

具有聚电解质层圆柱形纳米通道中的电动能量转换效率

刘勇波 菅永军

Electrokinetic energy conversion efficiency in a polyelectrolyte-grafted nanotube

Liu Yong-Bo Jian Yong-Jun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 084704 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.084704

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.084704>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I8>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

微扩张管道内幂律流体非定常电渗流动

Electroosmotically-driven flow of power-law fluid in a micro-diffuser

物理学报.2016, 65(3): 034702 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.034702>

非对称弯曲微流道中粒子惯性聚焦动态过程及流速调控机理研究

Dynamic process and flow-rate regulation mechanism of particle inertial focusing in an asymmetric ally curved microchannel

物理学报.2015, 64(18): 184703 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.184703>

圆截面直流道中微粒黏弹性聚焦机理研究

Viscoelastic focusing of microparticles in circular cross-sectional microchannels

物理学报.2015, 64(15): 154703 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.154703>

含活性剂液滴在倾斜粗糙壁面上的铺展稳定性

Stability of surfactant-laden droplet spreading over an inclined heterogeneous substrate

物理学报.2015, 64(1): 014702 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.014702>

连续凹槽基底对含非溶性活性剂薄液膜流动特性的影响

Effect of periodic grooving topography on dynamics of Insoluble surfactant-laden thin film flow

物理学报.2014, 63(22): 224703 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.224703>

# 具有聚电解质层圆柱形纳米通道中的 电动能量转换效率\*

刘勇波 菅永军†

(内蒙古大学数学科学学院, 呼和浩特 010021)

(2015年11月3日收到; 2016年1月6日收到修改稿)

柔性纳米通道是在刚性纳米通道壁面处添加一层带某种电荷的聚电解质层或固定电荷层的纳米通道. 本文在低 Zeta 势近似下, 通过解析求解电势满足的线性化 Poisson-Boltzmann 方程和速度满足的 Cauchy 动量方程, 给出了圆柱形柔性纳米通道中电解质溶液的流向势和电动能量转换效率的解析解. 在表面 Zeta 势取值相同, 且管径相同 (聚电解质层厚度远小于管径前提下) 的情形下, 将圆柱形柔性纳米通道和刚性纳米通道中电解质溶液的流向势和电动转换效率进行了比较. 结果表明, 柔性纳米通道中的流向势和转换效率明显高于刚性通道中的流向势和转换效率. 在本文选取的参数范围内, 柔性纳米通道中的电动转换效率比刚性纳米通道中的转换效率提高 1.5—3 倍.

**关键词:** 圆柱形柔性纳米通道, 转换效率, 流向势

**PACS:** 47.61.-k, 47.57.jd, 47.10.ad, 02.30.Gp

**DOI:** 10.7498/aps.65.084704

## 1 引言

近年来, 微纳米设备在生物、化学、医学等领域都有着重要的应用. 当微纳米通道中存在电解质溶液时, 它的固液界面处会形成双电层<sup>[1-6]</sup>, 在这一层内, 净电荷不为零 (不妨假设为正的). 在通道两端给一个压力梯度使电解质溶液沿着通道轴向运动, 此时, 在双电层内会形成与流动方向相同的电流, 称为流向电流. 随着电解质溶液的流动, 净电荷聚集到通道下游, 使得通道下游电势高于通道上游, 因此会形成一个与原流动方向相反的电场, 称为流向势. 由于这个诱导电场的存在, 溶液中的离子受到一个反向的电场力, 进而形成与原流动方向相反的电流, 即电导流. 通过以上过程可以将机械能转换为电能<sup>[7,8]</sup>. 在实际应用中, 电动能量转换效率的大小尤为重要, 故而该问题成为一个研究

热点.

有关纳米通道中的电动能量转换效率问题已有较多研究. Davidson 和 Xuan<sup>[9]</sup> 研究了滑移边界条件下的电动能量转换效率问题. 发现与无滑移边界条件相比, 电动能量转换效率有明显增加. van der Heyden 等<sup>[10]</sup> 通过实验研究了矩形纳米通道中的电动能量转换效率问题. 结果表明, 当双电层重叠时, 电动能量转换效率最大. Munshi 和 Chakraborty<sup>[11]</sup> 在平行板纳米通道中研究了外加磁场和压力梯度共同作用下的电动能量转换效率问题, 分析了不同磁场大小和压力梯度大小作用下的转换效率. Bandopadhyay 和 Chakraborty<sup>[12]</sup> 在平行板纳米通道中研究了黏弹性流体的电动能量转换效率问题, 发现与牛顿流体相比, 黏弹性流体的转换效率有明显的提高.

一般的纳米通道被称之为刚性纳米通道, 而柔性纳米通道则是指在刚性纳米通道壁面处添加一

\* 国家自然科学基金 (批准号: 11472140, 11562014)、内蒙古自治区高等学校青年科技英才支持计划 (批准号: NJYT-13- A02)、内蒙古自治区草原英才资助项目 (批准号: 12000-12102013) 和非线性力学国家重点实验室开放基金资助的课题.

† 通信作者. E-mail: jianyj@imu.edu.cn

层聚电解质层的纳米通道<sup>[13]</sup>. 该聚电解质层是由一些带有某种离子的固定大分子构成, 它对纳米通道中的电解质溶液流动有如下两个影响. 首先, 固定大分子所带的离子会影响电解质溶液中的双电层分布, 从而影响其中的静电势分布. 第二, 当电解质溶液流经聚电解质层区域内时, 会受到一个阻力, 这种情形类似于电解质溶液流过多孔介质的过程. 在计算时, 它的大小可由Darcy定理给出. Donath和Voigt<sup>[14]</sup>最早提出了柔性微纳米通道中的电理论模型. 他们的模型忽略了通道中流体电渗传输的贡献. Ohshima和Kondo<sup>[15]</sup>考虑了电渗传输, 进一步完善了Donath和Voigt<sup>[14]</sup>提出的模型. Keh和Liu<sup>[16]</sup>在柔性圆形通道中研究了流向势问题. Matin和Ohshima<sup>[13]</sup>在平行板柔性纳米通道中研究了电场力和压力梯度共同驱动下的电渗流动.

最近, 柔性纳米通道中的电能量转换效率问题引起了许多学者的重视. Chanda等<sup>[17]</sup>在平行板柔性纳米通道中研究了低Zeta势的电解质溶液的流向势及电能量转换效率问题, 给出了电动转换效率的解析表达式. 计算结果表明在相同的条件下, 柔性纳米通道的电动转换效率较大. Chen和Das<sup>[18]</sup>推广了Chanda等<sup>[17]</sup>的结果到高Zeta势的情形. 他们发现当Zeta势进一步增加时, 柔性纳米通道的电动转换效率反而减小. Bientien等<sup>[19]</sup>通过实验发现在纳米通道中添加一层可穿透性的聚电解质薄膜可以提高电动转换效率.

尽管国内外对纳米通道中的电能量转换效率问题已有较多研究, 但有关柔性纳米通道中的电能量转换效率问题仍相对较少, 尤其是圆柱形柔性纳米通道. 本文在低Zeta势情况下, 研究了圆柱形柔性纳米通道中电能量转换效率问题. 在表面Zeta势取值相同, 且管径相同(聚电解质层厚度远小于管径前提下)的情形下, 将圆柱形柔性纳米通道和刚性纳米通道中的流向势和电动转换效率进行了比较. 揭示圆柱形柔性纳米通道中电能量转换效率的规律, 为提高微纳流动产生的这种新能源的转换效率提供理论依据.

## 2 模型

如图1所示, 考虑半径为 $R$  ( $R > 20$  nm) 的圆柱形柔性纳米通道(材料为 $\text{SiO}_2$ )中的电解质溶液

(稀溶液)受通道轴向方向的压力梯度 $-dp/dx$ 驱动的流动问题. 该柔性纳米通道的构成是在圆柱形纳米通道的内壁面处添加了厚度为 $d^*$  ( $d^* < R$ ) 的带有正电荷的聚电解质层. 以圆通道半径方向为 $r^*$ , 圆的顺时针方向为 $\theta$ , 通道轴向方向为 $x$ 建立柱坐标系. 假设流动关于 $\theta$ 是对称的, 流动方向仅沿着 $x$ 轴正方向. 表面聚电解质层的存在使该问题的电势分布和速度分布划分为不同的两层来讨论, 即聚电解质层和聚电解质层外的电解质溶液层.

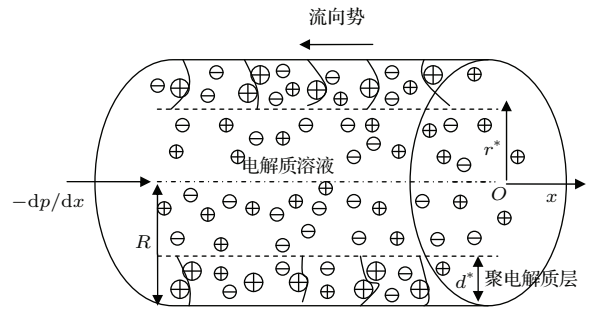


图1 圆柱形柔性纳米通道示意图

Fig. 1. Schematic of the cylindrical soft nanotube.

### 2.1 电势分布

由双电层理论, 柔性通道中的电势分布 $\psi^*$ 满足Poisson-Boltzmann方程<sup>[13]</sup>:

$$\frac{d^2\psi^*}{dr^{*2}} + \frac{1}{r^*} \frac{d\psi^*}{dr^*} = -\frac{ez(n_+ - n_-)}{\epsilon_0\epsilon_r}, \quad (0 \leq r^* \leq R - d^*), \quad (1a)$$

$$\frac{d^2\psi^*}{dr^{*2}} + \frac{1}{r^*} \frac{d\psi^*}{dr^*} = -\frac{ez(n_+ - n_-) + ZeN}{\epsilon_0\epsilon_r}, \quad (R - d^* \leq r^* \leq R), \quad (1b)$$

其中,  $R - d^* \leq r^* \leq R$  表示聚电解质层区域,  $0 \leq r^* \leq R - d^*$  表示聚电解质层外的电解质溶液区域;  $\epsilon_0$  为真空介电常数,  $\epsilon_r$  为溶液的相对介电常数(假设聚电解质层内外的相对介电常数相同);  $e$  为电子电荷;  $\pm z$  和  $\pm n$  分别代表电解质溶液中阴阳离子的化合价和数密度,  $Z$  和  $N$  分别表示聚电解质层中固定离子的化合价和数密度. Poisson-Boltzmann方程对应的边界条件为

$$\begin{aligned} \left(\frac{d\psi^*}{dr^*}\right)_{r^*=0} &= 0, \\ (\psi^*)_{r^*=(R-d^*)+} &= (\psi^*)_{r^*=(R-d^*)-}, \\ \left(\frac{d\psi^*}{dr^*}\right)_{r^*=(R-d^*)+} &= \left(\frac{d\psi^*}{dr^*}\right)_{r^*=(R-d^*)-}, \end{aligned} \quad (2a)$$

$$\left(\frac{d\psi^*}{dr^*}\right)_{r^*=R} = -\frac{\sigma}{\varepsilon_0\varepsilon_r}. \quad (2b)$$

在物理上, 方程(2)中的边界条件分别表示电势关于中心轴对称, 电势及电场在聚电解质层和电解质溶液的界面处连续<sup>[15,17,18]</sup>, 以及在壁面处满足高斯定理<sup>[13,16,20]</sup>.  $\sigma$  表示表面电荷密度. 在柔性纳米通道中, 表面 Zeta 势的大小由通道表面电荷密度和聚电解质层中固定离子共同决定. 由文献<sup>[13]</sup>可知  $\sigma$  可取正值、负值、零. 其中电解质离子满足 Boltzmann 分布<sup>[12]</sup>:

$$n_{\pm} = n_{\infty} \exp\left(\mp \frac{ez\psi^*}{k_B T}\right), \quad (3)$$

其中,  $k_B$  为 Boltzmann 常数,  $T$  为绝对温度,  $n_{\infty}$  是静电势为零处的阴阳离子的数密度. 当表面 Zeta 势的绝对值小于 1 时, 满足 Debye-Hückel 线性化公式<sup>[17]</sup>

$$\exp\left(\mp \frac{ez\psi^*}{k_B T}\right) \approx 1 \mp \frac{ez\psi^*}{k_B T}. \quad (4)$$

此时, 方程(1a)和(1b)可改写为

$$\frac{d^2\psi^*}{dr^{*2}} + \frac{1}{r^*} \frac{d\psi^*}{dr^*} = \frac{\psi^*}{\lambda^{*2}}, \quad (0 \leq r^* \leq R-d^*), \quad (5a)$$

$$\frac{d^2\psi^*}{dr^{*2}} + \frac{1}{r} \frac{d\psi^*}{dr^*} = \frac{\psi^*}{\lambda^{*2}} - \frac{\psi_s}{\lambda_{FCL}^2}, \quad (R-d^* \leq r^* \leq R), \quad (5b)$$

其中,  $\lambda^*$  为双电层厚度,  $\lambda_{FCL}$  为聚电解质层中的等效双电层厚度,  $\psi_s$  为电势的特征值, 它们的表达式为

$$\lambda^* = \sqrt{\frac{\varepsilon_0\varepsilon_r k_B T}{2n_{\infty} e^2 z^2}}, \quad \lambda_{FCL} = \sqrt{\frac{\varepsilon_0\varepsilon_r k_B T}{N e^2 z Z}},$$

$$\psi_s = \frac{k_B T}{ez}. \quad (6)$$

引入一组无量纲参数

$$\psi = \frac{ez\psi^*}{k_B T}, \quad r = \frac{r^*}{R}, \quad K_{\lambda} = \frac{\lambda_{FCL}}{\lambda^*},$$

$$\lambda = \frac{\lambda^*}{R}, \quad d = \frac{d^*}{R}, \quad \Omega = \frac{\sigma ez R}{\varepsilon_0\varepsilon_r k_B T}. \quad (7)$$

方程(5a), (5b)和边界条件(2a), (2b)可化为如下无量纲形式:

$$\frac{d^2\psi}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{d\psi}{dr} = \frac{\psi}{\lambda^2}, \quad (0 \leq r \leq 1-d), \quad (8a)$$

$$\frac{d^2\psi}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{d\psi}{dr} = \frac{1}{\lambda^2} \left(\psi - \frac{1}{K_{\lambda}^2}\right), \quad (1-d \leq r \leq 1), \quad (8b)$$

$$\left(\frac{d\psi}{dr}\right)_{r=0} = 0, \quad (\psi)_{r=(1-d)^+} = (\psi)_{r=(1-d)^-}, \quad (9a)$$

$$\left(\frac{d\psi}{dr}\right)_{r=(1-d)^+} = \left(\frac{d\psi}{dr}\right)_{r=(1-d)^-},$$

$$\left(\frac{d\psi}{dr}\right)_{r=1} = -\Omega. \quad (9b)$$

应用贝塞尔函数求解上述问题(8)和(9)式, 最终可得

$$\psi = \left(-\frac{1}{K_{\lambda}^2}\right) \frac{I_1(D)}{I_0(D)K_1(D) + K_0(D)I_1(D)} \times \left[\frac{K_1(1/\lambda)}{I_1(1/\lambda)} - \frac{K_1(D)}{I_1(D)}\right] I_0(r/\lambda) - \frac{\lambda\Omega}{I_1(1/\lambda)} I_0\left(\frac{r}{\lambda}\right), \quad [0 \leq r \leq 1-d], \quad (10a)$$

$$\psi = \left(\frac{1}{K_{\lambda}^2}\right) \left\{1 - \frac{I_1(D)}{I_0(D)K_1(D) + K_0(D)I_1(D)} \times \left[\frac{K_1(1/\lambda)}{I_1(1/\lambda)} I_0(r/\lambda) + K_0(r/\lambda)\right]\right\} - \frac{\lambda\Omega}{I_1(1/\lambda)} I_0\left(\frac{r}{\lambda}\right), \quad [1-d \leq r \leq 1]. \quad (10b)$$

其中  $D = 1/\lambda - d/\lambda$ ,  $I_0$  和  $I_1$  分别是 0 阶和 1 阶修正的第一类贝塞尔函数,  $K_0$  和  $K_1$  分别是 0 阶和 1 阶修正的第二类贝塞尔函数.

## 2.2 速度分布

在圆柱形柔性纳米通道中, 考虑沿着  $x$  轴的正常流动. 在聚电解质层内电解质溶液受到一个额外的阻力<sup>[13]</sup>. 由 Darcy 定理, 这个阻力的大小为  $\mu_c u^*$ , 方向与流动方向相反, 其中  $\mu_c$  是阻力系数,  $u^*$  是电解质溶液的速度大小. 在压力梯度驱动下, 同时受到流向势的影响, Cauchy 动量方程可以表达为

$$\eta \left(\frac{d^2 u^*}{dr^{*2}} + \frac{1}{r^*} \frac{du^*}{dr^*}\right) - \frac{dp}{dx} + ez(n_+ - n_-)E_s^* = 0, \quad (0 \leq r^* \leq R-d^*), \quad (11a)$$

$$\eta \left(\frac{d^2 u^*}{dr^{*2}} + \frac{1}{r^*} \frac{du^*}{dr^*}\right) - \frac{dp}{dx} - \mu_c u^* + ez(n_+ - n_-)E_s^* = 0, \quad (R-d^* \leq r^* \leq R), \quad (11b)$$

其中  $\eta$  为溶液的动态黏性系数,  $E_s^*$  是流向势. 方程(11)满足的边界条件为

$$\left(\frac{du^*}{dr^*}\right)_{r^*=0} = 0,$$

$$(u^*)_{r^*=(R-d^*)+} = (u^*)_{r^*=(R-d^*)-}, \quad (12a)$$

$$\left(\frac{du^*}{dr^*}\right)_{r^*=(R-d^*)+} = \left(\frac{du^*}{dr^*}\right)_{r^*=(R-d^*)-},$$

$$(u^*)_{r^*=R} = 0. \quad (12b)$$

边界条件(12)的物理意义分别是在速度关于通道中心轴对称,速度在界面处连续,切应力在界面处连续以及在壁面处满足无滑移条件[17].由文献[21]可知,纳米通道中的电解质溶液的速度满足的边界条件包括:无滑移条件、滑移条件和有效滑移条件.该边界条件的选取受到通道的材料、尺度及通道中溶液的浓度影响.在本文研究的条件下(纳米通道材料为SiO<sub>2</sub>,通道尺度R > 20 nm,电解质溶液为稀溶液),速度满足的边界条件为无滑移条件[22-25].

定义如下无量纲量

$$u = \frac{u^*}{u_{p,0}}, \quad u_{p,0} = \frac{R^2 dp}{\eta dx}, \quad u_{e,0} = \frac{k_B T \varepsilon_0 \varepsilon_r E_0}{ez \eta},$$

$$u_r = \frac{u_{e,0}}{u_{p,0}}, \quad E_s = \frac{E_s^*}{E_0}, \quad \alpha = R \sqrt{\frac{\mu_c}{\eta}}, \quad (13)$$

其中u<sub>p,0</sub>是纯压力驱动的速度,u<sub>e,0</sub>是纯电渗速度,u<sub>r</sub>是二者的速度比,α表示无量纲阻力参数.则无量纲形式方程和边界条件可表示为

$$\frac{d^2u}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{du}{dr} - 1 - \frac{u_r E_s}{\lambda^2} \psi = 0,$$

$$(0 \leq r \leq 1-d), \quad (14a)$$

$$\frac{d^2u}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{du}{dr} - 1 - \alpha^2 u - \frac{u_r E_s}{\lambda^2} \psi = 0,$$

$$(1-d \leq r \leq 1); \quad (14b)$$

$$\left(\frac{du}{dr}\right)_{r=0} = 0, \quad (u)_{r=(1-d)^+} = (u)_{r=(1-d)^-},$$

$$\left(\frac{du}{dr}\right)_{r=(1-d)^+} = \left(\frac{du}{dr}\right)_{r=(1-d)^-}, \quad (u)_{r=1} = 0. \quad (15)$$

方程(14)和边界条件(15)的解可由下面的贝塞尔函数给出:

$$u = \frac{1}{4}r^2 + u_r E_s C_1 I_0(r/\lambda) + C_2,$$

$$(0 \leq r \leq 1-d), \quad (16a)$$

$$u = C_3 I_0(\alpha r) + C_4 K_0(\alpha r) + C_5 I_0(r/\lambda)$$

$$+ C_6 K_0(r/\lambda) - \frac{u_r E_s}{\alpha^2 \lambda^2 K_\lambda^2} - \frac{1}{\alpha^2},$$

$$(1-d \leq r \leq 1). \quad (16b)$$

其中

$$C_1 = \left(-\frac{1}{K_\lambda^2}\right) \frac{I_1(D)}{I_0(D)K_1(D) + K_0(D)I_1(D)}$$

$$\times \left[\frac{K_1(1/\lambda)}{I_1(1/\lambda)} - \frac{K_1(D)}{I_1(D)}\right] - \frac{\lambda \Omega}{I_1(1/\lambda)}, \quad (17a)$$

$$C_2 = C_3 I_0(E) + C_4 K_0(E) + C_5 I_0(D) + C_6 K_0(D)$$

$$- \frac{u_r E_s}{\alpha^2 \lambda^2 K_\lambda^2} - \frac{1}{\alpha^2} - \frac{1}{4}(1-d)^2$$

$$- u_r E_s C_1 I_0(D), \quad (17b)$$

$$C_3 = \frac{\alpha K_1(E)N + K_0(\alpha)M}{\alpha[I_1(E)K_0(\alpha) + I_0(\alpha)K_1(E)]},$$

$$C_4 = \frac{\alpha I_1(E)N - I_0(\alpha)M}{\alpha[I_1(E)K_0(\alpha) + I_0(\alpha)K_1(E)]}, \quad (17c)$$

$$C_5 = \frac{u_r E_s}{I_1(1/\lambda)(\alpha^2 \lambda^2 - 1)}$$

$$\times \left\{ \frac{I_1(D)K_1(1/\lambda)}{K_\lambda^2[I_0(D)K_1(D) + K_0(D)I_1(D)]} + \lambda \Omega \right\}, \quad (17d)$$

$$C_6 = \frac{u_r E_s I_1(D)}{K_\lambda^2[I_0(D)K_1(D) + K_0(D)I_1(D)](\alpha^2 \lambda^2 - 1)}, \quad (17e)$$

$$M = \frac{1}{2}(1-d) + \frac{u_r E_s}{\lambda} C_1 I_1(D) - \frac{1}{\lambda} C_5 I_1(D)$$

$$+ \frac{1}{\lambda} C_6 K_1(D), \quad (17f)$$

$$N = \frac{u_r E_s}{\alpha^2 \lambda^2 K_\lambda^2} + \frac{1}{\alpha^2} - C_5 I_0(1/\lambda)$$

$$- C_6 K_0(1/\lambda). \quad (17g)$$

在上述表达式中E = α(1-d).

### 2.3 流向势

根据流向势的形成理论可知,当微通道中的电解质溶液受压力驱动而流动时,会形成一个正向的流动电流和一个反向的电导流.当流动保持恒定时,溶液中的净离子电流为零.即

$$i = 2\pi e z \int_0^R (n_+ u_+ - n_- u_-) r^* dr^* = 0, \quad (18)$$

其中u<sub>±</sub>代表阴阳离子的速度,表达式为

$$u_{\pm} = u^* \pm \frac{ezE_s^*}{f}, \quad (19)$$

其中f为离子摩擦系数.把方程(3)和(19)代入方程(18),对它无量纲化可得

$$\int_0^1 u \psi r dr = \frac{u_r E_s}{2} K, \quad (20)$$



将方程(10)和(16)代入方程(20),应用数值积分,得到无量纲的流向势  $E_s$ ,

$$E_s = \frac{T_1}{u_r(K/2 - T_2)}, \quad (21)$$

其中无量纲量  $K = e^2 z^2 \eta / (k_B T_f \varepsilon_0 \varepsilon_r)$ , 且

$$\begin{aligned} T_1 = & \int_0^{1-d} C_1 I_0(r/\lambda) \left\{ \frac{1}{4} r^2 \right. \\ & + \frac{K_1(E)/\alpha + 1/2(1-d)K_0(\alpha)}{\alpha[I_1(E)K_0(\alpha) + I_0(\alpha)K_1(E)]} I_0(E) \\ & + \frac{I_1(E)/\alpha - 1/2(1-d)I_0(\alpha)}{\alpha[I_1(E)K_0(\alpha) + I_0(\alpha)K_1(E)]} K_0(E) \\ & \left. - \frac{1}{\alpha^2} - \frac{1}{4}(1-d)^2 \right\} r dr \\ & + \int_{1-d}^1 \left\{ \frac{K_1(E)/\alpha + 1/2(1-d)K_0(\alpha)}{\alpha[I_1(E)K_0(\alpha) + I_0(\alpha)K_1(E)]} I_0(\alpha r) \right. \\ & + K_0(\alpha r) \times \frac{I_1(E)/\alpha - 1/2(1-d)I_0(\alpha)}{\alpha[I_1(E)K_0(\alpha) + I_0(\alpha)K_1(E)]} \\ & \left. - \frac{1}{\alpha^2} \right\} \times \left\{ \frac{1}{K_\lambda^2} - \frac{1}{K_\lambda^2} \right. \\ & \times \frac{I_1(D)}{I_0(D)K_1(D) + I_1(D)K_0(D)} \\ & \times \left[ \frac{K_1(1/\lambda)}{I_1(1/\lambda)} I_0(r/\lambda) + K_0(r/\lambda) \right] \\ & \left. - \frac{\lambda\Omega}{I_1(1/\lambda)} I_0\left(\frac{r}{\lambda}\right) \right\} r dr, \quad (22a) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} T_2 = & \int_0^{1-d} C_1 I_0(r/\lambda) \left[ C_1 I_0(r/\lambda) + \bar{C}_3 I_0(E) \right. \\ & + \bar{C}_4 K_0(E) + \left( \frac{1}{u_r E_s} \right) C_5 I_0(D) \\ & + \left( \frac{1}{u_r E_s} \right) C_6 K_0(D) - \frac{1}{\alpha^2 \lambda^2 K_\lambda^2} \\ & \left. - C_1 I_0(D) \right] r dr \\ & + \int_{1-d}^1 \left[ \bar{C}_3 I_0(\alpha r) + \bar{C}_4 K_0(\alpha r) \right. \\ & + \left( \frac{1}{u_r E_s} \right) C_5 I_0(r/\lambda) + \left( \frac{1}{u_r E_s} \right) C_6 K_0(r/\lambda) \\ & \left. - \frac{1}{\alpha^2 \lambda^2 K_\lambda^2} \right] \times \left\{ \frac{1}{K_\lambda^2} \right. \\ & \times \frac{I_1(D)}{I_0(D)K_1(D) + I_1(D)K_0(D)} \\ & \times \left[ \frac{K_1(1/\lambda)}{I_1(1/\lambda)} I_0(r/\lambda) + K_0(r/\lambda) \right] \\ & \left. - \frac{\lambda\Omega}{I_1(1/\lambda)} I_0\left(\frac{r}{\lambda}\right) \right\} r dr, \quad (22b) \end{aligned}$$

$$\bar{C}_3 = \left( \frac{1}{u_r E_s} \right) \left\{ C_3 \right.$$

$$\left. - \frac{K_1(E)/\alpha + 1/2(1-d)K_0(\alpha)}{\alpha[I_1(E)K_0(\alpha) + I_0(\alpha)K_1(E)]} \right\}, \quad (22c)$$

$$\bar{C}_4 = \left( \frac{1}{u_r E_s} \right) \left\{ C_4 \right. \\ \left. - \frac{I_1(E)/\alpha - 1/2(1-d)I_0(\alpha)}{\alpha[I_1(E)K_0(\alpha) + I_0(\alpha)K_1(E)]} \right\}. \quad (22d)$$

## 2.4 电动能量转换效率

流体在纳米通道中的流动会形成流向电流和流向势,利用这一原理可以把机械能和化学能转换为电能. 它的转换效率  $\xi$  可以表达为

$$\xi = \frac{P_{out}}{P_{in}}, \quad (23)$$

式中  $P_{in}$  和  $P_{out}$  分别代表输入和输出能量的功率,表达式为<sup>[26]</sup>

$$P_{in} = \left| - \frac{dp}{dx} Q_{in} \right|, \quad P_{out} = (i_s/2)(E_s^*/2), \quad (24)$$

$$Q_{in} = 2\pi \int_0^R - \frac{1}{4\eta} \frac{dp}{dx} (R^2 - r^{*2}) r^* dr^*, \quad (25)$$

$Q_{in}$  代表纯压力驱动情形下输入的体积流率<sup>[27]</sup>,  $i_s$  表示流动电流,它的表达式为

$$i_s = 2\pi e z \int_0^R u^*(n_+ - n_-) r^* dr^*. \quad (26)$$

把方程(19)代入方程(18)可得

$$\begin{aligned} i = & 2\pi e z \int_0^R u^*(n_+ - n_-) r^* dr^* \\ & + \frac{2\pi e^2 z^2 E_s^*}{f} \int_0^R (n_+ + n_-) r^* dr^* \\ = & i_s + i_c = 0, \quad (27) \end{aligned}$$

其中  $i_c$  是电导流. 通过方程(24)—(27)可以得到电动能量转换效率:

$$\xi = 2 \frac{E_s^2 u_r^2 K}{\lambda^2}. \quad (28)$$

## 3 结果与讨论

在本文的计算中,  $d$  的取值范围是  $d \leq \lambda$ <sup>[13,17]</sup>, 为了满足电势分布的线性化近似,  $K_\lambda$  的取值范围是  $K_\lambda \geq 1$ <sup>[13,17]</sup>. 当  $\Omega$  取正值、负值以及零三种不同的情形时,电势分布、流向势分布、电动能量转换效率都有类似的趋势. 因此,在以下的讨论中,我们只讨论  $\Omega$  为零的情形<sup>[17,18,28]</sup>.

圆柱形刚性纳米通道中无量纲形式的电势分布为

$$\psi = \psi_0 \frac{I_0(r/\lambda)}{I_0(1/\lambda)} \quad (0 \leq r \leq 1), \quad (29)$$

其中  $\psi_0$  为它的表面 Zeta 势.

柔性纳米通道中的表面 Zeta 势  $\psi_1$  可由方程 (10b) 给出:

$$\psi_1 = \left( \frac{1}{K_\lambda^2} \right) \left\{ 1 - \frac{I_1(D)}{I_0(D)K_1(D) + K_0(D)I_1(D)} \times \left[ \frac{K_1(1/\lambda)}{I_1(1/\lambda)} I_0(1/\lambda) + K_0(1/\lambda) \right] \right\} - \frac{\lambda \Omega}{I_1(1/\lambda)} I_0 \left( \frac{1}{\lambda} \right). \quad (30)$$

将刚性和柔性纳米通道的表面 Zeta 势取为同一个值, 即  $\psi_0 = \psi_1$ . 由方程 (30) 知, 它们的表面 Zeta 势的大小由  $d$ ,  $K_\lambda$  和  $\lambda$  决定, 因此在以下的讨论中通过给定  $d$ ,  $K_\lambda$  和  $\lambda$  的值来确定它们的表面 Zeta 势.

图 2(a) 和图 2(b) 分别描述了当  $d$  和  $K_\lambda$  取不同值时, 圆柱形柔性纳米通道 (用符号  $S$  表示) 和圆柱形刚性纳米通道 (用符号  $H$  表示) 中的电解质溶液的无量纲静电势分布. 图 2(a) 中刚性纳米通道对应的  $d$  是指其他参数固定时, 柔性纳米通道的表面 Zeta 势取同一值时对应的柔性纳米通道中的  $d$  值. 类似地, 图 2(b) 中刚性纳米通道对应的  $K_\lambda$  是指其他参数固定时, 柔性纳米通道的表面 Zeta 势取同一值时对应的柔性通道对应的  $K_\lambda$  值.

从图 2(a) 中可以看出, 对同一个聚电解质层厚度  $d$  来说, 柔性纳米通道中的电势比刚性纳米通道中的大, 原因是圆柱形柔性纳米通道中额外添加的聚电解质层中的正电荷影响了圆柱形纳米通道中电解质溶液的双电层分布. 此外, 随着聚电解质层厚度  $d$  增加, 柔性纳米通道的电势都增加, 原因是当聚电解质层越大, 壁面处的电势 (表面 Zeta 势) 越大. 从图 2(b) 中得到, 无论是柔性还是刚性纳米通道, 静电势都随  $K_\lambda$  的增大而减小, 原因是柔性通道的电势分布方程 (10) 和刚性通道的电势分布方程 (29) 和 (30) 都与  $K_\lambda$  的平方成反比.

从图 2(a) 和图 2(b) 中可以得到, 柔性纳米通道中电势在壁面处的一阶导数为零, 然而刚性纳米通道不具有该特点. 原因是柔性纳米通道中的表面 Zeta 势由聚电解质层中的固定离子和通道表面电荷密度共同决定, 计算中我们取表面电荷密度为零, 故壁面处的电场为零, 即壁面处电势的一阶导数为零. 对于刚性纳米通道, 它的表面 Zeta 势只由表面电荷密度决定. 当它与柔性纳米通道表面 Zeta

势取同一值时, 刚性纳米通道的表面电荷密度不为零. 因此由高斯定理可知, 刚性纳米通道壁面处的电场不为零, 即壁面处电势的一阶导数不为零.

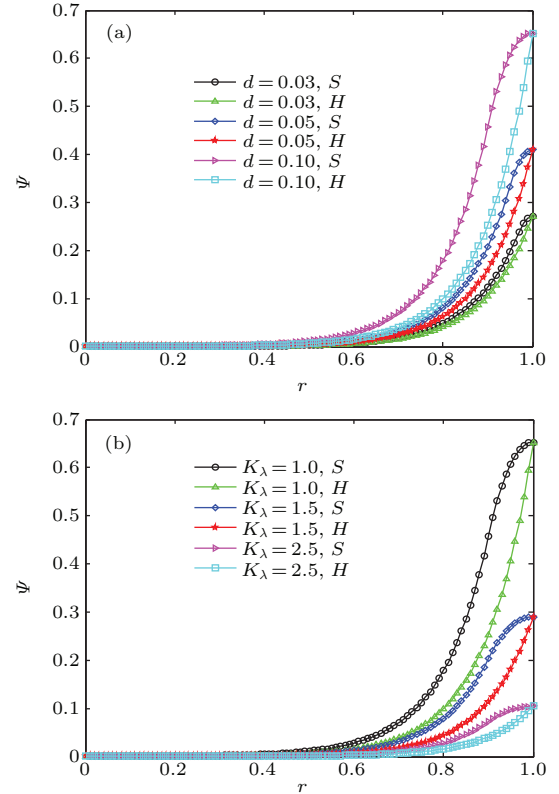


图 2 (网刊彩色) 静电势分布 (a)  $K_\lambda = 1, \lambda = 0.1$ ; (b)  $d = 0.1, \lambda = 0.1$

Fig. 2. (color online) Distribution of the electrostatic potential: (a)  $K_\lambda = 1, \lambda = 0.1$ ; (b)  $d = 0.1, \lambda = 0.1$ .

此外, 为了比较圆柱形刚性纳米通道中流向势分布, 我们计算了圆柱形刚性纳米通道中的无量纲流向势, 其分布为

$$E_s = \frac{T_{1,H}}{u_r(K/2 - T_{2,H})}, \quad (31)$$

其中

$$T_{1,H} = \int_0^1 \left( \frac{1}{4}r^2 - \frac{1}{4} \right) \psi_0 \frac{I_0(r/\lambda)}{I_0(1/\lambda)} r dr, \\ T_{2,H} = \int_0^1 \psi_0^2 \left[ \frac{I_0(r/\lambda)}{I_0(1/\lambda)} - 1 \right] \frac{I_0(r/\lambda)}{I_0(1/\lambda)} r dr. \quad (32)$$

图 3 给出了当  $K_\lambda$  取不同值时, 圆柱形柔性纳米通道和刚性纳米通道中电解质溶液的无量纲流向势随  $d$  的变化规律. 从图 3 可以看出, 对同一个  $K_\lambda$  来讲, 圆柱形柔性纳米通道中电解质溶液的流向势比刚性纳米通道中的大. 在物理上, 其原因是对同一个表面 Zeta 势值来说, 柔性纳米通道中的电势总是比刚性通道中的大, 导致柔性通道内离子浓度较

大, 从而获得较大的流向势. 图 3 还表明, 随着  $d$  的增大, 无论是柔性还是刚性通道, 电解质溶液的流向势单调递增, 且柔性纳米通道中流向势的增加趋势更明显. 此外还看出, 随着  $K_\lambda$  的增大, 无论是刚性还是柔性纳米通道, 电解质溶液的流向势都减小. 这是由于  $K_\lambda$  的增大会使纳米通道中电解质溶液的静电势减小, 进而导致电解质溶液的流向势减小.

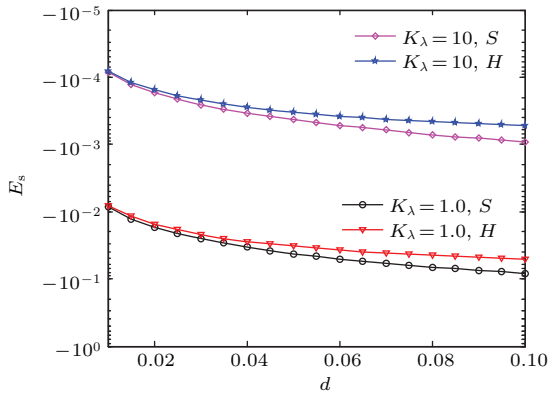


图 3 (网刊彩色) 流向势分布 ( $\lambda = 0.1, K = 1, \alpha = 1, u_r = 0.1$ )

Fig. 3. (color online) Distribution of the streaming potential ( $\lambda = 0.1, K = 1, \alpha = 1, u_r = 0.1$ ).

图 4(a) 和图 4(b) 给出了在不同聚电解质层厚度  $d$ , 不同无量纲参数  $K$  条件下, 圆柱形刚性和柔性纳米通道中的电动能量转换效率随  $K_\lambda$  的变化规律, 图 4(c) 描述了它们中的电动能量转换效率的比值随  $K_\lambda$  的变化. 从图 4(a) 和图 4(b) 可看出, 圆柱形刚性和柔性纳米通道中的电动能量转换效率都随  $d$  的增加而增加, 随  $K_\lambda$  的增大而减小. 原因是较大的  $d$  或较小的  $K_\lambda$  都将导致较大的流向势, 从而得到较大的电动转换效率. 另外, 图 4(a) 和图 4(b) 还表明无论是刚性还是柔性纳米通道, 电动能量转换效率随  $K$  的增加而减小. 合理的解释是当  $K$  增大时, 从方程 (21) 知流向势与  $K$  成反比, 再由电动转换效率表达式 (28) 知电动能量转换效率与  $K$  成反比. 最后, 由图 4(c) 发现, 在本文选取的参数范围内, 圆柱形柔性纳米通道中的电动能量转换效率比刚性纳米通道中的效率提高了 1.5 到 3 倍.

## 4 结 论

本文研究了圆柱形柔性纳米通道中的电动能量转换效率问题, 给出了纳米通道中流向势和电动

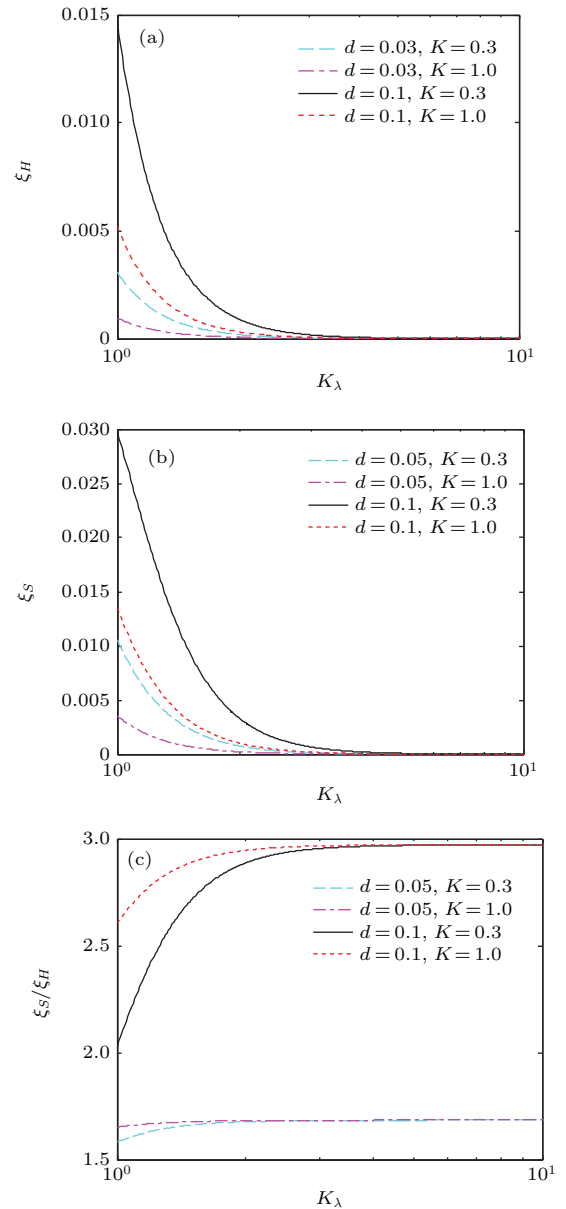


图 4 (网刊彩色) 电动能量转换效率变化规律 ( $\alpha = 1, u = 1, \lambda = 0.1$ ) (a) 刚性纳米通道; (b) 柔性纳米通道; (c) 柔性和刚性通道中电动能量转换效率比值

Fig. 4. (color online) Variation of the electrokinetic energy conversion efficiency ( $\alpha = 1, u = 1, \lambda = 0.1$ ): (a) Rigid nanotube; (b) soft nanotube; (c) the ratio of the efficiencies for these two cases.

能量转换效率的解析解, 并与圆柱形刚性纳米通道的结果进行了比较. 通过数值计算发现, 圆柱形柔性纳米通道中的电动能量转换效率比圆柱形刚性纳米通道中的电动能量转换效率大. 这是由于在圆柱形柔性纳米通道中, 额外添加的聚电解质层中的正离子影响了电解质溶液的双电层分布, 使得溶液的电势分布增加. 同时构成聚电解质层的大分子影响了电解质溶液的速度分布, 进而使得圆柱形柔性纳米通道中的流向势比圆柱形刚性纳米通道



中的大, 最终导致柔性通道中的电动能量转换效率变大.

### 参考文献

- [1] Gong L, Wu J K, Wang L, Cao K 2008 *J. Phys. Fluids* **20** 063603
- [2] Jian Y J, Yang L G, Liu Q S 2010 *J. Phys. Fluids* **22** 042001
- [3] Chang L, Jian Y J 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 124702 (in Chinese) [长龙, 菅永军 2012 物理学报 **61** 124702]
- [4] Jian Y J, Liu Q S, Yang L G 2011 *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **166** 1304
- [5] Liu Q S, Yang L G, Su J 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 144702 (in Chinese) [刘全生, 杨联贵, 苏洁 2013 物理学报 **62** 144702]
- [6] Jiang Y T, Qi H T 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 174702 (in Chinese) [姜玉婷, 齐海涛 2015 物理学报 **64** 174702]
- [7] Masliyah J H, Bhattacharjee S 2006 *Electrokinetic and Colloid Transport Phenomena* (Vol. 1) (Hoboken: Wiley-Interscience) p251
- [8] Xue J M, Guo P, Sheng Q 2015 *Chin. Phys. B* **24** 086601
- [9] Davidson C, Xuan X 2008 *J. Power Sources* **179** 297
- [10] van der Heyden F H J, Bonthuis D J, Stein D 2007 *J. Nano Lett.* **7** 1022
- [11] Munshi F, Chakraborty S 2009 *J. Phys. Fluids* **21** 122003
- [12] Bandopadhyay A, Chakraborty S 2012 *J. Appl. Phys. Lett.* **101** 043905
- [13] Matin M H, Ohshima 2015 *J. Colloid Interface Sci.* **460** 361
- [14] Donath E, Voigt E 1986 *J. Colloid Interface Sci.* **109** 122
- [15] Ohshima H, Kondo T 1990 *J. Colloid Interface Sci.* **135** 443
- [16] Keh H J, Liu Y C 1995 *J. Colloid Interface Sci.* **172** 222
- [17] Chanda S, Sinha S, Das S 2014 *Soft Matter* **10** 7558
- [18] Chen G, Das S 2015 *J. Colloid Interface Sci.* **445** 357
- [19] Bentien A, Okada T, Kjelstrup S 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 1582
- [20] Ohshima H 1997 *J. Colloid Interface Sci.* **185** 269
- [21] Cao B Y, Sun J, Chen M 2009 *Int. J. Molecul. Sci.* **10** 4638
- [22] Wang M, Kang Q, Ben-Naim 2010 *J. Anal. Chim. Acta* **664** 158
- [23] Wang M, Liu J, Chen S 2007 *Molecul. Simul.* **33** 239
- [24] Lorenz C D, Crozier P S, Anderson J A 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 10222
- [25] Qiao R, Aluru N R 2005 *J. Appl. Phys. Lett.* **86** 143105
- [26] Chakraborty S, Das S 2008 *Phys. Rev. E* **77** 037303
- [27] Zhang Z X, Dong Z N 1998 *Mechanics of Viscous Fluids* (Beijing: Tsinghua University Press) p65 (in Chinese) [章梓雄, 董曾南 1998 黏性流体力学 (北京: 清华大学出版社) 第65页]
- [28] Ohshima H 2009 *J. Sci. Technol. Adv. Mater.* **10** 063001

# Electrokinetic energy conversion efficiency in a polyelectrolyte-grafted nanotube\*

Liu Yong-Bo Jian Yong-Jun<sup>†</sup>

(School of Mathematical Science, Inner Mongolia University, Hohhot 010021, China)

( Received 3 November 2015; revised manuscript received 6 January 2016 )

## Abstract

Analytical investigations are performed for pressure driven flow of an electrically conducting, incompressible and viscous fluid in a polyelectrolyte-grafted nanotube by using Bessel functions. Nanofluidic tubes whose walls are covered by polyelectrolyte materials, named the fixed charge layer (FCL), are identified as soft nanotubes. The flow relies on an externally imposed pressure gradient and an induced reverse electroosmotic force produced by the streaming potential field which is spontaneously developed due to the ionic charge migration with the fluid flow. Many parametrical ranges are determined to ensure the validity of Debye-Hückel approximation. The analysis is based on the solutions of the linearized Poisson-Boltzmann equation and modified Navier-Stokes equation. To obtain the streaming potential, we use a numerical treatment to solve an integral equation governing the streaming potential. Finally, the electrokinetic energy conversion efficiency is studied. The result shows that both the streaming potential and energy conversion efficiency monotonically increase with the FCL thickness  $d$  increasing. However, they present a monotonic decrease trend with the increase of  $K_\lambda$ , which is the ratio of the characteristic scale of the mobile charges to the fixed charge within the FCL. We compare the results in a soft nanotube with those in a rigid one, whose zeta potential is equal to the electrostatic potential at the solid-polyelectrolyte interface of the soft nanotube. We find that the electric potential in a soft nanotube is higher than that in the corresponding rigid nanotube, which results in a larger streaming potential in the soft nanotube. Moreover, for the parameter ranges considered in this work, our results show that the electrokinetic energy conversion efficiency in a soft nanotube is 1.5–3 times higher than that in a rigid nanotube. These findings are important for investigating the streaming potential and electrokinetic energy conversion efficiency in soft nanotubes. They can be used as a kind of new method to enhance the energy conversion efficiency of the electrokinetic transport in nanotube.

**Keywords:** soft nanotube, energy conversion efficiency, streaming potential

**PACS:** 47.61.-k, 47.57.jd, 47.10.ad, 02.30.Gp

**DOI:** 10.7498/aps.65.084704

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11472140, 11562014), the Program for Young Talents of Science and Technology in Universities of Inner Mongolia Autonomous Region, China (Grant No. NJYT-13-A02), the Inner Mongolia Grassland Talent, China (Grant No. 12000-12102013), and the Opening Fund of State Key Laboratory of Nonlinear Mechanics, China.

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [jjanyj@imu.edu.cn](mailto:jjanyj@imu.edu.cn)