

УДК 532, 537.2, 537.36

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫПРЯМЛЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА В ЖИДКОСТНЫХ МИКРОДИОДАХ НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКОЙ НЕУСТОЙЧИВОСТИ

Франц Е. А., Шиффбауэр Дж., Демёхин Е. А.

EXPERIMENTAL STUDY OF ELECTRIC CURRENT RECTIFICATION IN LIQUID  
MICRODIODES ON THE BASIS OF ELECTROKINETIC INSTABILITYFrantz E. A.<sup>\*</sup>, Schiffbauer J.<sup>\*\*</sup>, Demekhin E. A.<sup>\*</sup><sup>\*</sup> Kuban State University, Krasnodar, Russia<sup>\*\*</sup> Technion – Israel Institute of Technology, Haifa, 3200003, Izrael  
e-mail: gandizel@mail.ru

*Abstract.* One of the problems of the application of microfluidics is creation rectifying micro- or nanodevices, which rectify electric current. At the heart of known micro diodes laid the principle of asymmetry of a particular type. In this article experimentally implemented a new idea current rectification in microscales, which consists in use of combination asymmetry of the flow of ions, depending on the direction, namely, geometric asymmetry and asymmetry caused by electrokinetic instability. The device represents two channels: 2 cm macrochannel and 200  $\mu\text{m}$  microchannel, which separated by a semipermeable electric membrane. For production of the device the standard method of a photolithography is used. The liquid rectifier is connected to the high-voltage power supply by means of wire electrodes. The experiments are made in the frequency range of 1–10 Hz, current to 20  $\mu\text{A}$ . The applied voltage is varied up to 1,000 V. The behavior of the current-voltage characteristics at a positive voltage is very close to linear, up to 100 V. At voltages of 700 V were fixed the irregular oscillations of the current (about 1 %), at which the quality of rectification increased sharply. We explain this phenomenon of the emergence, because of electrokinetic instability of microvortices in macrochannel and their absence in the microchannel. This gives an additional asymmetry with respect to the direction of ion flow, which leads to a better rectifying effect.

*Keywords:* microdiode, fluidic current rectification, electrokinetic instability, photolithography, semipermeable membrane, geometric asymmetry, electrolyte

### Введение

Последнее десятилетие ознаменовалось миниатюризацией многих устройств. В таких устройствах в качестве рабочего тела используется либо неподвижная, либо приводимая в движение жидкость. Изучением поведения жидкости в микро- и наноканалах занимается новая наука — микронанофлюидика, которая возникла на стыке нескольких дисциплин [1]. В микро- и наноустройствах в ряде случаев используется электрическое поле и имеется направленное движение носителей заряда (как правило, ионов). Одной из проблем прикладной микрофлюидики яв-

ляется создание выпрямляющих электрический ток устройств, имеющих микро- или даже наноразмеры.

В основу известных [2–5] микродиодов положен принцип асимметрии того или иного вида. Используется либо геометрическая асимметрия [6], либо асимметрия поверхностного заряда, отрицательного около одной клеммы и положительного около другой, либо комбинация обоих типов асимметрии. Например, работы последних лет [4, 7] были посвящены жидкостному выпрямлению в симметричных наноканалах и контролю свойств поверхности в подобных устройствах. В таких устройствах не было геомет-

Франц Елизавета Александровна, магистрант кафедры математического моделирования Кубанского государственного университета; e-mail: gandizel@mail.ru.

Шиффбауэр Джаррод, д-р физ.-мат. наук, научный сотрудник лаборатории микро- и нанодлюидики, Технион - Израильский технологический институт; e-mail: jarrod.schiffbauer@gmail.com.

Демёхин Евгений Афанасьевич, д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры вычислительной математики и информатики Кубанского государственного университета; e-mail: edemekhi@gmail.com.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (13-08-96536\_р\_юг\_а, 14-08-00789 А, 14-08-01171 А).

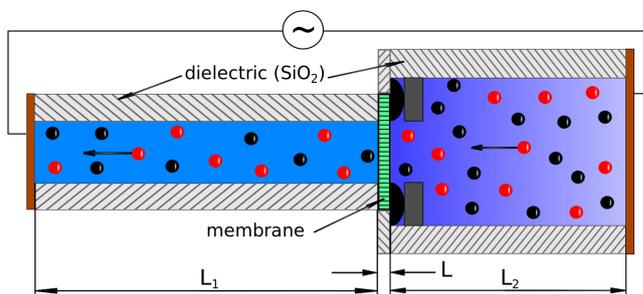


Рис. 1. Схема микроканального выпрямляющего устройства

рической асимметрии, вместо этого в наноканале имелось две области с пространственным зарядом разного знака. Также следует отметить экспериментальное исследование ряда важных фундаментальных электрокинетических эффектов, включая жидкостное выпрямление, вызванное геометрической асимметрией [8, 9]. Критической особенностью является то, что в предложенной схеме устройства имеется значительная область, в которой нет перехлеста двойного слоя — следовательно область не является избирательно проницаемой и смешивание с основной массой ограничено относительно узкими стенками. В устройстве также возникает эффект концентрационной поляризации. Объяснение жидкостного выпрямления, выдвинутое авторами этих работ, состоит в том, что это явление обусловлено асимметричной поляризацией в зоне отошедшего пространственного заряда. Модель подтверждает предложение, что поляризация отошедшего пространственного заряда может существенно повлиять на выпрямление. Представленные здесь результаты показывают, что эффект выпрямления сильно зависит от классической концентрационной поляризации. Теоретические основы использования геометрической асимметрии описаны в работе [10].

В данной работе рассмотрена новая схема выпрямляющего устройства, состоящего из макро- и микроканала, разделенных мембраной (рис. 1). Как видно, схема обладает геометрической асимметрией. Далее будет описан весьма необычный эффект

выпрямления, вызванный электрокинетической неустойчивостью.

### 1. Описание экспериментальной установки

На рис. 3 показана конструкция устройства, используемого для получения экспериментальных данных. Устройство состоит из двухсантиметрового микроканала, вытравленного в стекле с использованием стандартных методов фотолитографии. Канал имеет форму трапеции в поперечном сечении, средняя ширина которого составляет порядка 200 мкм, а высота — от 12 до 40 мкм. Этот канал соединяется с другим каналом, диаметр которого составляет около 1 мм. Каналы разделены мембраной, закрепленной с помощью уплотнительного кольца диаметром 0,8 мм. Оба канала соединены с резервуарами электролита, входные отверстия которых имеют цилиндрическую форму. Каналы изготовлены из тефлона и имеют диаметр около 1 мм.

Во всех экспериментах использовался водный раствор соли NaCl трёх различных концентраций: 1, 10 и 20 ммоль. Резервуары заполнены до одного уровня (рис. 3). Устройство было заполнено за час до измерений, предварительно оно было помещено в вакуумную камеру на час или более, до видимого прекращения образования пузырьков газа.

Жидкостный выпрямитель подключен к управляемому персональным компьютером высоковольтному источнику питания с помощью двух платиновых проволочных электродов, при этом ток, проходящий через си-

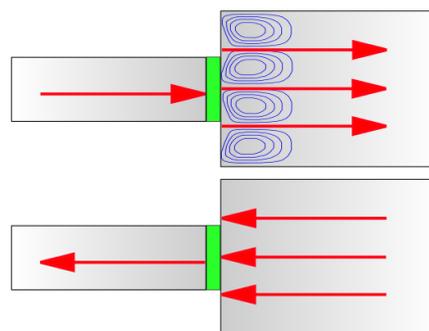


Рис. 2. Образование микровихрей при прохождении тока из макроканала в микроканал [12] (красными стрелками обозначено направление протекания тока)

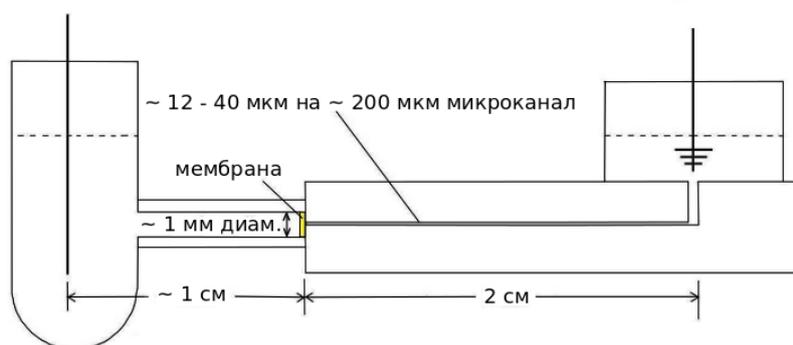


Рис. 3. Схема и приблизительные размеры устройства, использованного в экспериментах

стему, определяется по падению напряжения в сопротивлении. Падение напряжения измеряется с помощью стандартного цифрового мультиметра АМ-1060, а данные сохраняются с шагом в одну секунду. Это снижает падение через выпрямитель на небольшую величину по сравнению с полным приложенным напряжением, обычно не более, чем от нескольких единиц до десятков милливольт. Используемые точные последовательности подаваемого напряжения несколько изменялись, охватывая 3 диапазона: от  $-800$  В до  $800$  В для сравнения вольт-амперных характеристик; от  $-80$  В до  $80$  В для экспериментов с изменением размеров микроканала; от  $-20$  В до  $20$  В для микроканала размером  $40$  мкм при трёх различных концентрациях раствора NaCl.

## 2. Экспериментальные результаты

Была проведена серия экспериментов и получены общие характеристики, некоторые из которых приведены на рис. 4а–4г. Из рисунка видно, что одно из направлений протекания тока значительно преобладает, т.е. налицо выпрямляющий эффект устройства. При некотором пороговом значении напряжения наблюдается резкое улучшение качества выпрямления тока.

Для сравнения плотности тока на границе мембрана/электролит производится нормировка по площади, радиусу или диаметру поперечного сечения канала. Из рис. 4б видно, что поведение системы при значении тока, близком к предельному, согласуется с теорией локальной электронейтральности.

Проводились также эксперименты с мембранами, в которых изменялись как концентрация, так и размер микроканала. На рис.

4в приведена зависимость плотности тока от напряжения при изменении толщины канала, а на рис. 4г — от изменения концентрации раствора.

Рис. 4г демонстрирует результаты, сопоставимые с другими экспериментами. Так, для самых низких напряжений они согласуются с одномерной теорией [10, 11] в предположении, что изменение объёмной концентрации эквивалентно сравнению различных значений фиксированной плотности заряда. При низких напряжениях кажется, будто самая высокая концентрация, соответствующая самой низкой плотности заряда, характеризуется самым высоким коэффициентом выпрямления. Однако из-за отсутствия данных для очень низких напряжений этому заключению доверять нельзя.

Для трёх различных концентраций проявляется видимый эффект выпрямления тока, усиливающийся с ростом напряжения (рис. 4г). Однако эффект выпрямления для концентраций  $10$  и  $20$  ммоль практически не ощутим для напряжений до  $10$ – $20$  В, находящихся вблизи диапазона начала электроконвективных явлений для других наноканальных систем. Маловероятно, что при таких концентрациях основным механизмом выпрямления тока будет диффузия ионов под действием электрического поля. При улучшении качества выпрямления тока наблюдались колебания электрического тока в зависимости от времени, на рисунках эти колебания не видны, так как приводятся усредненные графики.

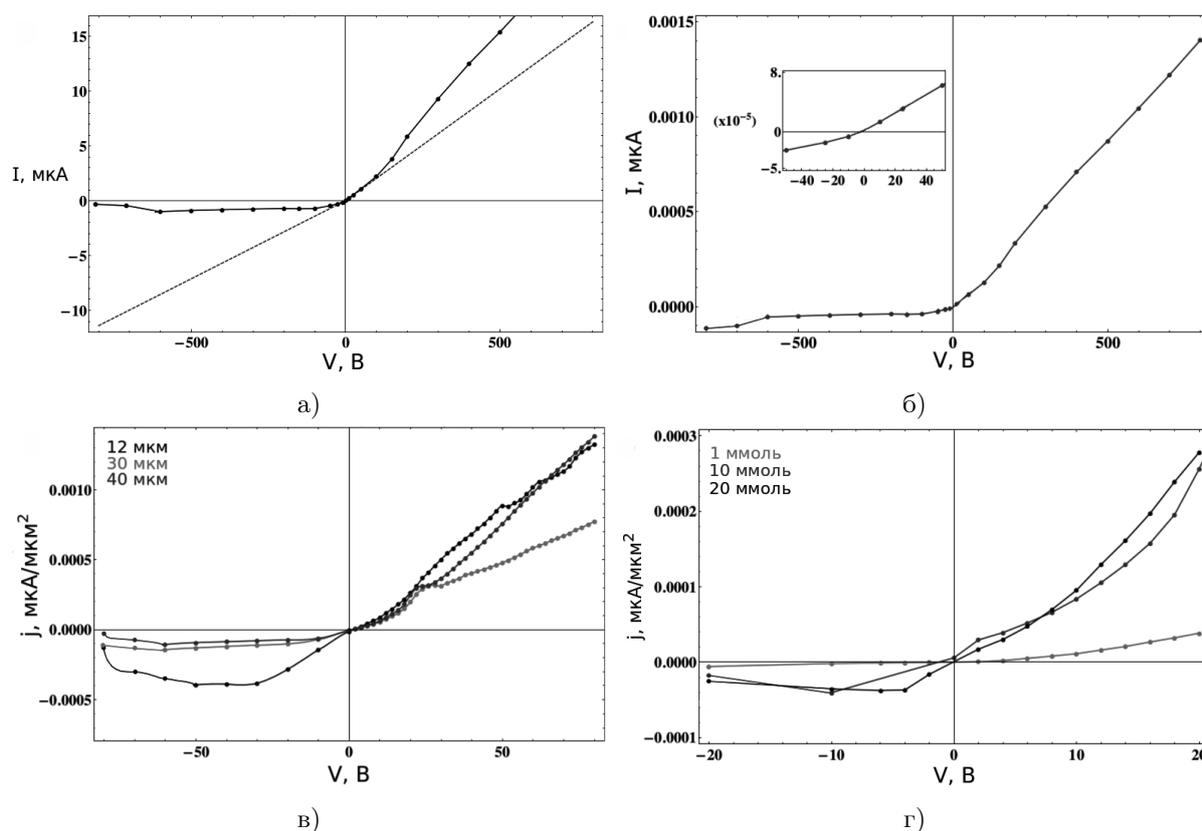


Рис. 4.

- а) интерполяционная вольт-амперная характеристика для устройства. Линейная экстраполяция вольт-амперного поведения по обе стороны от начала координат (пунктирные линии), наклоны которых практически неотличимы;
- б) сравнение зависимости плотности тока от напряжения, ток нормирован по поперечному сечению канала. Вставка соответствует очень низкому напряжению;
- в) график зависимости усреднённой плотности тока от напряжения для трёх размеров микроканалов, концентрация 10 ммоль. Канал размером 12 мкм в открытом состоянии для устройства имеет необычно высокую плотность тока;
- г) график плотности тока от напряжения для устройства размером 40 мкм для трёх различных концентраций. Точка перегиба графика зависимости тока от времени не была видна в случае концентрации 1 ммоль, но имела место в случаях концентрации 10 и 20 ммоль между 18 и 20 В

### 3. Электрокинетическая неустойчивость и эффект выпрямления

Вероятно, электроконвекция может оказывать значительное влияние на степень выпрямления. В случае концентрации 1 ммоль выпрямление отмечалось при всех наблюдаемых напряжениях и уже при напряжении всего 4 В — существенное. Авторы полагают, что это электродиффузионный эффект выпрямления. Подобная зависимость от концентрации возникает за счет увеличения перекрытия двойных электрических слоёв, что ведет к увеличению концентрационной поля-

ризации, наблюдаемой также в других выпрямляющих устройствах.

Если к ионообменной мембране приложить постоянное электрическое поле, образуются неустойчивые микровихри, причем только с той стороны мембраны, в которую входят ионы (рис. 2). Но так как размеры образующихся микровихрей малы, обычно их характерный размер составляет 200–500 нм [12] они образуются только в макроканале, так как масштаб микроканала этого не позволяет. То есть вихри образуются только при протекании тока из макроканала в микроканал и только со стороны макроканала.

В электрокинетике существует несколько механизмов формирования вихря [13].

Кроме электрокинетической неустойчивости есть другой механизм формирования вихрей. При резком повороте канала поле концентрации в углу принимает более высокое значение, даже если диэлектрическая проницаемость стенки микроканала крайне мала, но не равна нулю. Для узкого наноотверстия, маленькая ширина которого подавляет неустойчивость вихря, такие угловые вихри могут наблюдаться также на входе в наноотверстие. Распространение и симметрия этих угловых вихрей значительно отличается от тех, которые образованы в результате неустойчивости вихря в поляризационном слое. Несмотря на это, такие вихри могут влиять на длину области пониженной концентрации.

На рис. 4а показана средняя по группе пяти запусков усредненная по времени вольт-амперная характеристика. Пунктирные линии показывают близкое к линейному поведение, а наклоны отличаются незначительно. Отметим, что поведение вольт-амперной характеристики при положительном напряжении остается очень близким к линейному вплоть до 100 В. Даже при таких низких напряжениях устройство обладает высоким выпрямляющим эффектом. Трудно оценить, в какой степени этот эффект связан с поляризацией расширенного пространственного заряда. Но, принимая во внимание геометрию устройства, маловероятно, что для небольших слоёв пространственного заряда (до нескольких микрон) одна асимметрия пространственного заряда может отвечать за данный эффект.

В большинстве опубликованных работ, учитывающих влияние диффузионных слоев, можно встретить предположение о том, что эти слои простираются от полупроницаемой границы к электродам и не претерпевают значительных изменений во время измерений. Если время, прошедшее от приложения напряжения до фактического измерения, достаточно велико, это допустимое предположение. Но так как любое возмущение в среде распространяется с конечной скоростью, вероятно, существуют условия, при которых это предположение не выполняется. Существует стандартная оценка  $\Delta x = \sqrt{Dt}$  ширины диффузионного слоя, как функция от времени. В проведенных экспериментах частота изменения направления протекания тока достаточно велика (до 10 Гц), поэтому

диффузионные слои просто не успевают распространиться на значимое расстояние. При этом длина диффузионного слоя будет зависеть от частоты. Однако при образовании вихрей способы определения длины диффузионного слоя пока неизвестны.

### Заключение

В работе экспериментально исследована новая схема жидкостного диода, представляющего собой макро- и микроканал, соединенные мембраной. Оптимальная ширина микроканала по результатам экспериментов составила 40 мкм. Получен неожиданный результат — при увеличении напряжения выше порогового значения возникает резкое улучшение качества выпрямления, сопровождающееся нерегулярными колебаниями тока малой амплитуды. Данный эффект можно объяснить электрокинетической неустойчивостью, образованием микровихрей только при прохождении тока из макроканала в микроканал, так как масштаб микроканала не позволяет образовываться микровихрям. Это усиливает асимметрию системы и, как следствие, выпрямляющий эффект.

*Авторы статьи выражают искреннюю благодарность руководителю лаборатории микро- и нанофлюидики университета Технион Гиладу Йосифону за вдохновение и полезное обсуждение.*

### Литература

1. *Nguyen N. T., Wereley S. T.* Fundamentals and applications of microfluidics. Boston, Artech House. 2006. 520 p.
2. *Cheng L.-J., Guo L.-J.* Nanofluidic diodes // *Chem. Soc. Rev.* 2010. Vol. 39. P. 923–938.
3. *Vlassiounk I., Siwy Z.S.* Nanofluidic diode // *Nano Lett.* 2007. Vol. 7. P. 552–556.
4. *Karnik R., Duan C., Castelino K., Daigneji A., Majumdar A.* Rectification of Ionic Current in a Nanofluidic Diode // *Nano Lett.* 2007. Vol. 7. No 3. P. 547–551.
5. *Siwy Z.* Ion-Current Rectification in Nanopores and Nanotubes with Broken Symmetry // *Adv. Funct. Mater.* 2006. Vol. 16. P. 735–746.
6. *Wei Ch., Bard A. J., Mirkin M. V.* Scanning Electrochemical Microscopy. Application of SECM to the study of charge transfer processes at the liquid/liquid Interface // *Phys. Chem.* 1995. Vol. 99. No 43. P. 16033–16042.
7. *Daigneji H., Oka Y., Shirono K.* Nanofluidic Diode and Bipolar Transistor // *Nano Lett.* 2005. Vol. 5. P. 2274–2280.

8. Chang, H.-C., Yossifon, G. Understanding electrokinetics at the nanoscale: A perspective // *Biomicrofluidics*. 2009. Vol. 3. P. 012001–012016.
9. Yossifon G., Chang H.-C. Selection of Nonequilibrium Overlimiting Currents: Universal Depletion Layer Formation Dynamics and Vortex Instability // *Phys. Rev. Lett.* 2008. Vol. 101. P. 254501–254505.
10. Демёхин Е. А., Барышев М. Г., Ганченко Г. С., Горбачёва Е. В. Об одном принципе выпрямления тока в микромасштабах // *Прикладная механика и техническая физика*. 2014. № 5. С. 21–27.
11. Демёхин Е. А., Барышев М. Г., Горбачева Е. В., Франц Е. А. К теории жидкостного микродиода // *Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества*. 2013. № 3. С. 31–37.
12. Chang H.-C., Yossifon G., Demekhin E.A. Nanoscale Electrokinetics and Microvortices: How Microhydrodynamics Affects Nanofluidic Ion Flux // *Annu. Rev. Fluid Mech.* 2012. Vol. 44. P. 401–426.
13. Zaltzman B., Rubinstein I. Electroosmotic slip and electroconvective instability // *J. Fluid Mech.* 2007. Vol. 579. P. 173–226.
14. Belova E.I., Lopatkova G.Y., Pismenskaya N.D., Nikonenko V.V., Larchet C., Pourcelly G. Effect of anion-exchange membrane surface properties on mechanisms of overlimiting mass transfer // *J. Phys. Chem. B*. 2006. Vol. 110. No. 27. P. 13458–13469.
6. Wei Ch., Bard A.J., Mirkin M.V. Scanning Electrochemical Microscopy. Application of SECM to the study of charge transfer processes at the liquid/liquid Interface. *Phys. Chem.*, 1995, vol. 99, no. 43, pp. 16033–16042.
7. Daiguji H., Oka Y., Shirono K. Nanofluidic Diode and Bipolar Transistor. *Nano Lett.*, 2005, vol. 5, pp. 2274–2280.
8. Chang H.-C., Yossifon G. Understanding electrokinetics at the nanoscale: A perspective. *Biomicrofluidics*, 2009, vol. 3, pp. 012001–012016.
9. Yossifon G., Chang H.-C. Selection of Nonequilibrium Overlimiting Currents: Universal Depletion Layer Formation Dynamics and Vortex Instability. *Phys. Rev. Lett.*, 2008, vol. 101, pp. 254501–254505.
10. Demekhin E. A., Baryshev M. G., Ganchenko G. S., Gorbachjova E. V. Ob odnom principe vyprjamlenija toka v mikromasshtabah [On a principle of rectification in the microscale]. *Prikladnaja matematika i teoreticheskaja fizika* [Applied mathematics and theoretical physics], 2014, no. 5, pp. 21–27. (In Russian)
11. Demekhin E. A., Baryshev M. G., Gorbacheva E. V., Franc E. A. K teorii zhidskostnogo mikrodioda [On the theory of liquid mikrodioda]. *Jekologicheskij vestnik nauchnyh centrov Chernomorskogo jekonomicheskogo sotrudnichestva* [Ecology bulletin of research centers of the Black Sea Economic Cooperation], 2013, no. 3, pp. 31–37. (In Russian)
12. Chang H.-C., Yossifon G., Demekhin E. A. Nanoscale Electrokinetics and Microvortices: How Microhydrodynamics Affects Nanofluidic Ion Flux. *Annu. Rev. Fluid Mech.*, 2012, vol. 44, pp. 401–426.
13. Zaltzman B., Rubinstein I. Electroosmotic slip and electroconvective instability. *J. Fluid Mech.*, 2007, vol. 579, pp. 173–226.
14. Belova E.I., Lopatkova G.Y., Pismenskaya N.D., Nikonenko V.V., Larchet C., Pourcelly G. Effect of anion-exchange membrane surface properties on mechanisms of overlimiting mass transfer. *J. Phys. Chem. B*, 2006, vol. 110, no. 27, pp. 13458–13469.

### References

1. Nguyen N. T., Wereley S. T. *Fundamentals and applications of microfluidics*. Boston, Artech House. 2006. 520 p.
2. Cheng L.-J., Guo L.-J. Nanofluidic diodes. *Chem. Soc. Rev.* 2010, vol. 39, pp. 923–938.
3. Vlasiouk I., Siwy Z. S. Nanofluidic diode. *Nano Lett.*, 2007, vol. 7, pp. 552–556.
4. Karnik R., Duan C., Castelino K., Daiguji A., Majumdar A. Rectification of Ionic Current in a Nanofluidic Diode. *Nano Lett.*, 2007, vol. 7, no. 3, pp. 547–551.
5. Siwy Z. Ion-Current Rectification in Nanopores and Nanotubes with Broken Symmetry. *Adv. Funct. Mater.*, 2006, vol. 16, pp. 735–746.

Статья поступила 30 мая 2014 г.

© Франц Е. А., Шиффбауэр Дж., Демёхин Е. А., 2014