

Неравновесные механизмы электризации слабых электролитов при воздействии постоянного напряжения

© Ю.К. Стишков, В.А. Чирков

Санкт-Петербургский государственный университет,
199034 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: y.stishkov@spbu.ru

(Поступило в Редакцию 27 апреля 2015 г.)

Рассмотрены процессы формирования объемного заряда в слабых электролитах, к которым относятся и жидкие диэлектрики. Представлены аналитическое решение упрощенной системы уравнений Нернста–Планка, описывающее механизм формирования неравновесных рекомбинационных слоев в слабых электролитах, а также сравнение результатов приближенного аналитического решения и компьютерного моделирования полной системы уравнений Пуассона и Нернста–Планка. Показано, что процессы токопрохождения в слабых электролитах описываются единым безразмерным параметром, характеризующим отношение длины приэлектродного рекомбинационного слоя к величине межэлектродного промежутка. Проведен анализ механизма формирования и структуры неравновесных приэлектродных заряженных слоев в переходном режиме при разных соотношениях токов инжекции и проводимости. Показано, что неравновесный диссоциационно-рекомбинационный механизм формирования объемного заряда способен объяснить практически весь спектр зарядовых структур, обнаруженных в жидких диэлектриках.

Введение

Объемный заряд и связанные с ним гидродинамические процессы являются основной особенностью поведения жидких диэлектриков в сильных электрических полях. Вопросам электризации жидких диэлектриков посвящено большое количество работ. В работе [1,2] приведены и проанализированы всевозможные экспериментально обнаруженные зарядовые структуры в жидких диэлектриках и дано их описание с позиций механизма электролитической проводимости.

В ряде более ранних работ [3,4] рассмотрены упрощенные модели формирования объемного заряда в жидкостях с ионным механизмом проводимости в приближении сильных электролитов. Однако жидкие диэлектрики относятся к классу слабых электролитов, в которых степень диссоциации примесных молекул ничтожна, т. е. существенно меньше 1. Например, при растворении йода в трансформаторном масле степень диссоциации молекул йода не превышает 10^{-6} [5,6]. Для описания токопрохождения в таких жидкостях полная система уравнений должна содержать функции, описывающие диссоциацию и рекомбинацию примесных молекул или, точнее, ионных пар. В настоящей работе приведена простая модель, позволяющая описать с единых позиций большинство известных зарядовых структур, руководствуясь уравнениями Нернста–Планка для слабых электролитов. Ранее подобный механизм рассматривался в работах [7,8].

Как известно [5], в области высоких напряжений активируется механизм инжекционного зарядообразования на поверхности электродов. Молекулы примесей активизируют процесс инжекции; так, например, молекула йода,

обладающая повышенными электроноакцепторными свойствами, интенсифицирует инжекцию с катода.

Таким образом, в высоковольтной области в диэлектрической жидкости находятся, по крайней мере, три, а может и четыре типа ионов: два типа ионов, образующихся за счет самодиссоциации примесных молекул: $C = A^+ + B^-$, и один или два типа ионов, образующихся в приэлектродных реакциях путем перехода электрона с поверхности электрода на молекулу примеси: $C + e = C^-$, обладающую повышенными электроноакцепторными свойствами, или за счет отдачи электрона молекулой, обладающей повышенными электронодонорными свойствами: $C - e = C^+$. Эти реакции идут значительно легче реакций диссоциации, поскольку присутствуют молекулы примесей, которые обладают высоким сродством к электрону. Поэтому в диапазоне проводимостей до 10^{-10} S/m основную роль в рождении заряда играет инжекция.

Рассмотрим простейшую задачу о прохождении тока в жидкостях с низким уровнем собственной проводимости в области низких и высоких напряжений, основываясь на системе уравнений Пуассона–Нернста–Планка:

$$\operatorname{div}(\mathbf{E}) = \rho / \varepsilon \varepsilon_0, \quad (1)$$

$$\mathbf{E} = -\nabla \varphi, \quad (2)$$

$$\partial n_i / \partial t + \operatorname{div}(\mathbf{j}_i) = W - \alpha_r n_i n_{j \neq i}, \quad (3)$$

$$\mathbf{j}_i = n_i (Z_i b_i) \mathbf{E} - D_i \nabla n_i, \quad (4)$$

$$\rho = \sum_i Z_i e n_i, \quad (5)$$

где \mathbf{E} — напряженность электрического поля, ρ — объемная плотность заряда, φ — электрический потенциал, n — концентрация ионов, \mathbf{j} — плотность тока,

W — интенсивность диссоциации, ε — относительная диэлектрическая проницаемость жидкости, b — подвижность ионов, D — коэффициент диффузии ионов, α_r — коэффициент рекомбинации, Z_i — валентность ионов, ε_0 — диэлектрическая постоянная, e — элементарный электрический заряд, t — время, индекс i указывает на сорт ионов.

1. Анализ уравнений Нернста–Планка

Рассмотрим одномерную постановку задачи и сделаем следующие предположения и приближения: есть только два сорта частиц, ионы обоих сортов одновалентны, коэффициенты диффузии и абсолютные значения подвижностей ионов одинаковы для ионов обоих сортов ($D_+ = D_- \equiv D$ и $b_+ = b_- \equiv b$, где индекс „ \pm “ указывает на сорт ионов), жидкость изотермическая, интенсивность диссоциации не зависит от напряженности электрического поля, степень диссоциации очень мала. Все размерные величины были обезразмерены на свои характерные значения — длину межэлектродного промежутка (МЭП), межэлектродное напряжение, равновесное значение концентрации ионов ($n_0 = \sigma_0/2eb$, где σ_0 — низковольтная проводимость жидкости). В качестве характерного значения времени был выбран промежуток времени, за который ион мигрирует через МЭП — $\tau = L^2/bV_0$, где L — межэлектродное расстояние, V_0 — напряжение. В качестве единицы плотности тока была выбрана плотность тока миграции $j_0 = n_0bV_0/L$. Использовались следующие граничные условия: $x \in [0, 1]$, $\varphi(0) = 1$, $\varphi(1) = 0$, $j_+(0) = k_+$, $j_-(1) = k_-$, где k_{\pm} — это безразмерная плотность тока инжекции на границе МЭП ($k_{\pm} = j_{inj,\pm}/j_0$).

Система уравнений (1)–(5) с учетом сделанных упрощений может быть записана в следующем безразмерном виде:

$$d^2\varphi/dx^2 = -(n_+ - n_-)P_0/2, \quad (6)$$

$$\partial n_{\pm}/\partial t + \partial j_{\pm}/\partial x = P_0(1 - n_+n_-), \quad (7)$$

$$j_{\pm} = \mp n_{\pm}d\varphi/dx - P_D \partial n_{\pm}/\partial x, \quad (8)$$

где x — безразмерная координата, а P_0 и P_D — это два безразмерных параметра:

$$P_0 = \sigma_0 L^2 / bV_0 \varepsilon \varepsilon_0, \quad (9)$$

$$P_D = D/bV_0. \quad (10)$$

Аналитическое решение системы уравнений (6)–(8) может быть получено при следующих приближениях и предположениях. Во-первых, ввиду малости исключим из рассмотрения диффузионный ток и рассмотрим случай малого влияния объемного заряда на распределение электрического поля. Во-вторых, предположим, что размер приэлектродного заряженного слоя во много раз меньше длины МЭП (т.е. фактически рассмотрим полубесконечное пространство). В-третьих, будем искать решение только для стационарного случая. Наконец,

предположим, что инжекция с электродов отсутствует, т.е. $k_{\pm} = 0$. Однако последнее предположение не является обязательным, и аналитическое решение можно также получить при $k_{\pm} \in [0, 1]$.

В результате упрощенную систему уравнений можно представить в виде:

$$dn_+/dx = P_0(1 - n_+n_-), \quad (11)$$

$$-dn_-/dx = P_0(1 - n_+n_-). \quad (12)$$

В случае, когда $n_1 + n_2 = 2n_0$, эта система имеет простое решение (для концентрации положительных и отрицательных ионов):

$$n_+ = 1 - 1/(1 + xP_0). \quad (13)$$

Из приведенной формулы видно, что распределение концентрации ионов у электрода неоднородно, а параметр P_0 определяет толщину слоя пониженной концентрации ионов: чем меньше P_0 , тем толще слой, и наоборот. Поскольку в исходных уравнениях (11) и (12) сохранен лишь один диссоциационно-рекомбинационный механизм появления ионов, то природа возникновения слоя — это нарушение равновесия процессов диссоциации и рекомбинации ионов при включении напряжения, т.е. при появлении миграции. Как видно из решения, P_0 — это безразмерное отношение длины межэлектродного промежутка к размеру приэлектродного неравновесного слоя; если P_0 — большое число, то размер слоя гораздо меньше длины МЭП.

Из полученного решения (13) видно, что в межэлектродном промежутке возникают неравновесные приэлектродные слои пониженной концентрации ионов. Безразмерный параметр P_0 характеризует отношение двух характерных времен — времени миграции ($\tau_1 = L^2/bV_0$) и времени максвелловской релаксации ($\tau_2 = \varepsilon\varepsilon_0/\sigma_0$). Этот же параметр P_0 характеризует степень влияния объемного заряда на внешнее электрическое поле. Проанализируем безразмерные параметры рассматриваемой системы уравнений. Согласно (7), параметр P_0 характеризует роль диссоциационно-рекомбинационных процессов в объеме. Если P_0 принимает большие значения, то объемная диссоциация играет ключевую роль, что приводит к быстрому установлению равновесных концентраций в большей части объема. То есть возмущение концентраций за счет граничных условий (например, за счет отсутствия инжекции со стенок) быстро компенсируется и не проникает вглубь МЭП. Это соответствует случаю малого размера неравновесных слоев по сравнению с длиной МЭП.

Параметр P_D представляет собой соотношение между диффузионной и миграционной компонентами плотности тока. Этот параметр играет существенную роль в сильных электролитах и при низких напряжениях, а в случае слабых электролитов, к коим относятся жидкие диэлектрики, и в диапазоне высоких напряжений он, как правило, оказывается очень малым.

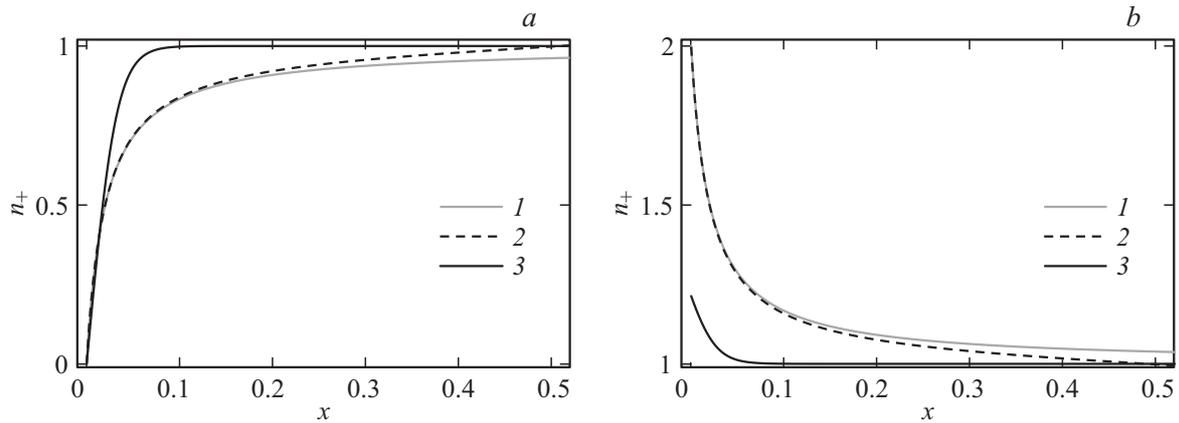


Рис. 1. Распределения безразмерных концентраций положительных (a) и отрицательных (b) ионов, построенные на основе аналитического решения (1) и рассчитанные численно в упрощенной (2) и полной (3) постановках при $P_0 = 50$.

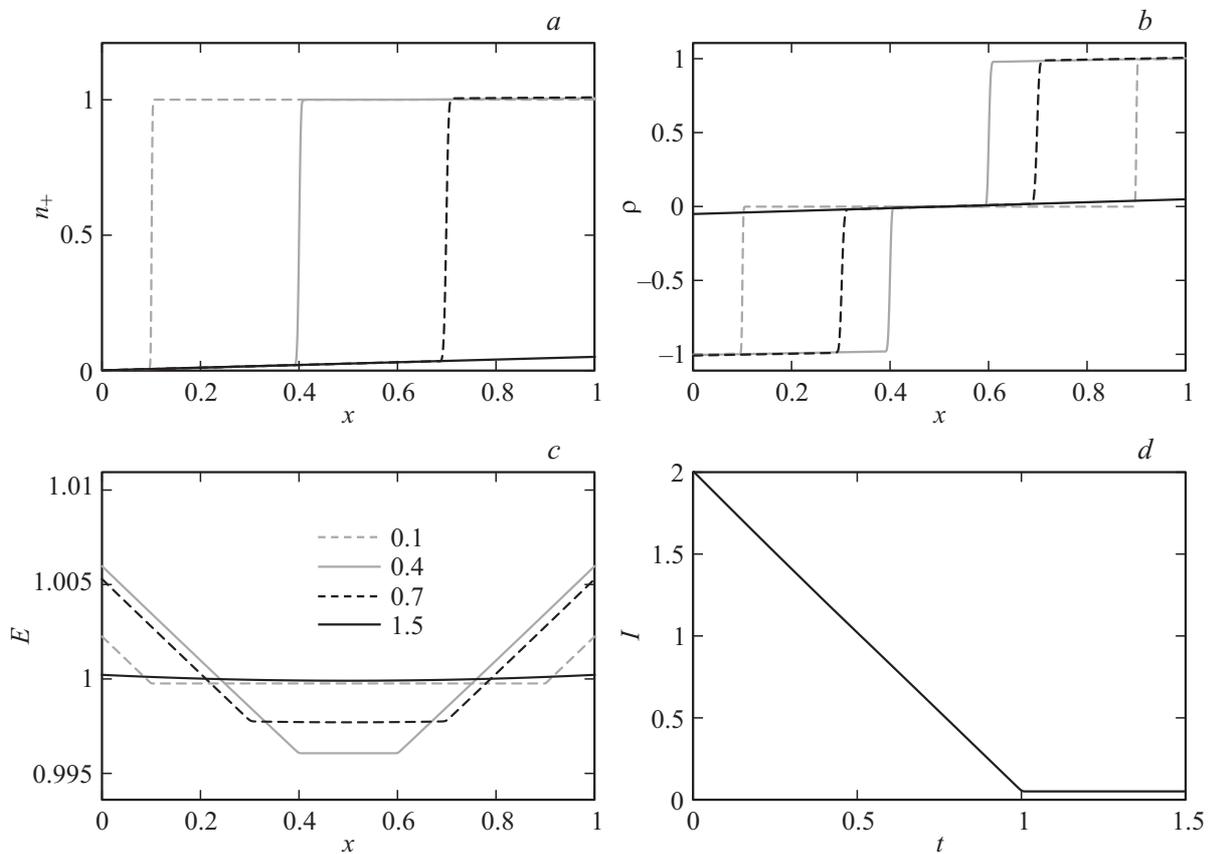


Рис. 2. Распределения безразмерных величин в несколько моментов времени при $P_0 = 0.05$ (без инъекции): a — концентрация, b — объемная плотность заряда, c — напряженность электрического поля, d — полный ток; здесь и далее значение времени для рисунков a–c указано в легенде к рисунку c.

2. Стационарное решение

Перейдем к рассмотрению результатов численного решения системы уравнений (6)–(8), полученного с упрощениями и без них. Расчеты производились при помощи пакета COMSOL Multiphysics, основанного на методе конечных элементов. Чтобы избежать про-

блем плохой численной сходимости решения в переходном режиме и получить как можно более точное решение, исходная одномерная задача была преобразована в двумерную, где „y“-координата играет роль времени. Подобный подход используется при численном решении задач о распространения ударного фронта.

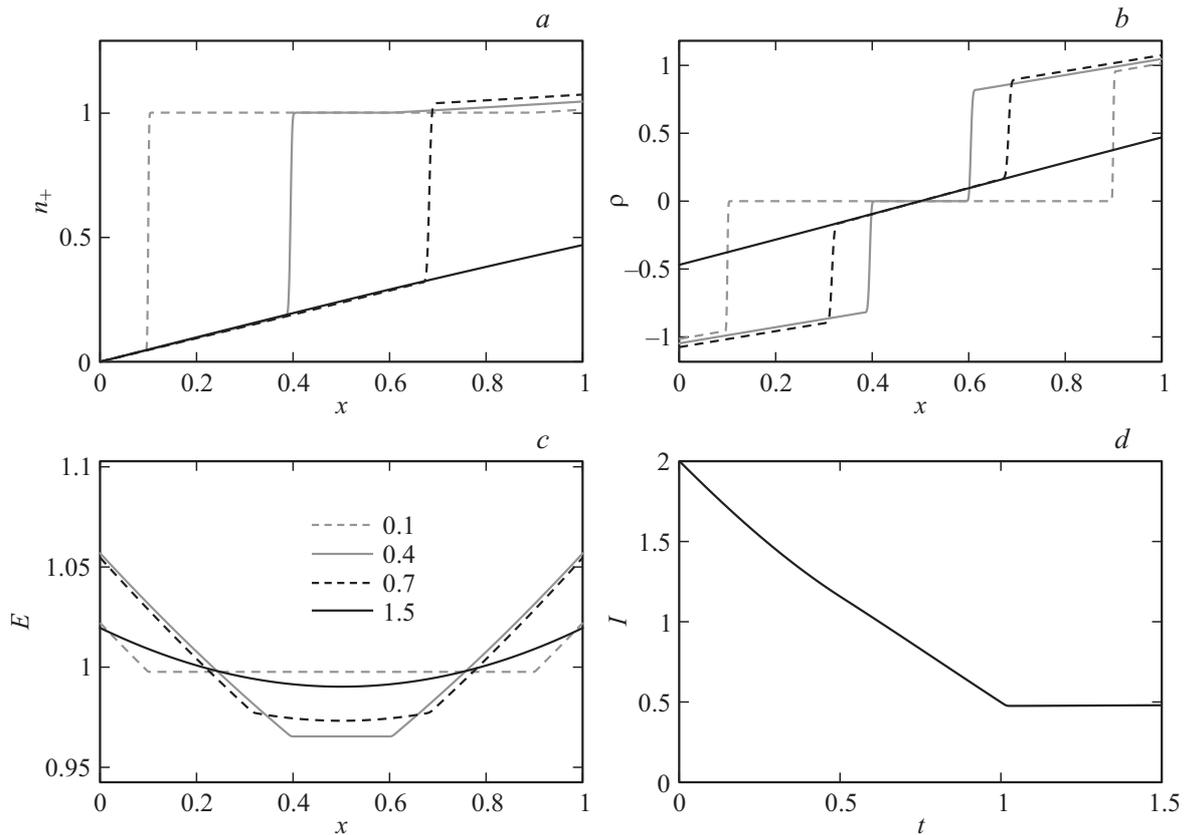


Рис. 3. Распределения безразмерных величин в несколько моментов времени при $P_0 = 0.5$ (без инжекции): *a* — концентрация, *b* — объемная плотность заряда, *c* — напряженность электрического поля, *d* — полный ток.

Примеры стационарных распределений безразмерных концентраций положительных и отрицательных ионов в МЭП представлены на рис. 1, где изображены три графика — аналитическое решение, численное решение в упрощенной (т.е. без учета влияния заряда на напряженность электрического поля и с уменьшенной диффузией) и полной постановках. На графиках представлена только первая половина МЭП. Видно, что аналитика и численное решение в упрощенной постановке практически совпадают между собой и несколько отличаются от точного решения. Во всех случаях возникают рекомбинационные слои, однако учет объемного заряда несколько изменяет структуру слоя: концентрация положительных ионов спадает более круто, а концентрация отрицательных становится существенно ниже. Главной причиной количественного различия является пренебрежение изменением распределения электрического поля под действием объемного заряда, сосредоточенного в приэлектродных слоях. Тем не менее характерная длина слоя описывается во всех случаях правильно.

Кратко проанализируем полученное решение. Под действием напряжения в объеме ячейки возникает миграционный поток ионов, обусловленный проводимостью. Однако на границе электрода поток и концентрация ионов одноименного сорта равны нулю из-за наличия „стенки“, на которой отсутствует поверхностное

зарядообразование. В результате у электрода образуется область дефицита одноименного заряда, которая хорошо видна на рис. 1, *a*. Внутри этой области происходит увеличение концентрации ионов от нулевого уровня до равновесного за счет диссоциационного зарядообразования. Характерный размер слоя определяется соотношением между интенсивностью диссоциации и миграционным токопереносом или, как следует из аналитического решения, безразмерным параметром P_0 .

Изменение концентрации отрицательных ионов (рис. 1, *b*), получаемое при учете влияния объемного заряда на электрическое поле, приводит к снижению интенсивности рекомбинации внутри приэлектродного слоя, что, в свою очередь, обуславливает усиление суммарной интенсивности объемного зарядообразования. Именно это является причиной некоторого уменьшения размера приэлектродного слоя (рис. 1, *a*) в численном решении по сравнению с приближенным аналитическим.

3. Результаты численных расчетов полной системы уравнений

Рассмотрим решение нестационарной задачи в полной постановке, т.е. без приближения о слабом влиянии объемного заряда на электрическое поле. Кроме без-

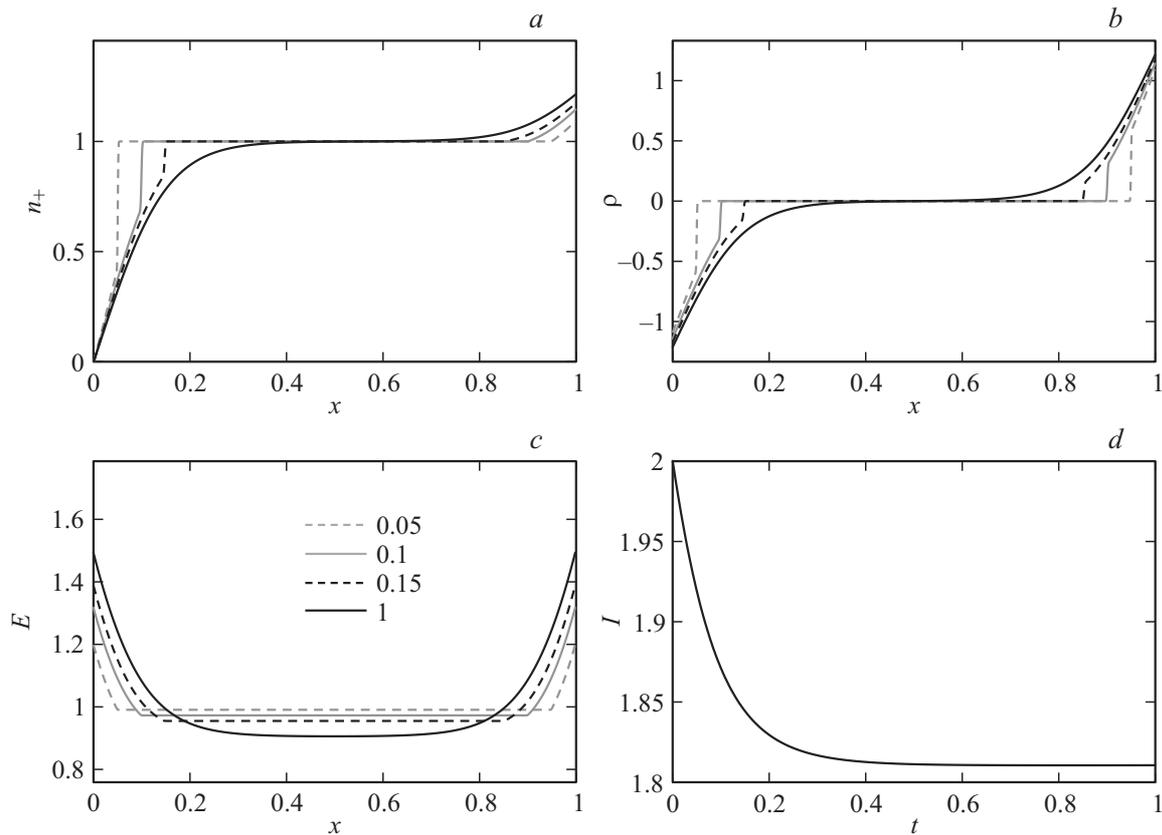


Рис. 4. Распределения безразмерных величин в несколько моментов времени при $P_0 = 10$ (без инъекции): *a* — концентрация, *b* — объемная плотность заряда, *c* — напряженность электрического поля, *d* — полный ток.

размерного параметра P_0 результаты моделирования зависят также от граничных условий, а именно от величины безразмерного тока инъекции на электродах k_{\pm} . Рассмотрим вначале случай отсутствия инъекции, когда $k_{\pm} = 0$. Ниже приведены линейные графики для разных значений безразмерного параметра.

3.1. Диссоциация без инъекции, $P_0 = 0.05$

Поскольку инъекция отсутствует, а скорость рождения ионов (диссоциация) однородна по объему, то от каждого электрода движется фронт дефицита коионов (рис. 2, *a*), формирующий у каждого из электродов области пониженной концентрации коионов, т. е. области противозаряда (рис. 2, *b*). Благодаря формированию у электродов слоев гетерозаряда напряженность электрического поля у каждого из электродов поднимается, а в середине МЭП проседает (рис. 2, *c*). После встречи фронтов в середине МЭП они проходят друг сквозь друга, нейтрализуя образовавшиеся заряженные слои, но эта нейтрализация является неполной из-за постоянно идущей объемной диссоциации. Однако, как показывает анализ безразмерного параметра P_0 , в данном случае характерное время объемного зарядообразования в 20 раз больше времени пересечения ионным фронтом межэлектродного промежутка, и поэтому диссоциация успевает

восполнять лишь малую часть заряда, гибнущего на электродах. В результате происходит существенный спад эффективной проводимости ячейки, что, в частности, видно из ампер-секундной характеристики (АСХ), представленной на рис. 2, *d*, — ток спадает более чем на порядок.

3.2. Диссоциация без инъекции, $P_0 = 0.5$

При увеличении в 10 раз значения безразмерного параметра P_0 прежде всего происходит увеличение роли диссоциационно-рекомбинационных процессов в объеме. Это выражается в том, что за время пересечения ионным фронтом межэлектродного промежутка в объеме успевают образовываться новые ионы за счет диссоциации, что видно из рис. 3, *a*. А именно в процессе движения фронтов наблюдается рост интегральной концентрации ионов обоих знаков (рис. 3, *a*, область у правого электрода). У каждого электрода формируются слои гетерозаряда (рис. 3, *b*), и изменение распределения напряженности электрического поля под действием объемного заряда становится более заметным (рис. 3, *c*). На АСХ (рис. 3, *d*) наблюдается спад тока, который, однако, в отличие от предыдущего случая становится менее существенным (изменение происходит примерно в 4 раза).

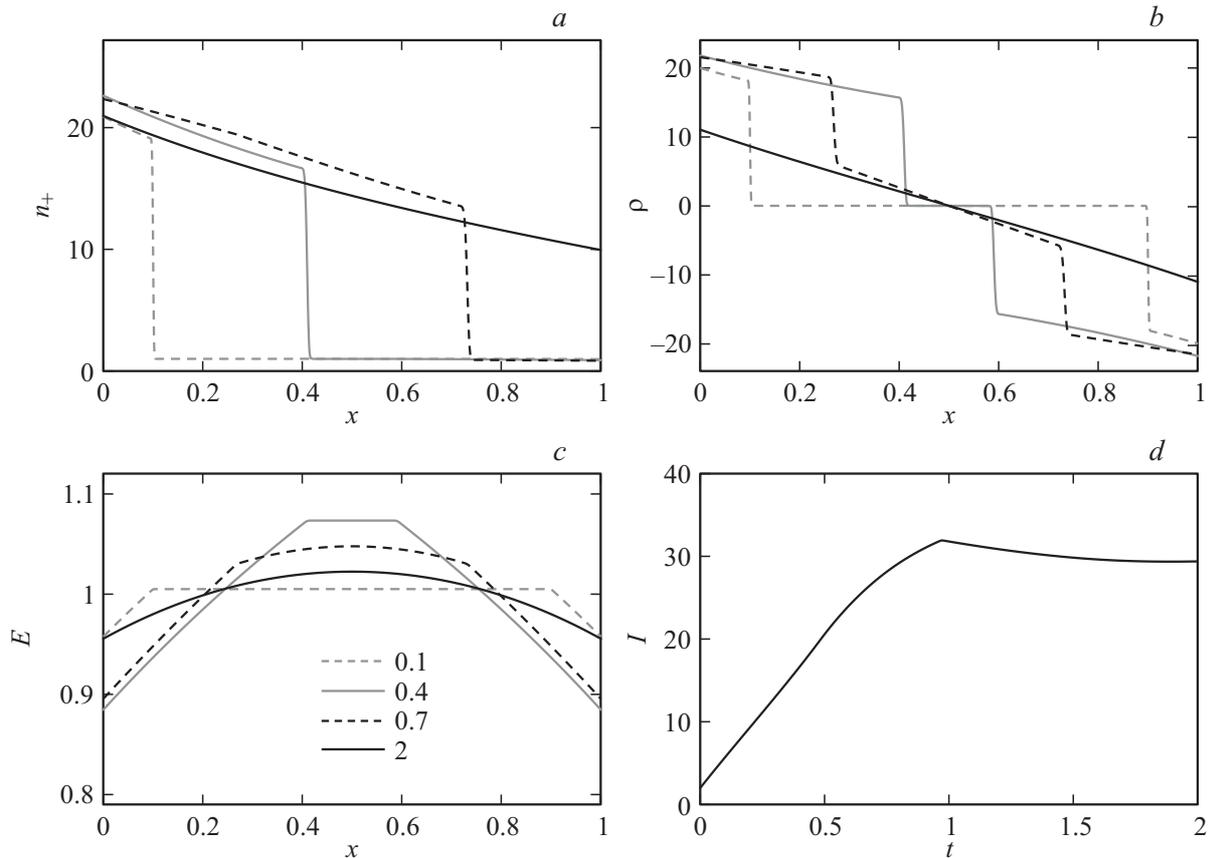


Рис. 5. Распределения безразмерных величин в несколько моментов времени при $P_0 = 0.05$ и $k_{\pm} = 20$: *a* — концентрация, *b* — объемная плотность заряда, *c* — напряженность электрического поля, *d* — полный ток.

3.3. Диссоциация без инжекции, $P_0 = 10$

Когда безразмерный параметр P_0 становится больше 1, диссоциационное зарядообразование начинает доминировать над миграционным токопереносом уже на малых расстояниях по сравнению с размером МЭП, поэтому равновесное значение концентрации достигается значительно раньше, чем ионы успевают пересечь МЭП. В результате около каждого электрода образуется четко выраженный диссоциационно-рекомбинационный слой дефицита одноименных ионов (рис. 4, *a*), в пределах которого локализуется также и область избыточного объемного гетерозаряда (рис. 4, *b*). В остальной части МЭП жидкость оказывается электронейтральной, а распределения концентраций — равновесными. С увеличением безразмерного параметра возросло и локальное усиление напряженности электрического поля в приэлектродных областях (рис. 4, *c*), однако протяженность области повышенной напряженности электрического поля уменьшилась, так как уменьшилась толщина гетерослоев. Также заметно уменьшилось и время релаксации тока (рис. 4, *d*), а спад эффективной проводимости ячейки снизился до 20%. В данном случае характерным временем установления стационарного распределения является время прохождения ионами приэлектродного

слоя, а не всего МЭП. Таким образом, результаты моделирования показывают, что распределения искомых величин подобны и определяются величиной безразмерного параметра P_0 .

3.4. Диссоциация с биполярной инжекцией, $P_0 = 0.05$, $k_{\pm} = 20$

Рассмотрим результаты моделирования для случая биполярной (одинаковой) сильной инжекции с обоих электродов, когда концентрация инжектированных ионов 20-кратно превышает их равновесное значение: $k_{\pm} = 20$, $P_0 = 0.05$.

В реальных жидкостях в области высоких напряжений инжекция осуществляется в жидкость, обладающую собственной низковольтной проводимостью. Как было установлено из исследования вольт-амперных характеристик, переход от участка низковольтной проводимости к участку высоковольтной реализуется при некотором пороговом напряжении. Это напряжение соответствует активации процесса инжекции. Исследуем модель инжекции в жидкость с некоторым фиксированным уровнем низковольтной проводимости, т. е. рассмотрим случай биполярной инжекции в жидкость, обладающую собственной низковольтной проводимостью.

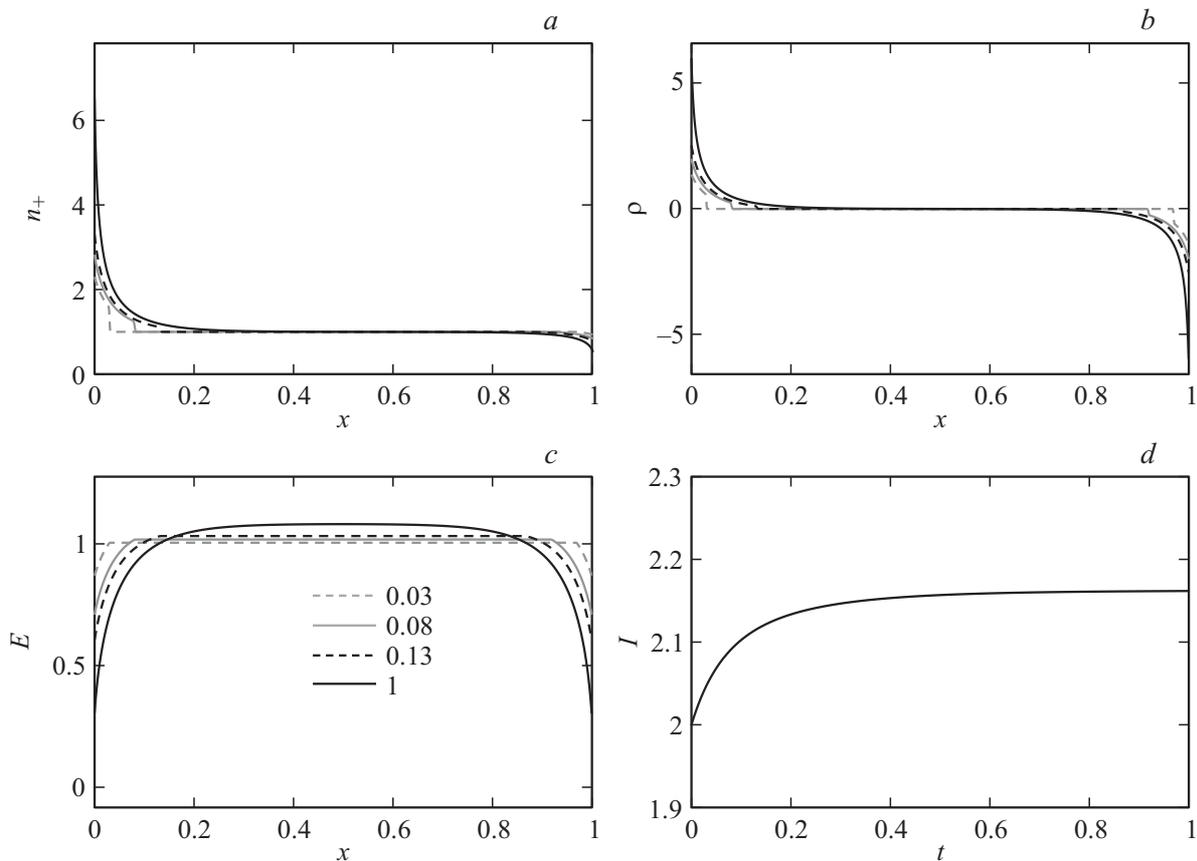


Рис. 6. Распределения безразмерных величин в несколько моментов времени при $P_0 = 10$ и $k_{\pm} = 2$: *a* — концентрация, *b* — объемная плотность заряда, *c* — напряженность электрического поля, *d* — полный ток.

Начнем со случая очень малой роли диссоциационно-рекомбинационных процессов, что наиболее близко соответствует хорошо изученному случаю инъекции в непроводящую жидкость, и рассмотрим случай, когда плотность тока инъекции многократно превышает плотность тока проводимости ($k_{\pm} = 20$). Как видно из графиков, в жидкости от электродов распространяются фронты повышенной концентрации ионов (рис. 5, *a*), однако амплитуда фронтов существенно падает (примерно в два раза) из-за рекомбинации с противоположными, возникающими в объеме за счет диссоциации и инжантированными с противоположного электрода. Избыток коионов в приэлектродных областях приводит к формированию объемного заряда, одноименного с электродом знака (рис. 5, *b*), что, в свою очередь, снижает напряженность электрического поля у каждого из электродов и поднимает ее в середине МЭП (рис. 5, *c*). Поскольку суммарная концентрация ионов в объеме жидкости повышается на протяжении переходного процесса, то на АСХ наблюдается рост тока (рис. 5, *d*). Однако после встречи фронтов противоположно заряженных ионов в объеме усиливается рекомбинация, и рост тока немного замедляется. А затем, когда фронты достигают противозлектродов, ток немного падает. Этот случай является примером, когда рекомбинация в объеме оказы-

вает заметное влияние как на локальные распределения искомых величин, так и на интегральные характеристики ячейки, приводя к спаду полного тока.

3.5. Диссоциация с биполярной инъекцией, $P_0 = 10, k_{\pm} = 2$

Теперь перейдем к случаю, когда диссоциационно-рекомбинационные процессы в объеме начинают играть значительную роль и на электродах задано инъекционное зарядообразование. В этом случае амплитуда фронта повышенной концентрации ионов (рис. 6, *a*) очень быстро падает вблизи каждого инжантирующего электрода, и фронты гомозаряда практически не проникают внутрь МЭП. Это происходит из-за очень высокой роли рекомбинационных процессов. Причем важно отметить, что подобный спад заряда происходит в „одномерной“ системе, где исключается возможность снижения концентраций из-за растекания ионов в поперечном направлении. В результате в жидкости образуются два инъекционно-рекомбинационных приэлектродных слоя гомозаряда (рис. 6, *b*), размер которых сопоставим с размерами приэлектродных диссоциационно-рекомбинационных слоев гетерозаряда, полученных выше при том же значении P_0 , но без инъекции. Напряженность электрического

поля у каждого электрода снижается под действием гомозаряда, однако размер этой области возмущения напряженности становится малым (рис. 6, *c*). На АСХ наблюдается небольшой рост тока (менее чем на 10%) притом, что ток инжекции двукратно превышает ток проводимости (рис. 6, *d*).

4. Заключение

В слабых электролитах — жидких диэлектриках — при прохождении тока возникают неравновесные диссоциационно-рекомбинационные слои. При отсутствии инжекции у электродов формируются слои, эффективная проводимость которых понижена, что выражается в спаде интегрального тока в ячейке. Соответственно при проведении измерения низковольтной проводимости жидких диэлектриков для получения корректного результата необходимо выбирать такие условия, чтобы выполнялось соотношение $P_0 \gg 1$.

Структура слоев существенно зависит от величины безразмерного тока k_{\pm} . При значениях $k_{\pm} < 1$ инжектированные ионы рекомбинируют в приэлектродном слое с ионами проводимости и не проникают в объем жидкости. При $k_{\pm} = 1$ слои не возникают. При $k_{\pm} > 1$ инжектируемые ионы эффективно проникают в объем только при малых значениях безразмерного параметра P_0 , а в противном случае (при $P_0 > 1$) инжектированные ионы быстро рекомбинируют, образуя ионизационно-рекомбинационные слои с характерным расстоянием проникновения $1/P_0$.

Даже в тех случаях, когда инжектируемые ионы проникают в жидкость сквозь встречный поток ионов проводимости, при $P_0 \gg 1$ они очень слабо влияют на полный ток, протекающий сквозь ячейку. Поэтому, анализируя экспериментальные данные по вольт-амперной характеристике ячейки с жидким диэлектриком, можно сделать ошибочные выводы о роли тока инжекции. Так, даже малое отклонение скорости роста суммарного интегрального тока с напряжением от линейного может свидетельствовать о существенном преобладании плотности тока инжекции над током проводимости (особенно в случае задач, не обладающих одномерной симметрией).

Неравновесный диссоциационно-рекомбинационный механизм формирования объемного заряда способен объяснить практически весь спектр зарядовых структур, обнаруженных в жидких диэлектриках, а также пороговый характер электрогидродинамических эффектов. Следует отметить, что этот механизм реализуется даже в слабонеоднородных полях, что характерно и для электрогидродинамических течений [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке СПбГУ, грант № 11.0.65.2010. Исследования были проведены с использованием вычислительных ресурсов Ресурсного центра „Вычислительный центр СПбГУ“ (<http://cc.spbu.ru>).

Список литературы

- [1] Гросу Ф.П., Болога М.К., Блощицын В.В., Стишков Ю.К., Кожеевников И.В. // Электронная обработка материалов. 2007. Т. 43. Вып. 5. С. 16–38.
- [2] Стишков Ю.К., Остапенко А.А. Электрогидродинамические течения в жидких диэлектриках. Л.: Изд-во Ленинградского университета, 1989. 174 с.
- [3] Vartanyan A.A., Gogosov V.V., Polyansky V.A., Shaposhnikova G.A. // J. Electrostatics. 1989. Vol. 23. P. 431–439.
- [4] Polyansky V.A., Pankratieva I.L. // J. Colloid and Interface Science. 2000. Vol. 230. P. 306–311.
- [5] Стишков Ю.К. // ДАН СССР. 1986. Т. 288. Вып. 4. С. 861–865.
- [6] Стишков Ю.К., Рычков Ю.М. // Электронная обработка материалов. 1981. Вып. 6. С. 44–48.
- [7] Семенихин Н.М., Жолковский Э.К. // Электрохимия. 1982. Вып. 18. № 5. С. 691–695.
- [8] Жакин А.И. // УФН. 2006. Т. 176. Вып. 3. С. 289–310.