

О БИПОЛЯРНЫХ ПРИЭЛЕКТРОДНЫХ СЛОЯХ В СЛАБОПРОВОДЯЩИХ ЖИДКОСТЯХ

© 2000 г. В. А. Полянский, И. Л. Панкратьева

Институт механики МГУ

119899 Москва, Мичуринский просп., 1

Поступила в редакцию 02.09.98 г.

Развита теория биполярных приэлектродных структур, возникающих при определенных условиях в слабопроводящих жидкостях под влиянием приложенных электрических полей. Такие структуры были обнаружены экспериментально [1, 2] с помощью зондовых измерений распределения напряженности поля вблизи плоских электродов электролитической ячейки, заполненной слабопроводящей жидкостью типа технического жидкого диэлектрика с проводимостью порядка 10^{-11} См/м.

ВВЕДЕНИЕ

Прогресс в изучении механизма взаимодействия электрического поля с неполярными техническими жидкими диэлектриками, проводимости которых обусловлена главным образом диссоциацией малой примеси электролитов и электрохимической инъекцией ионов с поверхности электродов, во многом определяется решением вопроса о том, как происходит электризация, т.е. образование объемного заряда в среде.

Теоретически установлено, что электризация среды может происходить в сильнео неоднородных полях за счет воздействия поля на скорость диссоциации молекул [1–3]. Экспериментальные данные показывают, что важная роль в электризации принадлежит также поверхностным электрохимическим процессам, которые сопровождаются инъекцией униполярного заряда в среду. В экспериментах с помощью зондовых измерений напряженности поля вблизи плоских электродов в электролитической ячейке [4, 5] обнаружена необычная слоистая структура заряженной приэлектродной области, в которой прилегающий к электроду слой имеет одноименный с электродом объемный заряд. Далее располагается слой с противоположным зарядом и только затем начинается квазинейтральная область жидкости. В результате воздействия поля на такую структуру противоположно заряженный слой прижимается к поверхности электрода, а одноименный – отталкивается от нее. При этом в приэлектродной области перераспределяется давление и возникает ситуация, характерная для проявления известной в гидродинамике релей-тейлоровской неустойчивости, когда в поле сил тяжести тяжелый слой жидкости располагается над более легким. С увеличением напряженности приложенного поля происходит потеря устойчивости плоского поля, которая сопровождается появлением на-

блюдаемых экспериментально [6] хаотических движений в жидкости. Одно из объяснений этого эффекта связано с ростом потока инжектированных ионов при увеличении поля [7].

Теоретическое моделирование биполярных приэлектродных структур предпринималось в [5, 8]. В работе [5] для этого было сделано допущение об изменении специальным образом коэффициентов подвижности носителей заряда при удалении от поверхности электрода. Это объяснялось постепенным преобразованием инжектированного с поверхности молекулярного иона в кластер большого размера, состоящий из иона и нейтральных молекул жидкости. В работе [8], в рамках обычной модели среды с двумя сортами ионов при учете диффузии и электрохимических реакций в объеме и на поверхности электродов, биполярный слой был рассчитан без привлечения дополнительных предположений нефизического характера. Однако характерная толщина слоя в теории получилась на несколько порядков меньше, чем в эксперименте. Вся структура с изменением знака объемного заряда помещалась в пределах узкого диффузионного пограничного слоя, толщина которого в жидких средах сравнима с диаметром используемого для измерений зонда. В работе [9] для моделирования взаимодействия слабопроводящей среды с полем предложена более сложная модель с тремя сортами ионов. На основе этой модели были построены квазистационарные биполярные приэлектродные структуры с характерными размерами, близкими к полученным в экспериментах [4, 5]. Дальнейшие исследования, однако, показали, что слой, заряженный противоположно электроду, постепенно размывается под действием диффузии и миграции ионов в поле за времена, порядка нескольких десятков времен релаксации заряда в среде.

Ниже для исследования приэлектродной области используется усовершенствованная по сравнению с [9] модель жидкости с тремя сортами ионов.

ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Рассмотрим среду, состоящую из неполярной диэлектрической жидкости и малой примеси ионов трех сортов [9], из которых два ("природные" ионы) образуются в результате диссоциации молекул электролитов различной природы, всегда присутствующих в рассматриваемых "технических" жидкостях в виде примесей. Ионы третьего сорта образуются на электроде в результате поверхностной электрохимической реакции из молекул примеси и инжектируются в среду. Будем считать, что степень ионизации мала и электрохимические реакции в объеме и на поверхности слабо возмущают величину концентрации нейтральных молекул примеси.

Задачу о расчете движения ионных компонентов среды под действием поля будем решать в одномерной постановке, когда жидкость находится между двумя плоскими электродами, характерные размеры которых значительно превосходят расстояние L между ними. Выбирая координатную ось x в направлении, перпендикулярном плоскости электродов, запишем уравнения электрогидродинамики [9] для концентраций ионов и поля в виде

$$\begin{aligned} \frac{d(n_1 U_1)}{dx} &= -\beta n_1 n_3, \\ \frac{d(n_2 U_2)}{dx} &= w - \alpha n_2 n_3, \\ \frac{d(n_3 U_3)}{dx} &= w - \alpha n_2 n_3 - \beta n_1 n_3, \\ n_i U_i &= -D_i \frac{dn_i}{dx} - \operatorname{sgn} e_i b_i n_i \frac{dF}{dx}, \quad i = 1-3, \\ \epsilon \frac{d^2 F}{dx^2} &= -4\pi q, \quad E = -\frac{dF}{dx}, \quad q = \sum_i e_i n_i, \end{aligned} \quad (1)$$

$$e_1 > 0, \quad e_2 > 0, \quad e_3 < 0.$$

Здесь n_i , U_i , D_i , b_i – концентрация, скорость, коэффициенты диффузии и подвижности ионов i -того сорта с зарядом e_i , F – электрический потенциал, E – напряженность поля, q – плотность объемного заряда, ϵ – диэлектрическая проницаемость среды. Индекс 1 относится к инжектированным ионам, индексы 2 и 3 – к природным ионам. Считается для определенности, что инжектируются положительные ионы.

В правых частях первых трех уравнений источник членов описывают объемную реакцию диссоциации нейтральных молекул примеси на положительные и отрицательные природные ионы со скоростью w , реакцию рекомбинации этих ионов между собой с константой скорости α и рекомбинацию инжектированных ионов с ионами жидкости противоположного знака с константой скорости β . Учетом последней реакции рассматриваемая модель отличается от модели [9].

Граничные условия на поверхностях электродов для концентраций ионов запишем с учетом поверхностных электрохимических процессов образования ионов и их поглощения. Будем считать, что на поверхностях электродов рекомбинируют ионы всех сортов, а поверхностная ионизация идет только на одном из электродов, например, на аноде. Это соответствует представлениям о том, что нейтральные молекулы какой-либо примеси, содержащейся в несущей жидкости, подходя к положительно заряженной поверхности металла, отдают металлу электроны и превращаются в положительные ионы. Под действием сил отталкивания от одноименно заряженного электрода эти ионы возвращаются в жидкость. Интенсивность потока инжектируемых ионов, вообще говоря, зависит от величины поля, которое создается вблизи поверхности электрода за счет внешнего источника и объемного заряда межэлектродного промежутка. При записи выражения для потока инжектированных ионов во многих работах используются различного рода феноменологические представления, справедливость которых устанавливается косвенно. Например, по форме вольт-амперной характеристики и по характеру отклика тока на импульсное изменение приложенного потенциала [8, 10], по структуре объемного заряда в приэлектродной области [9], по величине тока выноса из канала с металлическими стенками, по которому течет слабопроводящая жидкость [11] и т.д. Ниже принята линейная аппроксимация зависимости потока инжектированных ионов от напряженности поля на поверхности электрода.

С учетом указанных предположений граничные условия на поверхностях электродов имеют вид

$$\begin{aligned} n_1 U_1 &= A_1 |E| + B_1 - K_1 n_1, \quad x = 0, \\ n_i U_i &= -K_i n_i, \quad i = 1, 2, \quad x = 0, \\ n_i U_i &= K_i n_i, \quad i = 1-3, \quad x = L, \end{aligned} \quad (2)$$

$$A_1 = \operatorname{const}, \quad B_1 = \operatorname{const}, \quad K_i = \operatorname{const}, \quad i = 1-3.$$

$$F(0) = F_w, \quad (F_w > 0), \quad F(L) = 0. \quad (3)$$

Здесь K_i , A_1 , B_1 – параметры поверхностных электрохимических процессов. Все входящие в уравнения и граничные условия константы считаются заданными. Методика оценки величин этих кон-

стант для рассматриваемой модельной среды на основе имеющихся экспериментальных данных обсуждалась ранее [9]. При отсутствии объемного заряда в межэлектродном промежутке напряженность электрического поля на поверхности анода $E_w = F_w/L$.

Интегрирование уравнений (1) с граничными условиями (2)–(3) позволяет найти распределения концентраций ионов и напряженности поля в жидкости.

Сформулированная задача решается численно на основе разработанного авторами пакета программ CELL. Уравнения и граничные условия записываются в безразмерном виде с характерными параметрами, соответствующими трансформаторному маслу [9] с проводимостью $\sigma_0 = 1.16 \times 10^{-11}$ См/м. Характерное значение коэффициента диффузии ионов $D_0 = 10^{-9}$ м²/с. По этим значениям из соотношения Эйнштейна вычисляется характерное значение коэффициента подвижности ионов b_0 и характерная концентрация ионов n_0 . Коэффициент рекомбинации природных ионов α_0 вычисляется по соотношению Ланжевена, а характерная скорость диссоциации w_0 рассчитывается из условия равновесия реакции образования природных ионов.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Исследование биполярных структур. Решение сформулированной выше задачи показало, что имеется определенный достаточно узкий диапазон параметров модели, когда реализуется обнаруженная в эксперименте биполярно заряженная приэлектродная структура. Вне этого диапазона типичные структуры в приэлектродном слое имеют две разновидности. При слабой инжекции ионов – непосредственно к поверхности примыкает заряженный противоположно электроду дебаевский слой, наличие которого приводит к увеличению напряженности поля на поверхности. При сильной инжекции весь приэлектродный слой заряжен одноименно с электродом, а поле на электроде – меньше приложенного.

В промежуточной ситуации появление биполярной структуры определяется конкуренцией нескольких процессов: интенсивностью инжекции, миграцией инжектированных ионов под действием поля и их рекомбинацией с природными ионами противоположного знака. Приводимые ниже результаты расчетов иллюстрируют влияние этих факторов на строение слоя. Входящие в модель параметры имели следующие значения: коэффициенты подвижности, скорость диссоциации и коэффициент рекомбинации природных ионов принимались равными, соответственно, b_0 , w_0 , α_0 ; а коэффициенты подвижности и рекомби-

нации инжектированных ионов и приложенная разность потенциалов варьировались.

Структура заряженного приэлектродного слоя и ее эволюция при изменении коэффициента подвижности b_1 представлена на рис. 1 для значения коэффициента рекомбинации $\beta = 0.3\alpha_0$. Приложенное значение потенциала $F_w = 2000$ кТ/е, где e – заряд протона. По оси ординат отложена плотность объемного заряда q в единицах en_0 . По оси абсцисс на всех рисунках отложено безразмерное расстояние x/L от поверхности анода. Во всех расчетах бралось $L = 0.005$ м. Видно, что при малой величине подвижности b_1 приэлектродный слой положительного заряда достаточно узок (кривая 1). Инжектированные ионы, медленно мигрируя под действием поля через дебаевский слой природных отрицательных ионов, успевают рекомбинировать с ними на близком расстоянии от инжектирующей поверхности. С увеличением коэффициента подвижности b_1 время пребывания инжектированных ионов в зоне избытка отрицательных ионов и, соответственно, скорость их рекомбинации уменьшаются. Область положительного объемного заряда растет (кривые 2–4). Дальнейшее увеличение b_1 (больше $0.5b_0$) приводит к исчезновению зоны отрицательного объемного заряда, поскольку инжектированные ионы не успевают рекомбинировать в дебаевском слое у анода. Приэлектродный слой становится униполярным (кривая 5).

Распределение напряженности электрического поля в единицах 10^3 кТ/еL при разных b_1/b_0 по-

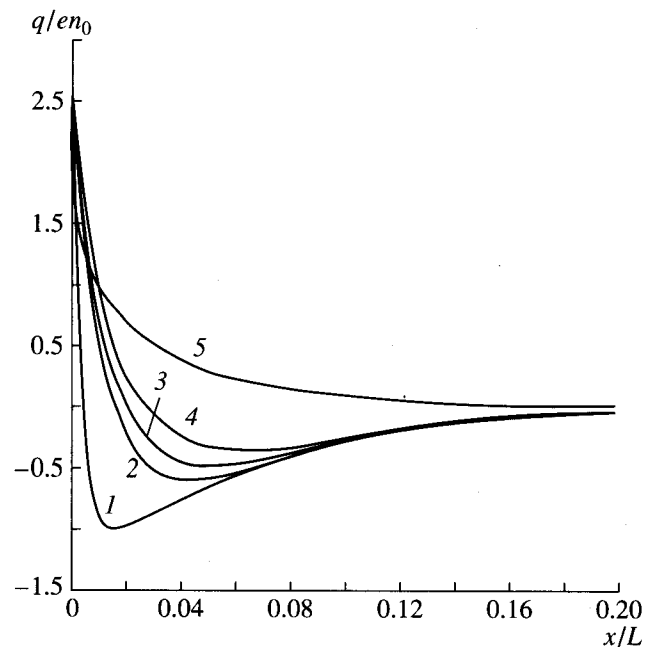


Рис. 1. Распределение плотности объемного заряда q/en_0 в прианодной области для различных значений подвижности инжектированных ионов b_1/b_0 . $F_w = 2000$ кТ/е, $\beta = 0.3\alpha_0$. Значения b_1/b_0 на кривых: 1 – 0.001; 2 – 0.05; 3 – 0.07; 4 – 0.1; 5 – 0.5.

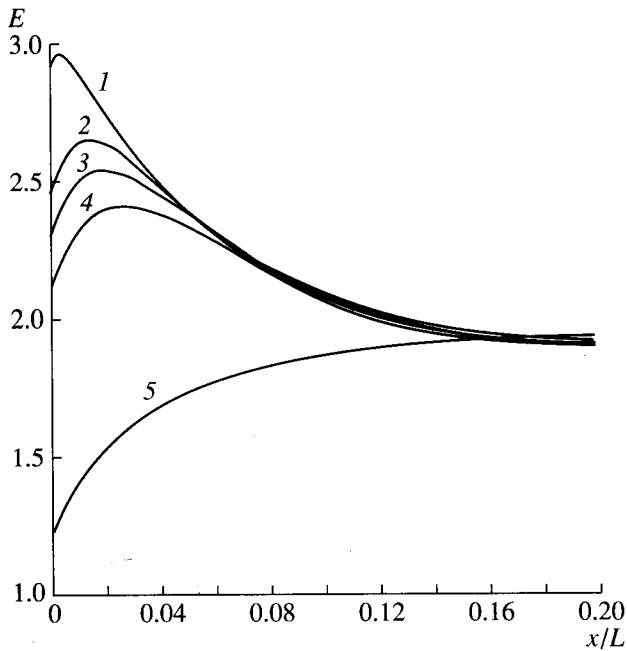


Рис. 2. Распределение напряженности поля $E/(10^3 kT/eL)$ в прианодной области для различных значений подвижности инжектированных ионов b_1/b_0 . $F_w = 2000 kT/e$, $\beta = 0.3\alpha_0$. Значения b_1/b_0 на кривых: 1 – 0.01; 2 – 0.05; 3 – 0.07; 4 – 0.1; 5 – 0.5.

казано на рис. 2. Видно, что характерной чертой биполярных структур является немонотонное изменение поля в приэлектродной области с максимумом в точке изменения знака заряда слоя (кри-

вые 1–4). Увеличение подвижности инжектированных ионов отодвигает точку максимума от анода. Отметим, что именно наличие экстремума поля позволило экспериментально обнаружить биполярные слои вблизи электродов [4, 5].

Влияние изменения коэффициента рекомбинации β инжектированных ионов с ионами жидкости на структуру слоя и распределение поля показано на рис. 3, 4 для значения подвижности $b_1 = 0.1b_0$ и величины приложенного напряжения $F_w = 2000 kT/e$. Из рис. 3 видно, что распределение плотности объемного заряда меняется с уменьшением β аналогично тому, как происходит изменение при увеличении коэффициента подвижности b_1 . При малых значениях β слой становится униполярным (кривая 1), а распределение поля – монотонным (рис. 4, кривая 1).

Сравнение с экспериментальными данными [4, 5] показывает, что имеется хорошее согласие по расстояниям точек экстремума поля от поверхности электрода. В [4, 5] было отмечено некоторое количественное различие в распределениях поля в биполярных структурах у анода и катода. В рамках данной модели среды такое различие можно объяснить разными кинетическими и транспортными свойствами ионов, которые образуются в поверхностных электрохимических реакциях на электродах с разным знаком потенциала. Из рис. 1–4 следует, что задавая несимметричным образом коэффициенты b_1 и β у катода и анода, можно получить несимметричные приэлектрод-

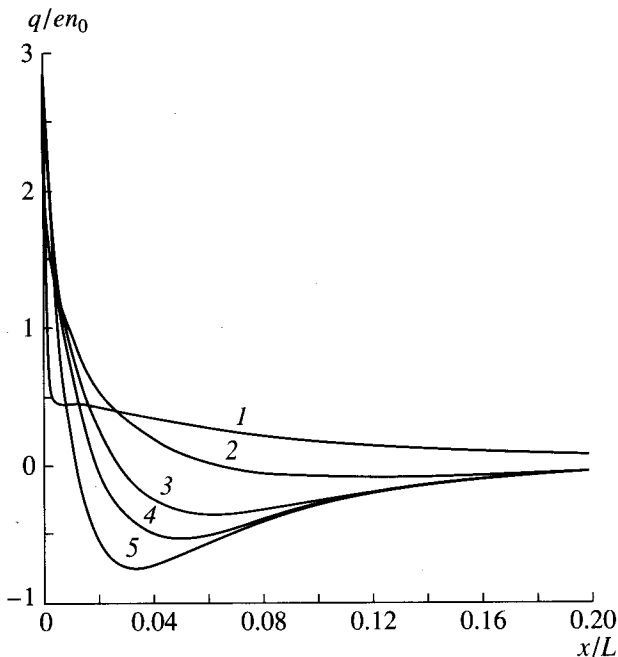


Рис. 3. Распределение плотности объемного заряда q/en_0 в прианодной области для различных значений коэффициента рекомбинации инжектированных ионов β . $F_w = 2000 kT/e$, $b_1/b_0 = 0.1$. Значения β/α_0 на кривых: 1 – 0.01; 2 – 0.1; 3 – 0.3; 4 – 0.5; 5 – 1.0.

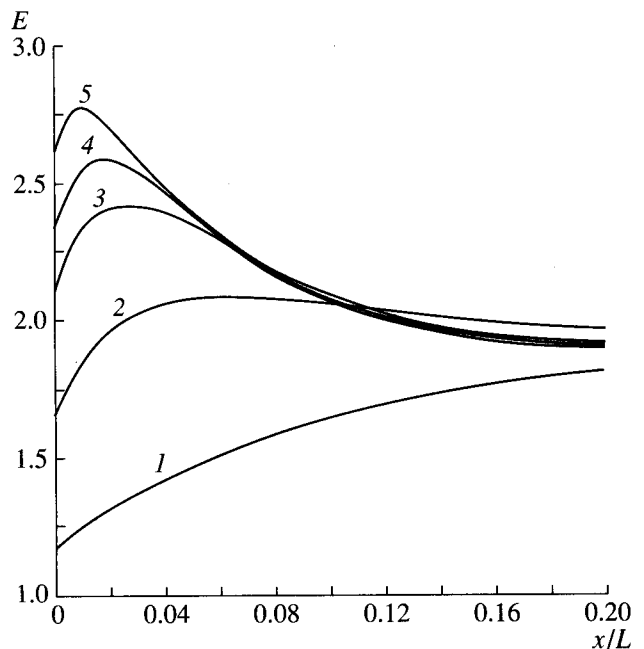


Рис. 4. Распределение напряженности поля $E/(10^3 kT/eL)$ в прианодной области для различных значений коэффициента рекомбинации инжектированных ионов β . $F_w = 2000 kT/e$, $b_1/b_0 = 0.1$. Значения β/α_0 на кривых: 1 – 0.01; 2 – 0.1; 3 – 0.3; 4 – 0.5; 5 – 1.0.

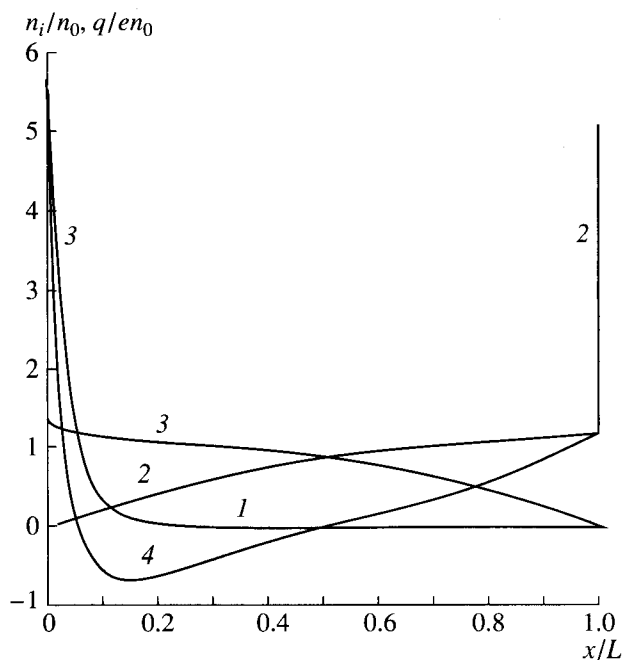


Рис. 5. Распределения концентраций ионов n_i/n_0 и плотности объемного заряда q/en_0 в межэлектродном промежутке при $F_w = 10^4 kT/e$, $b_1 = 0.035b_0$, $\beta = 0.3\alpha_0$. 1 - n_1/n_0 , 2 - n_2/n_0 , 3 - n_3/n_0 , 4 - q/en_0 .

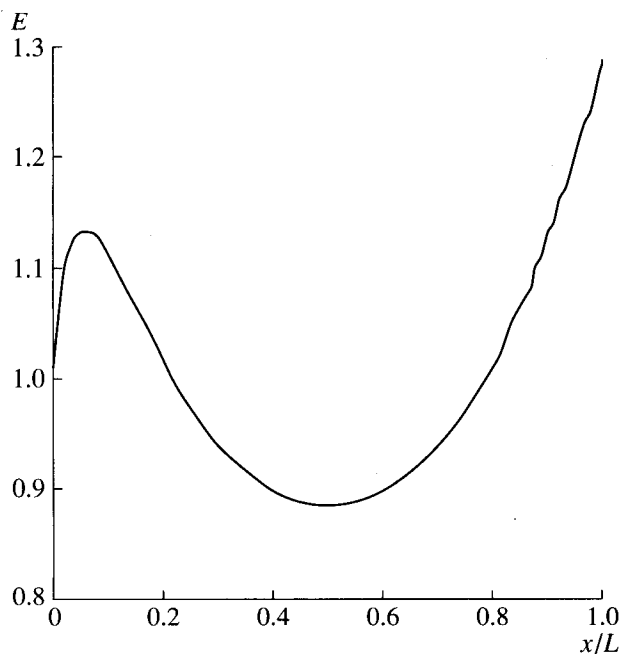


Рис. 6. Распределение напряженности поля $E/(10^4 kT/eL)$ в межэлектродном промежутке при $F_w = 10^4 kT/e$, $b_1 = 0.035b_0$ и $\beta = 0.3\alpha_0$.

ные распределения заряда и поля. Очевидно, что на катоде нужно при этом задавать инжекцию отрицательных ионов, рекомбинирующих с положительными ионами жидкости.

Увеличение приложенной к электродам разности потенциалов в определенном диапазоне приводит к росту толщины биполярного слоя и величины экстремума поля. На рис. 5 показаны распределения концентраций ионов, отнесенных к n_0 (кривые 1–3), и плотности объемного заряда (кривая 4) во всем межэлектродном промежутке для $F_w = 10^4 kT/e$, $b_1 = 0.035b_0$, $\beta = 0.3\alpha_0$. Видно, что с увеличением поля происходит сокращение квазинейтральной области, причем толщина заряженных слоев растет. Узкие приэлектродные диффузионные слои положительных и отрицательных ионов показаны вертикальными отрезками линий 2 (вблизи катода) и 3 (вблизи анода). В масштабе рис. 5 структура этих слоев не видна. Распределение напряженности поля в единицах $10^4 kT/eL$ представлено на рис. 6. Во всем межэлектродном промежутке распределение поля существенно неоднородно, имеются два экстремума. Изменение поля в окрестности максимума обусловлено прианодной биполярной структурой.

Дальнейшее увеличение приложенной разности потенциалов приводит к росту положительно заряженного прианодного слоя за счет усиления инжекции. При этом исчезает биполярная структура, и изменение поля во всем промежутке становится монотонным.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приложенная модель слабопроводящей жидкости позволяет описать экспериментально обнаруженную сложную биполярную приэлектродную структуру и указать диапазон эффективных параметров среды, при которых такая структура существует. Удовлетворительное согласие теоретических и экспериментальных данных дает косвенное свидетельство того, что жидкости, экспериментально исследованные в [4, 5] (вазелиновое и трансформаторное масла с малыми добавками бутилового спирта, иода или изоамилового эфира в ячейке с медными электродами) обладают следующими свойствами. В объеме жидкости идет процесс образования и рекомбинации ионов из молекул примеси. С поверхности электрода происходит электрохимическая инжекция ионов, подвижность которых в электрическом поле меньше подвижности ионов жидкости. Инжектированные ионы рекомбинируют в объеме с ионами жидкости, причем коэффициент их рекомбинации порядка коэффициента рекомбинации ионов жидкости между собой.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 98-01-00109.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Анфельбаум М.С., Полянский В.А. // Магнитн. гидродинамика. 1982. № 1. С. 71.

2. Панкратьева И.Л., Полянский В.А. // Прикл. математика и механика. 1985. Т. 49. № 5. С. 766.
3. Pontiga F., Castellanos A. // Proc. of 12th Intern. Conf. on Conduction and Breakdown in Dielectric Liquids. Roma. 1996. P. 122.
4. Стишков Ю.К., Рычков Ю.М. // Коллоид. журн. 1978. Т. 41. № 6. С. 1204.
5. Рычков Ю.М. // Изв. АН БССР. Сер. физ.-энерг. наук. 1985. № 3. С. 104.
6. Malraison B., Atten P. // Phys. Rev. Lett. 1982. V. 49. P. 723.
7. Chicon R., Castellanos A., Martin E. // J. Fluid Mech. 1997. V. 344. P. 43.
8. Gogosov V.V., Polyansky V.A., Shaposhnikova G.A., Vartanyan A.A. // J. Electrostatics. 1989. V. 23. P. 431.
9. Панкратьева И.Л., Полянский В.А. // ПМТФ. 1995. Т. 36. № 4. С. 36.
10. Artana G., Romat H., Touchard G., Dikarev B. // Proc. of 12th Intern. Conf. on Conduction and Breakdown in Dielectric Liquids. Roma. 1996. P. 137.
11. Прибылов В.Н. // Коллоид. журн. 1996. Т. 58. № 4. С. 524.