

01

Численное исследование вольт-амперных характеристик слабопроводящей жидкости между протяженными параллельными электродами

© М.И. Петухов, В.А. Демин

Пермский государственный национальный исследовательский университет,
614068 Пермь, Россия
e-mail: geniusmaxp@yandex.ru

Поступило в Редакцию 30 января 2025 г.
В окончательной редакции 22 апреля 2025 г.
Принято к публикации 13 мая 2025 г.

Представлены результаты решения задачи о прохождении постоянного электрического тока через слабопроводящую жидкость, находящуюся между двумя плоскими металлическими электродами, с учетом влияния на электромиграционные процессы пространственной неоднородности концентрации и степени диссоциации ионных пар. Поведение ионов проводимости и ионных пар описано при помощи электрокинетических уравнений. Эта система уравнений в совокупности с граничными условиями на концентрационные потоки позволяет смоделировать окислительно-восстановительный процесс на электродах, в ходе которого в объеме между электродами устанавливаются стационарные профили концентрации и электрического потенциала. Показано, что существенная нелинейность рассматриваемых процессов приводит к топологически разным вольт-амперным характеристикам, которые непрерывным образом перестраиваются друг в друга при изменении управляющих параметров задачи. С практической точки зрения данное исследование позволяет провести более глубокий анализ явлений, происходящих в ходе технологического процесса протонирования кристалла ниобата лития, погруженного в расплав бензойной кислоты.

Ключевые слова: вольт-амперные характеристики, жидкий диэлектрик, численное моделирование.

DOI: 10.61011/JTF.2025.11.61589.14-25

Введение

В настоящее время жидкие диэлектрики имеют множество технических приложений. Они используются в качестве изоляторов в таких электротехнических устройствах, как трансформаторы, конденсаторы и т.д. Однако жидкие диэлектрики обладают слабой проводимостью, природа которой имеет весьма сложный характер. Для оценки применимости слабопроводящих сред в конкретном устройстве требуется глубокое изучение их свойств, которые определяют рабочий диапазон диэлектрика. В связи с этим приходится проводить множество испытаний, что становится особенно актуальным при миниатюризации устройств. Помимо прямых экспериментов, поведение диэлектрика в тех или иных ситуациях изучается теоретическими методами, которые с развитием вычислительных технологий становятся все более и более результативными. Решения поставленных подобным образом задач позволяют продемонстрировать особенности поведения жидких диэлектриков в различных системах и обнаружить закономерности, не регистрируемые в экспериментах из-за различных ограничений. Зачастую в некоторых случаях проявляется очень сложное поведение диэлектрика, вызывающее множество вопросов в силу нестыковки результатов экспериментов с известными ранее данными.

Даже, казалось бы, простая по своей постановке задача, в которой жидкий диэлектрик помещается между двумя электродами, на которых поддерживается постоянная разность потенциалов, вследствие чего между ними возникает упорядоченное движение ионов, до сих пор является весьма нетривиальной с точки зрения наблюдаемых явлений. Дело в том, что детальное изучение процесса прохождения электрического тока через слабопроводящую среду раскрывает большое многообразие физико-химических механизмов, оказывающих влияние нахождение тока даже в такой простой геометрии [1,2]. Различие в постановке отражается, прежде всего, в химических процессах, проходящих как в объеме диэлектриков, так и в области их контакта с электродами. В зависимости от выбора материалов, наличия примесей, присутствия ионизирующего излучения и прочих факторов, взаимодействие пары диэлектрик-электрод в одном опыте может сильно отличаться от другого. Так, прохождение электрического тока может сопровождаться растворением электродов или электроосаждением на них растворенных веществ [2]. Массоперенос в процессе прохождения тока связан, в первую очередь, с диффузией и электромиграцией, однако может быть осложнен такими более тонкими эффектами, как пространственная неоднородность диэлектрической проницаемости среды, в результате которой в поперечной силе возникает сразу несколько дополнительных

слагаемых, приводящих, при определенных условиях, к электрогидродинамическим течениям [2–4]. В ряде случаев поведение данных течений осложняется наличием межфазных поверхностей [5]. В дополнение часто приходится иметь дело с нестационарностью процессов, связанной с множеством факторов, включая гальванику [6].

Одной из важнейших характеристик электропроводящих систем является зависимость силы тока в цепи от приложенной разности потенциалов (вольт-амперная характеристика, ВАХ). Обобщенная форма ВАХ жидких диэлектриков была предложена в [7] и состояла из трех участков: линейной зависимости силы тока от напряжения при малых разностях потенциалов, выхода на предельный ток при умеренных напряжениях и предпробойной области, характеризующейся резким увеличением силы тока при дальнейшем росте напряжения. В дальнейшем тщательно проведенные экспериментальные исследования выявили существенные отклонения от предложенной обобщенной формы. Так, согласно [8], зачастую на участке, отвечающем предельному току, наблюдается линейный рост силы тока при увеличении разности потенциалов. Это явление получило название экзальтации тока. Его теоретическое объяснение было предложено в работах [9,10], в которых было обнаружено увеличение концентрации ионов у электродов, что способствует росту интенсивности миграционных токов. Помимо этого, серьезные отклонения наблюдаются и при малых напряжениях. А именно в отличие от [7], где линейный участок плавно переходит в насыщение, ВАХ испытывает дополнительный изгиб [1,11]. Наличие конвективного переноса также существенным образом усложняет форму ВАХ [12].

Желание получить корректное объяснение отклонений ВАХ от начального линейного закона привело к написанию достаточно большого числа теоретических работ. Если речь идет о жидком диэлектрике, находящемся в механическом равновесии, то в рамках слабых электрических полей ионная проводимость описывается при помощи уравнений переноса и уравнения электростатики. В работах [1,2,11,13] были реализованы различные способы аналитического решения указанной системы уравнений и получены зависимости силы тока от напряжения. Данные зависимости с хорошей точностью накладываются на некоторые экспериментальные кривые, форма которых близка к той, что предложена в [7]. Тем не менее получение таких аналитических зависимостей сопряжено с существенным упрощением системы уравнений, описывающей прохождение тока. Наличие более сложных форм ВАХ говорит о том, что данных подходов недостаточно для всестороннего понимания процесса электропроводности. В связи с этим для решения задачи электропроводности в различных системах все чаще применяется численное моделирование. На данный момент существует несколько подходов для численного решения задачи о прохождении электрического тока через слабопроводящую жидкость.

В одном из используемых подходов [14–16] всегда рассматривается область относительно больших напряженностей электрических полей, что позволяет сильно упростить краевую задачу, а именно понизить порядок уравнений переноса путем исключения диффузионных слагаемых. Несмотря на широкое применение данного подхода для описания электроконвективных течений, его нельзя использовать в случае, когда в выражении для плотности потока ионов заметную роль играет не только электромиграционный ток, но и диффузионный, т. е. на участке малых напряжений ВАХ.

Сохранение диффузионного слагаемого в уравнениях переноса сопряжено с большими вычислительными трудностями. Для упрощения численной модели в некоторых случаях среди прочего предлагается использовать модельные граничные условия на поток вещества [17–19], включая в них коэффициенты рождения и уничтожения ионов на электродах. Данный подход позволяет смоделировать сложную конкуренцию диффузионных и электромиграционных потоков, и даже дает результаты, по которым можно построить ВАХ [18], качественно согласующуюся с некоторыми экспериментами. Несмотря на это, по своей сути данные результаты весьма абстрактны, так как феноменологические коэффициенты в граничных условиях трудно напрямую сопоставить с параметрами реального эксперимента.

Аналогичная [17–19] система уравнений, включающая диффузионный и электромиграционный потоки, а также эффекты объемной диссоциации и рекомбинации, решается при моделировании прохождения электрического тока через мембранные системы [20–22]. Особенность формулируемой в таких случаях краевой задачи в том, что мембраны приводятся в контакт с электролитом, который является источником ионов. В связи с большим значением концентраций ионов на входе в мембрану, в таких задачах допустимо использование граничных условий первого рода на концентрацию. Данный подход позволяет получить ВАХ, очень хорошо согласующиеся с экспериментами и обладающие большим количеством точек перегиба [23,24], интерпретация которых основывается на сложности мембранной системы. В ряде случаев проводится математическое моделирование влияния конвективных течений на ВАХ мембран, что дает стохастические отклонения от линейных участков [25,26].

Тем не менее, несмотря на все богатство и разнообразие полученных на данный момент результатов, полного понимания всех аспектов электропроводности жидких диэлектриков по-прежнему нет. Так, возникает множество вопросов к корректности описания механизмов рекомбинации и диссоциации [27,28]. Если для описания рекомбинации в уравнениях переноса вводится слагаемое, пропорциональное концентрациям ионов и отвечающее их „стоку“ в объеме, что в первом приближении весьма логично, то описание диссоциации, как правило, сводится к появлению в тех же уравнениях объемного „источника“ ионов, никак не связанного с локальной концентрацией ионных пар [14]. В связи

с этим возникает вопрос о полноте математического описания электропроводности жидких диэлектриков в случаях, когда распределение ионных пар по разным причинам является неоднородным.

Актуальность поставленного вопроса весьма существенна, так как зачастую незначительное на первый взгляд отклонение параметров жидкого диэлектрика несет за собой серьезные изменения в том или ином технологическом процессе. В качестве примера можно привести технологию создания оптических волноводов при помощи реакции протонного обмена. Для осуществления данной реакции кристалл ниобата лития приводят в контакт с расплавом бензойной кислоты [29,30]. При определенных условиях молекулы кислоты, непосредственно вступающие в контакт с кристаллом, диссоциируют. Выделяющиеся при такой диссоциации ионы водорода проникают вглубь кристалла и замещают ионы лития. Последние проникают в расплав и, совместно с бензоат-ионами, оставшимися от молекул бензойной кислоты, образуют в нем ионный пограничный слой [31–33]. Как показывают эксперименты, содержание воды в расплаве бензойной кислоты оказывает значительное влияние на то, какое количество протонов проникнет в кристалл [34] и соответственно на конечные характеристики волновода. Использование в качестве подложки не только X-срезов кристалла, но и Z-срезов, фактически означает, что протонный обмен будет проводиться в присутствии сильного электрического поля [35] и может сопровождаться электрическим током. Необходимо учесть, что зачастую в протонном обмене используется предварительно высушенная бензойная кислота [36], и потенциальное протекание тока в расплаве будет осложнено малым количеством ионных пар, способных к диссоциации. В связи с этим в рамках настоящей работы предлагается физико-математическая модель, позволяющая провести многопараметрический анализ ВАХ слабопроводящей жидкости между протяженными электродами, когда в объеме содержится ограниченное количество ионных пар.

1. Постановка задачи

Исследуем поведение слабопроводящей жидкости при пропускании через нее постоянного электрического тока с учетом влияния на электромиграционные процессы пространственной неоднородности концентрации ионных пар и соответственно, принимая во внимание степень их диссоциации. Рассмотрим бесконечный слой слабопроводящей жидкости, заключенный между двумя плоскими металлическими электродами при комнатной температуре. Задача является изотермической, жидкость находится в состоянии механического равновесия. Электропроводность жидкости обеспечивается за счет присутствия в ней нейтральных ионных пар. При математическом описании процессов электропроводности предлагается модель, в которой ионы проводимости

появляются вследствие объемной диссоциации ионных пар. Дальнейшее исчезновение ионов обусловлено двумя механизмами: рекомбинацией в объеме и нейтрализацией на заряженных противоположно ионам электродах. Будем считать, что в обоих случаях либо сразу после рекомбинации, либо после промежуточных химических реакций вблизи поверхности электрода, в объеме появляются изначальные ионные пары. Электродные процессы не рассматриваются в модели в явной форме. Концентрации ионов считаются существенно меньшими, чем концентрация молекул бензойной кислоты. В связи с этим рекомбинация ионов с высокой вероятностью не приводит к образованию более, чем исходная ионная пара, сложных молекул. Из результатов решения задачи будет видно, что накладываемые разности потенциалов и, как следствие, возникающие плотности тока существенно меньше тех, что необходимы для активации процессов Кольбе, в связи с чем, они не фигурируют в модели. Помимо этого, будем считать, что перенапряжение электродных реакций стремится к нулю, адсорбцией можно пренебречь, а продукты электрохимических реакций не меняют концентрационного профиля в приэлектродном пространстве.

В качестве примера будем исследовать поведение модельной жидкой смеси, похожей по свойствам на расплав бензойной кислоты с небольшим содержанием воды. Ионные пары типа 1:1 в такой смеси присутствуют в виде комплексов молекул бензойной кислоты и воды [36]. После диссоциации в объеме расплава появляются отрицательные бензоат-ионы и положительные ионы гидроксония. Их перенос может быть связан как с градиентом концентрации, так и с присутствием внешнего электрического поля. В связи с этим плотности потока ионов задаются следующими соотношениями:

$$\vec{j}_{\pm} = -D_{\pm} \nabla n_{\pm} \mp k_{\pm} n_{\pm} \nabla \varphi, \quad (1)$$

где φ , n_{\pm} — поля электрического потенциала, а также положительных и отрицательных ионов, D_{\pm} и k_{\pm} — коэффициенты диффузии и подвижности соответствующих ионов.

Таким образом, в одномерном случае уравнения переноса, участвующих в окислительно-восстановительном процессе компонентов, принимают следующий вид [14]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_{\pm}}{\partial t} = & D_{\pm} n_{\pm}'' \pm k_{\pm} (n_{\pm}' \varphi' + n_{\pm} \varphi'') - k_R n_{+} n_{-} \\ & + 2k_D \frac{I_1(z)}{z} n_0, \end{aligned} \quad (2)$$

$$\frac{\partial n_0}{\partial t} = D_0 n_0'' + k_R n_{+} n_{-} - 2k_D \frac{I_1(z)}{z} n_0, \quad (3)$$

где n_0 — поле концентрации ионных пар, $I_1(z)$ — модифицированная функция Бесселя первого рода. В свою очередь, концентрации ионов неразрывно связаны с электрическим полем в межэлектродном пространстве через уравнение электростатики:

$$\epsilon_0 \epsilon \varphi'' = e(n_{+} - n_{-}). \quad (4)$$

В уравнениях (2)–(4) параметры e , ε , ε_0 — заряд электрона, диэлектрическая проницаемость несущей жидкости и электрическая постоянная. Коэффициент диффузии ионных пар, а также коэффициенты рекомбинации и диссоциации обозначаются, соответственно, D_0 , k_R , и k_D . Для учета влияния электрического поля на процессы диссоциации [14] в слагаемом, отвечающем за приток ионов, вводится корректирующий множитель, зависящий от безразмерной величины $z = L_b/L_e$:

$$L_b = \frac{e^2}{2\pi\varepsilon_0\varepsilon kT}, \quad L_e = \sqrt{\frac{e}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon|\varphi'|}}.$$

Здесь k — постоянная Больцмана, а T — температура. Величина z определяется двумя характерными масштабами. Длина Бьеррума L_b определяется расстоянием, на котором энергия электростатического взаимодействия между ионами сравнима с их тепловой энергией. В свою очередь, на масштабе L_e сила электростатического взаимодействия между ионами сопоставима с силой, приложенной к ионам со стороны внешнего поля. Как будет видно далее из результатов решения уравнений (2)–(4), электрическое поле в межэлектродном пространстве не будет однородным. В связи с этим, учитывая важность интенсивности взаимных превращений ионов и ионных пар в настоящей постановке, слагаемое, отвечающее за диссоциацию, корректируется при помощи функции Бесселя. Данная коррекция была предложена в работе [37], и показывает рост интенсивности диссоциации при росте значения напряженности электрического поля.

Штрихами обозначается производная по координате x . Координатная ось направлена по нормали к электродам таким образом, чтобы в начале координат был расположен анод, а на удалении h от него — катод. На электродах поддерживается разность потенциалов φ_0 . Electroды в рассматриваемом модельном процессе не подвергаются растворению или осаждению на них дополнительных продуктов химических реакций, в том числе по той причине, что действие электрического поля может иметь ограниченное время. В задаче моделируется окислительно-восстановительная реакция, в которой левая и правая границы являются непроницаемыми для соответственно положительных и отрицательных ионов. В то же время на данных границах происходит нейтрализация ионов противоположных знаков. Данный процесс включается в физико-математическую модель в виде стока ионов при достижении ими противоположно-заряженных электродов. Плотность потока, связанная с нейтрализацией ионов, определяется как $\sigma\varphi'/e$, где σ — электропроводность жидкого диэлектрика. В свою очередь, отток ионов, вследствие их нейтрализации на границах, должен быть компенсирован притоком восстановленных ионных пар для выполнения закона сохранения в окислительно-восстановительном процессе. Таким образом, граничные условия на все величины, введенные

в задачу, представляются в следующем виде:

$$x = 0: \quad -D_+n'_+ - k_+n_+\varphi' = 0,$$

$$-D_-n'_- + k_-n_-\varphi' = \frac{\sigma\varphi'}{e}, \quad D_0n'_0 = \frac{\sigma\varphi'}{2e} \quad \varphi = \varphi_0, \quad (5)$$

$$x = h: \quad -D_+n'_+ - k_+n_+\varphi' = -\frac{\sigma\varphi'}{e},$$

$$-D_-n'_- + k_-n_-\varphi' = 0, \quad D_0n'_0 = -\frac{\sigma\varphi'}{2e}, \quad \varphi = 0. \quad (6)$$

Будем считать, что ионные пары и отрицательные ионы близки по своей кинетике. В связи с этим значение коэффициента диффузии ионных пар считалось близким к значению коэффициента диффузии отрицательных ионов: $D_0 = D_-$.

Начальными условиями для системы уравнений (2)–(4) были

$$n_{\pm}(t=0) = 0, \quad n_0(t=0) = \bar{n}_0, \quad \varphi(t=0) = \varphi_0\left(1 - \frac{x}{h}\right).$$

Удельная сила тока для построения ВАХ вычислялась как сумма вкладов всех ионов в общую плотность тока на основе соотношений (1):

$$i = \int_0^h (j_+ - j_-) dx.$$

В основу физико-математической модели (2)–(4) заложены уравнения, в которых присутствуют пространственные производные, временные производные и нелинейные слагаемые с самими неизвестными функциями (n_+ , n_- и n_0). Эти концентрации всегда определены однозначно. Однозначность в каждый последующий момент времени вытекает из наложения определенных начальных условий на эти концентрации, которые задаются в том числе на границах. Таким образом, несмотря на использование условий Неймана (5),(6), во все последующие моменты времени распределения компонентов описываются единственным решением.

Краевая задача (2)–(6) решалась в безразмерных переменных. За единицы измерения расстояния, времени, концентрации и электрического потенциала брались соответственно h , h^2/D_+ , \bar{n}_0 и φ_0 . После преобразования к безразмерному виду система уравнений, граничные и начальные условия приобретают следующий вид:

$$\frac{\partial n_{\pm}}{\partial t} = A_{\pm}n''_{\pm} \pm B_{\pm}(n'_{\pm}\varphi' + n_{\pm}\varphi'') - Cn_+n_- + 2D \frac{I_1(z)}{z} n_0, \quad (7)$$

$$\frac{\partial n_0}{\partial t} = A_-n''_0 + Cn_+n_- - 2D \frac{I_1(z)}{z} n_0, \quad (8)$$

$$\varphi'' = E(n_+ - n_-), \quad (9)$$

$$x = 0: \quad -A_+n'_+ - B_+n_+\varphi' = 0,$$

$$-A_-n'_- + B_-\varphi' = \bar{\sigma}\varphi', \quad A_-n'_0 = \frac{\bar{\sigma}\varphi'}{2}, \quad \varphi = 1, \quad (10)$$

$$x = 1: -A_+ n'_+ - B_+ \varphi' = -\bar{\sigma} \varphi',$$

$$-A_- n'_- + B_- \varphi' = 0, \quad A_- n'_0 = \frac{\bar{\sigma} \varphi'}{2}, \quad \varphi = 0, \quad (11)$$

$$A_{\pm} = \frac{D_{\pm}}{D_+}, \quad B_{\pm} = \frac{k_{\pm} \varphi_0}{D_+}, \quad C = \frac{k_R \bar{n}_0 h^2}{D_+},$$

$$D = \frac{k_D h^2}{D_+}, \quad E = \frac{e \bar{n}_0 h^2}{\varepsilon_0 \varepsilon \varphi_0}, \quad \bar{\sigma} = \frac{\sigma \varphi_0}{e \bar{n}_0 D_+},$$

$$n_{\pm}(t=0) = 0, \quad n_0(t=0) = 1, \quad \varphi(t=0) = 1 - x. \quad (12)$$

2. Метод решения

Получение численного решения краевой задачи (7)–(12) сопряжено с определенными вычислительными трудностями. Так, наличие в уравнениях (7), (8) слагаемого, отвечающего за диссоциацию, в совокупности с начальными условиями (12) приводит к быстрому увеличению концентрации ионов в объеме в начальные моменты времени, что требует очень малого шага по времени. Однако в таком случае расчет до момента установления стационарных профилей будет неоправданно долгим из-за существенно более медленного процесса диффузии. Более того, образование вблизи электродов пограничных слоев, толщина которых, как будет выяснено далее, составит в некоторых случаях ~ 0.0001 от размеров расчетной области, накладывает серьезные ограничения на выбор шага по координате. Таким образом, для экономии машинного времени требуется постепенное увеличение шага по времени и значительное сгущение сетки в приэлектродных областях.

Для преодоления всех численных трудностей, сопровождавших поставленную задачу, и получения решения авторами был выбран математический пакет Comsol Multiphysics 6.1. Сформулированные уравнения (7), (8) являются новыми в том смысле, что они отсутствуют среди заранее прописанных физических моделей в данном математическом пакете. Для их интегрирования использовался стандартный решатель уравнений в частных производных, в котором вручную прописывались все уравнения и граничные условия. Решение краевой задачи производилось при помощи алгоритма MUMPS (MUltifrontal Massively Parallel sparse direct Solver). В ходе решения генерировалась неравномерная, симметричная относительно центра рассматриваемой области, расчетная сетка, элементы которой сгущались вблизи границ. Производился анализ сходимости результатов. В отличие от работ [18, 19], для разрешения пограничных слоев пришлось на несколько порядков увеличить плотность сетки, приходящейся на пространственные неоднородности концентраций ионов. Количество элементов, на которые разбивалась расчетная область, доходило до 200 000. Было установлено, что 150 000 элементов достаточно для разрешения формируемых приэлектродных пограничных слоев и сходимости. В используемом алгоритме шаг по времени устанавливался автоматически

из соображений наибольшей экономии вычислительных ресурсов.

В задаче присутствует множество параметров, значения которых не менялись в расчетах:

$$k_+ = 0.5 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/(\text{с} \cdot \text{В}), \quad k_- = 10^{-8} \text{ м}^2/(\text{с} \cdot \text{В}),$$

$$D_+ = 0.5 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}, \quad D_- = 0.5 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с},$$

$$k_R = 10^{-16} \text{ м}^3/\text{с}, \quad k_D = 3 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}, \quad \varepsilon = 10,$$

$$\sigma = 10^{-12} \text{ С/м}, \quad T = 300 \text{ К}.$$

Оценка подвижностей, коэффициентов диффузии и диэлектрической проницаемости производилась по аналогии с [33, 38]. В свою очередь, соотношения для вычисления коэффициентов рекомбинации и диссоциации заимствовались из [14]. Необходимо отметить, что величина коэффициента электропроводности заметно меньше того значения, которое получается в эксперименте с реальной бензойной кислотой [36], что делает рассматриваемый жидкий диэлектрик модельным и позволяет качественно переносить получаемые результаты на многие другие вещества. Безразмерные параметры задачи принимали следующие характерные значения:

$$A_+ = 1, \quad A_- = 0.1,$$

$$B_+ = 10^{-1} \dots 10^4, \quad B_- = 2 \cdot 10^{-1} \dots 2 \cdot 10^3,$$

$$C = 2 \dots 2 \cdot 10^8, \quad D = 6 \cdot 10^6 \dots 6 \cdot 10^8,$$

$$E = 2 \cdot 10^{-6} \dots 2 \cdot 10^9, \quad \bar{\sigma} = 10^{-4} \dots 0.1.$$

3. Результаты численного моделирования

Расчеты показывают, что в начальные моменты времени в межэлектродном пространстве наблюдается активное перестроение профилей концентрации и электрического потенциала. Вследствие диссоциации ионных пар в несущей жидкости появляются ионы, которые под действием электрического поля начинают мигрировать в сторону электродов с противоположным по знаку зарядом. Данному процессу противодействует диффузия, которая, по мере установления профилей, дает все больший вклад в плотности потоков из-за растущих градиентов концентрации. В конечном итоге система приходит в стационарное состояние, которое характеризуется балансом четырех механизмов: электромиграции, диффузии, рекомбинации и диссоциации. С ростом φ_0 начальные этапы возникновения тока становятся более бурными и требуют большего времени на установление (рис. 1). Используемые в расчетах параметры принимали такие значения, при которых все профили в размерных единицах становятся стационарными спустя время $\sim 1 - 100 \text{ с}$. В дальнейших рисунках демонстрируются профили, отвечающие стационарному состоянию системы.

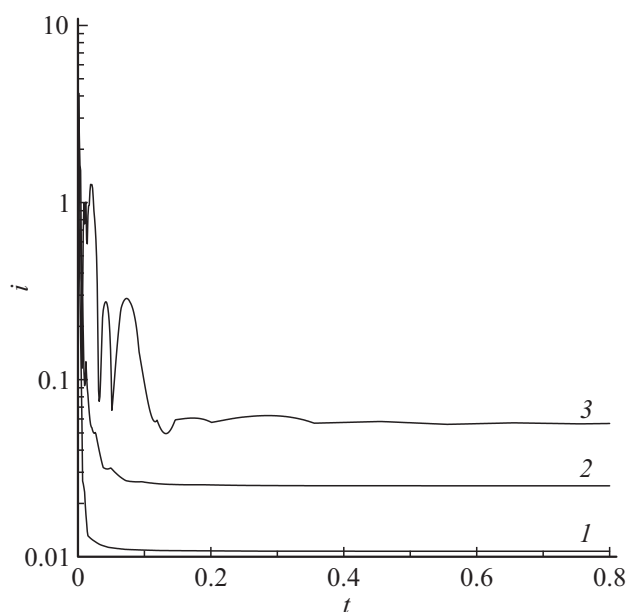


Рис. 1. Зависимости безразмерной удельной силы тока от времени при $h = 0.001$ м и $\bar{n}_0 = 10^{20}$ м⁻³. φ_0 : 1 — 0.5, 2 — 0.75, 3 — 1 В.

К моменту установления профили концентраций ионов обладают общими чертами. Под действием электрического поля положительные ионы накапливаются вблизи катода, а отрицательные — вблизи анода. С другой стороны, по этой же причине вблизи электродов формируются обедненные области ионов тех же знаков. Таким образом, на границах диэлектрика появляются концентрационные ионные пограничные слои. При малых значениях φ_0 разность концентраций ионов в объеме диэлектрика устремляется к нулю, а профили имеют линейную зависимость от координаты (рис. 2, а).

Из-за восстановления ионов на электродах и их рекомбинации в объеме профили концентрации ионных пар имеют более сложную немонотонную форму (рис. 2, б). Следствием условий на границах (10), (11) является сильный рост концентрации ионов по мере приближения к электродам. Из полученных на рис. 2 профилей концентрации можно заключить, что выбранному значению \bar{n}_0 соответствует диссоциация практически всех ионных пар, т.е. после установления безразмерная концентрация ионов близка к единице, а концентрация ионных пар устремляется к нулю, что демонстрирует высокую степень ионизации смеси.

Характерный вид профиля электрического потенциала представлен на рис. 2, с. Из него следует, что вектор напряженности формируемого в диэлектрике поля направлен вдоль оси x . При поддержании относительно малой разности потенциалов на электродах данные монотонные профили также подчиняются линейному закону в центре расчетной области. Вблизи же электродов наклон профилей всегда увеличивается. Специфика распределения электрического потенциала при выбранных

значениях параметров на рис. 2 показывает, что в объеме диэлектрика электрическое поле однородно, однако абсолютное значение напряженности поля растет по мере увеличения разности концентраций при приближении к электродам.

Варьирование значений начальной концентрации ионных пар позволяет смоделировать случай еще меньшей степени ионизации. Так, при увеличении \bar{n}_0 (рис. 3) количество ионных пар, оставшихся в пространстве между электродами к моменту установления, становится больше по сравнению с профилями на рис. 2. Вместе с тем происходит заметное уменьшение концентраций ионов по отношению к концентрации ионных пар. Распределения на рис. 2 и 3 качественно подобны. А именно тонкие приэлектродные области, в которых увеличивается концентрация, сохраняются и при больших \bar{n}_0 как у ионов, так и у ионных пар. Однако масштаб данных областей на рис. 3 существенно меньше, чем на рис. 2. Таким образом, рост \bar{n}_0 приводит к интенсификации миграционных и диффузионных потоков вблизи электродов из-за роста в этих областях градиентов электрического потенциала и концентрации. При выбранном φ_0 линейные участки в центре расчетной области сохраняются у всех профилей.

Наоборот, при уменьшении \bar{n}_0 размеры приграничных участков увеличиваются. В случае, когда смесь практически полностью ионизирована, распределения концентраций устремляются к линейным [2]. Если исключать эффекты пробоя диэлектрика, то система в данной ситуации выходит на предельные токи.

В зависимости от значений разности потенциалов, поддерживаемой на электродах, можно выделить несколько режимов электропроводности. В области малых φ_0 увеличение данного параметра приводит к резкому росту концентрации ионов в приэлектродных областях (рис. 4). Одновременно с этим происходит обеднение остального пространства между электродами. Так, в случае $h = 0.001$ м, $\bar{n}_0 = 10^{17}$ м⁻³ и $\varphi_0 = 3$ В концентрация ионов в центре расчетной области будет в два раза меньше, чем при $\varphi_0 = 0.01$ В. Электропроводность в данном случае обеспечивается за счет активной диссоциации и рекомбинации ионов в приэлектродных пограничных слоях. Рост φ_0 увеличивает интенсивность восстановления ионов и соответственно силу тока. Одной из ключевых характеристик данного режима является область в объеме диэлектрика, в которой концентрации положительных и отрицательных ионов равны (кривые 1 и 2, рис. 5, а). При умеренных значениях разностей потенциалов ширина данной области сопоставима с расстоянием между электродами.

Дальнейшее увеличение φ_0 сильно деформирует все профили. Наклон линейного участка в профилях концентраций ионов увеличивается. Вместе с тем растет и размер пограничного слоя вблизи анода. Постепенно это приводит к тому, что участок, на котором концентрации ионов равны, сужается.

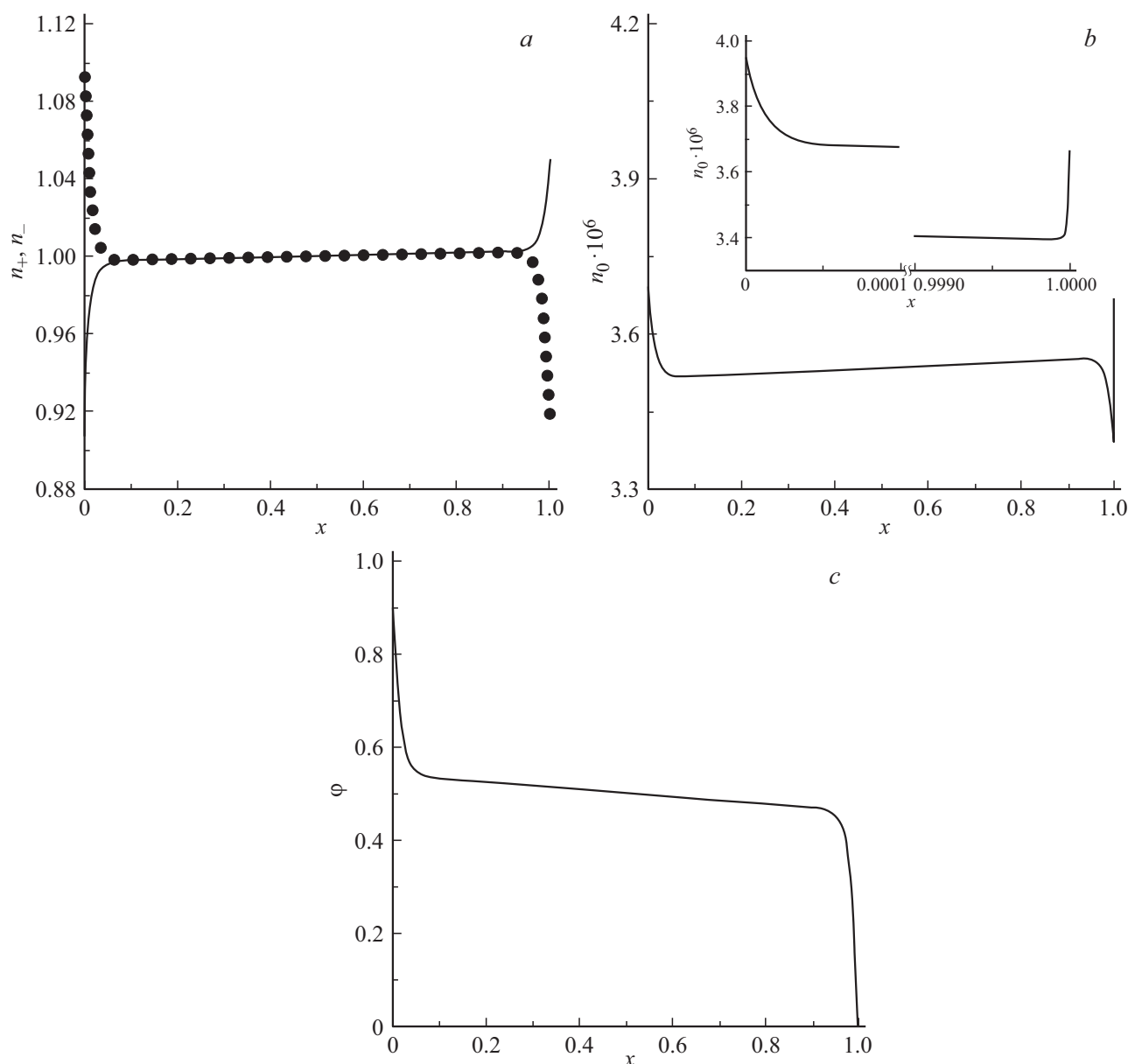


Рис. 2. Профили концентрации положительных (сплошная линия) и отрицательных (точки) ионов (a), ионных пар (b) и электрического потенциала (c) при $h = 0.001$ м, $\varphi_0 = 0.01$ В, $\bar{n}_0 = 10^{17}$ м $^{-3}$.

В конечном итоге ширина данной области принимает предельно малые значения, и равенство концентраций ионов имеет место только в одной точке (кривые 3 и 4, рис. 5, a). Значительная часть жидкости к этому моменту становится обедненной. Уменьшение концентраций ионов в объеме диэлектрика неизбежно приводит к уменьшению интенсивности рекомбинации, из-за чего концентрация ионных пар также постепенно уменьшается (рис. 5, b). Тем не менее из представленных профилей видно, что полной очистки объемной части несущей жидкости от ионных пар не происходит.

Увеличение φ_0 также ведет к сильным изменениям в электрическом поле. Анализ профилей электрического потенциала и напряженности (рис. 6) позволяет объ-

яснить изменение характера проводимости. Так, при малых φ_0 , т.е. в случае, когда электропроводность обеспечивается главным образом за счет электродиффузионных процессов в пограничных слоях, формируемое электрическое поле, приводящее к возникновению сквозного электрического тока между электродами, обладает сравнительно малой напряженностью. Ширина области, в которой концентрации ионов равны, совпадает с шириной характерной ямы в профиле напряженности электрического поля. Данную область можно назвать областью стагнации, так как именно в ней скорость электромиграции ионов мала по сравнению с той же скоростью в пограничных слоях у электродов. Вероятность рекомбинации ионов, оказавшихся в области стагнации,

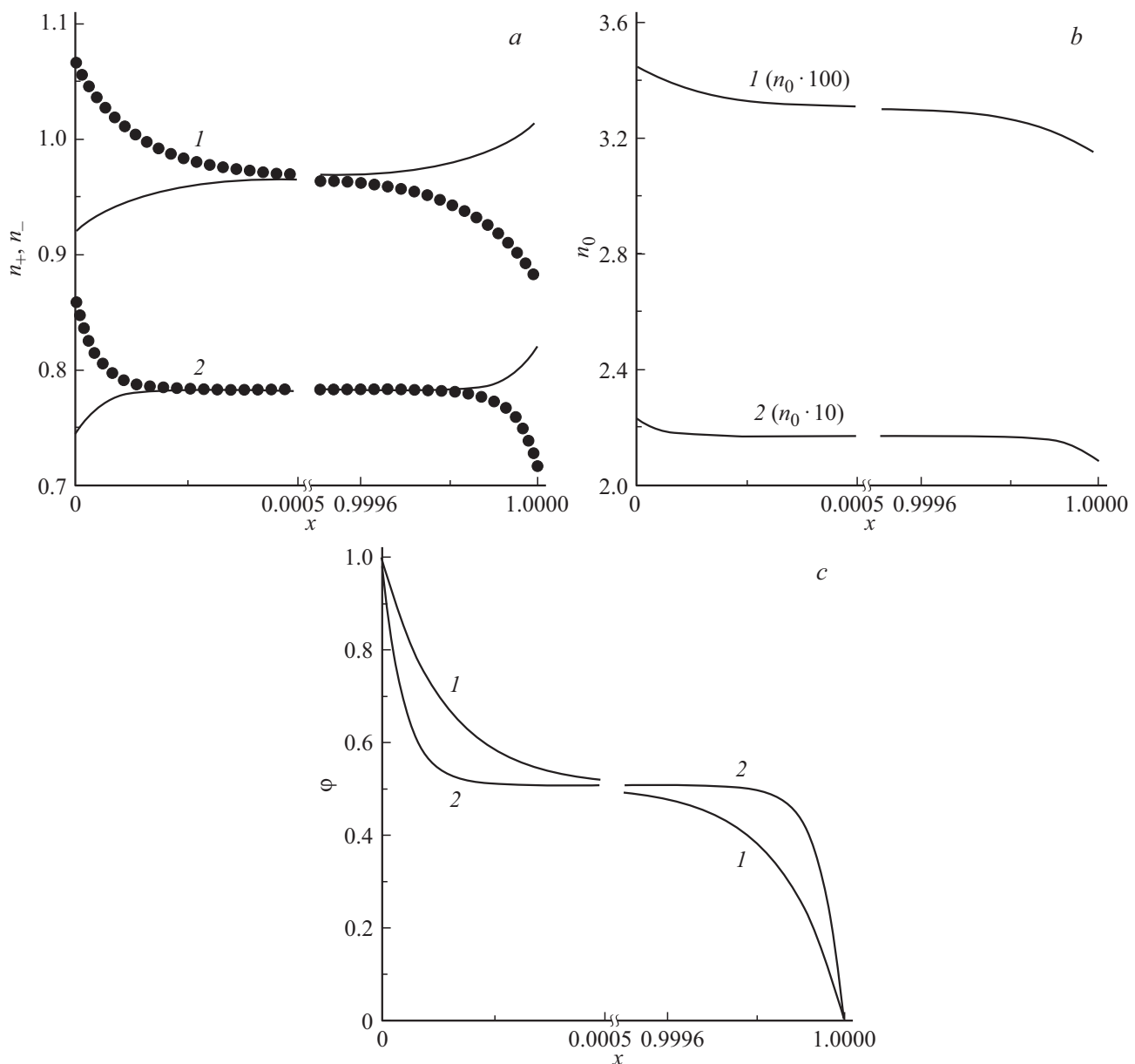


Рис. 3. Профили концентрации положительных (сплошная линия) и отрицательных (точки) ионов (а), ионных пар (у кривых 1 и 2 значения концентрации домножены на 100 и 10 соответственно) (б) и электрического потенциала (с) при $h = 0.001 \text{ m}$, $\varphi_0 = 0.01 \text{ V}$: 1 — $\bar{n}_0 = 10^{21} \text{ m}^{-3}$, 2 — $\bar{n}_0 = 10^{22} \text{ m}^{-3}$.

велика, из-за чего они не успевают приблизиться к электродам.

Рост разности потенциалов, поддерживаемой на электродах, приводит к качественному изменению профилей. Область равных концентраций сокращается, и теперь ионы с меньшей вероятностью рекомбинируют в процессе миграции от одного электрода к другому. Другими словами, в рассматриваемом диэлектрике появляется сквозной электрический ток. Необходимо отметить, что в такой ситуации напряженность электрического поля в тонких приэлектродных областях достигает достаточно больших значений. Однако этот эффект носит локальный характер и не способен интегрально изменить электро-

проводность всего массива. Таким образом, эффект Вина не является „главным“ для рассматриваемой системы, и его учет лишь слегка корректирует получаемые результаты.

Изменение режима электропроводности прослеживается и в ВАХ, которые всегда выходят из начала координат и демонстрируют линейный рост силы тока от напряжения на начальных участках (рис. 7). В случае $h = 0.001 \text{ m}$, $\bar{n}_0 = 10^{17} \text{ m}^{-3}$, начиная примерно с $\varphi_0 = 1.5 \text{ V}$, на ВАХ проявляются нелинейности. Описанные ранее преобразования профилей приводят к более интенсивному, чем на линейном участке, росту силы тока при увеличении φ_0 . Это продолжается до

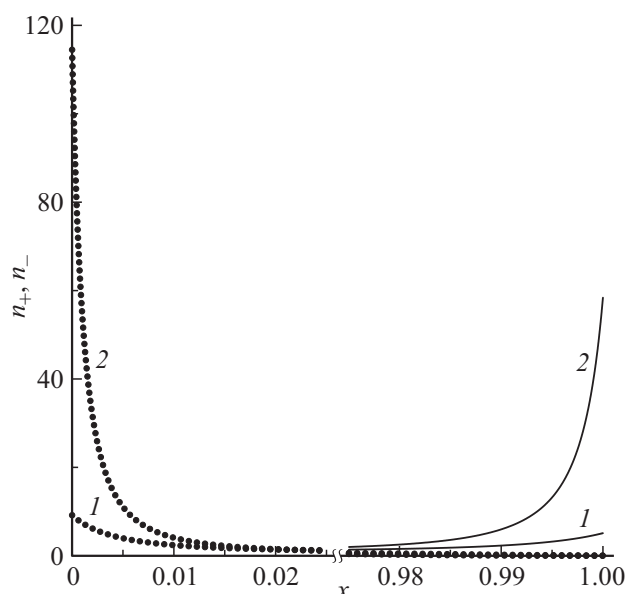


Рис. 4. Профили концентрации положительных (сплошная линия) и отрицательных (точки) ионов при $h = 0.001$ м, $\bar{n}_0 = 10^{17}$ м $^{-3}$: 1 — $\varphi_0 = 0.3$ В, 2 — $\varphi_0 = 0.8$ В.

тех пор, пока не возникнет сквозной ток ионов между электродами. Его появление можно отследить по изгибу ВАХ и появлению в ней нового линейного участка, но уже для больших φ_0 . Интересно отметить, что угол наклона данного участка с хорошей точностью совпадает со значением электропроводности σ , используемой в граничных условиях (10), (11).

На рис. 7, а конечные линейные участки имеют тот же угол наклона, что и на рис. 7, б, однако в последнем

случае наклон выглядит незначительным на фоне роста силы тока на начальном участке. В этом прослеживается логичное следствие — чем больше начальная концентрация ионных пар \bar{n}_0 , тем больший потенциал имеет система для прохождения тока большой интенсивности.

Такая форма зависимости силы тока от напряжения качественно повторяет ту, что была получена в экспериментах [8]. Как было сказано ранее, при уменьшении система будет приближаться к предельным возможностям проводить ток. Из рис. 7 видно, что уменьшение данного параметра постепенно устраняет все нелинейности ВАХ. В предельном случае характеристика трансформируется в прямую.

Поведение исследуемой системы сильно усложняется при увеличении расстояния между электродами. Так, увеличение h до 0.01 м (рис. 8) приводит к тому, что в профилях концентраций гораздо сильнее выражен линейный участок при малых φ_0 . Как следствие, практически во всем объеме диэлектрика формируется область стагнации. Начальные этапы увеличения разности потенциалов приводят к тому же эффекту, что и при $h = 0.001$ м, а именно увеличению наклона профилей концентраций и постепенному увеличению толщины пограничного слоя. Однако в отличие от рассмотренного ранее случая, изменение размеров приэлектродных слоев незначительно влияет на происходящие в объеме процессы, и линейные зависимости в профилях сохраняются (кривые 1–3, рис. 8, а). Тем не менее концентрация ионов вблизи анода постепенно уменьшается, и на определенном этапе в профилях концентраций появляется резкий изгиб (кривые 4–6, рис. 8, а). Данный изгиб представляет собой границу области стагнации, размер которой уменьшается с ростом φ_0 , и в определенный

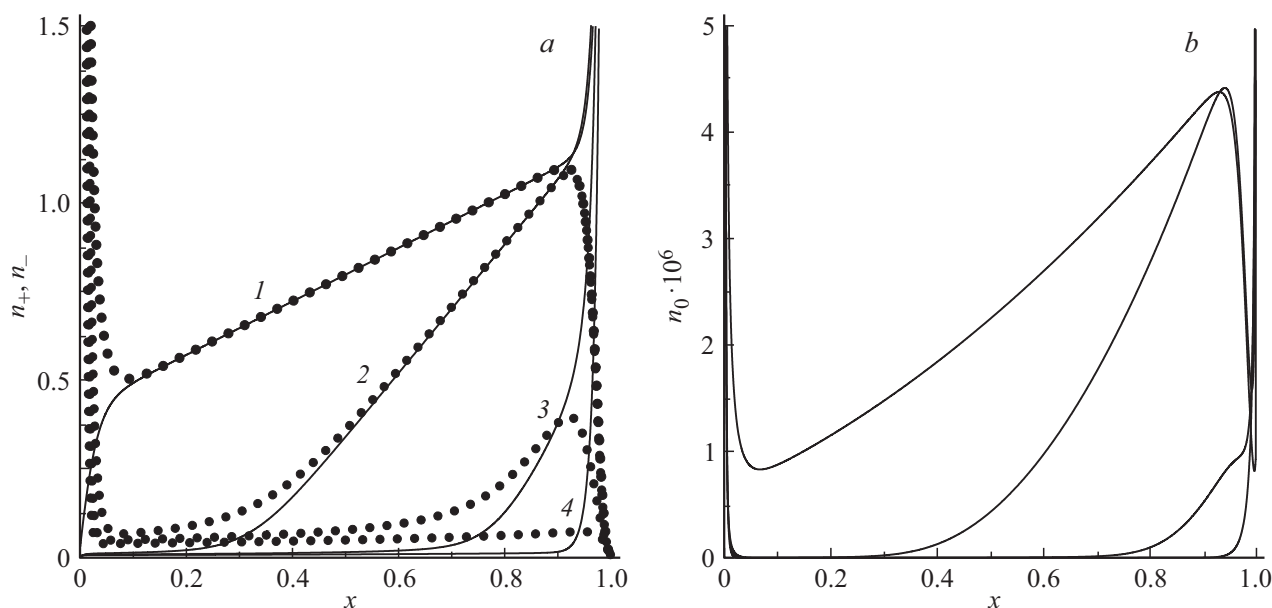


Рис. 5. Профили концентрации положительных (сплошная линия), отрицательных (точки) ионов (а) и ионных пар (б) при $h = 0.001$ м, $\bar{n}_0 = 10^{17}$ м $^{-3}$. φ_0 : 1 — 0.8, 2 — 2.5, 3 — 7, 4 — 12 В.

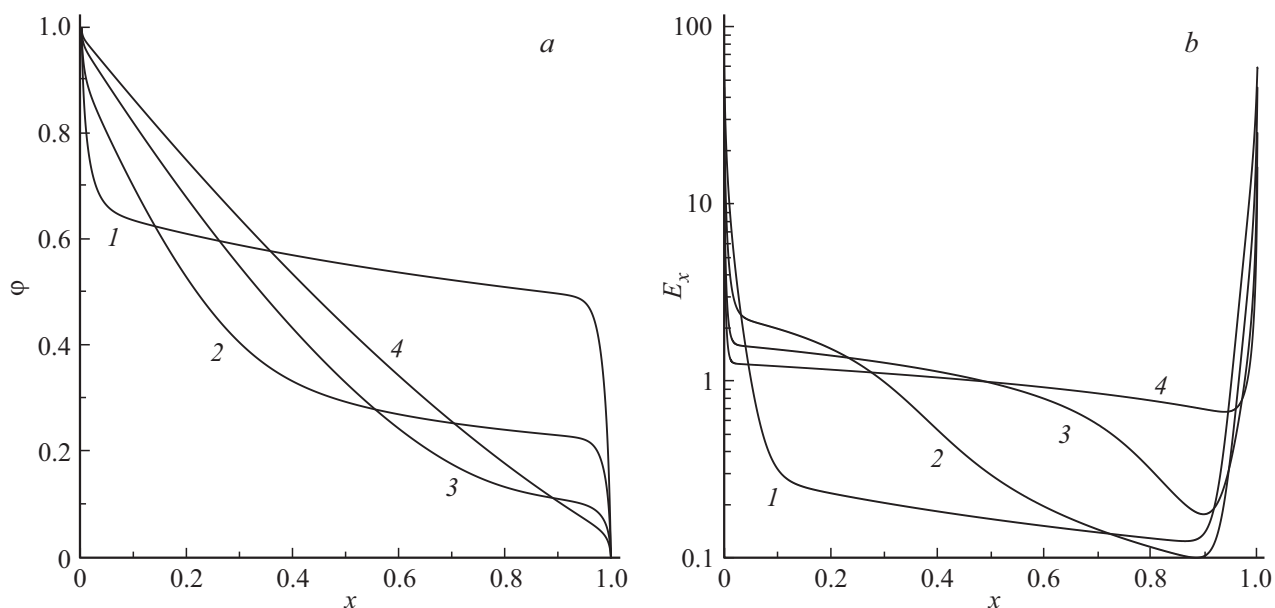


Рис. 6. Профили электрического потенциала (a) и x -компоненты напряженности электрического поля (b) при $h = 0.001$ м, $\bar{n}_0 = 10^{17}$ м $^{-3}$. φ_0 : 1 — 0.8, 2 — 2.5, 3 — 7, 4 — 12 В.

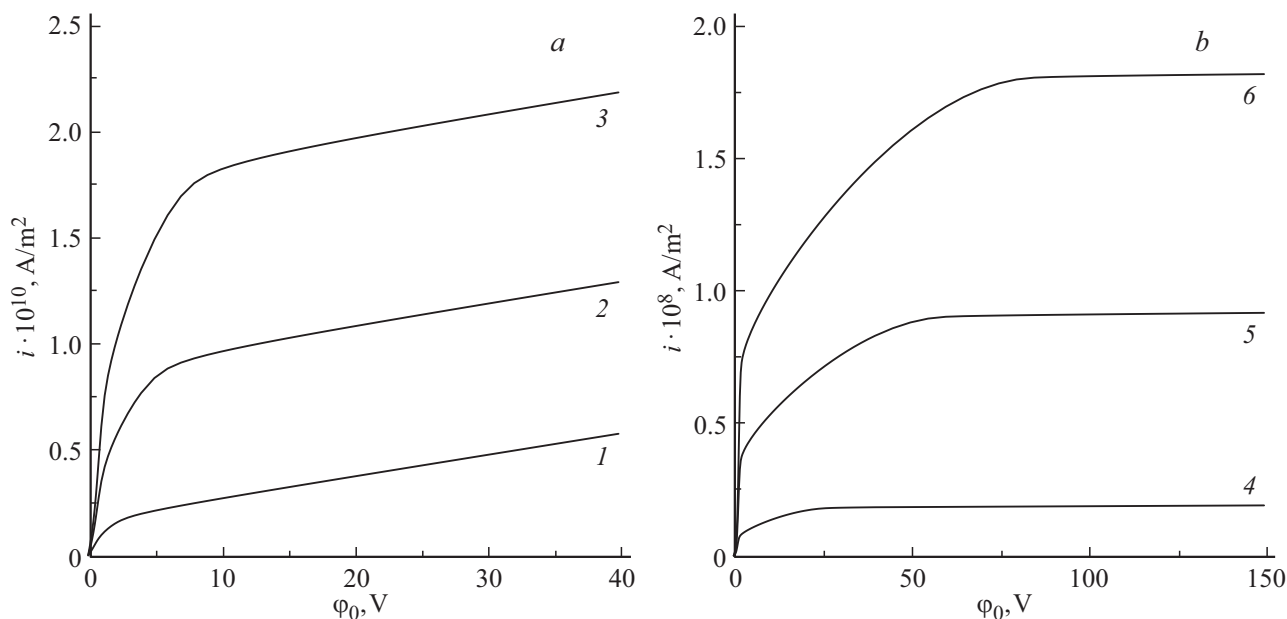


Рис. 7. Размерные ВАХ при $h = 0.001$ м. \bar{n}_0 : 1 — 10^{16} , 2 — $5 \cdot 10^{16}$, 3 — 10^{17} , 4 — 10^{18} , 5 — $5 \cdot 10^{18}$, 6 — 10^{19} м $^{-3}$.

момент доходит до своего предела. Так, в системе снова появляются электрические поля с достаточной напряженностью для организации сквозной миграции ионов.

ВАХ для случая $h = 0.01$ м представлены на рис. 9. Общая тенденция, заключающаяся в начальном линейном росте силы тока, сохраняется, как и на рис. 7. Однако далее в характеристике появляется изгиб, который в отличие от предыдущего случая замедляет рост силы тока (рис. 9, a). Данный изгиб отражает момент, когда концентрации ионов вблизи положительного электрода достигают очень малых значений, и

изначально линейные в объеме диэлектрика профили концентрации становятся ломаными (кривая 3, рис. 8). В этот момент активная диффузия ионных пар между электродами прекращается, из-за чего накопление ионов в приэлектродных областях также тормозится.

Данный эффект не виден на рис. 7 из-за того, что пограничные слои оказывают большее влияние на систему с малыми масштабами. С ростом разности потенциалов размеры приэлектродных структур растут, и за счет этого происходит сохранение относительно интенсивной диффузии ионных пар.

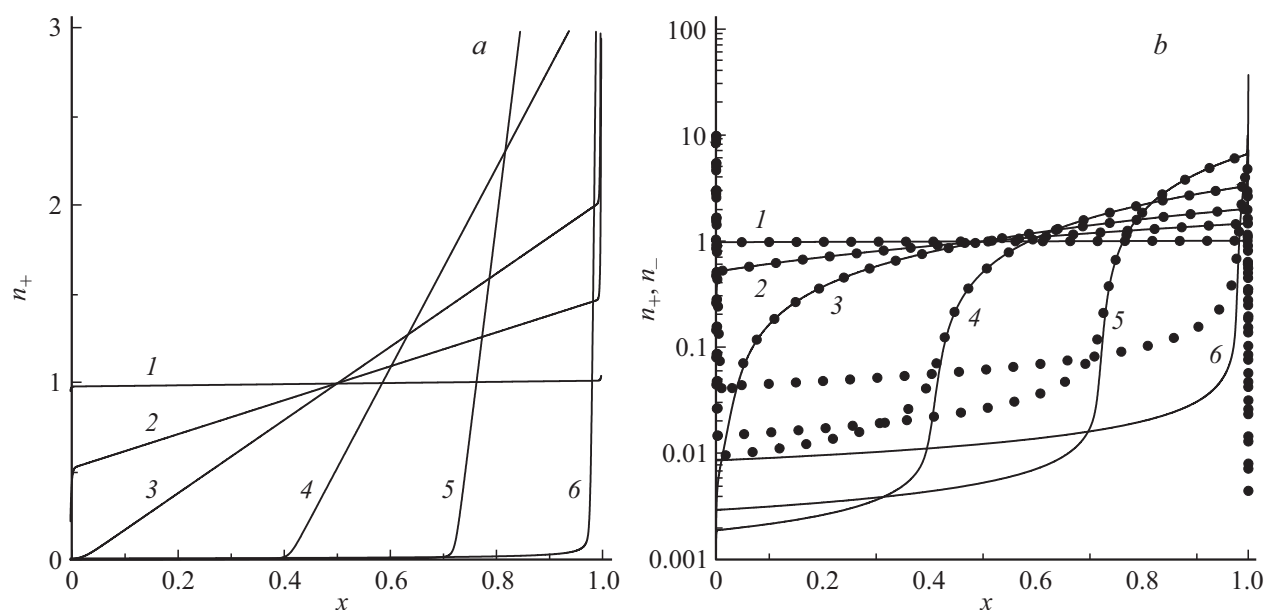


Рис. 8. Распределения концентрации положительных (сплошные линии) и отрицательных (точки) ионов при $h = 0.01$ м, $\bar{n}_0 = 10^{17} \text{ м}^{-3}$. φ_0 : 1 — 0.01, 2 — 0.3, 3 — 1.25, 4 — 32, 5 — 150, 6 — 800 V.

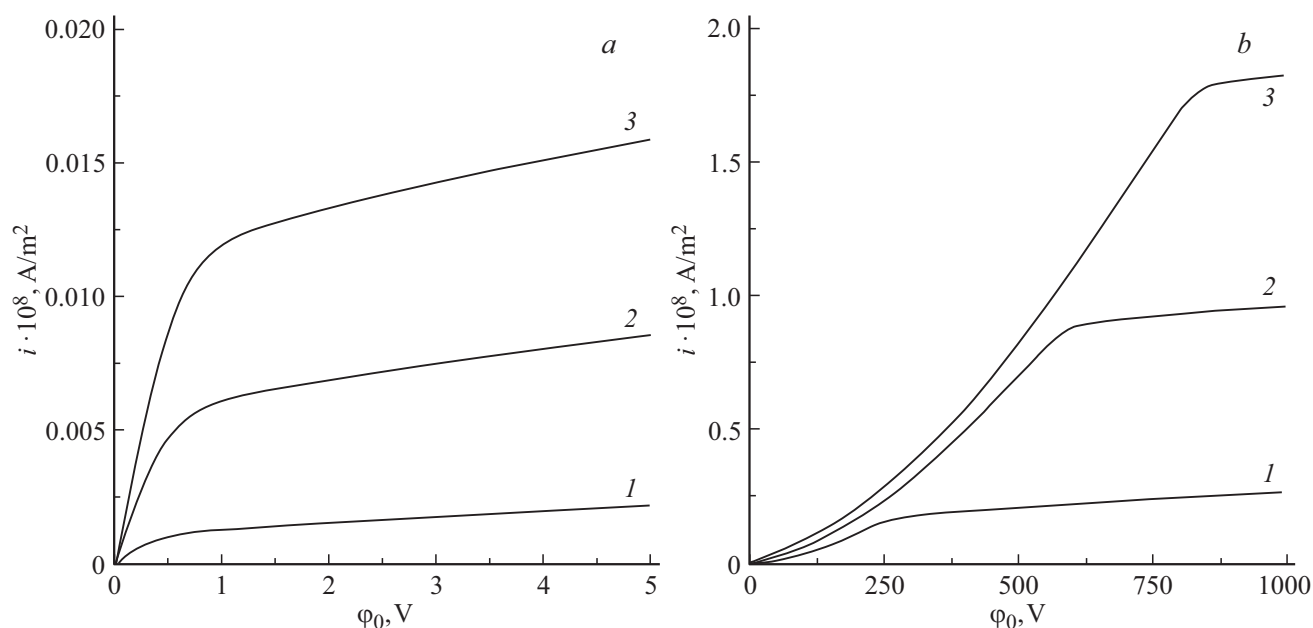


Рис. 9. Размерные ВАХ при $h = 0.01$ м. \bar{n}_0 : 1 — 10^{16} , 2 — $5 \cdot 10^{16}$, 3 — 10^{17} м^{-3} .

На первый взгляд, ВАХ после такой трансформации профилей концентрации выходят на линейный участок, аналогичный тем, что изображены на рис. 7. Однако дальнейшее увеличение φ_0 приводит к медленному росту угла наклона в характеристике (рис. 9, *b*). На этом участке происходит постепенное вытеснение области стагнации вплоть до момента, пока по аналогии с рис. 6 всюду между электродами не сформируется электрическое поле, обладающее достаточной напряженностью для возникновения сквозного тока. В этот

момент в характеристике появляется последний линейный участок, угол наклона которого так же, как и в случае $h = 0.01$ м, равен σ вне зависимости от значений \bar{n}_0 .

Таким образом, при увеличении масштабов задачи форма полученной ВАХ становится близкой к той, что демонстрируется в области малых разностей потенциалов во многих теоретических и экспериментальных работах, посвященных электропроводности мембран [20–23]. Отметим, что предложенная физико-

математическая модель не учитывает конвективный массоперенос, вследствие которого при больших напряжениях должны появиться отклонения от линейного участка с предельной электропроводностью [25].

Полученные ВАХ имеют множество точек перегиба, однако сложное поведение системы не связано с тем, что имеется конкуренция парциальных токов вследствие сложной многокомпонентной химической реакции, на что указывают работы [9,10]. Это объясняется качественной перестройкой тока, образованного единственной парой ионов.

Заключение

Представленная в работе физико-математическая модель позволяет описать два разных режима прохождения электрического тока через жидкий диэлектрик, заключенный между двумя металлическими электродами. Используемые в модели уравнения в совокупности с граничными условиями позволяют изучить особенности диффузии и электромиграции в ходе

окислительно-восстановительного процесса. В зависимости от поддерживаемой на электродах разности потенциалов выделяются разные по кинетике режимы электропроводности, обеспечиваемые либо развитием приэлектродных пограничных слоев за счет уменьшения концентрации ионов и ионных пар в объеме диэлектрика, либо сквозным потоком ионов между электродами. Полученные по результатам расчетов ВАХ имеют значительно более сложную форму, чем те, которые обычно демонстрируются при исследовании слабопроводящих жидкостей в плоском зазоре, что, по всей видимости, связано с более полным охватом физико-химических механизмов, имеющих место в окислительно-восстановительных процессах. Исходя из формы данных характеристик, плоский слой жидкого диэлектрика в условиях окислительно-восстановительного процесса по электропроводящим свойствам в определенной степени походит на ионоселективную мембрану.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ и Пермского края (проект № 24-29-20277).

Благодарности

Авторы статьи выражают благодарность И.В. Петухову за полезные обсуждения.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] В.Г. Левич. *Физико-химическая гидродинамика* (Гос. изд-во Физматлит, М., 1959)
- [2] Г.А. Остроумов. *Взаимодействие электрических и гидродинамических полей* (Наука, М., 1979)
- [3] Г.З. Гершуни, Е.М. Жуховицкий, А.А. Непомнящий. *Устойчивость конвективных течений* (Наука, М., 1989)
- [4] В.А. Саранин. *Устойчивость равновесия, заряда, конвекция и взаимодействие жидких масс в электрических полях* (Регулярная и хаотическая динамика, М., 2009)
- [5] E.A. Demekhin, G.S. Ganchenko, A. Navarkar, S. Amiroudine. *Phys. Fluids*, **28**, 0922003 (2016). DOI: 10.1063/1.4961976
- [6] Г.И. Сканава. *Физика диэлектриков. Область слабых полей* (Гос. изд-во технико-теоретической лит-ры, М., 1949)
- [7] А. Никурадзе. *Жидкие диэлектрики* (Объединенное научно-техническое изд-во НКТП СССР, М., 1936)
- [8] И. Адамчевский. *Электрическая проводимость жидких диэлектриков* (Энергия, Л., 1972)
- [9] Ю.Я. Гуревич, Ю.И. Харкац. *Электрохимия*, **15** (1), 94 (1979).
- [10] Ю.И. Харкац. *Электрохимия*, **21** (7), 974 (1985).
- [11] А.Н. Фрумкин, В.С. Багоцкий, З.А. Иофа, Б.Н. Кабанов. *Кинетика электродных процессов* (Изд-во Московского ун-та, М., 1952)
- [12] V.V. Nikonenko, S.A. Mareev, N.D. Pis'menskaya, A.M. Uzdenova, A.V. Kovalenko, M.Kh. Urtenov, G. Pourcelly. *Russ. J. Electrochem.*, **53** (10), 1122 (2017). DOI: 10.1134/S1023193517090099
- [13] H.J. Plumley. *Phys. Rev.*, **59** (2), 200 (1941). DOI: 10.1103/PhysRev.59.200
- [14] F. Pontiga, A. Castellanos. *Phys. Fluids*, **6**, 1684 (1994). DOI: 10.1063/1.868231
- [15] O. Nekrasov, B. Smorodin. *Microgravity Sci. Technol.*, **34**, 75 (2022). DOI: 10.1007/s12217-022-10002-3
- [16] В.А. Ильин, Н.И. Задорожный. *Вестник Пермского ун-та. Физика*, **4**, 27 (2022). DOI: 10.17072/1994-3598-2022-4-27-33
- [17] A.A. Vartanyan, V.V. Gogosov, V.A. Polyansky, G.A. Shaposhnikova. *J. Electrostat.*, **24**, 431 (1989). DOI: 10.1016/0304-3886(89)90072-7
- [18] Ф.П. Гросу, М.К. Болога, В.В. Блощицын, Ю.К. Стишков, И.В. Кожевников. *Электронная обработка материалов*, **43** (5), 16 (2007).
- [19] В.В. Блощицын, Ю.К. Стишков, А.М. Шапошников. *Вестник СПб ун-та*, **10** (3), 114 (2008).
- [20] J. Schiffbauer, N.Yu. Ganchenko, G.S. Ganchenko, E.A. Demekhin. *Biomicrofluidics*, **12**, 064107 (2018). DOI: 10.1063/1.5066195
- [21] S. Melnikov. *Membranes*, **13** (1), 47 (2023). DOI: 10.3390/membranes13010047
- [22] I. Rubinstein, E. Staude, O. Kedem. *Desalination*, **69** (2), 101 (1988). DOI: 10.1016/0011-9164(88)80013-4
- [23] G. Yossifon, P. Mushenheim, Yu. Chang, H. Chang. *Phys. Rev. E*, **79**, 046305 (2009). DOI: 10.1103/PhysRevE.79.046305
- [24] L. Hernandez-Perez, M.C. Marti-Calatayud, M.T. Montanes, V. Perez-Herranz. *Membranes*, **13**, 363 (2023). DOI: 10.3390/membranes13030363

- [25] А.В. Коваленко, И.В. Гудза, А.В. Письменский, Н.О. Чубырь, М.Х. Ургенов. Моделирование, оптимизация и информационные технологии, **9** (3), 1 (2021). DOI: 10.26102/2310-6018/2021.34.3.011
- [26] A. Uzdenova. Membranes, **9**, 39 (2019).
- [27] А.И. Жакин. УФН, **173**, 51 (2003). DOI: 10.3367/UFNr.0173.200301c.0051 [A.I. Zhakin. Phys. Usp., **46** (1), 45 (2003). DOI: 10.1070/PU2003v046n01ABEH001141]
- [28] В.И. Заболоцкий, Н.В. Шельдешов, Н.П. Гнусин. Успехи химии, **57** (8), 1403 (1988). [V.I. Zabolotskii, N.V. Shel'deshov, N.P. Gnusin. Russ. Chem. Rev., **57** (8), 801 (1988). DOI: <https://doi.org/10.1070/RC1988v057n08ABEH003389>]
- [29] J.L. Jackel, C.E. Rice, J.J. Veselka. Appl. Phys. Lett., **41**, 607 (1982). DOI: 10.1063/1.93615
- [30] S.T. Vohra, A.R. Mickelson, S.E. Asher. J. Appl. Phys., **66**, 1561 (1989). DOI: 10.1063/1.343751
- [31] V.A. Demin, M.I. Petukhov, R.S. Ponomarev, M. Kuneva. Langmuir, **39** (31), 10855 (2023). DOI: 10.1021/acs.langmuir.3c00957
- [32] V.A. Demin, M.I. Petukhov. Microgravity Sci. Tech., **36**, Art. N 33 (2024). DOI: 10.1007/s12217-024-10113-z
- [33] V.A. Demin, M.I. Petukhov. J. Siberian Federal University. Mathematics Phys., **18** (1), 100 (2025).
- [34] S.S. Mushinsky, A.M. Minkin, I.V. Petukhov, V.I. Kichigin, D.I. Shevtsov, L.N. Malinina, A.B. Volyntsev, M.M. Neradovskiy, V.Ya. Shur. Ferroelectrics, **476** (1), 84 (2015). DOI: 10.1080/00150193.2015.998530
- [35] К.М. Мамбетова. Автореф. канд. дисс. (Томск, Томский гос. ун-т систем управления и радиоэлектроники, 2012)
- [36] В.И. Кичигин, И.В. Петухов, А.Р. Корнилицын, С.С. Мушинский. Конденсированные среды и межфазные границы, **24** (3), 315 (2022). DOI: 10.17308/kcmf.2022.24/9853
- [37] L. Onsager. J. Chem. Phys., **2**, 599 (1934). DOI: 10.1063/1.1749541
- [38] V.A. Demin, M.I. Petukhov, R.S. Ponomarev. Surface Eng. Appl. Electrochem., **59** (3), 321 (2023). DOI: 10.3103/S1068375523030055