

嵌有离子选择性膜的微通道内增强电渗流及除盐效应分析

刘伟¹, 龚玲艳¹, 朱育丹², 李子瑞^{1*}

1. 温州大学激光与光电智能制造研究院, 温州 325000;
2. 南京工业大学化工学院, 材料化学工程国家重点实验室, 南京 210009

* E-mail: lizirui@wzu.edu.cn

收稿日期: 2017-01-26; 接受日期: 2017-10-20; 网络出版日期: 2017-11-24

国家自然科学基金(批准号: 11372229, 21576130)和南京工业大学材料化学工程国家重点实验室开放课题基金(批准号: KL13-18)资助

摘要 离子选择性纳米多孔膜材料在分子分离、海水淡化、生物分子富集、电池等众多科学工程领域都有着非常重要的应用。本文通过数值仿真分析嵌有阳离子选择性膜的带电微通道内增强电渗流以及系统的除盐效应。结果表明, 当浓度为 1 mmol L^{-1} 的 KCl 溶液在 40 V cm^{-1} 的外电场驱动下流过长 $60 \mu\text{m}$ 、宽 $10 \mu\text{m}$ 的微通道时, 如果在通道中心离子选择膜上加 25 mV 的跨膜电压, 除盐效率约为 29% ; 而当跨膜电压为 250 mV 时, 除盐效率则高达 89% 。流体运动方面, 在低跨膜电压下, 通道内流体运动由传统电渗流主导, 压力流主要用于平衡通道上游与下游电渗流速度的差别。然而在高跨膜电压下, 膜表面附近生成很强的非线性涡流, 进而形成泵效应; 通道内流体运动则是压力流为主导, 通道上下游均呈现带滑移边界的压力流特征。对照等参数的无膜通道, 嵌膜系统在跨膜电压为 400 mV 时可以实现 15 倍以上的流速。本文所揭示物理机制可为新型微泵以及海水淡化装置的设计及优化提供重要的指导。

关键词 离子交换膜, 离子浓差极化, 第二类电渗流, 海水淡化

1 引言

自 1809 年 Reuss 发现通过施加电压可以使水穿过黏土孔隙现象以来, 电渗流(electroosmotic flow, EOF)得到了非常深入的研究与广泛的应用。一般来说, 当固体表面和电解液接触时, 化学反应的作用会使固体表面带有一定量的正电荷或负电荷, 这些电荷与电解液中的离子发生静电作用进而形成双电层(electric double layer, EDL), 即固体表面附近聚集较多的反离

子(离子极性与表面所带电荷相反), 同性离子的浓度因固体表面电荷的排斥作用而显著降低。系统的电中性决定了电解液中反离子的数量大于同性离子数, 即电解液本身带有一定数量的净电荷。当电解液处于平行于固体表面的电场中时, 液体所受的电场力会带动流体发生定向流动, 形成电渗流。因为流体带电主要集中在双电层区域(厚度一般在 $1\sim10 \text{ nm}$ 的数量级), 所以对于一般的微通道而言, 流体驱动仅仅发生在固体表面非常薄的区域内, 流体黏性决定了电渗流的速度

引用格式: 刘伟, 龚玲艳, 朱育丹, 等. 嵌有离子选择性膜的微通道内增强电渗流及除盐效应分析. 中国科学: 技术科学, 2018, 48: 17~24
Liu W, Gong L Y, Zhu Y D, et al. Augmented electroosmotic flow and simultaneous desalination in microchannels embedded with permselective membranes (in Chinese). Sci Sin Tech, 2018, 48: 17~24, doi: 10.1360/N092017-00034

剖面为活塞状。近年来, 电渗流吸引了国内外研究员的广泛关注^[1~5], 尤其在微流控系统中, 电渗流已经广泛用于生物分子或带电粒子分离与富集等领域^[5~9]。特别是在微纳米尺度通道中的流体驱动方面, 电渗流在效率及稳定性都具备独特的优势。

当固体表面或膜材料只允许某一个极性的离子被吸收或者通过时, 整个系统的电动力学特征变得复杂得多。直流电场垂直地穿过电解质溶液与固体(膜)的交界面时, 某种极性离子(如阳离子)受电场作用到达固体表面并被吸收, 与其极性相反的离子则因电场力及离子本身的排斥作用远离固体表面, 从而在固体表面附近生成一个极低的离子浓度区。离子从远处的高浓度区到固体表面附近低浓度区的扩散, 形成离子浓差极化现象(ion concentration polarization, ICP)^[10,11]。当垂直电场强度较大时, 在固体表面和扩散层之间形成扩展空间电荷层(extended space charge layer, ESC)^[12,13]。在壁面切向电场作用下, ESC中的净电荷会带动液体沿壁面发生流动。此类流动与前述切向电场作用于双电层形成的电渗流(亦称第一类电渗流, electroosmosis of the first kind, EO1)有相似之处, 因此这类流体运动称为第二类电渗流(electroosmosis of the second kind, EO2)^[14]。然而就这两类电渗流的电荷量而言, ESC的电荷量比双电层内电荷量至少多10倍以上^[15,16], 因此EO2的速度一般要比EO1高1~2个数量级^[17]。近年来, 科研人员对离子交换膜或电极表面的EO2及其引起的不稳定非线性涡流在理论^[18,19]、实验^[20,21]、及数值仿真^[22~27]方面都展开了大量的研究, 对ICP现象及EO2的形成机理进行了详尽的分析与论述^[28]。EO2也成功应用于流体或者粒子驱动, Mishchuk等人^[29]将离子交换微球置于微通道内成功设计第二类电渗微泵, 提高了微泵的流量。Kivanc等人^[30]利用多孔硅骨架结构作为衬底实现了第二类电渗微泵, 分析衬底面积和厚度对流量的影响。同时应用ICP及EO2现象, Han领导的课题组^[31]利用在微通道内使用纳米孔道实现了海水的高效淡化。然而至今为止, 尚无文献详细描述嵌膜系统微通道内离子迁移及流体流动特性, 对微流控通道内流体速度以及离子分布也缺乏系统的分析。

本文基于理想离子交换性假设(即膜表面只允许一种离子通过)^[15,18,32], 数值模拟微通道壁面嵌入阳离子交换膜的电动系统动力学特性。结果表明该系统具有两种独特的物理现象: (1) 离子交换膜表面非线性

涡流的存在使得膜产生泵效应, 微通道内流体运动表现出电渗流和压力流的双重特性; (2) 嵌膜的微流体系统具备显著的除盐效应, 当跨膜电压等于300 mV时, 可实现高达90%的除盐效率。

2 系统描述

本文考虑二维矩形微通道内离子传输和流体运动过程。在图1中, 长度为 L 、高度为 H 的矩形微通道内充满电解质溶液, 通道左侧连接电解液缓冲池, 池中阴阳离子的浓度均为 C_0 。通道壁面带有负电荷(表面电荷密度为 σ)。由于通道表面的负电荷会吸引阳离子在壁面附近聚集形成双电层, 所以通道中阳离子的数量会多于阴离子, 在平行于壁面的外电场作用下, 溶液所受的电场力会产生定向流动, 形成电渗流。当微通道左端电势(V_L)高于右端电势(V_R)时, 电渗流向右流动, 因此通道左端为溶液的进口, 右端为溶液的出口。在上下壁面的中间位置嵌入长度为 L_m 的阳离子交换膜(一般上 $L_m \ll L$, 厚度忽略不计, 只允许阳离子通过), 膜表面电势为 V_m 。为方便起见, 本文引入跨膜电压 $V_{cm} = (V_L + V_R)/2 - V_m$, 用以表达在通道中心处, 无膜情况下的电势与实际加在膜上的电势之差。跨膜电压越高, 通过该膜导出的阳离子数量越多, ICP现象越显著。

2.1 控制方程

设 $C_+ \equiv C_+(x, y, t)$ 和 $C_- \equiv C_-(x, y, t)$ 分别表示 t 时刻阳离子和阴离子在微通道内 (x, y) 处的浓度, 离子迁移的Nernst-Planck方程为

$$\frac{\partial C_\pm}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_\pm, \quad (1)$$

其中, $\mathbf{J}_+ \equiv \mathbf{J}_+(x, y, t)$ 和 $\mathbf{J}_- \equiv \mathbf{J}_-(x, y, t)$ 分别为 t 时刻阳离子和阴离子的通量密度, $\nabla \equiv (\partial/\partial x, \partial/\partial y)$ 为空间梯度算子($\nabla \cdot$ 为散度)。通量密度的表达式为

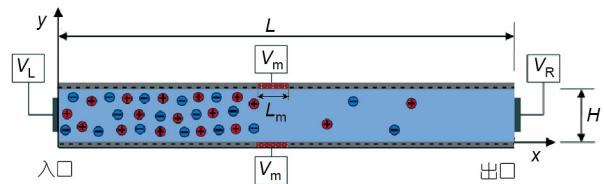


图1 (网络版彩图)嵌膜微通道模型示意图

$$\mathbf{J}_\pm = - \left(D_\pm \nabla C_\pm + Z_\pm \frac{D_\pm F}{RT} C_\pm \nabla \phi \right) + \mathbf{U} C_\pm, \quad (2)$$

其中, F 为法拉第常数, R 为理想气体常数, T 为温度, $\phi \equiv \phi(x, y, t)$ 为 t 时刻电势分布, $\mathbf{U} \equiv \mathbf{U}(x, y, t)$ 为 t 时刻流体速度, Z_+ 和 Z_- 分别为阳离子与阴离子的化合价, D_+ 和 D_- 分别为阳离子与阴离子的扩散系数. 电势 Φ 满足Poisson方程:

$$\nabla \cdot (\varepsilon \nabla \phi) = -\rho_e, \quad (3)$$

其中, ε 为溶液的介电常数. 空间电荷密度 $\rho_e \equiv \rho_e(x, y, t)$ 为

$$\rho_e = e(Z_1 c_1 + Z_2 c_2), \quad (4)$$

其中, e 为电子的电荷量.

液体流动由不可压缩Navier-Stokes方程描述:

$$\rho \left(\frac{\partial \mathbf{U}}{\partial t} + (\mathbf{U} \cdot \nabla) \mathbf{U} \right) = -\nabla P + \eta \nabla \cdot \nabla \mathbf{U} + \rho_e \mathbf{E}, \quad (5)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{U} = 0, \quad (6)$$

其中, $P \equiv P(x, y, t)$ 为 t 时刻流体的压力, ρ 和 η 分别为流体的密度和动黏度系数. 方程(5)的最后一项 $\rho_e \mathbf{E}$ 描述单位体积流体在外电场中所受的体积力, 其中电场强度 $\mathbf{E} \equiv \mathbf{E}(x, y, t)$ 由下述方程描述:

$$\mathbf{E} = -\nabla \phi. \quad (7)$$

上述离子迁移Nernst-Planck方程、电势分布Poisson方程以及流体运动Navier-Stokes方程构成电动微流体系统的基本方程. 该类系统的所有动力学行为全部都由这些方程导出, 不同系统的响应差别主要依赖于边界条件.

2.2 边界条件

参照图1, 本系统的主要边界条件为^[24]离子选择性膜表面: (1) 膜表面阴离子通量为零; (2) 膜表面阳离子浓度为 2 mmol L^{-1} ; (3) 膜表面电势 V_m ; (4) 膜表面无滑移速度; 即:

$$\mathbf{J}_- \cdot \mathbf{n} = 0, \quad \mathbf{C}_+ = 2 \text{ mmol L}^{-1}, \quad \phi = V_m, \\ \mathbf{U} = \mathbf{0}, \quad (8)$$

其中 \mathbf{n} 为流体计算域的外法向单位向量.

微通道壁面($y=0$ 非膜区域): (1) 阴阳离子均不可渗透; (2) 壁面带电密度 σ ; (3) 壁面无滑移; 即:

$$\mathbf{J}_+ \cdot \mathbf{n} = 0, \quad \mathbf{J}_- \cdot \mathbf{n} = 0, \quad \nabla \phi \cdot \mathbf{n} = \sigma / \varepsilon, \\ \mathbf{U} = \mathbf{0}. \quad (9)$$

进口($x=0$)处: (1) 离子浓度为 C_0 ; (2) 电势为 V_L ; (3) 流体沿着边界法向流入; (4) 进口压力为零, 即:

$$C_+ = C_0, \quad C_- = C_0, \quad \phi = V_L, \\ \nabla \mathbf{U} \cdot \mathbf{n} = \mathbf{0}, \quad P = 0. \quad (10)$$

在出口($x=L$)处: (1) 流体及离子沿着边界法向流出; (2) 电势为 V_R ; (3) 压强为0, 即:

$$\nabla C_+ \cdot \mathbf{n} = 0, \quad \nabla C_- \cdot \mathbf{n} = 0, \quad \phi = V_R, \\ \nabla \mathbf{U} \cdot \mathbf{n} = \mathbf{0}, \quad P = 0. \quad (11)$$

2.3 初始条件

参照图1, 系统初始条件为: (1) 流体压强为零; (2) 速度为零; (3) 离子浓度为常数 C_0 ; (4) 电势为零:

$$\mathbf{U} = \mathbf{0}, \quad P = 0, \quad C_+ = C_0, \quad C_- = C_0, \quad \phi = 0. \quad (12)$$

3 结果与讨论

参照图1, 系统的物理参数选择如下: 通道长 $L=60 \mu\text{m}$; 宽度 $H=10 \mu\text{m}$; 膜宽度 $L_m=1 \mu\text{m}$; 通道壁面电荷密度 $\sigma=-1 \text{ mC m}^{-2}$, 通道及入口缓冲池中充满浓度为 $C_0=1 \text{ mmol L}^{-1}$ 的KCl溶液($Z_+=1$; $Z_-=-1$; $D_+=1.957 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; $D_-=2.032 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), 介电常数 $\varepsilon=78\varepsilon_0$ (其中 ε_0 为真空介电常数); 系统温度 $T=300 \text{ K}$, 系统外加电压 $V_L=240 \text{ mV}$, $V_R=0$ (对应通道内平均电场强度 $E_x=40 \text{ V cm}^{-1}$), 跨膜电压设定为可变参数. 考虑到本系统的对称性, 因此仅对系统一半区域($x \in [0, 60 \mu\text{m}]$; $y \in [0, 5 \mu\text{m}]$)建模. 因为在通道入口及出口与通道壁面交界处固定电势边界条件与带电通道壁面 ζ 电势的差异会影响边界流场的准确性, 本文通过将距通道出入口处 $0\sim 0.5 \mu\text{m}$ 的壁面设为不带电荷来减小该处电势剧烈变化带来的影响.

本文使用商用软件Comsol Multiphysics V5.2对控制方程(1)~(7)在边界条件(8)~(11)及初始条件(12)下进行耦合求解, 获得稳态电势场、流场以及浓度场, 并分析其物理过程. 具体来讲, 离子迁移Nernst-Planck方程使用通用型偏微分模块(General Form PDE), Poisson方程使用经典偏微分方程Poisson equation模块, 流体流动的不可压缩Navier-Stokes方程使用偏微分方程的弱形式(Weak Form PDE)求解. 除流体的连续性方程使用线性插值外, 其余物理场均采用2阶拉格朗日插值.

在迭代求解过程中,采用Comsol默认求解器MUMPS(multifrontal massively parallel sparse direct solver),在每一步迭代中,首先求电势 Φ 和浓度场 C ,然后求解流场 U 及压强 P ,直至收敛获得稳态解。分析内容主要包括选择性离子输运导致的离子枯竭现象及其产生的除盐效果及泵效应。

3.1 离子枯竭现象与除盐效应

当跨膜电压 $V_{cm}=0$ 时,ICP现象没有发生,除了带电壁面及膜表面附近双电层厚度区间外,整个通道内离子浓度基本为 C_0 ,因此,流体运动表现典型的EO1特征。随着跨膜电压增大,阳离子快速通过离子交换膜离开系统,阴离子间相互排斥也远离膜表面区域,从而在膜附近形成了离子枯竭区。如图2所示,在 $V_{cm}=400$ mV时,膜表面平均浓度低达 8.1×10^{-8} mmol L⁻¹,不及入口处浓度的千万分之一。随着流体的流动,离子枯竭区向下游扩展,最终在通道下游形成完整的低盐溶液区域,直到低盐液体从出口处流出,这就是本系统的除盐效应。

为了更清晰地显示系统的除盐效应,图3给出了

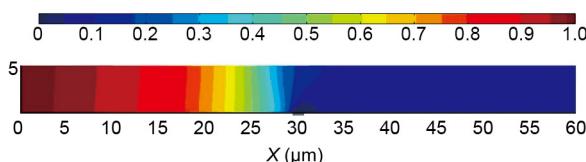


图2 (网络版彩图) $V_{cm}=400$ mV时阴离子浓度的分布

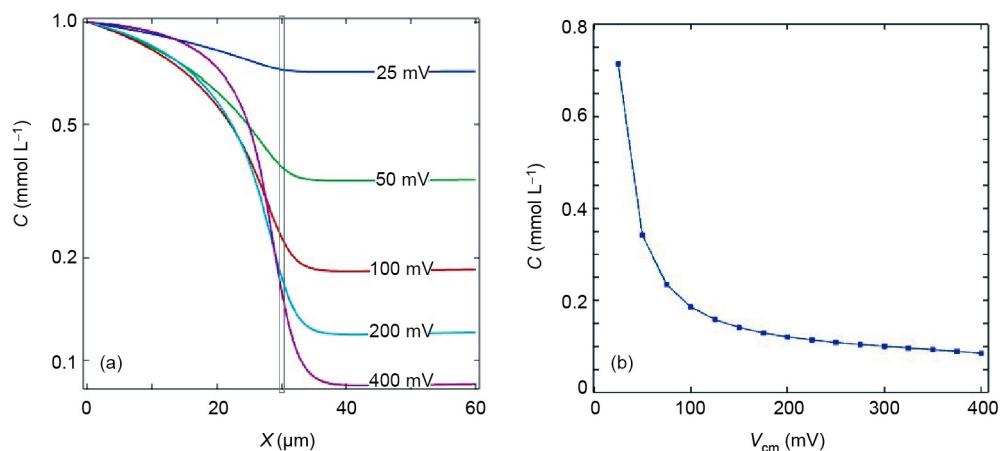


图3 (网络版彩图)(a) 不同跨膜电压下离子浓度沿通道的中心线的分布(灰框为膜所在位置);(b) 通道出口处阴离子平均浓度随跨膜电压变化关系

在不同的跨膜电压下,阴离子沿通道中心线的浓度分布(图3(a))以及阴离子浓度在出口处的平均值(图3(b))。从图中可以看出,即使施加很低的跨膜电压,也可以产生明显的除盐效果。比如,当 $V_{cm}=25$ mV时,除盐效率约为29%。随着跨膜电压的增加,系统除盐效应增强,当 $V_{cm}>250$ mV时,系统除盐效应随跨膜电压增加越来越缓慢(约为90%),这些结果与试验中测得的数据基本吻合^[31]。

3.2 嵌膜通道的泵效应

在离子选择性膜附近,阴阳离子浓度比起其他区域都有显著降低。然而,当我们考察阴阳离子浓度差别,也就是流体所带电荷密度分布时,可以发现电荷密度在壁面附近显著升高,这类似于静态双电层内的情形。比如,图4(a)显示的是 $V_{cm}=400$ mV时,通道入口区域($x=5$ μm)、通道出口区域($x=55$ μm)、膜两侧与带电壁面交界区域($x=29.2$ μm和 $x=30.8$ μm)、以及膜中心区域($x=30$ μm)壁面附近在 y 方向上的空间电荷密度分布。从图中可以看出,在距离壁面0.1 μm以内,膜表面附近的空间电荷密度与微通道出入口区域电荷密度基本在一个量级,其中膜中心处($x=30$ μm)电荷密度最大。在距离壁面0.1 μm以外,空间电荷密度显著降低。值得注意的是,对应1 mmol L⁻¹的KCl溶液,壁面带电量为1 mC时,德拜长度(Debye Length)为 $\lambda_D=0.01$ μm,也就是说流体带电范围主要在 $10\lambda_D$ 以内。

膜表面附近的低离子浓度导致电导率降低,因此

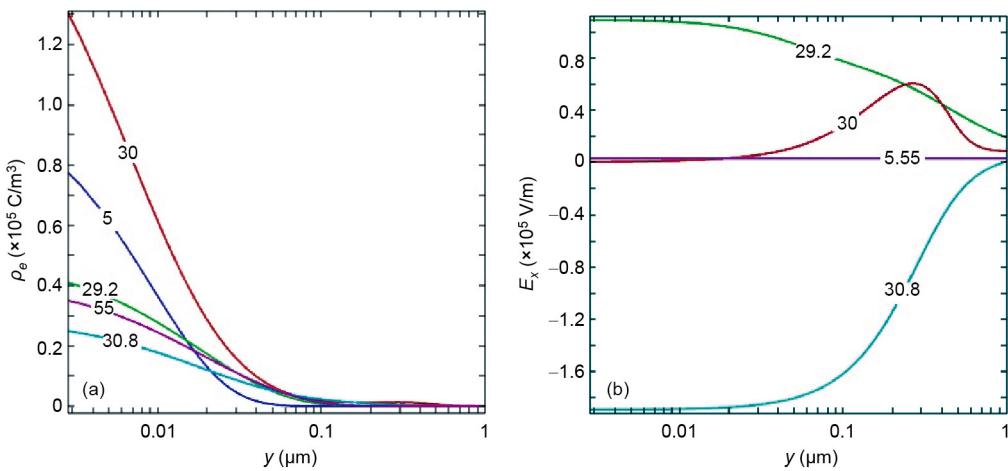


图4 (网络版彩图) $V_{cm}=400 \text{ mV}$ 时微通道不同位置壁面附近的(a)空间电荷密度及(b)切向电场分布

提高了局部电场强度。图4(b)显示的是微通道不同位置壁面附近切向电场强度 E_x 的分布。从中可以看出在膜与通道交界区域($x=29.2 \mu\text{m}, 30.8 \mu\text{m}$)壁面附近电场强度比出入口区域($x=5 \mu\text{m}$ 以及 $x=55 \mu\text{m}$)高出几个量级。其中通道上游膜与壁面交界区域($x=29.2 \mu\text{m}$)切向电场方向向右,而在通道下游膜与通道交界区域($x=30.8 \mu\text{m}$)方向向左,而在膜的中心处($x=30 \mu\text{m}$),距离壁面最近的切向电场强度较小,显著的切向电场发生在 $10 \sim 100 \lambda_D$ 的范围内。在膜的上游电场的增强与下游电场的反向都在实验中得到了证实^[33]。

将图4(a)所示电荷密度与图4(b)所示切向电场强度相乘,可以得到壁面附近单位体积流体所受的电场力。从图5(a)中可以看出在膜两端与通道壁面交界区域($x=29.2 \mu\text{m}$ 以及 $x=30.8 \mu\text{m}$),流体所受壁面切向力无论是在强度还是在作用范围上都远大于通道出

入口($x=5 \mu\text{m}, 55 \mu\text{m}$)区域。在膜与通道上游交界区域($x=29.2 \mu\text{m}$),流体在壁面 $10\lambda_D$ 的范围内受很强的向右的电场力;而在膜与通道下游交界区域($x=30.8 \mu\text{m}$),流体则受极强的反向电场力。在膜中间位置($x=30 \mu\text{m}$)壁面附近,所受电场力量级与通道出入口区域相同,但其作用范围超过了 $60\lambda_D$ (见图中局部放大图),同时因为该处切向电场强度和流体电荷密度在 y 方向上的分布曲线的最大值不在同一位置,流体所受电场力出现了震荡现象。这些力的联合作用使得通道中心膜所在区域压强急剧变化,其左侧压强显著降低而右侧明显升高。从图5(b)所示微通道中心线的压力分布中可以看出在 $V_{cm}=400 \text{ mV}$ 下,膜两侧由于流体所受电场力形成 $\sim 1.0 \text{ Pa}$ 的压强差,从功能上看,离子选择性膜表现出显著的泵效应。

处于膜中心区域左侧流体在电场力作用下在壁

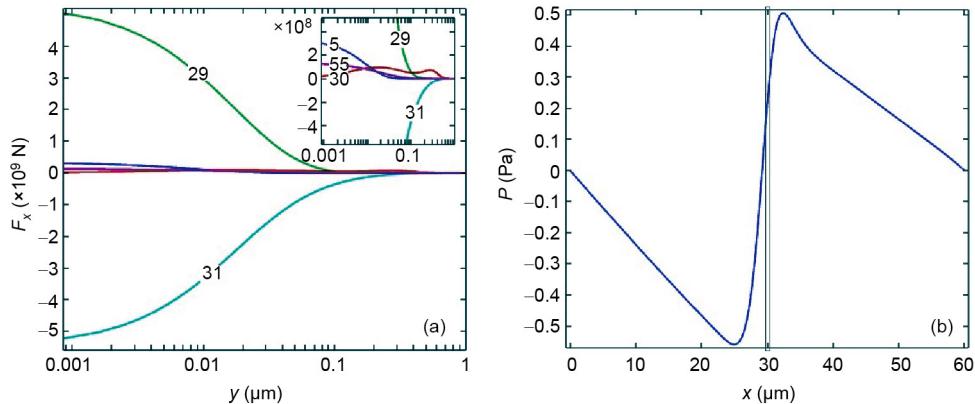


图5 (网络版彩图)(a) $V_{cm}=400 \text{ mV}$ 时单位体积流体在微通道不同位置所受切向电场力在壁面附近的分布;(b)流体压强沿通道的中心线的分布(灰框为膜所在位置)

面附近加速向右流动, 同时膜中心区域右侧流体则有相反的运动趋势, 局部增高的压强使得流体在膜中心附近向上运动, 在压强差的推动下, 在通道中心部分形成向左方向的回流。这样就在通道膜表面区域形成逆时针方向快速旋转的涡流。在跨膜电压较高的情况下, 因为膜中心右侧壁面附近反向电场力较强, 同时也会形成一个正向旋转的小涡。从图6中可以看出, 在通道上游与膜交界区域, 流体向右运动的最大速度达到了 7.42 mm s^{-1} , 而在通道下游与膜交界区域, 流体向左运动的最大速度为 3.14 mm s^{-1} , 二者分别约为等参数无膜通道EO1速度(0.015 mm s^{-1})的495倍及209倍。存在于微纳通道交界处或者离子选择性膜表面附近的非线性涡流是这类系统的典型特征, 在实验上对其已有详细的观测证实^[33]。

施加在离子选择性膜上的跨膜电压是本系统中涡流及流体输运效应的核心驱动因素。为了揭示在不同跨膜电压下微通道内流体流动特征, 图7给出了入口($x=5 \mu\text{m}$)以及出口附近($x=55 \mu\text{m}$)通道截面的流体切向运动速度分布。为直观起见, 在 y 方向上通过对称操作画出了整个通道内的速度分布。

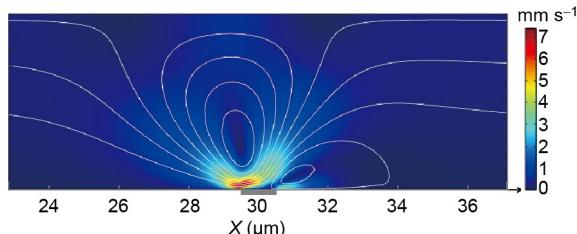


图6 (网络版彩图) $V_{cm}=400 \text{ mV}$ 时膜附近流体速度分布

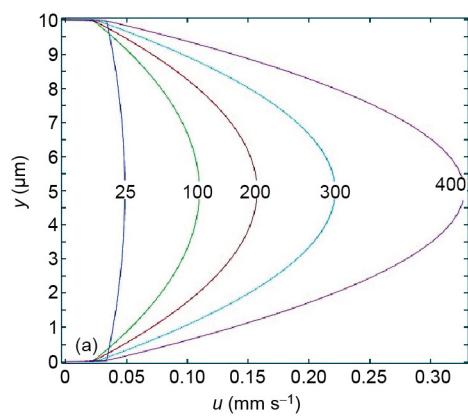
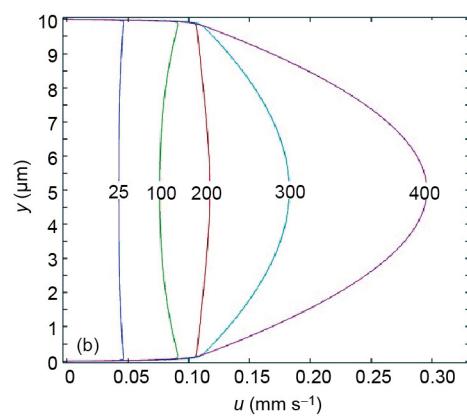


图7 (网络版彩图)(a) $x=5 \mu\text{m}$ 处通道截面的切向速度分布; (b) $x=55 \mu\text{m}$ 处通道截面的切向速度分布

当跨膜电压较低, 比如 $V_{cm}=25 \text{ mV}$ 时, 系统的除盐效率较低, 通道上游与下游的离子浓度差别小, 膜表面涡流泵效应也很弱, 因此微通道上下游均以传统电渗流为主, EO2引起的流体运动只是对上下游电渗流速度差异做微小的调整。当跨膜电压为 $V_{cm}=100 \text{ mV}$ 时, 系统除盐效应变得显著, 通道上下游的电渗流差异明显, 此时涡流引起的泵效在通道上游 $x=5 \mu\text{m}$ 处电渗流引起正向压力补偿(速度分布为抛物线形), 但仍不足以补足两侧EO1的差别, 因此在 $x=55 \mu\text{m}$ 处, 速度分布呈现凹形。当跨膜电压 $V_{cm}=200 \text{ mV}$ 时, 系统除盐效应及上下游EO1的差别增长缓慢, 明显增强的泵效应刚好补偿通道上下游EO1的速度差别, 因此在通道下游形成典型EO1的活塞形分布, 而通道上游则表现出显著的带滑移边界的压力流特征。当跨膜电压 $V_{cm}>200 \text{ mV}$ 时, 系统除盐效应及上下游EO1的速度差别接近饱和, 而泵效应持续增强, 通道下游和通道上游的速度均呈现带滑移边界抛物线分布, 也就是说, 整个通道都以压力流为主导。当 $V_{cm}=400 \text{ mV}$ 时, 流体在出口处的平均速度约为 0.23 mm s^{-1} , 大约为等参数的无膜微通道中EO1的速度(0.015 mm s^{-1})的15倍左右。因此嵌膜通道比传统的微通道具有更强的流体驱动能力。值得注意的是, 除盐效应和泵效应在跨膜电压变化过程中的不同步也造成了图3(a)中的浓度分布曲线交叉现象。当 $V_{cm}<100 \text{ mV}$ 时, 泵效应引起的离子浓度变化小于离子除盐效应造成的浓度降低, 因此在浓度分布曲线没有交叉。然而当 $V_{cm}\geq 200 \text{ mV}$ 时, 流体速度越来越高, 越来越多的高浓度溶液被带进微通道, 因此入口处浓度梯度变小; 同时, 通道下游离子浓度在除盐效应作用下又变得更低, 因此在膜附近势必出现浓度梯度急剧增加



的情形, 不同跨膜电压的浓度分布曲线也出现了交叉。

以上分析中仅涉及跨膜电压的变化, 其他参数比如微通道整体外电场强度、离子属性、离子初始浓度、壁面带电量等对系统响应都有显著的影响, 而且都带有一定的非线性特征, 可作为后续工作进行研究。

4 结论

本文建立了嵌膜微流体系统的仿真模型, 分析了嵌有离子交换膜的微流体系统在不同跨膜电压的响应特性。研究表明, 含有离子交换膜的微流体系统具

有显著的除盐效应。在流体驱动方面, 嵌膜系统具有电渗流和压力流双重特性。离子选择性膜通道在外电场及跨膜电压作用下具有显著泵效应。与传统的基于 EO1 的电渗微泵相比, 施加一定的跨膜电压可以使流速提高 1~2 个量级。

本文首次澄清了嵌膜带电微通道内离子分布以及生成非线性涡流的机制, 也为新型电渗泵设计及海水除盐装置的设计提供了理论基础。作者相信, 嵌膜微流体系统是未来电渗微泵和中小型海水淡化设备的主要发展方向, 具有广阔的工业应用前景。

参考文献

- 1 刘全生, 杨联贵, 苏洁. 微平行管道内 Jeffrey 流体的非定常电渗流动. 物理学报, 2013, 62: 301–306
- 2 长龙, 萧永军. 平行板微管道间 Maxwell 流体的高 Zeta 势周期电渗流动. 物理学报, 2012, 61: 387–394
- 3 姜玉婷, 齐海涛. 微平行管道内 Eyring 流体的电渗滑移流动. 物理学报, 2015, 64: 214–219
- 4 Kali S, Das R P, Shekhar R. Electroosmotic pump: Rate controlling mechanism for unusually fast electroremediation kinetics of Cr(VI) in basic Kanpur soil. *Electrochim Acta*, 2012, 86: 80–88
- 5 Litster S, Buie C R, Fabian T, et al. Active water management for PEM fuel cells. *J Electrochem Soc*, 2007, 154: B1049
- 6 李子瑞, 廖宁波, 周余庆, 等. 纳柱阵列通道中生物分子等效淌度的宏观输运理论分析. 物理学报, 2013, 62: 218701
- 7 Li Z R, Liu G R, Chen Y Z, et al. Continuum transport model of Ogston sieving in patterned nanofilter arrays for separation of rod-like biomolecules. *Electrophoresis*, 2008, 29: 329–339
- 8 Li Z R, Liu G R, Han J, et al. Transport of biomolecules in asymmetric nanofilter arrays. *Anal Bioanal Chem*, 2009, 394: 427–435
- 9 Gascoyne P R, Vykoukal J. Particle separation by dielectrophoresis. *Electrophoresis*, 2002, 23: 1973–1983
- 10 Mishchuk N A. Concentration polarization of interface and non-linear electrokinetic phenomena. *Adv Colloid Interface Sci*, 2010, 160: 16–39
- 11 Nikonenko V V, Kovalenko A V, Urtenov M K, et al. Desalination at overlimiting currents: State-of-the-art and perspectives. *Desalination*, 2014, 342: 85–106
- 12 Smyrl W H, Newman J. Double layer structure at the limiting current. *Trans Faraday Soc*, 1967, 63: 207–216
- 13 Rubinstein I, Shtilman L. Voltage against current curves of cation exchange membranes. *J Chem Soc Faraday Trans 2: Molecul Chem Phys*, 1979, 75: 231–246
- 14 Dukhin S. Electrokinetic phenomena of the second kind and their applications. *Adv Colloid Interface Sci*, 1991, 35: 173–196
- 15 Baran A A, Babich Y A, Tarovsky A A, et al. Superfast electrophoresis of ion-exchanger particles. *Colloids Surfs*, 1992, 68: 141–151
- 16 Kim S J, Wang Y C, Lee J H, et al. Concentration polarization and nonlinear electrokinetic flow near a nanofluidic channel. *Phys Rev Lett*, 2007, 99: 044501
- 17 Mishchuk N A. Electro-osmosis of the second kind near the heterogeneous ion-exchange membrane. *Colloids Surfs A-Physicochem Eng Aspects*, 1998, 140: 75–89
- 18 Kwak R, Pham V S, Lim K M, et al. Shear flow of an electrically charged fluid by ion concentration polarization: Scaling laws for electroconvective vortices. *Phys Rev Lett*, 2013, 110: 114501
- 19 Khair A S, Squires T M. Fundamental aspects of concentration polarization arising from nonuniform electrokinetic transport. *Phys Fluids*, 2008, 20: 087102
- 20 Yossifon G, Chang H C. Selection of nonequilibrium overlimiting currents: Universal depletion layer formation dynamics and vortex instability. *Phys Rev Lett*, 2008, 101: 254501
- 21 Rubinstein S M, Manukyan G, Staicu A, et al. Direct observation of a nonequilibrium electro-osmotic instability. *Phys Rev Lett*, 2008, 101: 236101
- 22 Rubinstein I, Maletzki F. Electroconvection at an electrically inhomogeneous permselective membrane surface. *Faraday Trans*, 1991, 87: 2079–2087

- 23 Rubinstein I, Zaltzman B, Kedem O. Electric fields in and around ion-exchange membranes1. *J Membrane Sci*, 1997, 125: 17–21
- 24 Druzgalski C L, Andersen M B, Mani A. Direct numerical simulation of electroconvective instability and hydrodynamic chaos near an ion-selective surface. *Phys Fluids*, 2013, 25: 110804
- 25 Demekhin E A, Nikitin N V, Shelistov V S. Direct numerical simulation of electrokinetic instability and transition to chaotic motion. *Phys Fluids*, 2013, 25: 122001
- 26 Pham V S, Li Z, Lim K M, et al. Direct numerical simulation of electroconvective instability and hysteretic current-voltage response of a perm-selective membrane. *Phys Rev E*, 2012, 86: 046310
- 27 Karatay E, Druzgalski C L, Mani A. Simulation of chaotic electrokinetic transport: Performance of commercial software versus custom-built direct numerical simulation codes. *J Colloid Interface Sci*, 2015, 446: 67–76
- 28 Chang H C, Yossifon G, Demekhin E A. Nanoscale electrokinetics and microvortices: How microhydrodynamics affects nanofluidic ion flux. *Annu Rev Fluid Mech*, 2012, 44: 401–426
- 29 Mischuk N A, Heldal T, Volden T, et al. Micropump based on electroosmosis of the second kind. *Electrophoresis*, 2009, 30: 3499–3506
- 30 Kivanc F C, Litster S. Pumping with electroosmosis of the second kind in mesoporous skeletons. *Sensors Actuators B-Chem*, 2011, 151: 394–401
- 31 Kim S J, Ko S H, Kang K H, et al. Direct seawater desalination by ion concentration polarization. *Nat Nanotech*, 2010, 5: 297–301
- 32 Rubinstein I, Zaltzman B. Wave number selection in a nonequilibrium electro-osmotic instability. *Phys Rev E*, 2003, 68: 032501
- 33 Kim S J, Li L D, Han J. Amplified electrokinetic response by concentration polarization near nanofluidic channel. *Langmuir*, 2009, 25: 7759–7765

Augmented electroosmotic flow and simultaneous desalination in microchannels embedded with permselective membranes

LIU Wei¹, GONG LingYan¹, ZHU YuDan² & LI ZiRui^{1*}

¹ Institute of Laser and Optoelectronic Intelligent Manufacturing, Wenzhou University, Wenzhou 325035, China;

² Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China

Ion-selective nanoporous membranes are widely used in many engineering and technological applications, such as biomolecular separation, desalination, sample preconcentration and fuel cells etc. In this paper, we study steady-state electrokinetic flow of electrolytes in a micro-fluidic channel with permselective membranes embedded at the middle of the walls. Distribution of the ion concentrations and the fluid flows at varied cross-membrane voltages are investigated. It is shown that such systems possess the combined advantages of fast flow generated by electroosmosis of the second kind and desalinating functionalities. It is demonstrated that the membrane-embedded microchannel of length 60 μm and width 10 μm may achieve 89% of salt rejection 15 times of classical electroosmotic flow speed under a cross channel field of 40 V/cm and a cross 400 mV membrane voltage. This kind of microfluidic devices could be used in small- or medium- scale desalination plants and microfluidic pump systems.

permselective membrane, ion concentration polarization, electroosmosis of the second kind, seawater desalination

doi: 10.1360/N092017-00034