

pH 调节的纳米平行通道中 Powell-Eyring 流体的电渗流动*

长 龙¹, 布仁满都拉², 娜 仁¹, 孙艳军¹, 菅永军^{3,4}

- (1. 内蒙古财经大学 统计与数学学院, 呼和浩特 010070;
2. 内蒙古师范大学 数学科学学院, 呼和浩特 010022;
3. 东华大学 数学与统计学院, 上海 201620;
4. 东华大学 非线性科学研究所, 上海 201620)

摘要: 在调节溶液 pH 值和盐浓度下, 利用同伦摄动法求解了纳米平行通道内 Powell-Eyring 流体的电渗流动 (electroosmotic flow, EOF), 得到了近似解. 通过 Chebyshev 谱配置法验证了所得的近似解的准确性. 在此基础上, 研究了无量纲压力梯度 G , 盐浓度 M_{KCl} 和 pH 值, Powell-Eyring 流体和 Newton 流体的黏度之比 γ 对速度剖面 u 和体积流率 (平均速度) Q 的影响. 结果表明, 同伦摄动法的收敛速度较快, 仅需展开到一阶解就与数值解完全吻合; 同时, M_{KCl} , pH, γ 和 G 对纳米通道中的电荷密度和 Powell-Eyring 流体电渗流速度具有显著影响.

关键词: pH 调节; Powell-Eyring 流体; 电渗流动; 官能团

中图分类号: O357.1 **文献标志码:** A **DOI:** 10.21656/1000-0887.450137

Electroosmotic Flows of Powell-Eyring Fluids in pH-Regulated Parallel Plate Nanochannels

CHANG Long¹, BUREN Mandula², NA Ren¹,
SUN Yanjun¹, JIAN Yongjun^{3,4}

- (1. School of Statistics and Mathematics, Inner Mongolia University of Finance and Economics, Hohhot 010070, P.R.China;
2. College of Mathematics Science, Inner Mongolia Normal University, Hohhot 010022, P.R.China;
3. School of Mathematics and Statistics, Donghua University, Shanghai 201620, P.R.China;
4. Institute of Nonlinear Sciences, Donghua University, Shanghai 201620, P.R.China)

* 收稿日期: 2024-05-12; 修订日期: 2024-06-07

基金项目: 国家自然科学基金 (12162003;11862018;12262026); 内蒙古自治区自然科学基金 (2024LHMS01010; 2024LHMS01008); 内蒙古自治区高等学校创新团队发展计划 (NMGIRT2323); 自治区直属高校基本科研业务费 (NCYWT23035)

作者简介: 长龙 (1979—), 男, 副教授, 博士 (E-mail: suolunga@163.com);
菅永军 (1974—), 男, 教授, 博士, 博士生导师 (通讯作者. E-mail: jianyj@dhu.edu.cn).

引用格式: 长龙, 布仁满都拉, 娜仁, 孙艳军, 菅永军. pH 调节的纳米平行通道中 Powell-Eyring 流体的电渗流动 [J]. 应用数学和力学, 2025, 46(1): 72-83.

Abstract: Under the adjustment of solution pH values and background salt concentrations, the electroosmotic flows of the Powell-Eyring fluids in parallel plate nanochannels were studied with the homotopic perturbation method, and approximate solutions were obtained. The accuracy of the obtained approximate solution was verified with the Chebyshev spectrum configuration method. On this basis, the effects of dimensionless pressure gradient G , background salt concentration M_{KCl} , the pH value, and the viscosity ratio γ of the Powell-Eyring fluid and the Newtonian fluid, on velocity profile u and volume flow rate (average velocity) Q , were studied. The results demonstrate that, the homotopy perturbation method converges rapidly, requiring only an expansion up to the 1st-order solution to perfectly match the numerical solution. Meanwhile, M_{KCl} , pH, γ and G have significant effects on the charge density and the electroosmotic flow velocity of the Powell-Eyring fluid in the nanochannel.

Key words: pH-regulation; Powell-Eyring fluid; electroosmotic flow; functional group

0 引 言

近年来,基于微流体力学的芯片实验室引起了广泛关注,这归功于它们在化学和生物样本的检测、分离、药物传输、DNA 基因工程以及热质传输系统的设计等领域有着广泛应用^[1].现在,电渗流动(EOF)经常被用于在微型设备中操纵和控制液体流动^[2].学者们对微通道中的 Newton 流体^[3-10]的 EOF 进行了大量的研究,并取得了丰富的研究成果.在许多实际问题中,复杂流体,如聚合物溶液、胶体和细胞悬浮液,都是由长链分子组成的,表现出典型的非 Newton 流体特征.许多研究者已经对微通道中的非 Newton 流体^[11-18]进行了研究.Powell-Eyring 流体^[19-25]也是一种非 Newton 流体,但是这种流体模型相对于其他非 Newton 流体模型有一定的优势.该模型是从流体动力学理论推导出来的,而不是使用幂律模型的任何经验关系,并且该流体模型在低剪切率和高剪切率下,能够恰当地还原出 Newton 流体的流动特性^[24-25].Powell-Eyring 流体的例子包括润滑脂、油漆、胶体悬浊液、熔融塑料、聚合物溶液以及印刷油墨等^[19],因此非 Newton 流体在我们的日常生活和工业中都有广泛的应用.近年来,电渗效应作用下的非 Newton 流体在微通道中的流动行为在实际工业应用中备受关注,特别是在聚合物和化学工业中.

在上述介绍的文献[3-25]中,认为通道壁的电荷密度不受溶液性质的影响.然而,对于一些由二氧化硅(SiO_2)和三氧化二铝(Al_2O_3)等材料制成的纳米通道而言,这通常是不符合实际的,因为电荷密度强烈依赖于氢离子,也依赖于电解质溶液的 pH 值.Yeh 等^[26]研究了 pH 对纳米通道中直流 EOF 的壁面电势、壁面电荷密度和速度的影响.Tseng 等^[27]数值分析了 pH 调节的圆柱形 SiO_2 纳米通道中的离子电流.Mei 等^[28]使用电学四层模型研究了 pH 调节的平行板纳米通道中缓冲效应对离子电导率的影响.Sadeghi 等^[29]研究了溶液 pH 和盐浓度对低壁面电势矩形纳米通道中壁面电势、双电层(electric double layer, EDL)电势、电荷密度、离子电导率和速度分布的影响.Hsu 等^[30]研究了幂律流体的直流 EOF 和 pH 调节的锥形纳米孔中的离子传输.Barman 等^[31]采用理论和有限差分,数值研究了溶液 pH 值、电解质浓度、聚合物层的静电和流体动力学性质、幂律流体的行为指数对 pH 调控的柔性平行板纳米通道中幂律流体的 EOF 的影响.Yang 等^[32]采用分离变量法研究了溶液 pH、盐浓度和交流电场频率对 pH 调控的平行板纳米通道中时间周期电渗流的影响,获得了电势和速度分布的解析和半解析解.Bag^[33]采用一般的 Nernst-Planck 模型,使用有限体积法数值研究了 pH 调节的纳米通道中的 EOF.Chuang 和 Hsu^[34]考虑了具有 pH 调节聚电解质层的锥形功能化纳米孔,并从理论上研究了 pH 值、聚电解质层和溶液盐浓度对纳米孔离子传输行为的影响.Peng 等^[35]数值模拟研究了在 pH 调节的纳米通道中黏弹性 Oldroyd-B 流体的电动力学离子传输,以及 Poisson-Nernst-Planck 模型描述电解质溶液中的电势和离子浓度.与 Newton 流体相比,Oldroyd-B 流体在 pH=8 时表现出明显的离子浓度分布和表面电荷密度的变化,纳米通道出口后形成明显的涡流.Mehta 等^[36]通过分析 pH 值和盐浓度对表面电荷的影响,研究了在带电疏水微通道中 Phan-Thien-Tanner 液体的 EOF 特性,发现在强流动阻力下,高碱性溶液会导致滑移长度显著减小,而忽略表面电荷相关滑移效应会导致流速过高,尤其在高碱性溶液中.随着 Deborah 数的增加,高碱性溶液的平均流速明显增加.

综上所述,人们尚未对 pH 调节的纳米通道中 Powell-Eyring 流体的 EOF 方面引起足够的重视,尤其在理论分析和数值模拟方面研究仍处于发展阶段,需要进行大量基础性和机理性的系统研究.基于这一现状,本文采用非线性化的 Poisson-Boltzmann 方程、Cauchy 动量方程和 Powell-Eyring 流体本构方程,旨在研究 pH 调节的平行板纳米通道中 Powell-Eyring 流体 EOF 的影响.这一研究对于深入理解纳米器件的优化和性能提升具有实际应用价值.

1 数学模型

1.1 EDL 中的表面化学反应和电势

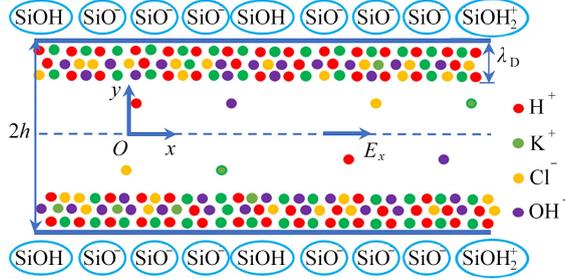
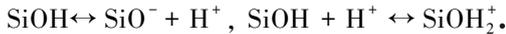


图1 物理模型示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the physical model

注 为了解释图中的颜色,读者可以参考本文的电子网页版本,后同.

考虑 pH 调节的平行板纳米通道中不可压缩的 Powell-Eyring 流体电解质溶液的定常 EOF,物理模型示意图如图 1 所示.受到 x 方向上强度为 E_x 的直流电场和压力梯度为常数的压力场影响,流体在两个力的作用下开始运动.通道的长度为 L ,宽度为 W ,高度为 $2h$,并假设高度 $2h$ 和宽度 W 都远小于长度 L ,即 $W, 2h \ll L$.根据几何图形的对称性,仅考虑通道的上半部分,即 $0 \leq y \leq h$ 区域.此外,在水电解质溶液中,背景盐通常是氯化钾(KCl).溶液的 pH 由氢氧化钾(KOH)和盐酸(HCl)调节.假设纳米通道壁面由 SiO_2 制成.壁面分子 SiO_2 与水分子发生化学反应,形成硅醇基(SiOH)官能团.通道壁面由于 SiOH 官能团的去质子化和质子化反应而带电,其平衡常数分别为 K_- 和 K_+ :



在平衡状态下

$$K_+ = \frac{\Gamma_{\text{SiOH}_2^+}}{\Gamma_{\text{SiOH}} [\text{H}^+]_s}, \quad K_- = \frac{\Gamma_{\text{SiO}^-} [\text{H}^+]_s}{\Gamma_{\text{SiOH}}}.$$

上述反应中, $\Gamma_{\text{SiOH}_2^+}$, Γ_{SiOH} 和 Γ_{SiO^-} 分别为 SiOH_2^+ 、 SiOH 和 SiO^- 的壁面位点密度 (nm^{-2}); $[\text{H}^+]_s = 10^{-\text{pH}} \exp\left(-\frac{F\psi_s}{RT}\right)$ 为纳米通道壁面的质子摩尔浓度 (kmol/m^3), 其中 $10^{-\text{pH}}$ 为 H^+ 的体积摩尔浓度, ψ_s , F , R 和 T 分别是纳米通道壁面的 zeta 电势、Faraday 常数、气体常数和绝对温度.此时,纳米通道的壁面电荷密度 σ ($\text{C} \cdot \text{m}^{-2}$) 为

$$\sigma = 10^{18} e (\Gamma_{\text{SiOH}_2^+} - \Gamma_{\text{SiO}^-}) = -\frac{10^{18} F \Gamma_t}{N_A} \left(\frac{K_- - K_+ [\text{H}^+]_s^2}{K_- + [\text{H}^+]_s + K_+ [\text{H}^+]_s^2} \right), \quad (1)$$

其中 e 为基本电荷, $\Gamma_t = \Gamma_{\text{SiOH}_2^+} + \Gamma_{\text{SiO}^-} + \Gamma_{\text{SiOH}}$ 为 SiOH 分子的总位点密度, N_A 为 Avogadro 数.

对于平行板纳米通道中的单向流动,当 EDL 不重叠时,电解质溶液中的 4 种离子 K^+ 、 H^+ 、 Cl^- 和 OH^- 服从 Boltzmann 分布 $C_i = C_{i0} \exp\left(-\frac{z_i F \psi}{RT}\right)$ ($i = 1, 2, 3, 4$). 其中 C_{i0} (mol/m^3) 代表 4 种离子的体积浓度,并分别给定为:当 $\text{pH} \leq 7$ 时, $C_{10} = M_{\text{KCl}} \times 10^3$, $C_{20} = 10^{-\text{pH}+3}$, $C_{30} = C_{10} + 10^{-\text{pH}+3} - 10^{\text{pH}-14+3}$ 和 $C_{40} = 10^{\text{pH}-14+3}$; 当 $\text{pH} > 7$ 时, $C_{10} = C_{30} - 10^{\text{pH}+3} + 10^{\text{pH}-14+3}$, $C_{20} = 10^{-\text{pH}+3}$, $C_{30} = M_{\text{KCl}} \times 10^3$ 和 $C_{40} = 10^{\text{pH}-14+3}$. 这里 M_{KCl} (kmol/m^3)

是 KCl 的摩尔浓度.

对于含有 4 种离子的电解质溶液, EDL 引起的电势服从 Poisson 方程:

$$\frac{d^2\psi}{dy^2} = -\frac{\rho_e}{\varepsilon}, \quad (2)$$

其中 ε 为电解质溶液的介电常数, 净电荷密度 ρ_e 可以用离子的浓度和相应的化合价 z_i 来表示

$$\rho_e = F \sum_{i=1}^4 z_i C_i = -2FC_0 \sinh\left(\frac{F\psi}{RT}\right), \quad (3)$$

其中 $z_1 = z_2 = -z_3 = -z_4 = 1$ 和 $C_0 = C_{10} + C_{20} + C_{30} + C_{40}$. 方程(2)对应的边界条件为

$$\psi|_{y=h} = \psi_s, \quad \frac{d\psi}{dy}\bigg|_{y=0} = 0. \quad (4)$$

壁面和电解质溶液的整体电中性表示为

$$\sigma + \int_0^h \rho_e dy = 0.$$

利用 Poisson 方程(2), 可以写为

$$\sigma = \varepsilon \int_0^h \frac{d^2\psi}{dy^2} dy = \varepsilon \frac{d\psi}{dy}\bigg|_{y=h}. \quad (5)$$

将式(3)代入式(2)后, 两边同时乘以 $2\frac{d\psi}{dy}$, 并对新方程从 0 到 h 进行积分(推导过程参考附录中的推导过程), 可得

$$\frac{d\psi}{dy}\bigg|_{y=h} = \sqrt{\frac{8RTC_0}{\varepsilon}} \sinh\left(\frac{F\psi_s}{2RT}\right). \quad (6)$$

将式(5)和(6)代入式(1), 可根据下式确定壁面电势 ψ_s :

$$2\sqrt{2\varepsilon RTC_0} \sinh\left(\frac{F\psi_s}{2RT}\right) = -\frac{10^{18} F \Gamma_1}{N_A} \left(\frac{K_- - K_+ [H^+]_s^2}{K_- + [H^+]_s + K_+ [H^+]_s^2} \right). \quad (7)$$

上式说明壁面电势受带电壁面的物理化学性质 (Γ_1 , $p(K_+)$ 和 $p(K_-)$) 以及溶液 pH 值和离子的体积浓度的影响, 其中 $p(K_{\pm}) = -\lg K_{\pm}$.

引入无量纲参数

$$\bar{y} = \frac{y}{h}, \quad K = \frac{h}{\lambda_D}, \quad \bar{\psi} = \frac{\psi F}{RT}, \quad \bar{\psi}_s = \frac{\psi_s F}{RT}, \quad \lambda_D = \left(\sum_{i=1}^4 \frac{C_{i0} F^2}{\varepsilon RT} \right)^{-1/2}. \quad (8)$$

由式(2)、(3)和(4)可得

$$\frac{d^2\bar{\psi}}{d\bar{y}^2} = K^2 \sinh(\bar{\psi}), \quad (9)$$

$$\bar{\psi}|_{\bar{y}=1} = \bar{\psi}_s, \quad \frac{d\bar{\psi}}{d\bar{y}}\bigg|_{\bar{y}=0} = 0, \quad (10)$$

其中 K 为电动宽度, λ_D 为 Debye 长度. 结合式(9)和(10), 可得电势 ψ 的解为(详细推导过程见附录)

$$\bar{\psi}(\bar{y}) = 4 \tanh^{-1} \left[\exp(K(\bar{y} - 1)) \tanh\left(\frac{\bar{\psi}_s}{4}\right) \right]. \quad (11)$$

方程(11)中的壁面电势 ψ_s 可以通过使用 MATLAB 中函数 fzero 求解方程(7)的以下无量纲形式来获得

$$\frac{K_- - K_+ [H^+]_s^2}{K_- + [H^+]_s + K_+ [H^+]_s^2} = -\frac{2\varepsilon\psi_0 K}{\sigma_0 h} \sinh\left(\frac{\bar{\psi}_s}{2}\right), \quad (12)$$

其中 $[H^+]_s = 10^{-\text{pH}} \exp(-\bar{\psi}_s)$, $\sigma_0 = \frac{10^{18} F \Gamma_1}{N_A}$, $\psi_0 = \frac{RT}{F}$.

1.2 速度及单位体积内的流量

忽略重力对 EOF 的影响, 流体满足 Cauchy 动量方程^[24]

$$\frac{d\tau_{yx}}{dy} + \rho_c E_x = \frac{\partial p}{\partial x}, \quad (13)$$

其中 p 为压力, τ_{yx} 是 Powell-Eyring 流体模型的切应力^[19-25], 可以表示为

$$\tau_{yx} = \mu \frac{du}{dy} + \frac{1}{\beta} \sinh^{-1} \left(\frac{1}{c} \frac{du}{dy} \right), \quad (14)$$

其中 μ 为 Newton 流体的黏性系数, β 和 c 为流体的材料参数. 当 $|(1/c)(du/dy)| \ll 1$ 时, 切应力 τ_{yx} 可以近似为^[21-25]

$$\tau_{yx} = \mu \frac{du}{dy} + \frac{1}{\beta c} \frac{du}{dy} - \frac{1}{6\beta c^3} \left(\frac{du}{dy} \right)^3. \quad (15)$$

引入无量纲参数

$$\bar{u} = \frac{u}{V_{\text{ref}}}, \quad G = -\frac{h^2}{\mu V_{\text{ref}}} \frac{\partial p}{\partial x}, \quad \bar{\tau}_{yx} = \frac{h\tau_{yx}}{\mu V_{\text{ref}}}, \quad V_{\text{ref}} = -\frac{\varepsilon R T E_y}{\eta_0 F}, \quad \gamma = \frac{1}{\beta c \mu}, \quad \theta = \frac{V_{\text{ref}}^2}{c^2 h^2}. \quad (16)$$

为了简便, 把所有无量纲变量的上划线去掉. 将式(2)、(8)和(16)代入方程(13), 同时再将式(16)代入式(15), 可得无量纲的方程:

$$\frac{d\tau_{yx}}{dy} + \frac{d^2\psi}{dy^2} = -G, \quad (17a)$$

$$\tau_{yx} = (1 + \gamma) \frac{du}{dy} - \frac{\gamma\theta}{6} \left(\frac{du}{dy} \right)^3, \quad (17b)$$

其中, G 是沿 x 方向施加的无量纲压力梯度, $\gamma = (1/(\beta c))/\mu$ 表示 Powell-Eyring 流体与 Newton 流体的黏度比, θ 为 Powell-Eyring 流体的无量纲材料参数. 由于 SiO_2 表面亲水, 假设流体速度满足无滑移条件, 对应的无量纲边界条件为

$$u|_{y=1} = 0, \quad \left. \frac{du}{dy} \right|_{y=0} = 0. \quad (18)$$

对方程(17a)进行积分, 并利用式(18)和(17b)进行整理, 可得

$$\frac{du}{dy} - \frac{\gamma\theta}{6(1+\gamma)} \left(\frac{du}{dy} \right)^3 + \frac{1}{1+\gamma} \frac{d\psi}{dy} = -\frac{G}{1+\gamma} y. \quad (19)$$

同伦摄动法(homotopy perturbation method, HPM)是对经典摄动法的一种改进. 它是求解一些非线性微分方程的有效方法^[24-25, 37].

下面, 我们利用 HPM 求得方程(19)在边界条件(18)下的一阶近似解. 首先, 我们将方程(19)改写为如下形式:

$$L(w) + N(w) - g(y) = 0, \quad (20)$$

其中, L 和 N 是线性和非线性微分算子, $g(y)$ 和 w 分别是非齐次项和方程(19)的解. 这里, $L(w) = \frac{dw}{dy}$, $N(w)$

$$= -\frac{\gamma\theta}{6(1+\gamma)} \left(\frac{dw}{dy} \right)^3, \quad g(y) = \frac{-1}{1+\gamma} \left(Gy + \frac{d\psi}{dy} \right).$$

其次, 我们建立一个满足以下条件的同伦函数:

$$Z(w, \delta) = (1 - \delta) [L(w) - L(u_0)] + \delta [L(w) + N(w) - g(y)] = 0, \quad (21)$$

其中, $\delta \in [0, 1]$ 是一个参数, $u_0 = \frac{1}{1+\gamma} \left[\psi_s - \psi + \frac{G}{2}(1-y^2) \right]$ 是方程(19)的线性部分求解得出 u 的初始近似值. 在方程(21)中取 $\delta = 0, \delta = 1$, 我们可以得到以下两个方程:

$$Z(w, 0) = L(w) - L(u_0) = 0, \quad (22)$$

$$Z(w, 1) = L(w) + N(w) - g(y) = 0. \quad (23)$$

显然,当参数 δ 的取值从 0 变化到 1 时,解 w 从 u_0 变化到 u .我们假设方程(21)的解,可以用幂级数形式表示为

$$w = w_0 + \delta w_1 + \delta^2 w_2 + \dots \quad (24)$$

当 $\delta = 1$ 时,我们可以得到方程(19)的近似解 u , 即

$$u = w_0 + w_1 + w_2 + \dots \quad (25)$$

将式(24)中的 w 代入式(21),并将 δ 的同次幂的系数相等,就可以得到不同阶的问题.

1.2.1 零阶问题

对于当前问题,零阶方程和边界条件简化为

$$L(w_0) - L(u_0) = 0, \quad (26)$$

$$w_0|_{y=1} = 0. \quad (27)$$

因此,在边界条件(27)下,方程(26)的解为

$$w_0 = \frac{1}{1+\gamma} \left[\psi_s - \psi + \frac{G}{2}(1-y^2) \right]. \quad (28)$$

1.2.2 一阶问题

一阶问题的控制方程和边界条件为

$$L(w_1) + L(u_0) + N(w_0) - g(y) = 0, \quad (29)$$

$$w_1|_{y=1} = 0. \quad (30)$$

经过计算,方程(29)的解为

$$w_1 = \frac{\gamma\theta}{6(1+\gamma)^4} \int_1^y \left(2K \sinh \frac{\psi}{2} - Gy \right)^3 dy. \quad (31)$$

因此,我们得到了方程(19)的近似解析解 $u(y) \approx w_0(y) + w_1(y)$.

每单位宽度的无量纲 Powell-Eyring 流体体积流量为

$$Q = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 u(y) dy = \frac{1}{1+\gamma} \left(\psi_s - \frac{1}{2} \int_{-1}^1 \psi dy + \frac{G}{3} \right) + \frac{\gamma\theta}{12(1+\gamma)^4} \int_{-1}^1 d\tilde{y} \int_{\tilde{y}}^1 \left(Gy - 2K \sinh \frac{\psi}{2} \right)^3 d\tilde{y}. \quad (32)$$

1.3 速度的数值解

为了验证 HPM 的有效性,采用 Chebyshev 谱配置方法来计算 Powell-Eyring 流体的 EOF 速度.在本问题中,物理域为 $[0, 1]$, 它与 Chebyshev 谱配置法的要求不同.因此做如下变换 $x = 2y - 1$, 这样方程(17)变为

$$\frac{d^2 u}{dx^2} - \frac{2\gamma\theta}{1+\gamma} \left(\frac{du}{dx} \right)^2 \frac{d^2 u}{dx^2} = -\frac{1}{4(1+\gamma)} (G + K^2 \sinh \psi'), \quad (33)$$

式中, ψ' 表示 ψ 中的 y 换为 $(x+1)/2$.详细的离散过程见文献[25].

2 结果与讨论

尽管上述结果是通过无量纲参数给出的,但在实际工程问题中,仍然需要指定一些典型的有量纲参数取值.在以下计算中,典型参数的取值如下:

$$p(K_-) = 8, p(K_+) = 1.9, \mu = 10^{-3} \text{ kg}/(\text{m}\cdot\text{s}), R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K}), T = 300 \text{ K},$$

$$\Gamma_1 = 6 \text{ nm}^{-2}, N_A = 6.22 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}, F = 96485.33289 \text{ C/mol},$$

$$\varepsilon = 80 \times 8.854 \times 10^{-12} \text{ F/m}^{[29,32]}, h = 50 \text{ nm}^{[27,32]}, E_x = 500 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}.$$

当 M_{KCl} 在 $0.002M \sim 0.1M$ ($1M = 1 \text{ mol/L}$) 范围内时^[31,33], 电动宽度 $K = h/\lambda_D$ 的范围为 $7 \sim 51$, 因此 EDL 不重叠.对于 Powell-Eyring 流体,材料参数 β 和 c 由无量纲参数 γ 和 θ 表示.在本研究中,为了保证方程(15)展开式的有效性,我们需要限制 $\theta \ll 1$ ^[20, 25].这是因为假设 $|du/dy|/c \ll 1$, 相当于 $|du/dy| \ll c$.因此,常数 c 应该足够大,以确保通道中任何位置处的剪切率满足 $|du/dy| \ll c$.由于参数 θ 与 $1/c^2$ 成正比,因此 θ

$\ll 1$ 是确保方程(15)展开式有效的必要条件。 γ 的变化范围为 0 到 1^[21,25,36]。在下面的图中,除非另有说明,否则我们将参数设定为 $\theta = 0.01$, $M_{\text{KCl}} = 0.002M$, $\gamma = 0.1$, $G = 0$ 。

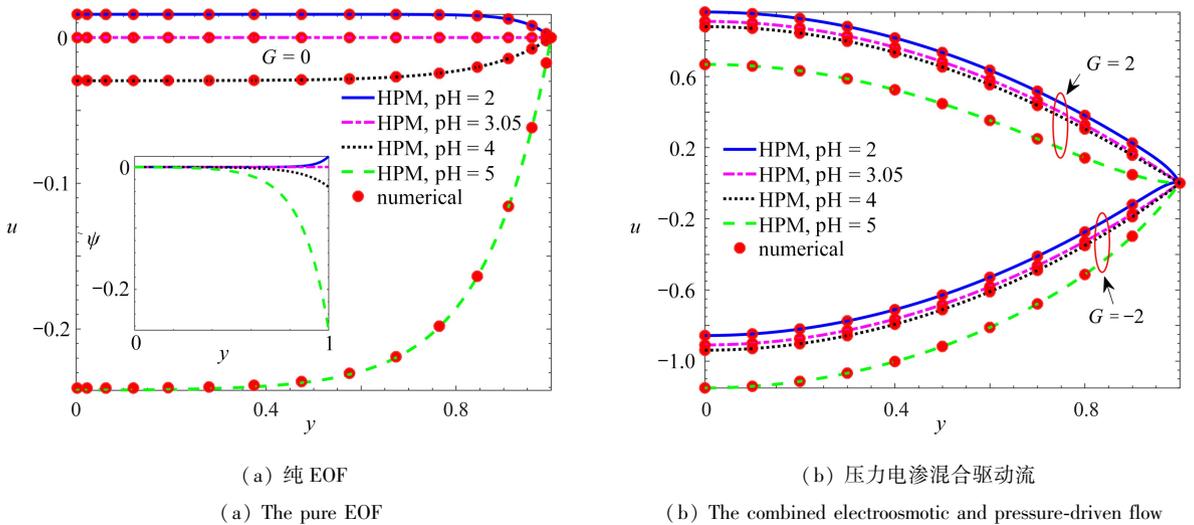


图2 不同 pH 对应的 EOF 速度分布

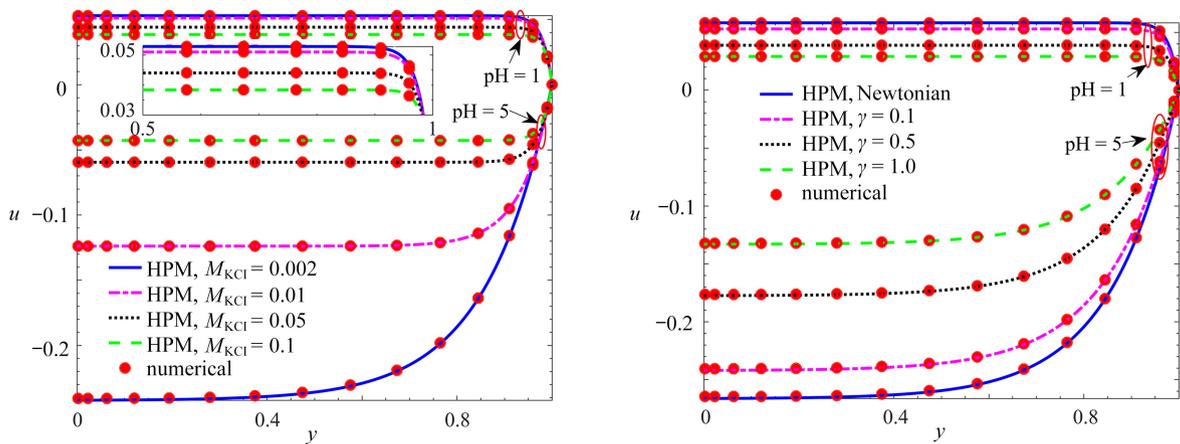
Fig. 2 EOF velocity distributions for different pH values

在图2—4中,我们使用 HPM(注意,方程(31)和(32)采用了 Gauss 积分来计算半解析解)和 Chebyshev 谱配置法绘制了 Powell-Eyring 流体的 EOF 速度曲线。值得一提的是,图中近似解析解与数值解吻合良好,这反映了本文中所采用 HPM 求得的一阶近似解的有效性。当 $M_{\text{KCl}} = 0.002M$, $\gamma = 0.1$ 时,图2展示了不同 G 和 pH 值下,无量纲 Powell-Eyring 流体的 EOF 速度。在图2(a)的子图中,给出了不同 pH 值对应的 EDL 电势。观察到 pH 值对纳米通道中电荷密度调节起着重要作用。正如预期的那样,当 pH 值小于等电点(isoelectric point, IEP),即当 $\text{pH} < \text{IEP}$ 时,EDL 电势为正;当 $\text{pH} > \text{IEP}$ 时,随着 pH 的增加,EDL 电势为负。这里的 IEP 为 $\text{pH} = 3.05$,与文献[32]的结果相同。此时,由式(5)可知,表面电荷密度为零,因此纳米通道中没有 EOF。即 Powell-Eyring 流体的纯 EOF 速度 $u = 0$ 。电势的绝对值随着 IEP 与 pH 值之间距离的增加而增加。当 $\text{pH} < \text{IEP}$ 时,纯 EOF 速度大小为正;当 $\text{pH} > \text{IEP}$ 时,纯 EOF 速度大小为负,并且产生了回流。其原因可以从图2(a)的子图和方程(5)中得出,即表面电荷密度随着 pH 值与 IEP 之间的距离增加而增加。从图2(b)中我们观察到,随着 G 的增加,EOF 速度也随之增加。对于给定的 G ,Powell-Eyring 流体的 EOF 速度大小随着 pH 的增加而减少。这是因为压力梯度促进($G > 0$)或阻碍($G < 0$)流动。

图3(a)描述了不同 pH 和 M_{KCl} 对应 Powell-Eyring 流体的纯 EOF 速度。当 $M_{\text{KCl}} = 0.002M$ 时,对应的电动宽度 $K = h/\lambda_D = 7$,当 $M_{\text{KCl}} = 0.1M$ 时, $K = h/\lambda_D = 51$ 。正如预期的那样,在固定的 pH 值下,纯 EOF 速度绝对值随着 M_{KCl} 值的增加而减小,原因是随着 M_{KCl} 值的增加,EDL 的厚度减小,EDL 中的剪切速率增加,从而导致黏性力增加。黏性力的增加使得纯 EOF 速度减小。图3(b)描述了不同 pH 和 γ 对应 Powell-Eyring 流体的纯 EOF 速度。值得注意的是,当 $\gamma = 0$ 时,Powell-Eyring 流体将表现出 Newton 流体的行为。仔细观察 Powell-Eyring 流体的剪切应力模型(方程(15)),可以很容易地看出, $1/\beta$ 和 c 与剪切应力和剪切应变的物理量相关。因此, $1/(\beta c)$ 其物理意义与流体的黏度相关,参数 $\gamma = (1/(\beta c))/\mu$ 可以被解释为 Powell-Eyring 流体与 Newton 流体之间的黏度比。事实上, γ 的增加会使 Powell-Eyring 流体的有效黏度增加一个量级。这种有效黏度的增加,反过来又会增加黏性阻力,最终导致与 Newton 流体相比,Powell-Eyring 流体的纯 EOF 速度绝对值更小。此外,当 $\text{pH} < \text{IEP}$ (即 $\text{pH} = 1$)时,纯 EOF 速度大小为正;当 $\text{pH} > \text{IEP}$ (即 $\text{pH} = 5$)时,纯 EOF 速度大小为负。从图3中还可以观察到,当 $\text{pH} = 1$ 时,速度分布变得近似于方形塞状轮廓。

图4描述了 Powell-Eyring 流体在不同 pH 和 θ 下的纯 EOF 速度,通过数值解和近似解进行了比较。从图4中可以看出,随着 θ 的增加,纯 EOF 速度呈现出略有减少。这主要是由于,在其他参数保持不变的情况

下,根据参数 $\gamma\theta/(1+\gamma)^4$ 以及近似解析解的表达式(31)知, θ 的增加会导致速度的减少.从另一个角度来看, θ 的增加实际上意味着 c 的减少,这是因为 θ 与 $1/c^2$ 之间存在正比关系.然而,为了保持 γ 的恒定值(在图 4 中,我们设定 γ 为 0.3),我们需要相应地增加 β 的值.根据式(15),导致 Powell-Eyring 流体模型的应力张量减小.因此,流体流变学与电场相互作用产生的黏性阻力发生变化, Powell-Eyring 流体的速度会随着 θ 的增加而减少.需要指出的是,即使对于较大的 θ ($\theta=0.3$),两种方法获得的速度也非常吻合(最大绝对误差为 3.075×10^{-3}).再次验证了 HPM 求得的一阶解是解决这个问题的有效方法.



(a) 不同 pH 和 M_{KCl} 对应的 EOF 速度分布

(b) 不同 pH 和 γ 对应的 EOF 速度分布

(a) EOF velocity distributions for different pH and M_{KCl} values

(b) EOF velocity distributions for different pH and γ values

图 3 纯 EOF 速度分布

Fig. 3 Pure EOF velocity distributions

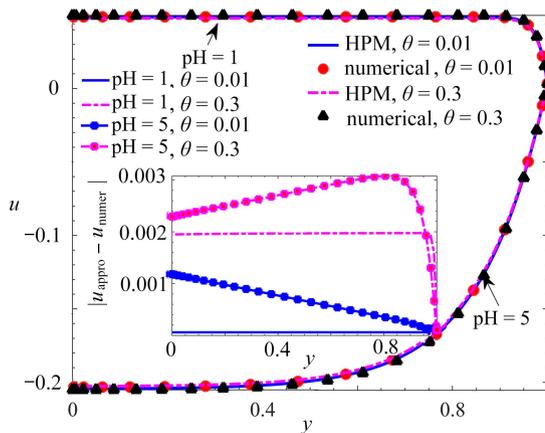


图 4 不同 pH 和 θ 对应的纯 EOF 速度分布 ($\gamma = 0.3$)

Fig. 4 Pure EOF velocity distributions for different pH and θ values ($\gamma = 0.3$)

图 5 展示了不同 M_{KCl} 和 γ 值下,无量纲壁面剪切应力 τ_w 随 pH 值的变化.这里 $\tau_w = \frac{(\tau_{yx})_{y=h}}{\mu V_{ref}/h} = \frac{du}{dy} \Big|_{y=1} +$

$\frac{\gamma}{\sqrt{\theta}} \sinh^{-1} \left(\sqrt{\theta} \frac{du}{dy} \Big|_{y=1} \right)$.我们观察到,在固定参数条件下,参数 pH, γ 和 M_{KCl} 对无量纲壁面剪切应力 τ_w 有明显影响.由于合力 $F_T = 0$,表示系统中的各种力达到了平衡状态.pH 值和 M_{KCl} 的变化,会影响溶液中的离子浓度和电荷分布,这进一步导致了电渗力的变化.在压力梯度保持不变的情况下,电渗力的变化会直接影响壁面剪切力的大小(图 5(a)). y 的增加意味着黏性阻力增加,这会使得流体在壁面处的流动变得更为困难,因此无量纲壁面剪切应力 τ_w 会呈现出递减趋势(图 5(b)).特别地,在较小的 pH 值下(如 $pH < 4$),溶液通常呈现酸性,此时氢离子浓度较高.在强酸性环境下,氢离子的主导作用非常显著,其电渗效应强烈,导致

其他离子(如 M_{KCl} 中的离子)对电渗力和壁面剪切应力的影响变得相对较小.因此,在 pH 值较低的情况下,无量纲壁面剪切应力 τ_w 随参数 M_{KCl} 和 γ 的变化并不显著.

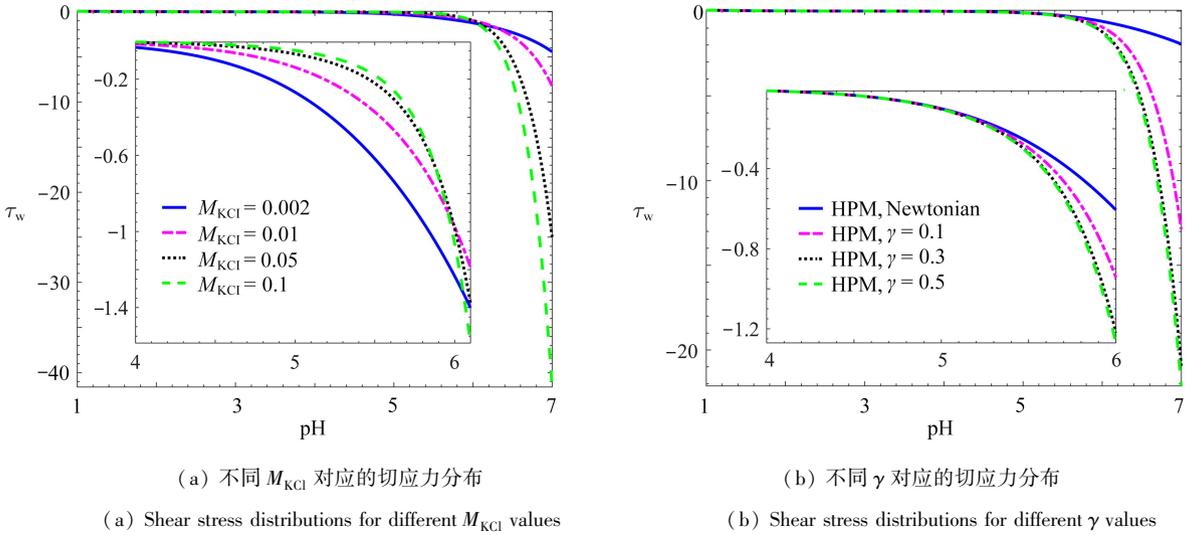


图5 壁面剪切应力随 pH 的分布

Fig. 5 Distribution of wall shear stress with pH

图6展示了不同 pH, M_{KCl} 和 γ 下 Powell-Eyring 流体的体积流率(平均速度).从图6(a)中观察到,在固定参数条件下,当 pH 值较低(如 $\text{pH} < 4$)时,随着 pH 值或 M_{KCl} 的增加,体积流率 Q 虽略有减小,但变化不显著.然而,当 pH 值较高(如 $\text{pH} > 4$)时,随着 pH 值或 M_{KCl} 的提升,体积流率 Q 的减少变得尤为明显.此外,与较低的 M_{KCl} 相比,较高的 M_{KCl} 对体积流率 Q 的影响相对较小.这种现象可能是由于在 pH 值较低(即溶液呈酸性)时,流体内部的分子间作用力发生变化,特别是电荷分布和离子间相互作用可能发生改变,进而影响了流体的剪切应力.随着 pH 值的进一步增大,这些变化变得更加显著,导致体积流率 Q 的显著减小.从图6(b)中可以看到,在固定参数条件下,随着 pH 值的增加,体积流率 Q 呈现单调递减的趋势;随着 γ 的增加,体积流率 Q 减小,而随着 pH 值向 IEP 的远离,体积流率 Q 大小明显变化.此外,Newton 流体的体积流率绝对值总是大于 Powell-Eyring 流体的体积流率绝对值.相比于纯电渗驱动的面积流率,压力电渗混合驱动流的体积流率更大,这主要归因于压力对 EOF 的促进作用($G > 0$)或阻碍作用($G < 0$).

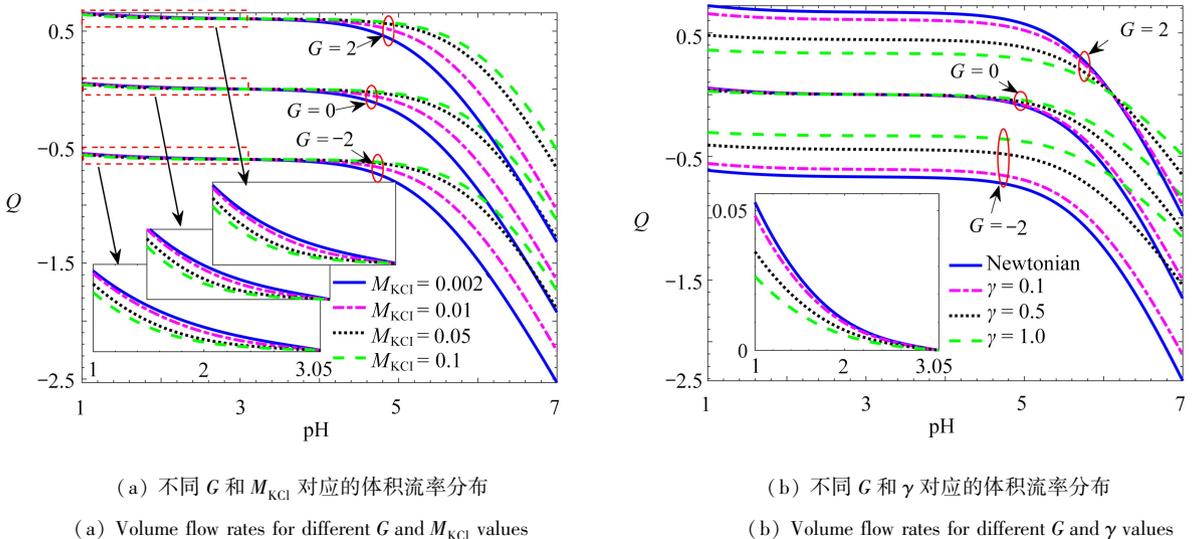


图6 体积流率分布

Fig. 6 Volume flow rate distribution

3 结 论

本文采用 HPM 和 Chebyshev 谱配置法,研究了在纳米平行板中具有盐浓度和 pH 调节的 Powell-Eyring 流体的 EOF 问题.通过理论推导、数值验证和图形分析,得出了如下结论:

HPM 的收敛速度较快,仅需展开到一阶解就与数值解完全吻合.pH 值对纳通道中的电荷密度调节起着重要作用:当 $\text{pH} < \text{IEP}$ 时,EDL 电势和纯 EOF 速度为正;当 $\text{pH} > \text{IEP}$ 时,EDL 电势和纯 EOF 速度为负.在 IEP 处,表面电荷密度和纯 EOF 速度为零.对于给定的一些参数,随着 pH 值与 IEP 之间的距离增加,电势的绝对值增加,导致 EOF 速度的大小发生变化.随着压力梯度 G 的增加,EOF 速度也增加.随着 M_{KCl} 值的增加,纯 EOF 速度的绝对值减小.当 γ 增加时,与 Newton 流体相比, Powell-Eyring 流体的纯 EOF 速度的绝对值更小.当 pH 值特别低,在 $\text{pH} = 1$ 时,速度分布近似为方形塞状轮廓.在给定一些参数下,随着 pH 值的增加,体积流率 Q 在 pH 值较低时变化不显著,而在 pH 值较高时显著减小,且高浓度的 M_{KCl} 对体积流率 Q 的影响相对较小.同时,随着 γ 的增加,体积流率 Q 减小.

附 录

方程(9)两边同时乘以 $\frac{d\bar{\psi}}{d\bar{y}}$, 得到

$$\frac{d}{d\bar{y}} \left[\left(\frac{d\bar{\psi}}{d\bar{y}} \right)^2 \right] = 2K^2 \frac{d}{d\bar{y}} [\cosh \bar{\psi}]. \quad (\text{A1})$$

对上述表达式积分,并应用边界条件(10)和公式 $\cosh(2x) = 2\sinh^2 x + 1$, 可得到

$$\left(\frac{d\bar{\psi}}{d\bar{y}} \right)^2 = 4K^2 \sinh^2 \frac{\bar{\psi}}{2} \Rightarrow \frac{d\bar{\psi}}{d\bar{y}} = 2K \sinh \frac{\bar{\psi}}{2}. \quad (\text{A2})$$

上式中利用了函数 $\sinh x$ 的奇偶性,并利用不定积分表达式

$$\int \frac{dx}{\sinh x} = \ln \left(\tan \frac{x}{2} \right) + C \quad (\text{A3})$$

对式(A2)在区间 $[y, h]$ 上积分,可以得到电势 ψ 分布的表达式,即式(11).

致谢 本文作者衷心感谢内蒙古财经大学 2024 年度高质量科研成果培育基金项目 (GZCG2459; GZCG24268) 对本文的资助.

参考文献 (References):

- [1] STONE H A, STROOCK A D, AJDARI A. Engineering flows in small devices: microfluidics toward a lab-on-a-chip[J]. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 2004, **36**: 381-411.
- [2] BAYRAKTAR T, PIDUGU S B. Characterization of liquid flows in microfluidic systems[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2006, **49**(5/6): 815-824.
- [3] LEVINE S, MARRIOTT J R, NEALE G, et al. Theory of electrokinetic flow in fine cylindrical capillaries at high zeta-potentials[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1975, **52**(1): 136-149.
- [4] HSU J P, KAO C Y, TSENG S, et al. Electrokinetic flow through an elliptical microchannel: effects of aspect ratio and electrical boundary conditions[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002, **248**(1): 176-184.
- [5] JIAN Y, YANG L, LIU Q. Time periodic electro-osmotic flow through amicroannulus[J]. *Physics of Fluids*, 2010, **22**(4): 042001.
- [6] LIN X H, ZHANG C B, GU J, et al. Poisson-Fokker-Planck model for biomolecules translocation through nanopore driven by electroosmotic flow[J]. *Science China Physics, Mechanics & Astronomy*, 2014, **57**(11): 2104-2113.
- [7] 李子瑞. 离子浓度极化效应及其在微纳流控分子富集系统中的应用进展[J]. *中国科学: 技术科学*, 2018, **48**(11): 1151-1166. (LI Zirui. Ion concentration polarization and its application in molecular preconcentration in

- micro-nanofluidic systems[J]. *Scientia Sinica: Technologica*, 2018, **48**(11): 1151-1166. (in Chinese))
- [8] 邢靖楠, 菅永军. 矩形纳米管道中的电动能量转换效率[J]. 应用数学和力学, 2016, **37**(4): 363-372. (XING Jingnan, JIAN Yongjun. Electrokinetic energy conversion efficiency in rectangular nanochannels[J]. *Applied Mathematics and Mechanics*, 2016, **37**(4): 363-372. (in Chinese))
- [9] 许丽娜, 菅永军. 柔性圆柱形微管道内的电动流动及传热研究[J]. 应用数学和力学, 2019, **40**(4): 408-418. (XU Lina, JIAN Yongjun. Electrokinetic flow and heat transfer in soft microtubes[J]. *Applied Mathematics and Mechanics*, 2019, **40**(4): 408-418. (in Chinese))
- [10] 王爽, 菅永军. 周期壁面电势调制下平行板微管道中的电磁电渗流动[J]. 应用数学和力学, 2020, **41**(4): 396-405. (WANG Shuang, JIAN Yongjun. Magnetohydrodynamic electroosmotic flow in zeta potential patterned micro-parallel channels[J]. *Applied Mathematics and Mechanics*, 2020, **41**(4): 396-405. (in Chinese))
- [11] TANG G H, LI X F, HE Y L, et al. Electroosmotic flow of non-Newtonian fluid in microchannels[J]. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 2009, **157**(1/2): 133-137.
- [12] LIU Q, JIAN Y, YANG L. Alternating current electroosmotic flow of the Jeffreys fluids through a slit microchannel[J]. *Physics of Fluids*, 2011, **23**(10): 102001.
- [13] TANG L, HAO Y, PENG L, et al. Ion current rectification properties of non-Newtonian fluids in conical-nanochannels[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2024, **26**(4): 2895-2906.
- [14] 姜玉婷, 齐海涛. 微平行管道内 Eyring 流体的电渗滑移流动[J]. 物理学报, 2015, **64**(17): 222-227. (JIANG Yuting, QI Haitao. Electro-osmotic slip flow of Eyring fluid in a slit microchannel[J]. *Acta Physica Sinica*, 2015, **64**(17): 222-227. (in Chinese))
- [15] 郑佳璇, 梁韵笛, 菅永军. 高 zeta 势下 Phan-Thien-Tanner (PTT) 流体的电渗微推进器[J]. 应用数学和力学, 2023, **44**(10): 1213-1225. (ZHENG Jiaxuan, LIANG Yundi, JIAN Yongjun. Electroosmotic micro thrusters of Phan-Thien-Tanner (PTT) fluid at high zeta potential[J]. *Applied Mathematics and Mechanics*, 2023, **44**(10): 1213-1225. (in Chinese))
- [16] 长龙, 布仁满都拉, 孙艳军, 等. 具有正弦波纹的平行板微通道中 Jeffrey 流体周期电渗流动[J]. 应用数学和力学, 2024, **45**(5): 622-636. (CHANG Long, BUREN Mandula, SUN Yanjun, et al. Periodic electroosmotic flow of the Jeffrey fluid in microchannel between two sinusoidally wavy walls[J]. *Applied Mathematics and Mechanics*, 2024, **45**(5): 622-636. (in Chinese))
- [17] YANG J, CHEN Y, DU C, et al. Numerical simulation of electroosmotic mixing of non-Newtonian fluids in a micromixer with zeta potential heterogeneity[J]. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2023, **186**: 109339.
- [18] YADAV P K, ROSHAN M. Mathematical modeling of blood flow in an annulus porous region between two coaxial deformable tubes: an advancement to peristaltic endoscope[J]. *Chinese Journal of Physics*, 2024, **88**: 89-109.
- [19] POWELL R E, EYRING H. Mechanisms for the relaxation theory of viscosity[J]. *Nature*, 1944, **154**(3909): 427-428.
- [20] ISLAM S, SHAH A, ZHOU C Y, et al. Homotopy perturbation analysis of slider bearing with Powell-Eyring fluid[J]. *Zeitschrift Für Angewandte Mathematik und Physik*, 2009, **60**(6): 1178-1193.
- [21] HAYAT T, IQBAL Z, QASIM M, et al. Steady flow of an Eyring Powell fluid over a moving surface with convective boundary conditions[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2012, **55**(7/8): 1817-1822.
- [22] PATIL P M, GOUDAR B. Impact of impulsive motion on the Eyring-Powell nanofluid flow across a rotating sphere in MHD convective regime: entropy analysis[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2023, **571**: 170590.
- [23] AKBAR Y, HUANG S, ASHRAF M U, et al. Electrothermal analysis for reactive Powell Eyring nanofluid flow regulated by peristaltic pumping with mass transfer[J]. *Case Studies in Thermal Engineering*, 2023, **44**: 102828.

- [24] GOSWAMI P, MONDAL P K, DUTTA S, et al. Electroosmosis of Powell-Eyring fluids under interfacial slip [J]. *Electrophoresis*, 2015, **36**(5): 703-711.
- [25] LI F Q, JIAN Y J, XIE Z Y, et al. Electromagnetohydrodynamic flow of Powell-Eyring fluids in a narrow confinement[J]. *Journal of Mechanics*, 2017, **33**(2): 225-233.
- [26] YE H L, XUE S, JOO S W, et al. Field effect control of surface charge property and electroosmotic flow in nanofluidics[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, **116**(6): 4209-4216.
- [27] TSENG S, TAI Y H, HSU J P. Ionic current in a pH-regulated nanochannel filled with multiple ionic species [J]. *Microfluidics and Nanofluidics*, 2014, **17**(5): 933-941.
- [28] MEI L, YE H L, QIAN S. Buffer effect on the ionic conductance in a pH-regulated nanochannel[J]. *Electrochemistry Communications*, 2015, **51**: 129-132.
- [29] SADEGHI M, SAIDI M H, SADEGHI A. Electroosmotic flow and ionic conductance in a pH-regulated rectangular nanochannel[J]. *Physics of Fluids*, 2017, **29**(6): 062002.
- [30] HSU J P, CHU Y Y, LIN C Y, et al. Ion transport in a pH-regulated conical nanopore filled with a power-law fluid[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, **537**: 358-365.
- [31] BARMAN B, KUMAR D, GOPMANDAL P P, et al. Electrokinetic ion transport and fluid flow in a pH-regulated polymer-grafted nanochannel filled with power-law fluid[J]. *Soft Matter*, 2020, **16**(29): 6862-6874.
- [32] YANG M, BUREN M, CHANG L, et al. Time periodic electroosmotic flow in a pH-regulated parallel-plate nanochannel[J]. *Physica Scripta*, 2022, **97**(3): 030003.
- [33] BAG N. Impact of pH-regulated wall charge on the modulation of electroosmotic flow and transport of ionic species through slit nanochannels[J]. *Colloid Journal*, 2023, **85**(3): 315-325.
- [34] CHUANG P Y, HSU J P. Electroosmotic flow, ionic current rectification, and selectivity of a conical nanopore modified with a pH-regulated polyelectrolyte layer: influence of functional groups profile [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, **676**: 132240.
- [35] PENG L, ZHANG Z, TANG L, et al. Electrokinetic ion transport of viscoelastic fluids in a pH-regulated nanochannel [J]. *Surfaces and Interfaces*, 2024, **46**: 103957.
- [36] MEHTA S K, GHOSH A, MONDAL P K, et al. Electroosmosis of viscoelastic fluids in pH-sensitive hydrophobic microchannels: effect of surface charge-dependent slip length [J]. *Physics of Fluids*, 2024, **36**(2): 023101.
- [37] HE J H. Homotopy perturbation method: a new nonlinear analytical technique[J]. *Applied Mathematics and Computation*, 2003, **135**(1): 73-79.