

УДК 537.6

ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ВБЛИЗИ ПРОСТРАНСТВЕННО-НЕОДНОРОДНЫХ ЭЛЕКТРОСЕЛЕКТИВНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

Кирий В. А., Калайдин Е. Н.

ELECTROKINETIC EFFECTS NEAR THE SPACE-INHOMOGENEOUS ELECTROACTIVE SURFACES

Kiriy V. A., Kalaydin E. N.

Financial University under the government of the Russian Federation,
Krasnodar branch, Krasnodar, 350051, Russia
e-mail: vladimir@kiriy.ru

Abstract. This manuscript considers the model of non-homogeneous membrane having alternating conductive and non-conductive areas. Numerically investigated the hydrodynamics near a membrane under the influence of an external electric field. The effect on the system two mechanisms — Dukhina vortex formation and Rubinstein–Saltzman. It is shown that the predominant mechanism Dukhina except for a narrow region of potential difference values. It was found that for a small amount of non-conductive areas and the main contribution of the system impedance makes the electrolyte resistance, and at large – the conductivity of the membrane. Detected a pronounced maximum current through the membrane, depending on the coverage ratio, where the current intensification can reach 60 %.

Keywords: system Nernst–Planck–Poisson–Stokes, heterogeneous membrane, overlimiting current, electrokinetic instability, electrolyte.

1. Актуальность и цели работы

Интенсивное развитие нанотехнологий породило всплеск интереса к задачам микрофлюидики — описанию движения жидкости в микромасштабах. Подобные практические задачи возникают, в частности, в таких областях, как синтез и управление движением наночастиц (в том числе органических), конструирование микросососов/микросмесителей/микросепараторов, распознавание биоматериалов и т.д. [1]. Из-за очень малых чисел Рейнольдса и, следовательно, большой вязкости выгодно приводить жидкость в движение внешним электрическим полем. Жидкость должна быть проводящей. Носителями заряда являются ионы растворённой соли, щелочи или кислоты, т.е. жидкость считается электролитом.

Огромную роль в поведении электролита играет тип поверхности контакта. В настоящей работе рассматривается поверхность типа электрической мембраны (электроселек-

тивная поверхность), пропускающая только катионы и непроницаемая для анионов. Считается, что часть поверхности является непроницаемой ни для катионов, ни для анионов. Это является свойством реальных мембран, а именно: поверхность раздела покрыта и проводящими, и непроводящими участками (пятнами) естественного происхождения с характерным размером неоднородности порядка десятков или сотен микрометров (см. эксперименты [2] и [3]).

Подобные области могут образовываться и в процессе изготовления мембраны, и в процессе их длительной эксплуатации, в случае осаждения на их поверхность крупных заряженных молекул, например, ДНК или других причин [3].

Такое строение реальной мембранной поверхности приводит к двум механизмам возникновения сверхпределных токов или, иными словами, к двум механизмам дополнительного притока ионов к мембран-

Кирий Владимир Александрович, преподаватель кафедры математики и информатики Краснодарского филиала Финансового университета при Правительстве Российской Федерации; e-mail: vladimir@kiriy.ru

Калайдин Евгений Николаевич, д-р физ.-мат. наук, заведующий кафедрой математики и информатики Краснодарского филиала Финансового университета при Правительстве Российской Федерации; e-mail: ENKalaydin@fa.ru

Работа выполнена при поддержке РФФИ (15-58-45123-Инд_а, 14-08-01171_а).

ной поверхности. Первый механизм (механизм Рубинштейна–Зальцмана) связан с электрокинетической неустойчивостью и открыт недавно [4]. Электрокинетическая неустойчивость включает конвективный перенос ионов в дополнение к электромиграции и диффузии, что в конечном итоге приводит к сверхпределным токовым режимам. Асимптотический и численный анализ линейной электрокинетической неустойчивости проведён в [5, 6]. Численному анализу нелинейной неустойчивости, как двумерной так и трёхмерной, посвящены работы [7–9].

В неоднородных мембранах существует ещё и второй механизм увеличения потока ионов к поверхности. Наличие проводящих и непроводящих участков мембраны приводит к неравномерному распределению заряда вдоль мембраны, следовательно, к возникновению неоднородного тангенциального электрического поля. В свою очередь это вызывает неоднородную силу Кулона около поверхности и возникновение микровихрей, усиливающих приток ионов к поверхности и приводящих к сверхпределным токам. Вторым механизмом, впервые продемонстрированным для сферической поверхности Духиным [10], будем называть по имени автора этой статьи [10]. Резонансное взаимодействие двух механизмов для волнистой мембраны рассмотрено в [11].

Настоящая работа решает две задачи. Во-первых, это исследование влияния естественных неоднородностей на сверхпределных токовые режимы. В последнее время научились создавать искусственные неоднородности на поверхности мембраны [1]. Поэтому второй задачей данной работы является разработка теоретических основ проектирования мембран с заранее заданными свойствами, что не только объяснит наблюдаемые в экспериментах эффекты, но и позволит управлять поведением мембранных систем.

2. Формулировка задачи

Рассматривается раствор симметричного бинарного электролита с равными коэффициентами диффузии ионов \tilde{D} , динамической вязкостью $\tilde{\mu}$, диэлектрической проницаемостью $\tilde{\epsilon}$, который занимает область, ограниченную двумя бесконечными ионоселективными поверхностями. Здесь и далее тильда используется для обозначения размерных величин. Задача о движении раствора электроли-

та описывается системой уравнений Нернста–Планка–Пуассона–Стокса. Для её обезразмеривания выбираются следующие базисные величины: \tilde{h}_0 — среднее расстояние между мембранами, \tilde{h}_0^2/\tilde{D} — характерное время, $\tilde{\mu}$ — характерная вязкость, $\tilde{\Phi}_0 = \tilde{R}\tilde{T}/\tilde{F}$ — характерный потенциал (где \tilde{R} — универсальная газовая постоянная, \tilde{T} — абсолютная температура, полагаемая неизменной, \tilde{F} — постоянная Фарадея), \tilde{c}_0 — молярная концентрация электролита в начальный момент времени.

После обезразмеривания система Нернста–Планка–Пуассона–Стокса принимает вид

$$\begin{aligned} & \frac{\partial c^\pm}{\partial t} + u \frac{\partial c^\pm}{\partial x} + v \frac{\partial c^\pm}{\partial y} = \\ & = \pm \frac{\partial}{\partial x} \left(c^\pm \frac{\partial \Phi}{\partial x} \right) \pm \frac{\partial}{\partial y} \left(c^\pm \frac{\partial \Phi}{\partial y} \right) + \frac{\partial^2 c^\pm}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c^\pm}{\partial y^2}; \\ & \nu^2 \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} \right) = c^- - c^+ \equiv -\rho; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial^4 \Psi}{\partial x^4} + 2 \frac{\partial^4 \Psi}{\partial x^2 \partial y^2} + \frac{\partial^4 \Psi}{\partial y^4} = \\ & = \frac{\varkappa}{\nu^2} \left[\frac{\partial}{\partial y} \left(\rho \frac{\partial \Phi}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho \frac{\partial \Phi}{\partial y} \right) \right]. \end{aligned}$$

Здесь c^\pm — концентрации ионов, $u = \partial \Psi / \partial y$ и $v = -\partial \Psi / \partial x$ — компоненты скорости, Ψ — функция тока, Φ — электрический потенциал, $\rho = c^+ - c^-$ — плотность заряда, $\nu = \tilde{\lambda}_D / \tilde{h}_0$ — число Дебая (где $\tilde{\lambda}_D$ — размерная длина Дебая), $\varkappa = \tilde{\epsilon} \tilde{\Phi}_0^2 / \tilde{\mu} \tilde{D}$ — коэффициент сцепления между гидродинамикой и электростатикой. Числа Рейнольдса в подобных системах малы, порядка $10^{-2} \div 10^{-3}$, и поэтому уравнения Навье–Стокса могут рассматриваться в приближении ползущего течения.

Верхняя селективная поверхность, полагаемая идеальной катионообменной мембраной, описывается уравнением $y = 1$, нижняя (полагаемая неидеальной катионообменной мембраной) — $y = 0$. На верхней мембране задаются следующие условия:

$$\begin{aligned} y = 1 : \quad & c^+ = \rho, \quad -c^- \frac{\partial \Phi}{\partial y} + \frac{\partial c^-}{\partial y} = 0, \\ & \Phi = 0, \quad \Psi = 0, \quad \frac{\partial \Psi}{\partial y} = 0, \end{aligned}$$

означающие соответственно фиксированное значение концентрации катионов на поверхности, отсутствие потока анионов через поверхность, наличие разности потенциалов ΔV

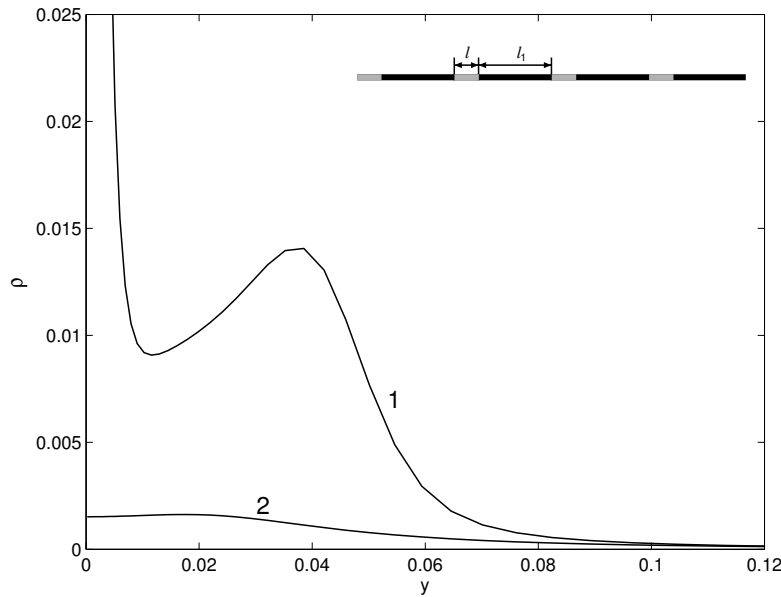


Рис. 1. Типичная зависимость плотности заряда $\rho = c^+ - c^-$ от нормальной координаты y при $\Delta V = 26$, $\gamma = 1/8$. На непроводящем участке область пространственного заряда не образуется. На вставке приведена модель реальной мембраны длины L , состоящая из чередующихся непроводящих и проводящих областей длиной l и l_1 соответственно. 1 – распределение заряда над проводящей зоной, 2 – распределение заряда над непроводящей зоной

(без ограничения общности потенциал на одной из поверхностей можно положить равным нулю), условие прилипания на жесткой поверхности. Более подробное обсуждение крайних условий на ионоселективной поверхности может быть найдено в [5]. Электрический ток через мембрану определяется исключительно плотностью тока катионов

$$j(x) = \frac{1}{4} \left(c^+ \frac{\partial \Phi}{\partial y} + \frac{\partial c^+}{\partial y} \right),$$

так как поверхность непроницаема для анионов. Коэффициент $1/4$ выбран с расчётом, чтобы плотность предельного тока, находящаяся из одномерной постановки, равнялась единице.

Для моделирования неоднородности предполагается, что на нижней мембране присутствуют области, непроницаемые для ионов (рис. 1). Для упрощения постановки эти области полагаются равного размера l и расположенными через равные промежутки l_1 . Вместо l и l_1 представляется удобным задавать волновое число неоднородности $k_0 = \frac{L}{l+l_1}$ и коэффициент покрытия $\gamma = \frac{l}{l+l_1}$. В таком случае условия на нижней мембране примет

следующий вид:

$$y = 0 : \begin{cases} c^+ \frac{\partial \Phi}{\partial y} + \frac{\partial c^+}{\partial y} = 0, & \frac{\partial \Phi}{\partial y} = \sigma, & \frac{\partial \Psi}{\partial y} = 0, \\ & \left\{ k_0 \frac{x}{L} \right\} \leq \gamma; \\ c^+ = \rho, & \Phi = 0, & \frac{\partial \Psi}{\partial y} = 0, \\ & \left\{ k_0 \frac{x}{L} \right\} > \gamma. \end{cases}$$

Здесь фигурные скобки означают дробную часть выражения в них. Параметр σ задаёт напряжённость поля на непроводящем участке. Условия на c^- и Ψ остаются без изменений

$$y = 0 : -c^- \frac{\partial \Phi}{\partial y} + \frac{\partial c^-}{\partial y} = 0, \quad \Psi = 0.$$

Поставленная задача описывается шестью контрольными параметрами: ν , ΔV , κ , k_0 , γ и σ . Как было показано в [1, 5, 7], зависимость поведения системы от концентрации ρ очень слабая, поэтому значение ρ во всех расчётах фиксировалось, $\rho = 5$. По продольной координате x выбиралось условие периодичности решения. Задачу замыкают начальные условия однородного нейтрального электролита с наложенными малыми случайными возмущениями.

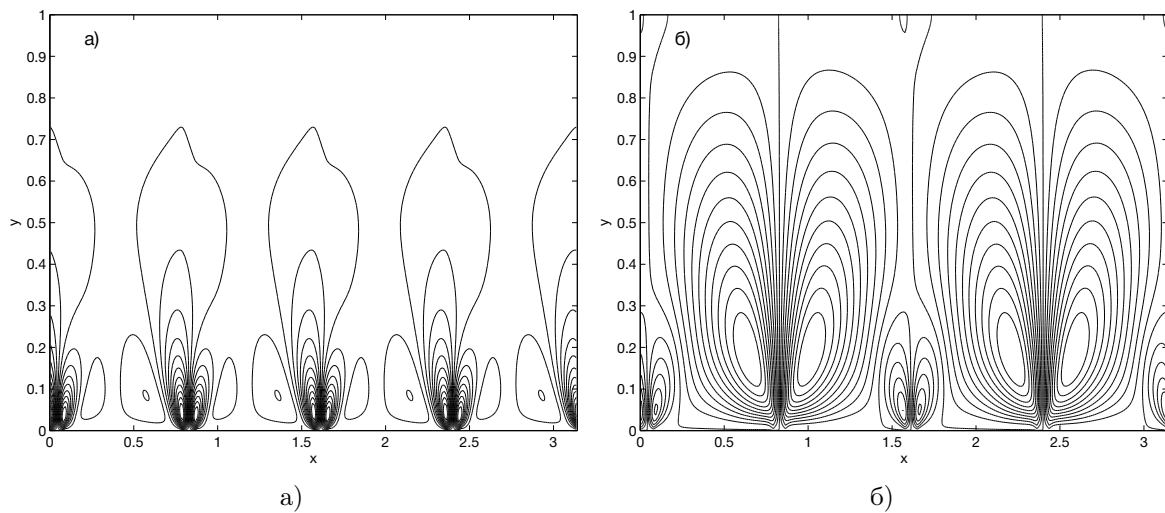


Рис. 2. Распределение линий тока $\Psi(x, y)$ электролита для докритического и закритического токовых режимов: а) $\Delta V = 26$, б) $\Delta V = 30$. $k_0 = 4$, $\gamma = 1/8$

3. Результаты расчётов

При расчёте были выбраны типичные значения $\nu = 10^{-3}$, $\varkappa = 0,1$, поскольку они соответствуют предыдущим численным экспериментам с однородной мембраной [7–9]. Задавались $L = \pi$, $k_0 = 4$ — это значение превышает характерное волновое число k вихрей Рубинштейна [8]. Случай $k_0 = k_*$ приводит к очевидному резонансному усилению вихрей, не позволяющему оценить влияние других параметров системы на электрокинетическую неустойчивость.

Кроме того, расчёты выявили слабую качественную зависимость результатов от величины σ . В частности, значения установившейся плотности тока при $\sigma = \pm 60$ для $\Delta V < \Delta V_*$ различаются менее, чем на 1,5%. Приведённые ниже результаты даны для фиксированного значения $\sigma = 0$, т.е. полагалось отсутствие поверхностного заряда.

На рис. 1 приведена типичная зависимость плотности заряда $\rho = c^+ - c^-$ от нормальной координаты y при $\Delta V = 26$, $\gamma = 1/8$. Отсутствие оттока катионов в непроводящей области вызывает их накопление и, как следствие, препятствует оттоку анионов. В результате плотность заряда в этой области не претерпевает резкого нарастания, как это происходит для идеальной мембраны. Отметим также, что область пространственного заряда в непроводящей зоне выражена крайне слабо.

На рис. 2 показано распределение линий тока $\Psi(x, y)$ для докритического и закритического токовых режимов. Механизм Духина

в силу неоднородности распределения заряда вызывает вихреобразование на стыке проводящих и непроводящих областей мембраны. При увеличении разности потенциалов этому механизму составляет конкуренцию механизм Рубинштейна–Зальцмана. На рис. 2б видна смена характерного волнового числа и фактически подавление неустойчивостью Рубинштейна–Зальцмана механизма Духина.

Известно, что перенос ионов микровихрями является основной причиной возрастания электрического тока через мембрану и сверхпредельных токов. Наличие непроводящих областей уменьшает проводимость мембраны и, следовательно, ток. Однако на стыке проводящей и непроводящей областей образуются микровихри Духина, сложным образом взаимодействующие с вихрями Рубинштейна–Зальцмана. Интенсивность обоих микровихрей нетривиальным образом зависит от коэффициента γ .

Конкуренцию этих механизмов иллюстрирует рис. 3. При малых и больших значениях γ прослеживается общая тенденция уменьшения тока при увеличении скважности непроводящих участков. При γ меньше 0,2 эта тенденция выражена довольно слабо, поскольку её эффект компенсируется вихреобразованием Духина. Заметим, что микровихри локализованы в области длиной порядка l (рис. 2), поэтому их вклад при малых l мал и способен лишь сдерживать падение проводимости в докритическом режиме (кривая 1). Эта тенденция нарушается при $\gamma = 0,2 \div 0,7$.

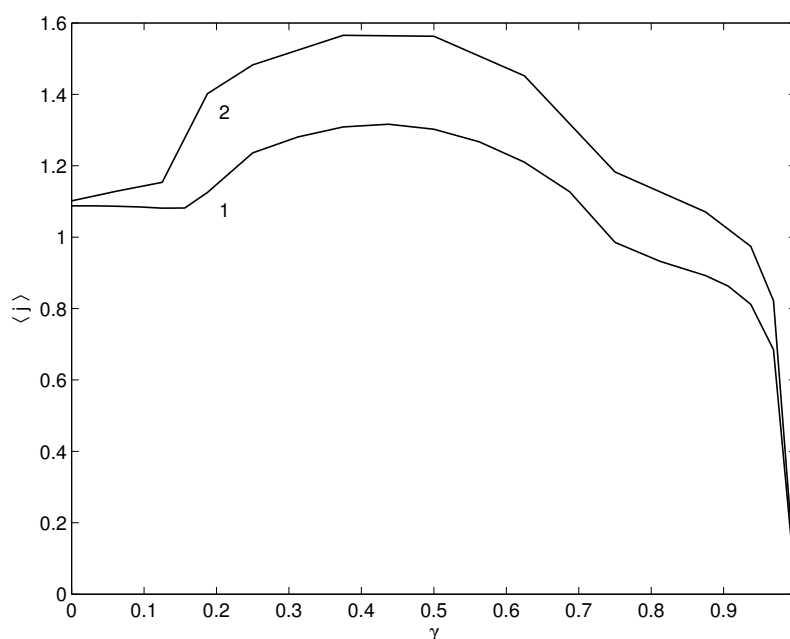


Рис. 3. Зависимость средней по периоду плотности тока через мембрану от коэффициента покрытия γ . $k_0 = 4$. 1 — $\Delta V = 26$, 2 — $\Delta V = 30$ (электрокинетическая неустойчивость ещё не развита)

Интенсификация тока показывает, что вклад сопротивления зоны обессоливания в общее сопротивление системы превышает вклад проводимости мембраны. Тем не менее, при дальнейшем увеличении γ это соотношение меняется в пользу последнего. Отметим, что максимум $\langle j \rangle(\gamma)$ соответствует равенству размеров вихрей Духина и парных им вихрей над проводящими областями (и соответствующее значение γ близко к $1/2$).

Парадоксально, что перекрытие части мембраны непроводящими участками при $\gamma \leq 0,7$ увеличивает средний ток через поверхность, причём это увеличение может достигать 60%. Такое свойство может быть использовано для практических целей при проектировании искусственных мембранных поверхностей с заданными свойствами.

На рис. 4 показана вольт-амперная характеристика системы при типичном $\gamma = 1/8$. Поведение системы около неоднородной мембраны не имеет одномерного решения (кривая 2, сплошная линия). В отличие от однородной мембраны $y = 0$ (кривая 1, пунктир) механизм Рубинштейна преобладает над механизмом Духина только в ограниченной области (кривая 2, пунктир). Тем не менее, интенсификация электрического тока также происходит и качественно соответствует интенсификации тока около идеальной мембраны.

Заключение

В работе рассмотрена модель неоднородной мембраны, имеющая чередующиеся проводящие и непроводящие участки. Численно исследована гидродинамика вблизи такой мембраны под действием внешнего электрического поля. Выявлено влияние на систему двух механизмов вихреобразования — Духина и Рубинштейна-Зальцмана. Показано, что механизм Духина является преобладающим, за исключением узкой области значений разности потенциалов. Выявлено, что при малом размере непроводящих участков основной вклад и импеданс системы вносит сопротивление электролита, а при большом — проводимость мембраны. Обнаружен ярко выраженный максимум тока через мембрану в зависимости от коэффициента покрытия, когда интенсификация тока может достигать 60%.

Литература

1. 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.
2. Belova E. I., Lopatkova G. Yu., Pismenskaya N. D., Nikonenko V. V., Larchet C., Pourcelly G. Effect of anion-exchange membrane surface properties on mechanisms of overlimiting mass

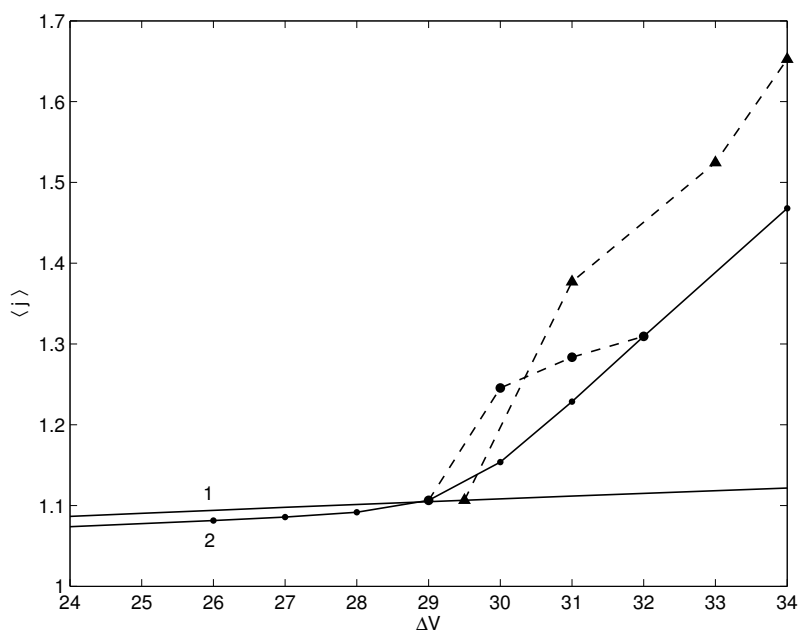


Рис. 4. Вольт-амперная характеристика для $\gamma = 0$ (1) и $\gamma = 1/8$ (2). ● — значения расчёта для идеальной мембраны, ▲ — значения расчёта для неоднородной мембраны с дефектами проводимости. Пунктиром показана бифуркация, вызванная механизмом Рубинштейна.

- transfer // *J. Phys. Chem. B*. 2006. Vol. 110. P. 13458–13469.
- Slouka Z., Senapati S., Yan Yu., Chang H.-C. Charge inversion, water splitting and vortex suppression due to DNA sorption on ion-selective membranes and their ion-current signatures // *Langmuir*. 2013. Vol. 29. P. 8275–8283.
 - Rubinstein I., Zaltzman B. Electro-osmotically induced convection at a permselective membrane // *Phys. Rev. E*. 2000. Vol. 62. P. 2238.
 - Rubinstein I., Zaltzman B. Electro-osmotic slip and electroconvective instability // *J. Fluid Mech.* 2007. Vol. 579. P. 173.
 - Демёхин Е.А., Шапарь Е.М., Лапченко В.В. К возникновению электроконвекции в полупроницаемых электрических мембранах // *ДАН*. 2008. Т. 421. № 4. С. 478–481.
 - Demekhin E. A., Shelistov V. S., Polyanskikh S.V. Linear and nonlinear evolution and diffusion layer selection in electrokinetic instability // *Phys. Rev. E*. 2011. Vol. 84. P. 036318.
 - Demekhin E.A., Nikitin N.V., Shelistov V.S. Direct numerical simulation of electrokinetic instability and transition to chaotic motion // *Phys. Fluids*. 2013. Vol. 25. No. 6. P. 12201(1-29).
 - Demekhin E.A., Nikitin N.V., Shelistov V.S. Three-dimensional coherent structures of electrokinetic instability // *Phys. Rev. E*. 2014. Vol. 90. No. 1. P. 013031(1-9).
 - Dukhin S.S. Electrokinetic phenomena of the second kind and their applications? // *Adv. Colloid Interface Sci.* 1991. Vol. 35. P. 173–196.
 - Chang H.-C., Demekhin E.A., Shelistov V.S. Competition between Dukhin's and Rubinstein's electrokinetic modes // *Phys. Rev. E*. 2012. Vol. 86. P. 046319.

References

- 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.
- Belova E. I., Lopatkova G. Yu., Pismenskaya N. D., Nikonenko V. V., Larchet C., Pouchet G. Effect of anion-exchange membrane surface properties on mechanisms of overlimiting mass transfer. *J. Phys. Chem. B*, 2006, vol. 110, pp. 13458–13469.
- Slouka Z., Senapati S., Yan Yu., Chang H.-C. Charge inversion, water splitting and vortex suppression due to DNA sorption on ion-selective membranes and their ion-current signatures. *Langmuir*, 2013, vol. 29, pp. 8275–8283.
- Rubinstein I., Zaltzman B. Electro-osmotically induced convection at a permselective membrane. *Phys. Rev. E*, 2000, vol. 62, pp. 2238.
- Rubinstein I., Zaltzman B. Electro-osmotic slip and electroconvective instability. *J. Fluid Mech.*, 2007, vol. 579, pp. 173.
- Demekhin E.A., Shapar' E.M., Lapchenko V.V. K vzniknoveniyu elektrokonveksii v poluproni-

- tseyemykh elektricheskikh membranakh [To the emergence of electroconvection in semipermeable electric membranes]. *Doklady akademii nauk* [Rep. of the Academy of Sciences], 2008, vol. 421, no. 4, pp. 478–481. (In Russian)
7. Demekhin E. A., Shelistov V. S., Polyanskikh S. V. Linear and nonlinear evolution and diffusion layer selection in electrokinetic instability. *Phys. Rev. E*, 2011, vol. 84, pp. 036318.
 8. Demekhin E.A., Nikitin N.V., Shelistov V.S. Direct numerical simulation of electrokinetic instability and transition to chaotic motion. *Phys. Fluids*, 2013, vol. 25, no. 6, pp. 12201(1-29).
 9. Demekhin E.A., Nikitin N.V., Shelistov V.S. Three-dimensional coherent structures of electrokinetic instability. *Phys. Rev. E*, 2014, vol. 90, no. 1, pp. 013031(1-9).
 10. Dukhin S.S. Electrokinetic phenomena of the second kind and their applications? *Adv. Colloid Interface Sci.*, 1991, vol. 35, pp. 173–196.
 11. Chang H.-C., Demekhin E. A. and Shelistov V.S. Competition between Dukhin's and Rubinstein's electrokinetic modes. *Phys. Rev. E*, 2012, vol. 86, pp. 046319.

© Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества, 2016

© Кирий В. А., Калайдин Е. Н., 2016

Статья поступила 31 августа 2016 г.