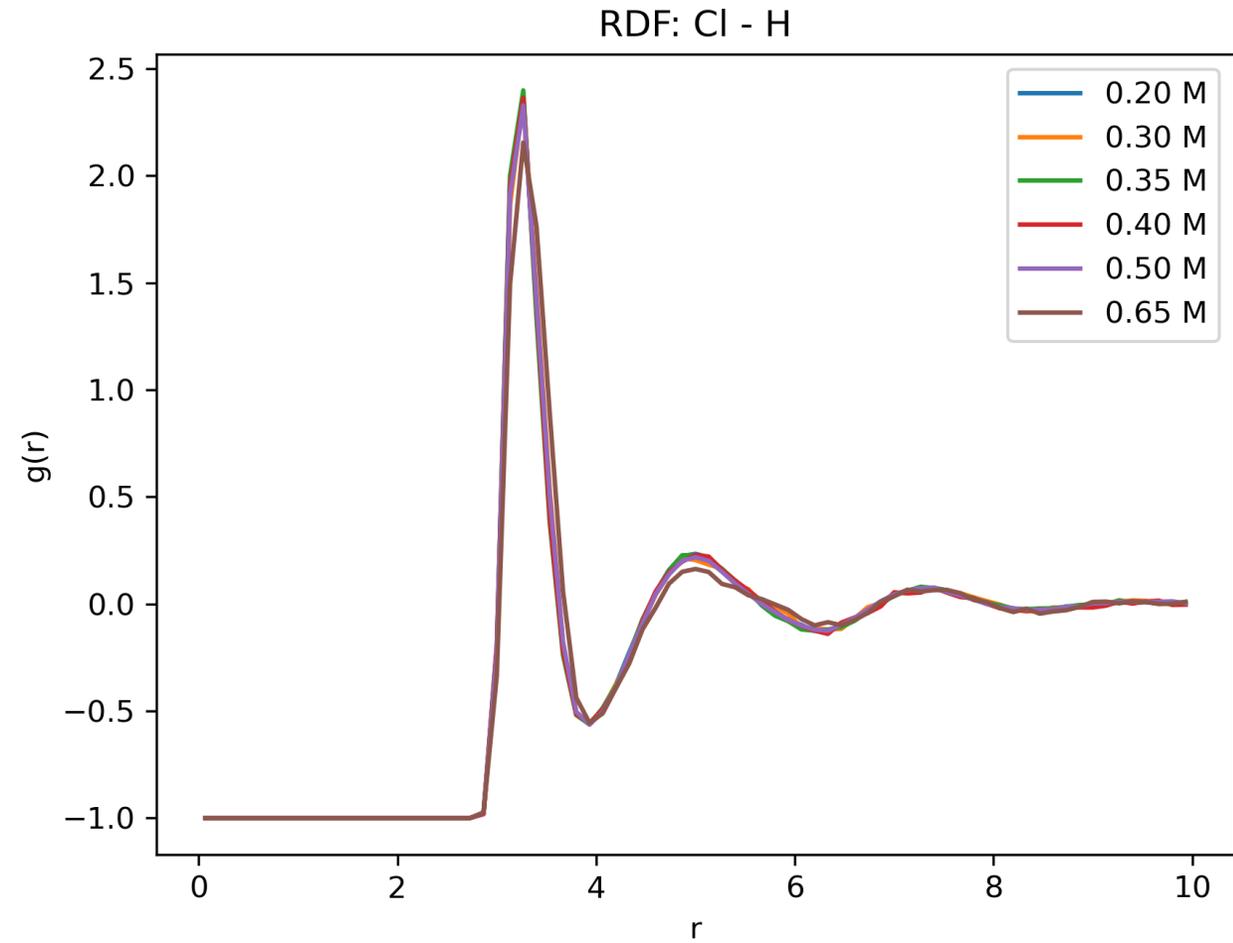
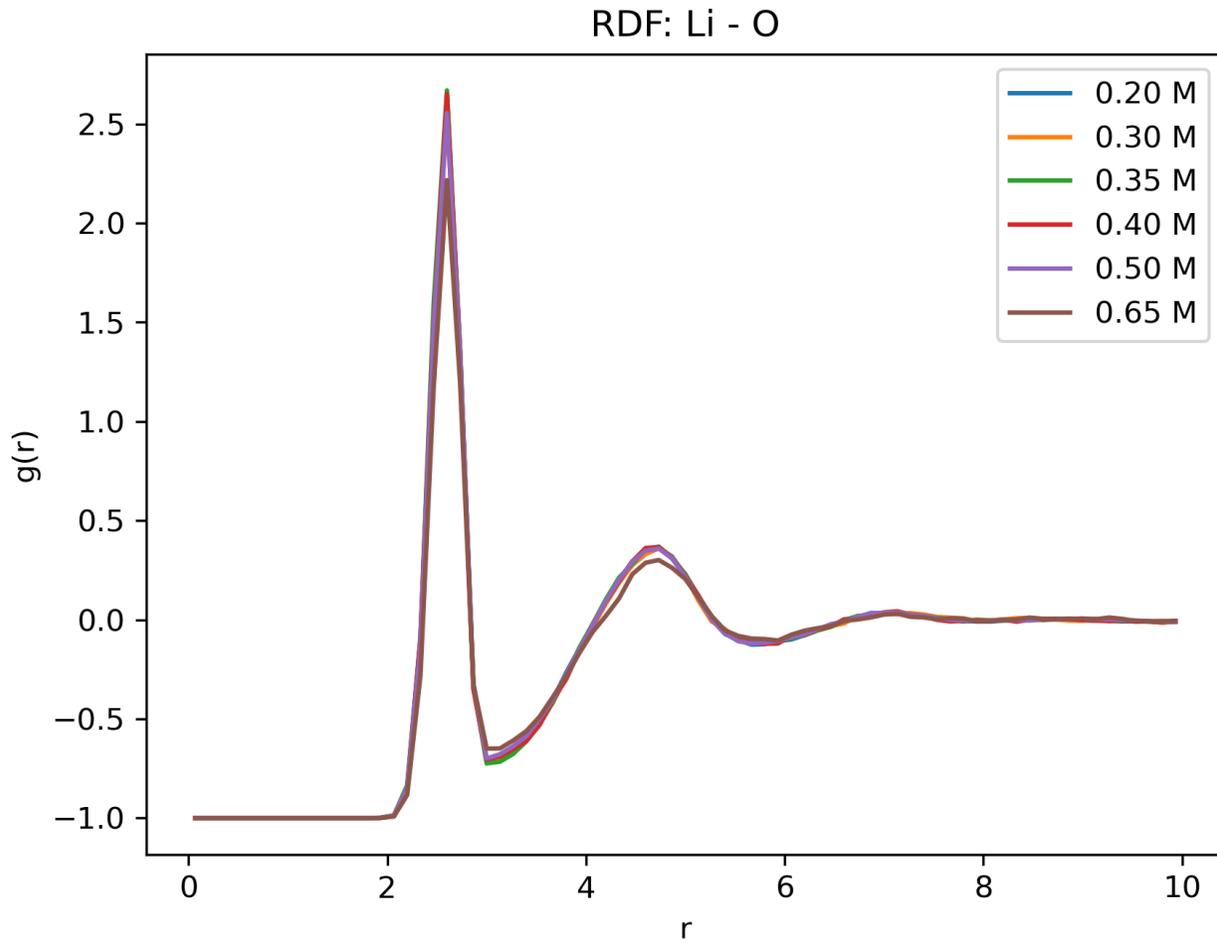


# Сравнение с экспериментом



Эксперимент: Apparao BV. Is there really any special influence of lithium ion on the specific adsorption of anions at the mercury—aq. Solution interface? // *Electrochimica Acta*. — 1981. — Vol. 26, no. 5. — P. 657–662.

# Радиальная функция распределения



# Радиальная функция распределения

- Формула расчета

$$g(r) = \frac{1}{N} \frac{\Delta N(r)}{4\pi r^2 \Delta r \rho_0},$$

- Радиус сольватной оболочки

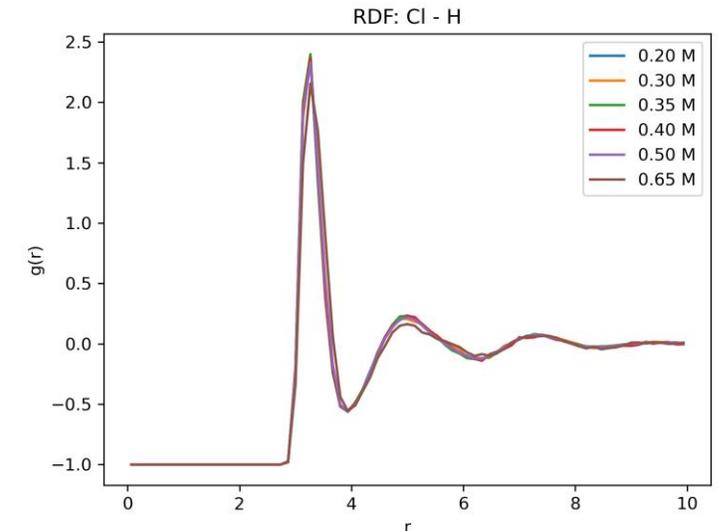
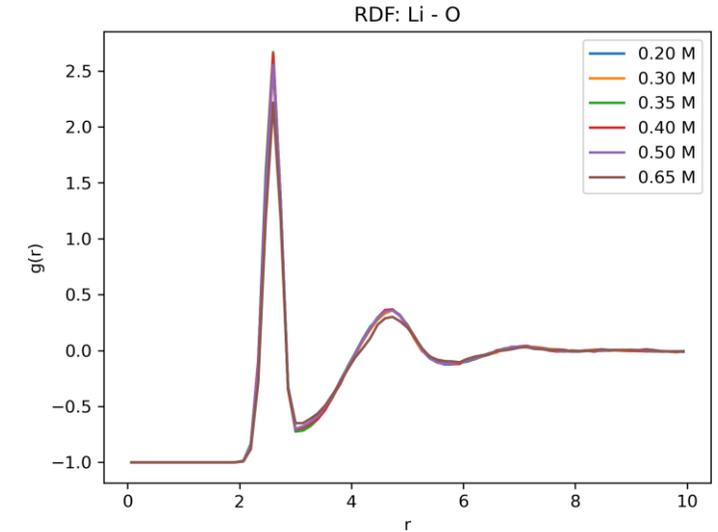
$$r_{hydr, Li} \approx 6 \text{ \AA}$$

$$r_{hydr, Cl} \approx 8 \text{ \AA}$$

- Перекрытие

$$\alpha(n) = (V_{hydr, Cl} + V_{hydr, Li})n$$

$$n = \alpha^{-1}(1) \approx 0.8 M$$



# Выводы

Получены профили концентрации для концентрированных растворов электролитов методом молекулярной динамики. Профили электростатического потенциала получены решением уравнения Пуассона

1. Получена экспоненциальная асимптотика электростатического потенциала везде, включая область высоких концентраций
2. При  $N_D > 0.1$  ( $n < 0.4$  M) модель совершенного раствора дает удовлетворительное описание структуры двойного электрического слоя
3. Выше  $N_D < 0.07$  ( $n > 0.7$  M) происходит отклонение в сторону большего экранирования электрода относительно модели совершенного раствора.

Отклонение может быть объяснено увеличением ион-ионных взаимодействий из-за перекрытия сольватных оболочек в растворе LiCl.

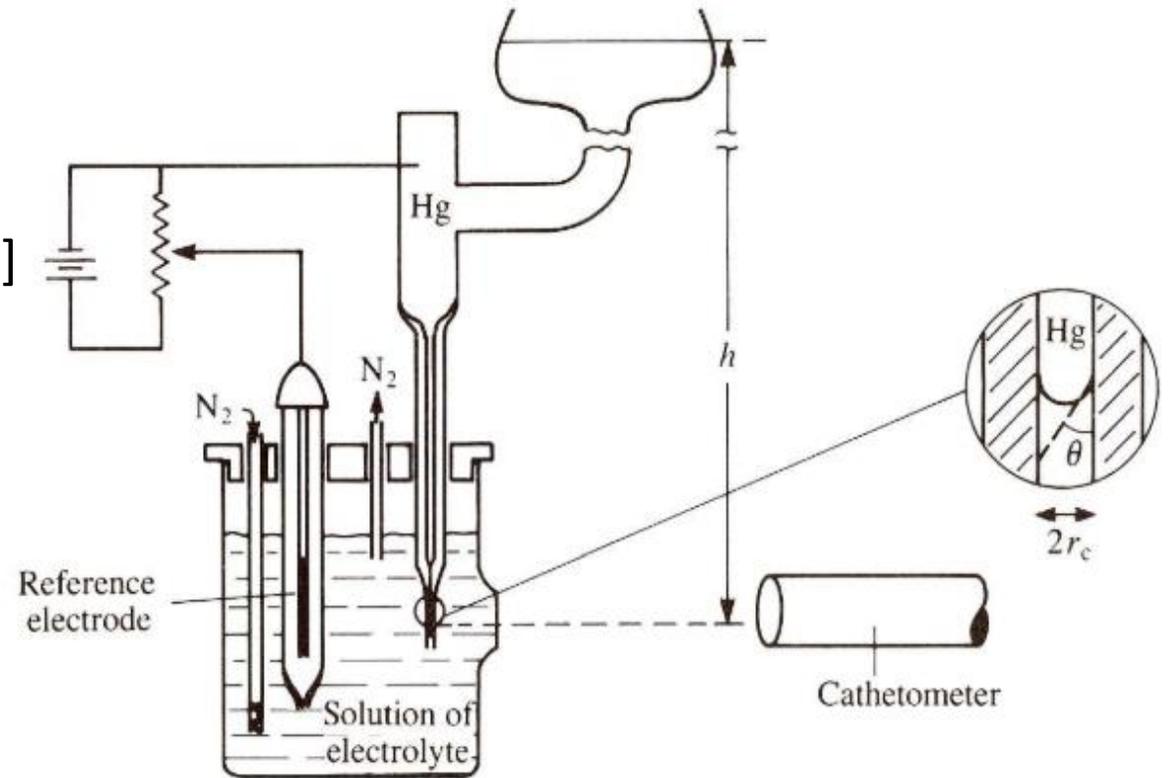
4. Уточнена граница применимости модели совершенного раствора



# Электрокапиллярный метод

- Измерение коэффициента поверхностного натяжения жидкого ртутного электрода<sup>[1]</sup>
- Равновесие поверхностного натяжения и силы тяжести

$$2\pi r \gamma \cos(\theta) = \pi r^2 \rho_{\text{Hg}} h g$$



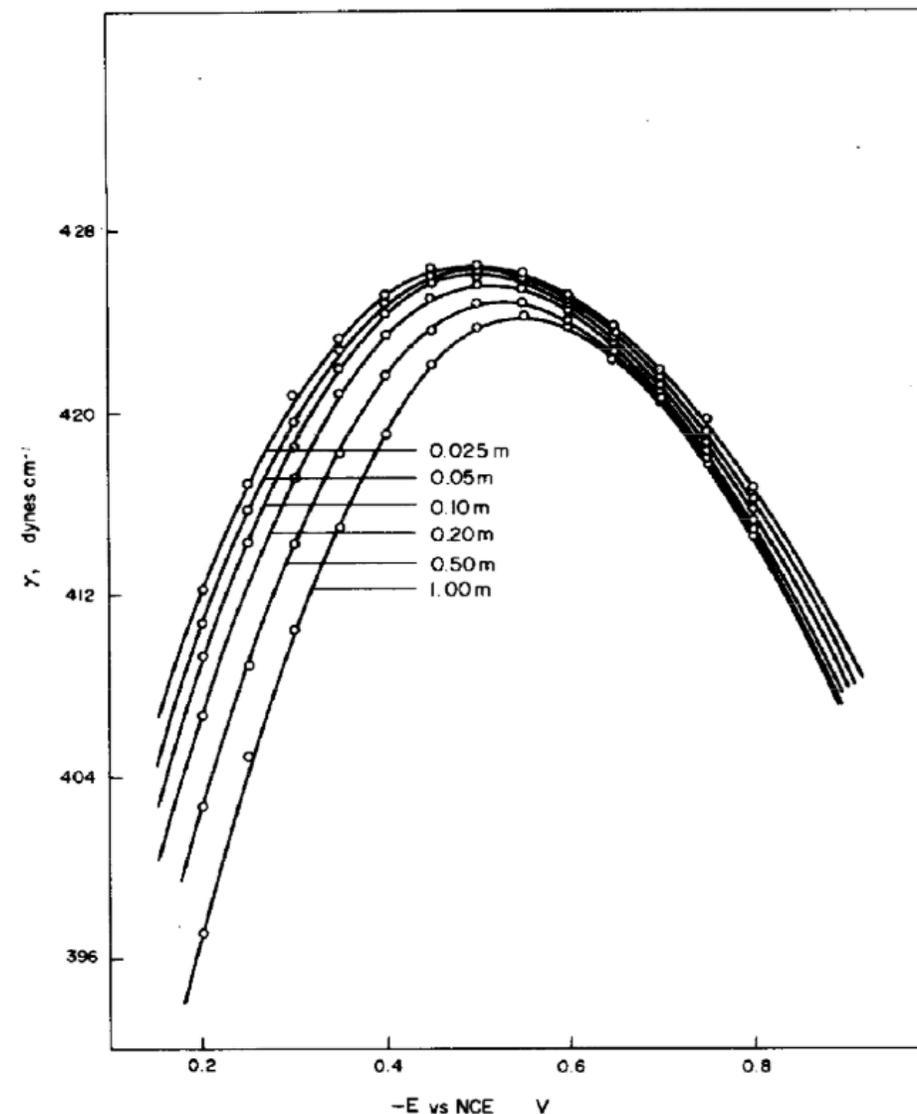
<sup>[1]</sup> Grahame David C. // Journal of the American Chemical Society. — 1941. — Vol. 63, no. 5. — P. 1207–1215

# Электрокапиллярный метод

Поверхностный заряд электрода<sup>[1]</sup>:

$$\sigma = \frac{q}{S} = - \frac{d\gamma}{dE}$$

<sup>[1]</sup> Apparao BV. // Electrochimica Acta. — 1981. — Vol. 26, no. 5. — P. 657–662



# Вычисление поверхностной плотности заряда

• MD: 
$$\sigma = -\frac{e}{4\pi l_B} \frac{d\phi}{dz} \Big|_{z=z_{\text{стенки}}} \quad l_B = e^2/4\pi\epsilon_0\epsilon_w kT - \text{длина Бьеррума.}$$

• GC: 
$$\sigma = \epsilon_0\epsilon_w \left( \frac{d\phi}{dz} \right)_{z=0} = (8RT\epsilon_0\epsilon_w n_0)^{1/2} \sinh \left( \frac{F\Delta\phi}{2RT} \right)$$

# Радиальная функция распределения

