Univerza v Ljubljani
Fakulteta za matematiko in fiziko
Oddelek za fiziko

Seminar za 4. letnik

Elektrika iz vode

Avthor: Domen Mlakar
Mentor: Prof. Dr. Rudolf Podgornik

Bled, 18. april 2008

Povzetek

Pri toku tekočine, ki ga skozi mikrokanal poganja tlačna razlika, se zaradi prisotnosti električne dvojne plasti, ki nastane pri stiku raztopine elektrolita s stenami trdne, neprevodne snovi in nehomogenega hitrostnega profila tekočine, pojavi pretočni električni tok. Ta sčasoma povzroči kopičenje nabojev na izhodu kanala, zaradi česar se vzdolž njega pojavi (inducira) napetostna razlika, ki povzroči migracijo ionov in s tem prevodni tok, ki v ravnovesju pretočnega izniči, saj v sistemu ni sklenjenega tokokroga. Če mikrokanale združimo v polje in jih vpnemo v zunanje vezje, inducirana napetostna razlika na račun prevodnega toka skozenj poganja električni tok, ki je tipično reda velikosti μA na kPa tlačne razlike. V tej seminarski nalogi postopoma vpeljemo matematični model za opis takšne mikrokanalne baterije. Za preizkus ustreznosti modela nato predstavimo eksperiment in izmerjene rezultate primerjamo z napovedmi modela.

Kazalo

1 Uvod **2**
1.1 Shema modelskega opisa . . . 2

2 Teoretični okvir **2**
2.1 Osnovne transportne enačbe . . . 3
2.1.1 Enokomponentni sistemi . . . 3
2.1.2 Večkomponentni sistemi . . . 3
2.2 Mejni pojavi: električna dvojna plast . . . 6
2.2.1 Izvor nabojev na mejni ploskvi . . . 7
2.2.2 Razporeditev nabojev ob mejni ploskvi . . . 7

3 Tok v mikrokanalu **8**
3.1 Električni potencial v mikrokanalu . . . 9
3.2 Hitrostni profil toka tekočine v mikrokanalu . . . 10
3.3 Volumski pretok tekočine skozi mikrokanal . . . 10
3.4 Električni tok skozi mikrokanal . . . 11
3.5 Polje mikrokanalov . . . 13

4 Napovedi modela in rezultati poskusov **14**
4.1 Analiza modela . . . 14
4.1.1 Električni tok skozi zunanje vezje . . . 14
4.1.2 Analiza izkoristka sistema . . . 15
4.2 Eksperimentalni podatki . . . 16
4.2.1 Postavitev eksperimenta . . . 16
4.2.2 Primerjava modelskih napovedi in eksperimentalnih rezultatov . . . 17

5 Zaključek **18**

1 Uvod

Pretvorba različnih vrst energije iz ene v drugo in učinkovito pridobivanje uporabnega dela, je bilo vedno pomemben del raziskav v znanosti in tehnihniki. Namen raziskovanja energijskih sistemov je boljše razumevanje osnovnih procesov, ki potekajo v njih ter na podlagi pridobljenega znanja razvijati nove tehnologije za njihovo izkoriščanje.

Za začetek primerjajmo dve družini energijskih sistemov, kjer prva temelji na izkoriščanju kemijske, druga pa na izkoriščanju potencialne energije snovi. Kemijsko energijo goriv lahko pretvorimo v mehansko delo z uporabo toplotnih strojev (motor z notranjim izgorevanjem, parni stroj, parna turbina). Potencialno energijo zajezene vode pretvarjamo v mehansko delo z uporabo vodnih turbin. Mehansko delo, ki ga dobimo na ta dva načina, lahko, po potrebi, z uporabo dinama pretvorimo v električno delo. Po drugi strani lahko iz kemijske energije ustreznega nabora kemikalij, z uporabo gorivnih celic in baterij, neposredno pridobivamo električno delo. Takšna neposredna pretvorba je možna tudi iz potencialne energije snovi. V nadaljevanju bomo postopoma raziskali nov pristop k pridobivanju električnega dela neposredno iz potencialne energije vode[1] (oz. poljubnega tekočega elektrolita). Ta temelji na izkoriščanju mikrofluidnih in elektrokinetičnih pojavov, ko se ionska tekočina zaradi povzročenega tlačnega gradienta pretaka skozi mikrokanale. Ustrezno napravo zato imenujemo elektrokinetična mikrokanalna baterija. Idejo, matematični model in začetne eksperimente so pod okriljem Univerze v Alberti, Kanada, leta 2003 predstavili Jun Yang, Fuzhy Lu, Larry W. Kostuik in Daniel Y. Kwok, [1].

1.1 Shema modelskega opisa

Ob stiku tekočine z neprevodno trdno snovjo, se površina na meji njunega stika nabije. Zaradi tega mejna plast pridobi nek od nič različen površinski električni potencial, v bližnjem prostoru pa je prisotno električno polje. Kadar so v tekočini prisotni prosti ioni, nanje zaradi električnega polja deluje sila, kar pomeni, da v tekočini dobimo neko razporeditev nabojev (ionov), ki to polje izničijo. Ko ta tekočina pod vplivom tlačnih razlik teče skozi kanale v trdni snovi, je hitrost njenega toka v bližini sten manjši, kot dlje od njih, z drugimi besedami, hitrostni profil tekočine je nehomogen. Ta hitrostni tok, zaradi distribucije nabojev v snovi, s seboj prednostno prenese več ionov z enakim (oz. manj ionov za nasprotnim) predznakom naboja, kot je napetost na površini trdne snovi, zato steče tok, ki ga imenujemo pretočni tok (streaming current). Pretočni tok, zaradi kopičenja nabojev (ionov), povzroči potencialno razliko med obema koncema kanala, kar imenujemo pretočni potencial (streamig potential). Električno polje tega potenciala povzroči, da se začnejo prosti ioni v tekočini gibati relativno glede ne hitrostni profil toka, zaradi česar se vzpostavi električni tok, ki teče v obratni smeri, kot pretočni tok in ga v ravnovesju izniči, imenujemo pa ga prevodni tok (conduction current). Kot bomo pokazali kasneje, je jakost tega efekta največja, ko je širina kanala primerljiva z karakteristično razdaljo debeline razporeditve nabojev. Celotni tok skozi kanal je tako enak nič, medtem, ko na obeh koncih kanala dobimo napetostno razliko. Če oba konca kanala povežemo z žico, skozi njo steče tok na račun prevodnega toka. Čeprav je tok skozi tak kanal zelo majhen (reda nA na kPa tlačne razlike), pa je aditiven in ga lahko močno povečamo, če črpamo tekočino skozi zelo veliko število takšnih vzporednih kanalov, pri katerih je razmerje med površino in volumnom veliko. Za izdelavo takšnega polja mikrokanalov se nam ni potrebo zateči k uporabi zapletenih mikro/nanotehnoloških postopkov, saj obstaja cela vrsta naravnih poroznih materialov ali lahko dostopnih industrijsko izdelanih poroznih membran.

2 Teoretični okvir

Izgradnje teoretičnega okvirja delovanja elektrokinetične mikrokanalne baterije se lotimo postopoma. Najprej poiščemo opis obnašanja same ionske tekočine, za kar potrebujemo formulacijo njenih gibalnih enačb, s katerimi bomo opisali fluidno dinamiko v mikrokanalih in formulacijo elektrokinetičnih enačb za opis gibanja prostih nabojev (ionov) v tekočini. Ionsko tekočino bomo nato postavili v stik z neprevodno trdno snovjo in opis obogatili z mejnimi pojavi med obema snovema. Ta še precej splošen opis ionske tekočine in trdne snovi postavimo v prostor s konkretno geometrijo in zunanjimi pogoji, od koder izluščimo rešitve za opis dogajanja v enem mikrokanalu. Nazadnje množico kanalov, za katere predpostavimo, da se v njih vršijo isti procesi, povežemo v veliko polje in uvedemo zunanje vezje. S tem zaključimo teoretični opis elektrokinetične mikrokanalne baterije, ostane nam le še študij njenih lastnosti.

[1] Nadaljni opis se bo, zaradi splošnosti, nanašal na izrabo potencialne energije poljubnega tekočega elektrolita.

2.1 Osnovne transportne enačbe

Pod oznako ionske tekočine si navadno predstavljamo zmes/raztopino več različnih snovi. Iskanje opisa začnemo pri študiju tekočin ene snovi ali enokomponentnega sistema in nato opis razširimo na tekočine več različnih snovi oz. večkomponentnega sistema.

2.1.1 Enokomponentni sistemi

Pri navadnih (=newtonskih) tekočinah predstavlja Navier - Stokesova enačba gibalno enačbo (=newtonov zakon) in je osnova hidrodinamike newtonskih tekočin:

$$\rho\left(\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t}+(\mathbf{u}\nabla)\,\mathbf{u}\right)=\mathbf{f}^{z}-\nabla p+\mu\nabla^{2}\mathbf{u}+\left(\mu_{V}+\frac{1}{3}\mu\right)\nabla\left(\nabla\cdot\mathbf{u}\right), \tag{1}$$

kjer je $\mathbf{u}=\mathbf{u}\left(\mathbf{r},t\right)$ vektor lokalne hitrosti tekočine, $\rho=\rho\left(\mathbf{r},t\right)$ lokalna gostota tekočine, $\mathbf{f}^{z}=\mathbf{f}^{z}\left(\mathbf{r},t\right)$ vsota gostote vseh zunanjih sil v točki $\mathbf{r}$, $p=p\left(\mathbf{r},t\right)$, tlak tekočine v točki $\mathbf{r}$, μ (strižna) viskoznost tekočine in μ_V prostorninska viskoznost tekočine (več v [3], [5]).

K gibalni enačbi tekočine pritaknemo še kontinuitetno enačbo (več v [3], [5]), ki opisuje masno bilanco v kontrolnem volumnu tekočine (=ohranitev mase):

$$\frac{\partial \rho}{\partial t}=-\nabla\cdot\left(\rho\mathbf{u}\right). \tag{2}$$

Obe enačbi še ne zadoščata za opis gibanja tekočine, saj imamo pet spremenljivk, in sicer tri komponente vektorja $\mathbf{u}\left(\mathbf{r},t\right)$, $\rho\left(\mathbf{r},t\right)$ in $p\left(\mathbf{r},t\right)$, na voljo pa imamo le štiri enačbe, od katerih nam Navier - Stokesova enačba daje tri in še kontinuitetna enačba. Za enoličen opis toka torej potrebujemo še enačbo stanja ki povezuje lokalna tlak in gostoto tekočine $p=p\left(\rho\right)$ (več v [3]).

V praksi pa so spremembe gostote nemalokrat zanemarljivo majhne, zato lahko večino tekočin obravnavamo kot nestisljive: $\rho\backsim konst.$, od koder sledi: $\frac{\partial\rho}{\partial t}\backsim 0$ in $\nabla\rho\backsim 0$. Enačba stanja po uporabi približka odpade, sistem enačb za kompleten opis gibanja tekočine pa se prepiše v:

$$\begin{aligned}\rho\left(\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t}+(\mathbf{u}\nabla)\,\mathbf{u}\right) &= -\nabla p+\mu\nabla^{2}\mathbf{u}+\mathbf{f}^{z}\\ \nabla\cdot\mathbf{u} &= 0.\end{aligned} \tag{3}$$

2.1.2 Večkomponentni sistemi

Lokalno hitrost $\mathbf{u}=\mathbf{u}\left(\mathbf{r},t\right)$ in gostoto $\rho=\rho\left(\mathbf{r},t\right)$ v enokomponentnem sistemu smo zaradi homogenosti sistema lahko definirali enolično, medtem, ko moramo v večkomponentnem sistemu pomena obeh fizikalnih količin še nekoliko razjasniti.

Vpeljimo povprečno lokalno hitrost masnega toka $\mathbf{u}\left(\mathbf{r},t\right)$ N-komponentnega sistema v obliki, ki vsebuje lokalne hitrosti posameznih snovnih vrst:

$$\mathbf{u}=\frac{\sum_{i=1}^{N}\rho_{i}\mathbf{v}_{i}}{\sum_{i=1}^{N}\rho_{i}}=\frac{\sum_{i=1}^{N}\rho_{i}\mathbf{v}_{i}}{\rho}\qquad\text{in}\qquad\rho=\sum_{i=1}^{N}\rho_{i}\,, \tag{4}$$

kjer je $\mathbf{v}_i\left(\mathbf{r},t\right)$ lokalna hitrost i-te snovne vrste, $\rho_i\left(\mathbf{r},t\right)$ lokalna gostota i-te snovne vrste, definirana kot:

$$\rho_{i}=\frac{\text{masa snovne vrste i v lokalnem hidrodinamskem volumnu}}{\text{lokalni hidrodinamski volumen raztopine}}\,,$$

$\rho\left(\mathbf{r},t\right)$ pa lokalna gostota raztopine. Člen $\rho\mathbf{u}$ predstavlja lokalni masni tok raztopine skozi enoto površine, normalno na vektor hitrosti, analogno pa velja $\rho_i\mathbf{v}_i$ za i-to snovno vrsto.

Na podoben način vpeljemo tudi lokalno povprečno hitrost številskega toka delcev[2]:

$$\mathbf{u}^{*}=\frac{\sum_{i=1}^{N}n_{i}\mathbf{v}_{i}}{\sum_{i=1}^{N}n_{i}}=\frac{\sum_{i=1}^{N}n_{i}\mathbf{v}_{i}}{N}\qquad\text{in}\qquad n=\sum_{i=1}^{N}n_{i}\,, \tag{5}$$

[2]Z izrazom delec poimenujemo molekule ali atome posamezne snovne vrste.

kjer je $n_i(\mathbf{r},t)$ lokalna številska gostota i-te snovne vrste, definirana kot:

$$n_i = \frac{\text{stevilo delcev snovne vrste i v lokalnem hidrodinamskem volumnu}}{\text{lokalni hidrodinamski volumen raztopine}} ,$$

$n(\mathbf{r},t)$ pa lokalna številska gostota raztopine. Pri tem $n\mathbf{u}$ predstavlja lokalni številski tok delcev raztopine skozi enoto površine, normalno na vektor hitrosti, podobno pa velja $n_i\mathbf{v}_i$ za i-to snovno vrsto.

Povezavo med masno $\rho_i(\mathbf{r},t)$ in številsko $n_i(\mathbf{r},t)$ lokalno gostoto daje izraz:

$$n_i = \frac{\rho_i}{M_i} N_A \tag{6}$$

kjer je M_i kilomolska masa i-te snovne vrste in N_A Avogadrovo število delcev v kilomolu snovi.

Omejimo se na večkomponentne sisteme, v katerih posamezne snovne vrste kemijsko ne reagirajo med seboj.

V praksi največkrat nastopajo večkomponentni sistemi, ki jih lahko opišemo kot "razredčeni". V takšnih sistemih je ena od snovnih vrst, ki jo imenujemo topilo, prisotna v veliko večjih količinah kot vse ostale, poimenovane topljenci, se pravi $\rho_T \gg \rho_i$ in $n_T \gg n_i$.[3] V nadaljevanju se bomo na takšne sisteme sklicevali s terminom "redke raztopine". Za N-komponenten razredčen sistem, z upoštevanjem enačb (4) in (5), v približku redkih raztopin velja:

$$\sum_{i=1}^{N-1} \rho_i + \rho_T \approx \rho_T \qquad \text{in} \qquad \sum_{i=1}^{N-1} n_i + n_T \approx n_T , \tag{7}$$

povprečna lokalna hitrost masnega oz. številskega toka takšne raztopine pa je enaka:

$$\mathbf{u} = \frac{\sum_{i=1}^{N-1} \rho_i \mathbf{v}_i}{\rho} + \frac{\rho_T \mathbf{v}_T}{\rho} \approx \mathbf{v}_T \qquad \text{in} \qquad \mathbf{u}^* = \frac{\sum_{i=1}^{N-1} n_i \mathbf{v}_i}{n} + \frac{n_T \mathbf{v}_T}{n} \approx \mathbf{v}_T$$

V približku redkih raztopin sta torej lokalni povprečni hitrosti masnega in številskega toka približno enaki, $\mathbf{u}(\mathbf{r},t) \approx \mathbf{u}^*(\mathbf{r},t)$.

Pokazali smo, da so hidrodinamske lastnosti redkih raztopin enake hidrodinamskim lastnostim topila, zato jih lahko v tem smislu obravnavamo kot enokomponentne sisteme za topilo, kar smo opisali v § 2.1.1. Približek redkih raztopin nam bo v nadaljevanju močno olajšal elektrokinetični opis takšnih raztopin.

Kadar v večkomponentnem sistemu posamezne snovne vrste nosijo naboj, je za njihov elektrokinetični opis bistvenega pomena poznavanje procesov, ki vplivajo na pretok mase znotraj sistema.

Z izrazom $\mathbf{j}_i \equiv \rho_i \mathbf{v}_i$ v opis sistema uvedemo gostoto masnega toka $\mathbf{j}_i(\mathbf{r},t)$ i-te snovne vrste. Razloge za odstopanje lokalnih hitrosti gibanja različnih snovnih vrst od lokalne povprečne hitrosti gibanja masnega toka sistema, pripišemo procesoma difuzije[4] delcev zaradi koncentracijskih neravnovesij sistema in migracije delcev pod vplivom zunanjih sil. Raziščimo podrobneje transportne pojave snovi.

Konvekcijski (prenosni) tok: Očitno je, da bi se v odsotnosti vseh ostalih transportnih pojavov, vse snovne vrste gibale s skupno hitrostjo, se pravi z lokalno povprečno hitrostjo masnega toka sistema. V takih pogojih gostoto masnega toka i-te snovne vrste zapišemo v obliki:

$$\mathbf{j}_i \equiv \mathbf{j}_{i,C} = \rho_i \mathbf{u} , \tag{8}$$

kjer smo uvedli konvekcijsko gostoto masnega toka (convective flux) $\mathbf{j}_{i,C}(\mathbf{r},t)$. Ta tok je posledica povsem konvekcijskega transporta snovnih vrst, ki potujejo s pretakajočo se tekočino. Vse druge transportne sisteme definiramo v sistemu, ki se giblje skupaj s tokom tekočine s hitrostjo $\mathbf{u}(\mathbf{r},t)$, torej relativno na tok tekočine, kar izrazimo z:

$$\mathbf{j}_i = \rho_i \mathbf{v}_i = \rho_i \mathbf{u} + \rho_i (\mathbf{v}_i - \mathbf{u}) = \mathbf{j}_{i,C} + \mathbf{j}_{i,ostalo} , \tag{9}$$

kjer smo konvekcijski gostoti masnega toka dodali gostoto masnega toka zaradi drugih procesov, se pravi difuzije in migracije delcev. Zaradi boljše preglednosti pišimo:

$$\mathbf{j}_{i,ostalo} = \rho_i \mathbf{v}_i^{\prime} = \rho_i (\mathbf{v}_i - \mathbf{u}) , \tag{10}$$

kjer smo uvedli $\mathbf{v}_i^{\prime}(\mathbf{r},t)$, kot relativno hitrost glede na lokalno povprečno hitrost masnega toka tekočine.

[3] Indeks "T"označuje topljenec.

[4] Proces termične difuzije tu zanemarimo, saj predpostavimo, da je sistem v toplotnem ravnovesju.

Difuzijski tok: Difuzijska gostota masnega toka je posledica prostorskih koncentracijskih razlik različnih masnih vrst večkomponentnega sistema. Za redke raztopine, pri čemer se omejimo le na topljence sistema, kot opis difuzijskega procesa uporabimo kar Fickov oziroma difuzijski zakon (več v [6]):

$$\mathbf{j}_{i,D} = -D_i \nabla \rho_i \,, \tag{11}$$

kjer smo uvedli difuzijsko gostoto masnega toka (diffusional flux) $\mathbf{j}_{i,D}(\mathbf{r},t)$, z D_i smo označili difuzijski koeficient.

Migracijski tok: Migracijska gostota masnega toka se razvije zaradi delovanja zunanje sile na delce snovnih vrst sistema. Predpostavimo, da je lokalen odziv snovi na zunanjo silo za vse delce iste snovne vrste enak, in sicer povzroči, da se ti v stacionarnem stanju gibljejo s konstantno hitrostjo, kar izrazimo z:

$$\mathbf{v}_i^{\mid} = \omega_i F_i^z \,, \tag{12}$$

kjer smo vpeljali mobilnost delcev i-te snovne vrste ω_i, ki predstavlja sorazmernostni koeficient med hitrostjo delcev in silo, ki deluje nanje, $\mathbf{F}_i^z(\mathbf{r},t)$ je zunanja sila na lokalno razporeditev delcev i-te vrste, $\mathbf{v}_i^{\mid}(\mathbf{r},t)$ pa lokalna relativna hitrost delcev i-te vrste glede na lokalno povprečno hitrost masnega toka. Potrebna je torej še interpretacija mobilnosti, vsaj na fenomenološki ravni in njena matematična formulacija. Pri opisu gibanja delcev v snovi, moramo upoštevati, da, ko se začne delac zaradi delovanja zunanje sile gibati, prične nanj zaradi trkov z okoliškimi delci (predvsem delci tekočine) delovati sila, ki v stacionarnem stanju uravnoteži zunanjo silo. V poštev moramo vzeti tudi odvisnost končne hitrosti delcev od temperature sistema. Pri višjih temperaturah je termično gibanje delcev hitrejše, zaradi česar se pri imajo pri gibanju zaradi zunanje sile večji efektiven presek za trke, tako da je končna hitrost delca nižja in obratno. To je močno poenostavljena slika resničnega dogajanja. Formalno je ta problem opisal Einstein, ki je pokazal, da velja:

$$\omega_i = \frac{D_i}{k_B T} \,, \tag{13}$$

kjer je T absolutna temperatura sistema, k_B pa Boltzmannova konstanta (več v [2]).

Ker nas zanimajo elektrokinetične lastnosti ionskih tekočin, se osredotočimo na vpliv zunanjega električnega polja $\mathbf{E}(\mathbf{r},t)$, ki ga lahko izrazimo kot gradient električnega potenciala $\psi(\mathbf{r},t)$, torej kot $\mathbf{E} = -\nabla\psi$ na na masne vrste sistema, ki so nosilke elektrostatskega naboja (glej [4], [8]). Silo na delec i-te vrste $\mathbf{F}_i^{el}(\mathbf{r},t)$ izrazimo kot $\mathbf{F}_i^{el} = q_i\mathbf{E}$, kjer je q_i naboj delca i-te vrste. Če zapišemo naboj delca i-te vrste kot večkratnik z_i osnovnega naboja e_0, se pravi $q_i = z_i e_0$, potem se sila na delec i-te vrste zapiše kot:

$$\mathbf{F}_i^{el} = q_i\mathbf{E} = -q_i\nabla\psi = -z_i e_0 \nabla\psi \,. \tag{14}$$

Upoštevamo enačbe (10), (13) in (14) in izrazimo gostoto migracijskega toka (migration flux) $\mathbf{j}_{i,M}(\mathbf{r},t)$ kot:

$$\mathbf{j}_{i,M} = -\rho_i \frac{D_i z_i e_0}{k_B T} \nabla\psi \,. \tag{15}$$

Celotno gostoto masnega toka $\mathbf{j}_i(\mathbf{r},t)$ s pomočjo izrazov en. (9), (11) in (15) nazadnje zapišemo kot:

$$\mathbf{j}_i \equiv \rho_i \mathbf{v}_i = \mathbf{j}_{i,C} + \mathbf{j}_{i,D} + \mathbf{j}_{i,M} = \rho_i \mathbf{u} - D_i \nabla\rho_i - \rho_i \frac{D_i z_i e_0}{k_B T} \nabla\psi \,. \tag{16}$$

Za študij elektrokinetičnih lastnosti tekočine potrebujemo gostoto številskega toka delcev i-te snovne vrste $\mathbf{j}_i^*(\mathbf{r},t)$, ki jo vpeljemo z izrazom $\mathbf{j}_i^* \equiv n_i\mathbf{v}_i$. Postopamo podobno, kot pri obravnavi gostoti masnega toka in z uporabo analognega razmisleka za i-to snovno vrsto uvedemo konvekcijsko gostoto številskega toka in gostoto številskega toka delcev zaradi ostalih transportnih pojavov:

$$\mathbf{j}_{i,C}^* \equiv n_i\mathbf{u}^* \qquad \text{in} \qquad \mathbf{j}_{i,ostalo}^* = n_i\mathbf{v}_i^{\shortparallel} = n_i(\mathbf{v}_i - \mathbf{u}^*) \,, \tag{17}$$

kjer smo uvedli $\mathbf{v}_i^{\shortparallel}(\mathbf{r},t)$, kot relativno hitrost i-te snovne vrste glede na lokalno povprečno hitrost številskega toka tekočine. Pri tem se moramo zavedati, da delci v sistemu, ki se giblje s hitrostjo $\mathbf{u}^*$, v odsotnosti ostalih transportnih pojavov, ne mirujejo. Zato nam tu prav pride približek redkih raztopin, torej $\mathbf{u}(\mathbf{r},t) \approx \mathbf{u}^*(\mathbf{r},t)$, od koder sledi $\mathbf{v}_i^{\mid}(\mathbf{r},t) \approx \mathbf{v}_i^{\shortparallel}(\mathbf{r},t)$. Iz enačbe (6) je razvidno še, da se količini ρ_i in n_i obnašata povsem enako, saj med njima nastopa le sorazmernostni faktor. S tema dvema dognanjema v mislih zaključimo, da tudi med gostoto številskega in masnega toka obstaja le sorazmernostni faktor,

kar ob upoštevanju enačb (11) in (15) močno poenostavi zapis difuzijske in migracijske gostote številskega toka:

$$\mathbf{j}^*_{i,D} \approx -D_i \nabla n_i \qquad \text{in} \qquad \mathbf{j}^*_{i,M} \approx -n_i \frac{D_i z_i e_0}{k_B T} \nabla \psi \, . \tag{18}$$

Z uporabo definicije gostote številskega toka, enačb (17) in (18) ter uporabi približka redkih raztopin zapišemo izraz za celotno gostoto številskega toka i-te snovne vrste:

$$\mathbf{j}^*_i \equiv n_i \mathbf{v}_i = \mathbf{j}^*_{i,C} + \mathbf{j}^*_{i,D} + \mathbf{j}^*_{i,M} = n_i \mathbf{u} - D_i \nabla n_i - n_i \frac{D_i z_i e_0}{k_B T} \nabla \psi \, . \tag{19}$$

Od tod je le še korak do formulacije gostote električnega toka v ionskih raztopinah, saj je električni tok posledica masnih tokov posameznih snovnih vrst večkomponentnega sistema, ki nosijo naboj. Celotno gostoto električnega toka $\mathbf{i}(\mathbf{r}, t)$ zapišemo kot:

$$\mathbf{i} \equiv \sum_{i=1}^{N} \rho_i^{el} \mathbf{v}_i = \sum_{i=1}^{N} n_i q_i \mathbf{v}_i = e_0 \sum_{i=1}^{N} n_i z_i \mathbf{v}_i = e_0 \sum_{i=1}^{N} z_i j_i^* \, , \tag{20}$$

kjer smo izhajali iz definicije lokalne gostote električnega toka nabojev ene snovne vrste $i_i = \rho_i^{el} \mathbf{v}_i$, pri čemer je $\rho_i^{el}(\mathbf{r}, t)$ lokalna gostota zvezne porazdelitve nabojev i-te snovne vrste. Z uporabo enačb (19) in (20) se gostota električnega toka nazadnje izrazi kot:

$$\mathbf{i} = e_0 \mathbf{u} \sum_{i=1}^{N} z_i n_i - e \sum_{i=1}^{N} D_i z_i \nabla n_i - \frac{e_0^2 \nabla \psi}{k_B T} \sum_{i=1}^{N} z_i^2 D_i n_i \, . \tag{21}$$

Tok v elektrolitu je posledica treh procesov, in sicer, prvi člen opisuje prispevek k toku zaradi pretoka tekočine, drugi člen opisuje električne tokove zaradi difuzije snovnih vrst, tretji člen pa je prispevek k toku zaradi migracije nabitih delec v ionski tekočini, kot posledico zunanjega električnega polja.

V primeru, da je ionska tekočina po njenem celotnem volumnu električno nevtralna, se pravi $\sum_{i=1}^{N} z_i n_i = 0$ in v njej ni koncentracijskih neravnovesij, torej $\nabla n_i = 0$, za vsak i, potem v enačbi (21) ostane le tretji člen. Spomnimo se Ohm-ovega zakona (glej [4], [8]):

$$\mathbf{i} = -\sigma \nabla \psi \, , \tag{22}$$

pri čemer s σ označimo električno prevodnost snovi. Levo stran enačbe (21) izenačimo z tretjim členom enačbe (21), kar nam da: $\sigma \nabla \psi = \frac{e_0^2 \nabla \psi}{k_B T} \sum_{i=1}^{N} z_i^2 D_i n_i$. Od tod izrazimo električno prevodnost ionske tekočine kot:

$$\sigma = \frac{e_o^2}{k_B T} \sum_{i=1}^{N} D_i z_i^2 n_i \, . \tag{23}$$

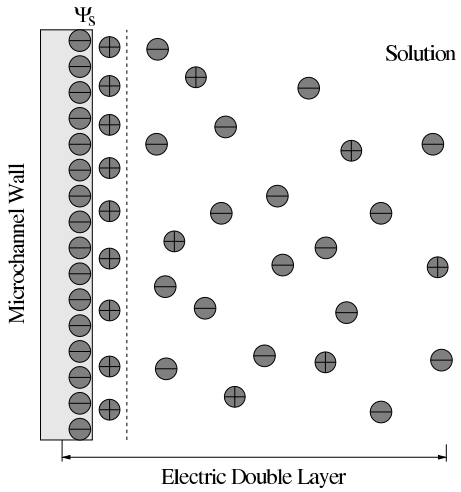
V nadaljevanju formulacije matematičnega modela mikrokanalne baterije se bomo omejili na raztopine enega topljenca, ki naj bo simetričen elektrolit, za katerega velja $z = z_+ = -z_-$, predpostavili bomo še, da imata oba tipa ionov enak difuzijski koeficient, $D = D_+ = D_-$. Električno prevodnost takšne ionske tekočine podamo z izrazom:

$$\sigma^{\infty} = \frac{2 e_0^2 z^2 D}{k_B T} n^{\infty} \, , \tag{24}$$

kjer je n^{∞} številska gostota molekul topljenca, z oznako ∞ pa zaradi jasnosti označimo, da gre za "neskončno"razsežno (bulk) tekočino, kjer ni robnih pojavov.

2.2 Mejni pojavi: električna dvojna plast

Pomemben del opisa ionskih tekočin na mikroskopskem nivoju je dogajanje na mejah, kjer se zamenja faza snovi. Posebej nas zanima dogajanje na meji med tekočino in trdno snovjo, kjer se bomo omejili na neprevodne trdne snovi. Na mestu stika lahko pride do interakcije trdne snovi s tekočino, posledica česar je ta, da se površina trdne snovi nabije. Tako ustvarjeno električno polje v bližini mejne površine v ionski tekočini povzroči preurejanje razporeditve nabitih delcev, nastala razporeditev pa je znana kot električna dvojna plast, sl. (1). V tem poglavju bomo opisali izvor površinskega električnega potenciala in opisali metodo za opis razporeditve nabitih delcev v ionske tekočine v bližini takšne površine.



Slika 1: Shematski prikaz električne dvojne plasti ob steni mikrokanala.

2.2.1 Izvor nabojev na mejni ploskvi

Izvor površinske električne napetosti je posledica kemijske interakcije med tekočino in snovjo. Ker je ta pojav posebej pogost in spontan pri stiku trdne snovi z vodo, se bo ves kasnejši opis tekočin naslanjal nanjo, oz. v njej raztopljen elektrolit. V nadaljevanju tega pisanja bomo morebiten obstoj nabitih mejnih plasti jemali kot fizikalno dejstvo, je pa prav, da poznamo osvnovne vzroke za njihov nastanek. Mejne površine se lahko nabijejo zaradi posredovanja različnih mehanizmov, nekatere najpogostejše bomo zelo na grobo predstavili tu (več v [7], [2]).

1. **Ionizacija površinskih skupin:** Kadar na površini obstajajo kislinske skupine, se pravi skupine, ki v stiku z vodo oddajajo ione H^+, se površina nabije negativno. Obratno se površina, kadar so na površini prisotne bazične skupine, torej skupine, ki ob stiku z vodo oddajajo ione OH^-, nabije pozitivno.

2. **Preferenčno raztapljanje ionov na površini slabo topnega kristala:** Na površini slabo topnih kristalov, se lahko ioni enega elementa bolje raztapljajo v vodi, kot ioni drugega in na ta način za seboj puščajo nabito površino. Primer takšnega kristala je kristal srebrovega jodida (AgI), pri katerem se srebrovi ioni Ag^+ v vodnem okolju prednostno raztapljajo.

3. **Izomorfna substitucija:** Predvsem na nekaterih keramičnih snoveh (oz. glinah), torej na snoveh, ki v veliki meri temeljijo na silikatih in aluminijevem oksidu (Al_2O_3) (glej [10]), se lahko v površinski strukturi snovi adsorbiran ali strukturen ion z nižjo valentnostjo veže namesto iona z višjo. Takšen primer je vezava iona Al^{3+} na mesto iona Si^{4+}.

4. **Nabite površine kristalov:** Pri lomljenju kristalov se izpostavijo površine kristalne mreže z različnimi lastnostmi. Tako se lahko površine, ki so različne ravnine preseka kristalov, ob stiku s tekočino nabijejo različno, se pravi, da pridobijo različno površinsko gostoto in predznak nabojev (podrobnejša razlaga v [7]).

5. **Specifična adsorpcija ionov:** Na površino vezane skupine soli lahko nase adsorbirajo ione. Če je kationski del soli vezan na površino, ta nase lahko adsorbira dodatne anionske skupine in obratno, če je vezan anionski del soli, ta adsorbira dodatne kationske skupine in s tem pridobi neto naboj različen od nič.

Pri vseh teh procesih nastala površinska gostota nabojev, je odvisna od intenzivnosti interakcije posamezne snovi ali skupine snovi z ionsko raztopino in seveda od same sestave raztopine.

2.2.2 Razporeditev nabojev ob mejni ploskvi

Površinska razporeditev nabojev na mejni ploskvi v njeni bližini vzpostavi električno polje. Zaradi delovanja sile tega polja na nabite delce, se ti začno gibati in v ravnovesnem stanju, ko sile med nabitimi delci izničijo vpliv sile ustvarjenega električnega polja, v ionski tekočini dobimo razporeditev nabojev, kar imenujemo električna dvojna plast (electric double layer oz. EDL). Na končno razporeditev nabojev

ima velik vpliv tudi termalno gibanje delcev, saj povzroči dinamično in kontinuirano preurejanje nabojev, zato takšno razporeditev nabojev imenujemo tudi difuzijska električna dvojna plast. Za opis distribucije nabojev v stacionarnem stanju bomo torej potrebovali absolutno temperaturo sistema T, potencial električnega polja v bližini mejne ploskve $\psi(\mathbf{r})$ in valenčnost ionov i-te vrste v raztopini z_i, ki jih obravnavamo kot točkaste. Tu smo predpostavili, da se površinska distribucija nabojev na mejni ploskvi s časom ne spreminja ali pa so te spremembe zanemarljivo majhne. Takšno termodinamsko ravnovesno stanje sistema nam dovoljuje, da razporeditev nabojev opišemo z Boltzmannovo distribucijo (več [2]):

$$\mathcal{P} \propto \exp\left(-\frac{W_i}{k_B T}\right), \tag{25}$$

kjer je $W_i(\mathbf{r})$ energija iona i-te snovne vrste v točki prostora, ki ga opisujemo. Z njo smo izrazili gostoto verjetnosti $\mathcal{P}(W)$, da se energija delca giblje med W in $W + \mathrm{d}W$, z izrazom $\mathcal{P}(W)\,\mathrm{d}W$ pa podamo verjetnost za to stanje. Energijo nabitih delcev i-te vrste v električnem polju podamo z izrazom[5] (glej [4], [8]):

$$W_i = z_i e_0 \psi\,, \tag{26}$$

kjer je $z_i e_0$ naboj, ki ga nosi i-ta snovna vrsta in z_i njena valenčnost. Kadar se nahajamo daleč od končne mejne ploskve, je vpliv površinske gostote nabojev na njej zanemarljiv, zato se gostota verjetnosti za energijo delca izrazi z:

$$\mathcal{P}_0 \propto \exp(0) = 1\,. \tag{27}$$

Poljudno pomen Botzmannove verjetnostne porazdelitve pojasnimo s sliko o tem, kaj se dogaja z ioni blizu mejne ploskve. V primeru pozitivnega nabitja mejne površine, je tudi električni potencial v bližnjem prostoru pozitiven. Fenomenološko vemo, da se zaradi influence pozitivni naboji od enako nabite stene oddaljijo, negativni pa zaradi privlaka približajo od koder sledi, da je številska gostota negativno nabitih ionov blizu mejne ploskve velika, številska gostota pozitivnih pa majhna. Pozitivni ioni imajo blizu mejne ploskve pozitivno energijo, medtem, ko je energija negativnih ionov negativna. Boltzmannova distribucija nam da enako sliko, kot fenomenološka predstava, se pravi, manjk pozitivnih in presežek negativnih ionov v bližini pozitivno nabite ploskve. Razmerje verjetnosti $\frac{\mathcal{P}}{\mathcal{P}_0}$ je potem enako razmerju med številsko gostoto ionov na kraju, kjer delci čutijo električno polje in številsko gostoto daleč od mejne ploskve, kjer je velikost električnega polja zanemarljiva $\frac{n_i}{n_i^\infty}$, se pravi

$$\frac{\mathcal{P}}{\mathcal{P}_0} = \frac{n_i}{n_i^\infty}\,. \tag{28}$$

Ker številsko gostoto ionov i-te snovne vrste daleč od nabite stene n_i^∞ poznamo, lahko porazdelitev nabojev po prostoru tekočine, z uporabo enačb (25), (26), (27) in (28), izrazimo z številsko gostoto n_i, kot:

$$n_i = n_i^\infty \exp\left(-\frac{z_i e_0 \psi}{k_B T}\right). \tag{29}$$

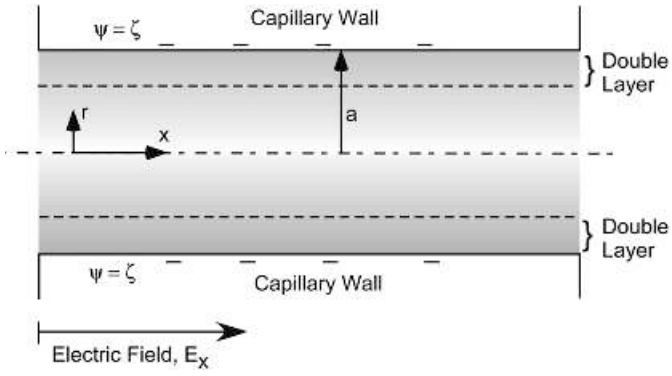
3 Tok v mikrokanalu

Opis lastnosti ionske tekočine in njeno obnašanje na stiku s trdno steno je bil do sedaj precej splošen. Zato preučimo gibanje ionske tekočine skozi mikrokanal dolžine L z okroglim presekom polmera a, na stenah mikrokanala pa imejmo od kraja in časa neodvisen površinski električni potencial ζ. Mikrokanal naj bo dolg in ozek: $a \ll L$. Problem rešujemo v cilindričnem koordinatnem sistemu (r, φ, x), pri čemer ga v prostor umestimo tako, da v smeri osi mikrokanala postavimo os x (glej sliko 2). Ionska tekočina naj bo v vodi raztopljen simetričen $(z:z)$ elektrolit, za katerega naj velja:

$$z = z_+ = -z_-\,, \qquad n_\infty = n_+^\infty = n_-^\infty\,, \qquad \text{in} \qquad D = D_+ = D_-\,. \tag{30}$$

Zaradi simetrije tako zastavljenega problema, lahko že v začetku opustimo kakršnokoli odvisnost od kota φ. Ves nadaljnji opis bo slonel na predpostavki, da je tok tekočine skozi mikrokanal polno razvit in stacionaren.

[5] Natančejši bi bil zapis: $W_i = z_i e_0 \psi + \Delta W_{r,i}$, kjer upoštevamo $\Delta W_{r,i}$, se pravi energijo zaradi reorganizacije medija pri vnosu ionov vanj. Predpostavimo da je $\frac{W_{r,i}}{k_B T} \ll 1$.



Slika 2: Cilindrična geometrija mikrokanala s krožnim presekom.

3.1 Električni potencial v mikrokanalu

Električni potencial v mikrokanalu na mestu (r, x) podamo s $\phi(r, x)$, kot superpozicijo dveh prispevkov, in sicer kot:

$$\phi \equiv \phi(r, x) = \psi(r) + [\phi_0 - xE_x] \qquad \text{in} \qquad E_x \equiv -\frac{\partial \phi(r, x)}{\partial x} \,. \tag{31}$$

kjer je $\psi(r)$ električni potencial zaradi električne dvojne plasti in $[\phi_0 - xE_x]$ zunanji (induciarani)[6] električni potencial. Pri tem je ϕ_0 zunanji potencial na začetku mikrokanala, xE_x zunanji potencial v njegovi poljubni aksialni točki in E_x jakost zunanjega (induciranega) homogenega konstantnega električnega polja.

V stacionarnih pogojih pretoka tekočine, električni potencial v notranjosti mikrokanala določa Poissonova enačba (glej [4], [8]):

$$\nabla^2 \phi = -\frac{\rho_e}{\varepsilon \varepsilon_0} \,, \tag{32}$$

kjer je ρ_e gostota prostih nabojev v tekočini, ε_0 influenčna konstanta in ε dielektričnost tekočine. Vstavimo nastavek za električno potencial, en. (31) v Poissonovo enačbo, en. (32), upoštevamo zapis Laplaceovega operatorja[7] v cilindričnih koordinatah in dobimo:

$$\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}r}\right) = -\frac{\rho_e}{\varepsilon \varepsilon_0} \,. \tag{33}$$

Gostoto prostih nabojev ρ_e v ionski tekočini podamo z izrazom:

$$\rho_e \equiv \sum_i q_i n_i = e_0 \sum_i z_i n_i \,. \tag{34}$$

Spomnimo se, da nam številsko gostoto ionov n_i i-te snovne vrste opisuje Boltzmannova porazdelitev, en. (29), in upoštevajmo, da je v vodi raztopljen simetričen elektrolit $(z : z)$, en (30). Potem se ρ_e zapiše kot:

$$\rho_e = e_0 z_+ n_+ + e_0 z_- n_- = -z e_0 n_\infty \left(\exp\left[\frac{z e_0 \psi}{k_B T}\right] - \exp\left[-\frac{z e_0 \psi}{k_B T}\right]\right) = -2 e_0 z n_\infty \sinh\left(\frac{z e_0 \psi}{k_B T}\right) . \tag{35}$$

Pri tem smo predvideli, da je lokalna distribucija prostih nabojev odvisna le od potenciala nabite stene $\psi(r)$ in ne celotnega električnega potenciala $\phi(r, x)$, kar drži, kadar je odvisnost električnega potenciala od aksialne koordinate x blaga.

Velikosti električnih potencialov na robovih mikrokanala so tipično zelo majhni, tako, da pri sobni temperaturi velja $\frac{z e_0 \psi}{k_B T} < 1$, kar nam omogoča uporabo razvoja sinh v Taylorjevo vrsto: $\sinh\left(\frac{e_0 z \psi}{k_B T}\right) \approx \frac{z e_0 \psi}{k_B T}$, kar pogosto zasledimo pod imenom Debye-Hückel - ova aproksimacija.

Uporabimo Debye-Hückel - ovo aproksimacijo, en. (35), in z vstavljanjem v en. (33) dobimo Poisson-Boltzmannovo enačbo:

$$\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}r}\right) = \kappa^2 \psi \qquad \text{in} \qquad \kappa \equiv \left(\frac{2 z^2 e_0^2 n_\infty}{\varepsilon \varepsilon_0 k_B T}\right)^{\frac{1}{2}} \,, \tag{36}$$

[6] Uporabljamo formalizem opisa elektroosmoze, kjer je zunanje polje sprva obravnavamo kot količino, ki jo sistemu pripišemo, kasneje pa, ko smo rešitve sistema že našli, jo v posebnem primeru pretoka obravnavamo kot neznanko.

[7] Laplaceov operator v cilindričnih koordinatah: $\nabla^2 f = \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial f}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2 f}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}$; (glej [3])

kjer smo uvedli inverzno karakteristično oz. Debye-jevo debelino κ. Tej diferencialni enačbi pripišemo še robne pogoje:

$$\bullet\, r = 0: \quad \frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}r} = 0 \ \text{(osna simetrija)} \qquad \text{in} \qquad \bullet\, r = a: \quad \psi = \zeta\,, \tag{37}$$

kjer je ζ električni potencial na robu mikrokanala. Splošna rešitev je $\psi(r) = J_0(\kappa r)$, kjer je J_0 cilindrična Besslova funkcija ničtega reda (glej [kodre]). Uporabimo robne pogoje, en. (37) in dobimo opis električnega potenciala znotraj mikrokanala:

$$\psi(r) = \zeta \frac{J_0(\kappa r)}{J_0(\kappa a)}\,. \tag{38}$$

3.2 Hitrostni profil toka tekočine v mikrokanalu

Hitrostni profil v mikrokanalu, ob predpostavki, da je tekočina nestisljiva, opisuje sistem kontinuitetne in Navier - Stokesove enačbe, en. (3). Pretok tekočine je stacionaren: $\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} = 0$ in laminaren: $(\mathbf{u}\nabla)\,\mathbf{u} = 0$. Predpostavimo še, da se polno razvit, stacionaren tok tekočine giblje le v smeri osi mikrokanala, tako da velja $u_r = u_\varphi = 0$ in $u_x \neq 0$. Za takšno hitrostno polje nas kontinuitetna enačba oskrbi z dodatnim pogojem: $u_x = u_x(r)$, se pravi, da je osna komponenta hitrosti pretoka skozi mikrokanal odvisna le od radialne koordinate r. V nadaljevanju bomo predpostavili še, da je lega osi mikrokanala vodoravna, tako, da je komponenta gravitacijskega polja v tej smeri enaka nič. Navier - Stokesova enačba, en. (3), za osno komponento hitrostnega polja, se poenostavi v:

$$\mu \frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r\frac{\mathrm{d}u_x}{\mathrm{d}r}\right) = \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}x} + \rho_e \frac{\partial \phi}{\partial x}\,. \tag{39}$$

Gravitacijsko polje pa pride v poštev pri obravnavi Naver - Stokesove enačbe za preostali komponenti hitrostnega polja. Tu se ponovno zatečemo k približku: ker je prečna dimenzija mikrokanala zanemarljive velikosti, lahko v obeh enačbah zanemarimo kakeršnokoli odvisnost po r (in φ), od koder dobimo pogoj: $p = p(x)$, en. (39) pa v stacionarnem stanju zagotavlja še $\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}x} = konst.$

Z uporabo enačb (35), (36) in (38), enačbo (39) prepišemo v:

$$\mu \frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r\frac{\mathrm{d}u_x}{\mathrm{d}r}\right) = -p_x + \varepsilon\varepsilon_0\kappa^2\zeta E_x \frac{J_0(\kappa r)}{J_0(\kappa a)} \qquad \text{in} \quad p_x = -\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}x}\,, \tag{40}$$

k njej pa pritaknemo še robna pogoja, ki jima ta enačba mora ustrezati:

$$\bullet\, r = 0: \quad \frac{\mathrm{d}u_x}{\mathrm{d}r} = 0 \ \text{(osna simetrija)} \qquad \text{in} \qquad \bullet\, r = a: \quad u_x = 0\,. \tag{41}$$

Pri zapisu drugega robnega pogoja smo upoštevali, da tekočina ob robu ne drsi.

Rešitev[8] enačbe (40), ob upoštevanju robnih pogojev, en. (41), izrazimo v obliki:

$$u_x(r) \equiv u_x = \frac{a^2 p_x}{4\mu}\left[1 - \left(\frac{r}{a}\right)^2\right] - \frac{\varepsilon\varepsilon_0\zeta}{\mu}E_x\left[1 - \frac{J_0(\kappa r)}{J_0(\kappa a)}\right]\,. \tag{42}$$

Zgornji rezultat kaže, da je hitrostni profil ionske tekočine v mikrokanalu vsota členov Poiseuille-vega toka in elektrokinetičnega prispevka.

3.3 Volumski pretok tekočine skozi mikrokanal

Z rešitvijo hitrostnega polja ionske tekočine v mikrokanalu smo našli lokalni opis gibanja tekočine. Ta nam omogoča izpeljavo nekaterih globalnih lastnosti tekočinskega pretoka skozi mikrokanal.

Volumski pretok tekočine, ki mu bomo več pozornosti posvetili v kasnejši diskusiji, definiramo z izrazom:

$$Q \equiv 2\pi \int_0^a r u_x \mathrm{d}r\,. \tag{43}$$

V enačbo definicije volumskega pretoka, en. (43), vstavimo izraz za profil hitrostnega polja tekočine v mikrokanalu, en. (42) in z upoštevanjem rekurzijskih zvez med cilindričnimi Besslovimi funkcijami (glej [kodre]), izrazimo volumski pretok tekočine v obliki:

$$Q = \frac{p_x a^2}{8\mu}A_C - \frac{\varepsilon\varepsilon_0\zeta}{\mu}A_C E_x\left[1 - \frac{2J_1(\kappa a)}{(\kappa a)\cdot J_0(\kappa a)}\right]\,, \tag{44}$$

kjer smo z A_C označili površino preseka mikrokanala: $A_C = \pi a^2$.

[8] Rešitev iščemo v obliki partikularnih rešitev enačbe za člena na desni strani enačbe (40).

3.4 Električni tok skozi mikrokanal

Nekonstanten hitrostni profil toka in lokalna električna nenevtralnost tekočine po preseku mikrokanala, v njem povzročita lokalne pretoke nabojev. To pomeni, da v mikrokanalu lokalno tečejo električni tokovi, kar izrazimo z en. (21).

Celoten električni tok skozi mikrokanal, ki je posledica prej omenjenih vzrokov, definiramo kot:

$$I \equiv 2\pi \int_0^a r i_x \mathrm{d}r \,. \tag{45}$$

Kadar v ionski tekočini ni osne odvisnosti koncentracije snovnih vrst tega elektrolita: $\frac{\partial n_+}{\partial x} = \frac{\partial n_-}{\partial x} = 0$, lahko električni tok, z uporabo en. (21), izrazimo kot:

$$I = 2\pi \int_0^a u_x \rho_e r \mathrm{d}r + \frac{2\pi e_0^2 z^2 D E_x}{k_B T} \int_0^a \sum_i n_i r \mathrm{d}r \,. \tag{46}$$

Predpostavimo še, da je v vodi raztopljen simetričen elektrolit $(z:z)$, en. (30), tako, da za nizke površinske napetosti sten mikrokanala velja:

$$\sum_i n_i = n_\infty \left(\exp\left[\frac{z e_0 \psi}{k_B T}\right] + e^{\left[-\frac{z e_0 \psi}{k_B T}\right]} \right) = 2 n_\infty \cosh\left(\frac{z e_0 \psi}{k_B T}\right) \approx 2 n_\infty \left[1 + \frac{1}{2}\left(\frac{z e_0 \psi}{k_B T}\right)^2\right] \tag{47}$$

in se zato celotni električni tok skozi mikrokanal, z uporabo en. (46) in (47) izraža kot:

$$I = 2\pi \int_0^a u_x \rho_e r \mathrm{d}r + \frac{4\pi e_0^2 z^2 D n_\infty E_x}{k_B T} \int_0^a \left[1 + \frac{1}{2}\left(\frac{z e_0 \psi}{k_B T}\right)^2\right] r \mathrm{d}r \,. \tag{48}$$

Prvi člen v gornji enačbi, en. (48), opisuje prispevek k celotnemu električnemu toku skozi mikrokanal zaradi toka tekočine, drugi člen pa prispevek zaradi zunanjega (induciranega) električnega polja.

Često za gornjo enačbo, en. (48), uvedemo kompaktnejši zapis, pri čemer upoštevamo en. (24) in uvedemo površino preseka mikrokanala $A_C = \pi a^2$, se pravi:

$$I = 2\pi \int_0^a u_x \rho_e r \mathrm{d}r + A_C \sigma^\infty E_x F_{ck} \,. \tag{49}$$

V enačbi (49) smo definirali faktor F_{ck}, ki opisuje vpliv nabitih sten mikrokanala na migracijo ionov v tekočini zaradi zunanjega (induciranega) električnega polja in katerega pomen bomo jasneje določili nekoliko kasneje, uvedli pa smo ga v obliki:

$$F_{ck} \equiv 1 + \left(\frac{z e_0 \zeta}{k_B T}\right)^2 \frac{1}{J_0^2(\kappa a)} \int_0^1 J_0^2(\kappa a \cdot R)\, R \mathrm{d}R \,^9 \qquad \text{in} \qquad R = \frac{r}{a} \,. \tag{50}$$

Prvi člen v en. (49) izračunamo z uporabo rekurzij med cilindričnimi Besslovimi funkcijami (glej [3]), od koder v vsej polnosti dobimo izraz za celotni električni tok skozi mikrokanal kot:

$$I = -\left[\frac{\varepsilon\varepsilon_0\zeta}{\mu} A_C p_x \left(1 - \frac{2A_1}{\kappa a}\right) + E_x A_C \frac{(\varepsilon\varepsilon_0\zeta)^2}{\mu} \kappa^2 \left(1 - \frac{2A_1}{\kappa a} - A_1^2\right)\right]\Bigg|_{str} + \left[A_C \sigma^\infty E_x F_{ck}\right]\Big|_c \,, \tag{51}$$

pri čemer smo z A_1 označili kvocient cilindričnih Besslovih funkcij prvega in ničtega reda, torej: $A_1 = \frac{J_1(\kappa a)}{J_0(\kappa a)}$. Zaradi preglednosti smo posebej označili oba prispevka k električnemu toku skozi mikrokanal, kjer je prvi člen prispevek zaradi toka tekočine (streaming current), drugi člen pa je prispevek zaradi migracije ionov pod vplivom zunanjega (induciranega) električnega polja (conductive current), se pravi:

$$I = I_{str} + I_c \,. \tag{52}$$

Posledica začetnega toka nabojev skozi mikrokanal, je postopna akumulacija nabojev na njegovih robovih, ki med njima, v stacionarnem, polno razvitem toku, ustvarijo oz. inducirajo konstantno električno polje in z njim povezano spremembo električnega potenciala med koncema mikrokanala (streaming potential), kar smo v gornjih izrazih že upoštevali. Ker mikrokanal ni vpet v zunanje vezje, mora očitno

[9] Integral: $\int_0^1 J_0^2(\kappa a \cdot R)\, R \mathrm{d}R = \frac{1}{2}\left[J_0^2(\kappa a) + J_1^2(\kappa a)\right]$; (glej [kodre])

veljati, da je celoten tok skozenj enak nič: $I = 0$. S tem razmislekom preuredimo en. (51), in iz nje izrazimo jakost indukcije zunanjega električnega polja v odvisnosti od uporabljenega tlačnega gradienta p_x in ostalih parametrov mikrokanala v obliki:

$$\left(\frac{E_x}{p_x}\right)_{I=0} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0\zeta}{\mu\sigma^\infty}\left(1 - \frac{2A_1}{\kappa a}\right) f\left(\kappa a, \beta, F_{ck}\right) \,, \tag{53}$$

pri čemer smo zaradi kompaktnosti zapisa definirali funkcijo $f\left(\kappa a, \beta, F_{ck}\right)$ in parameter β kot:

$$f\left(\kappa a, \beta, F_{ck}\right) = \frac{1}{F_{ck} - \beta\left[1 - \frac{2A_1}{\kappa a} - A_1^2\right]} \qquad \text{in} \qquad \beta = \frac{\left(\varepsilon\varepsilon_0\zeta\kappa\right)^2}{\mu\sigma^\infty} \,. \tag{54}$$

Odvisnost induciranega zunanjega električnega polja pri toku tekočine skozi mikrokanal je torej linearno odvisna od velikosti tlačnega gradienta med njegovima koncema.

Vrnimo se nekoliko nazaj in jasneje formulirajmo vpliv nabite stene mikrokanala na migracijo ionov. V njeni bližini so namreč, zaradi vpliva površinskega električnega potenciala in posledične razporeditve nabojev v ionski tekočini, njene lastnosti drugačne, kot v tekočini daleč od stene, kar opisuje člen F_{ck}. Tekočini moramo zato na robu, zaradi tvorbe električne dvojne plasti, pripisati še površinsko prevodnost σ_S, kar, ob uporabi en. (51), storimo na sledeči način:

$$I_c \equiv E_x\left(\sigma^\infty A_C + \sigma_S S\right) = E_x\sigma^\infty A_C\left(1 + \frac{\sigma_S S}{\sigma^\infty A_C}\right) = A_C\sigma^\infty E_x F_{ck} \,. \tag{55}$$

Pri tem je A_C površina preseka mikrokanala in S obseg njegovega preseka: $S = 2\pi a$. Iz en. (55) takoj sledi:

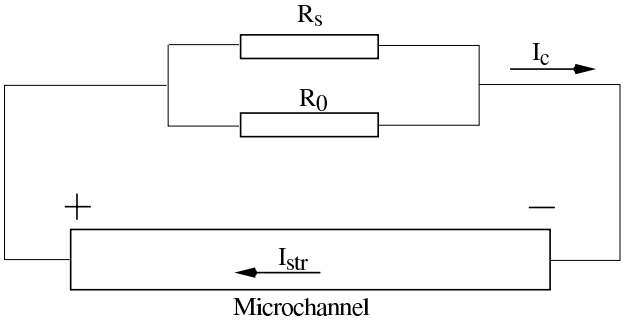
$$\sigma_S = \sigma^\infty\frac{a}{2}\left(F_{ck} - 1\right) \,. \tag{56}$$

Površinska prevodnost znatno prispeva k velikosti migracijskega toka pri mikrokanalih z majhnim presekom, saj pri večjih polmerih mikrokanala a člen v oklepaju en. (56) pada proti nič hitreje, en. (50), kot linearen člen pred njim narašča.

Zgornji premislek lahko potegnemo še korak dlje (glej sl. (3)) in tekočino v mikrokanalu shematsko predstavimo kot vzporedno vezana upornika. Izraza za njuna upora, tako, po definiciji[10], zapišemo v obliki:

$$R_0 = \frac{L}{\sigma^\infty A_C} = \frac{L}{\pi a^2\sigma^\infty} \qquad \text{in} \qquad R_S = \frac{L}{\sigma_S S} = \frac{L}{2\pi a\sigma_S} \,, \tag{57}$$

pri čemer smo z L označili dolžino mikrokanala.



Slika 3: Shematski prikaz električnih tokov za en sam mikrokanal. Tu so I_C prevodni tok zaradi migracije ionov, I_{str} pa prenosni tok zaradi toka tekočine, R_0 je upornost tekočine brez mejnih efektov, R_S pa njena površinska upornost zaradi interakcije tekočine s trdno snovjo.

Pri shematskem opisu mikrokanala, sl. (3), smo na ta način kot izvor toka postavili tok zaradi pretoka tekočine I_{str} (streaming current). Iz en. (51) sledi, da je ta odvisen tako od velikosti tlačnega gradienta med koncema mikrokanala p_x, kot od jakosti induciranega zunanjega električnega polja E_x, in ga, zaradi krajšega zapisa, podamo z:

$$I_{str} \equiv I_{str}^p p_x + I_{str}^E E_x \,, \tag{58}$$

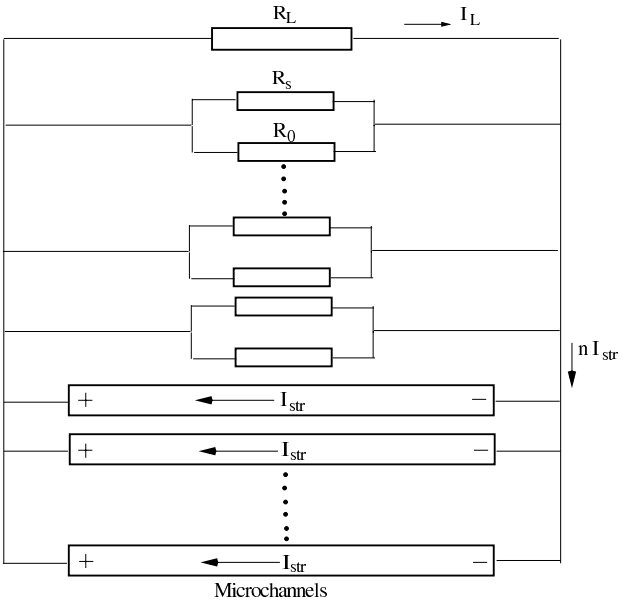
[10]Uporabimo Ohm-ov zakon $i_x = \sigma E_x$, in upoštevamo, da je $E_x = -\frac{\Delta u}{L}$. Potem pišemo: $I = i_x S = S\sigma E_x = S\frac{\sigma}{L}\Delta u$, kjer je S površina ali obseg (glede na definicijo σ) mikrokanala. Upor definiramo z $R = \frac{|\Delta u|}{I}$, od koder sledi: $R = \frac{L}{\sigma S}$.

pri čemer smo z I^p_{str} in I^E_{str} označili jakosti obeh prispevkov k toku I_{str}, en. (58), kot:

$$I^p_{str} = -\frac{\varepsilon\varepsilon_0\zeta}{\mu} A_C \left(1 - \frac{2A_1}{\kappa a}\right) \qquad \text{in} \qquad I^E_{str} = -\frac{(\varepsilon\varepsilon_0\zeta)^2}{\mu} \kappa^2 A_C \left(1 - \frac{2A_1}{\kappa a} - A_1^2\right) . \tag{59}$$

3.5 Polje mikrokanalov

Električni tok skozi en sam kanal je zelo majhen (reda nA pri tlačni razliki približno kPa), vendar ga, zaradi njegove aditivnosti, z vzporednim združevanjem n mikrokanalov v polja, lahko opazno povečamo. Sistemu mikrokanalov na njihovih koncih pripnemo še elektrodi, na kateri vežemo zunanje breme, s čimer poskrbimo, da inducirano polje ne povzroča le migracije ionov v tekočini, temveč ga uporabimo še za tok elektronov skozi zunanje vezje, sl. (4), s čimer dobimo mikrokanalno baterijo.



Slika 4: Shematski prikaz mikrokanalskega polja z vezanim zunanjim uporom R_L.

Celotni električni upor $\overline{R}$ enega samega mikrokanala, izrazimo z uporom nevtralne ionske tekočine R_0 in njenim uporom zaradi pojavov pri stiku z neprevodno steno R_S, v obliki (glej sl. (3)):

$$\overline{R} = \left(\frac{1}{R_0} + \frac{1}{R_S}\right)^{-1} = \frac{R_0 R_S}{R_0 + R_S} . \tag{60}$$

Po vezavi v polje n mikrokanalov in postavitvijo zunanjega vezja z upornostjo R_L, se celotna upornost sistema R izrazi z:

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_L} + \frac{n}{R_S} + \frac{n}{R_0} = \frac{\frac{1}{n}\overline{R} + R_L}{\frac{1}{n}\overline{R} R_L} . \tag{61}$$

Ker tok tekočine med konci mikrokanalov inducira potencialno razliko $\Delta u = -E_x L$ (streaming potential), ta skozi upor vezja poganja električni tok, ki mora biti enak vsoti vseh električnih tokov zaradi toka tekočine skozi en mikrokanal I_{str}, se pravi nI_{str}, kar izrazimo kot:

$$nI_{str} = \frac{\Delta u}{R} = -E_x L \frac{\frac{1}{n}\overline{R} + R_L}{\frac{1}{n}\overline{R} R_L} , \tag{62}$$

pri čemer smo predpostavili, da so vsi v polje povezani mikrokanali identični drug drugemu. Z upoštevanjem izraza za I_{str}, en. (58), iz enačbe (62) izrazimo velikost inducirane električne poljske jakosti E_x:

$$E_x = -\frac{I^p_{str} p_x}{I^E_{str} + L\frac{\frac{1}{n}\overline{R} + R_L}{\overline{R} R_L}} . \tag{63}$$

Potencialna razlika med konci mikrokanalov $\Delta u = -E_x L$ zaradi induciranega električnega polja, katerega velikost podaja en. (63), poganja električni tok I_L skozi upor zunanjega vezja R_L, ki ga izrazimo z:

$$I_L = \frac{\Delta u}{R_L} = -\frac{E_x L}{R_L} \,. \tag{64}$$

Z upoštevanjem enačb (40), (63) in (64) nazadnje za tok I_L skozi zunanji upor R_L zapišemo izraz[11]:

$$I_L = -\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}x} I^p_{str} \frac{\overline{R}}{\frac{\overline{R} R_L I^E_{str}}{L} + R_L + \frac{1}{n}\overline{R}} \,. \tag{65}$$

Pri opisu polja mikrokanalov, namesto navajanja njihovega števila, tipično raje uvedemo poroznost polja η, s katero podamo razmerje med celotno površino mikrokanalov in površino njihovega polja. Z uporabo poroznosti η tako število mikrokanalov njihovega polja izrazimo z:

$$n = \eta \frac{A}{\pi a^2} \,, \tag{66}$$

kjer smo z A označili površino polja mikrokanalov.

4 Napovedi modela in rezultati poskusov

Z izpeljavo modela vsega o elektrokinetični mikrokanalni bateriji še nismo povedali. Da bi se prepričali, da ta preprost model pravilno napove obnašanje sistema v pogojih, ki smo jih pri njegovi izdelavi privzeli, moramo njegove napovedi primerjati z eksperimentalnimi podatki. Le na ta način lahko model bodisi popravimo, bodisi nadgrajujemo in posplošujemo.

4.1 Analiza modela

Pri analizi modela mikrokanalne baterije se bomo osredotočili na modelsko napoved odvisnosti toka skozi zunanje vezje pri razlicnih predpisanih parametrih in študiju učinkovitosti pretvorbe potencialne energije ionske tekočine v električno delo.

Vsa nadaljnja analiza se bo navezovala na tok vode brez dodanih elektrolitov, v nasprotnem primeru pa bomo na to posebej opozorili. Podlaga analize naj bodo torej sledeči parametri (glej [1]):

$\sigma_0 = 10^{-4}\ \frac{1}{\Omega\ m}$	$\varepsilon = 80$	$L = 10^{-2}\ m$	$R_L = 10\ \Omega$	$\mu = 0.9 \cdot 10^{-3}\ \frac{kg}{m\ s}$
$\sigma_S = 10^{-8}\ \frac{1}{\Omega}$	$n = 10^5$	$a = 10\ \mu m$	$\kappa = 10^6\ \frac{1}{m}$	$\Delta p = 10^4\ Pa$
		$\zeta = 100\ mV$		

4.1.1 Električni tok skozi zunanje vezje

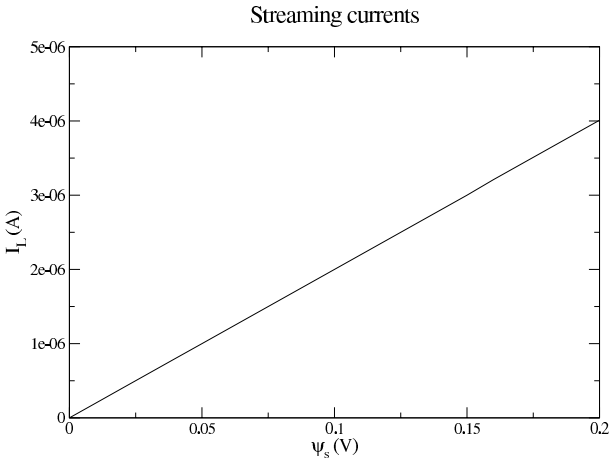
Analizo toka osnujemo na en. (65), zanima pa nas obnašanje izhodnega toka I_L kot funkcija parametrov električne napetosti stene mikrokanala ζ, inverzne Debye-jeve debeline κ in dolžine mikrokanala L.

Pri povečevanju parametra površinskega električnega potenciala ζ, se tok skozi zunanje vezje I_L povečuje linearno z njim, sl. (5). Zaradi višjega površinskega potenciala je v električni dvojni plasti več prostih nabojev, kar povzroči večji električni tok zaradi toka tekočine I_{str} in s tem tudi večji tok skozi zunanje vezje.

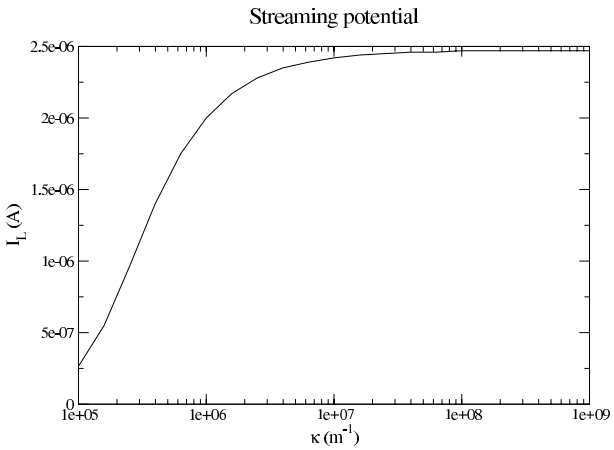
V primeru, ko vodi dodajamo elektrolit, s tem povečujemo koncentracijo prostih nabojev v tekočini, zaradi česar se Debye-jeva debelina električne dvojne plasti κ^{-1} tanjša. Na ta način torej povečujemo inverzno Debye-jevo debelino, zaradi česar se tok skozi zunanje vezje I_L počasi povečuje in pri vrednosti $\kappa \backsim 10^6 - 10^7\ \frac{1}{m}$ počasi doseže konstantno vrednost, sl. (6).

Podaljševanje dolžine mikrokanalov povzroča upadanje toka skozi zunanje vezje I_L, sl. (7). Ker tlačno razliko med konci mikrokanalov držimo konstantno, se tlačni gradient p_x, ki je sorazmeren z I_L, počasi zmanjšuje. Po drugi strani pa upornost v mikrokanalih počasi raste, vendar je hitrost te rasti veliko premajhna, da bi vidneje omilila padanje toka I_L zaradi zmanjševanja tlačnega gradienta.

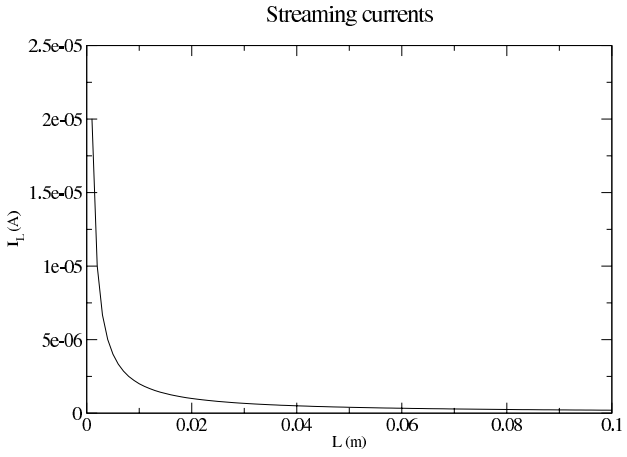
[11] Ker je $p_x = konst.$, velja: $\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}x} = \frac{\Delta p}{\Delta x} = \frac{\Delta p}{L}$.



Slika 5: Vpliv jakosti površinskega električbega potenciala ζ na električni tok I_L skozi zunanje vezje za $L = 10^{-2}\ m$ in $\kappa = 10^6\ \frac{1}{m}$.



Slika 6: Vpliv inverzne Debye-jeve debeline κ na električni tok I_L skozi zunanje vezje za $\zeta = 100\ mV$ in $L = 10^{-2}\ m$.



Slika 7: Vpliv dolžine mikrokanalov L na električni tok I_L skozi zunanje vezje za $\zeta = 100\ mV$ in $\kappa = 10^6\ \frac{1}{m}$.

4.1.2 Analiza izkoristka sistema

Izkoristek sistema definiramo kot kvocient med koristno dobljeno električno močjo in v sistem vloženo močjo. Za sistem v stacionarnem stanju, z uporabo enačb (44) in (65), izrazimo njegov izkoristek v obliki:

$$\eta_{eff} \equiv \frac{\text{dobljena elektricna moc}}{\text{vlozena moc}} = \frac{I_L^2 R_L}{n2\pi \int_0^a (\Delta p)\,\big|_x u_x r \mathrm{d}r} = \frac{I_L^2 R_L}{-\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}x} LnQ}\ , \tag{67}$$

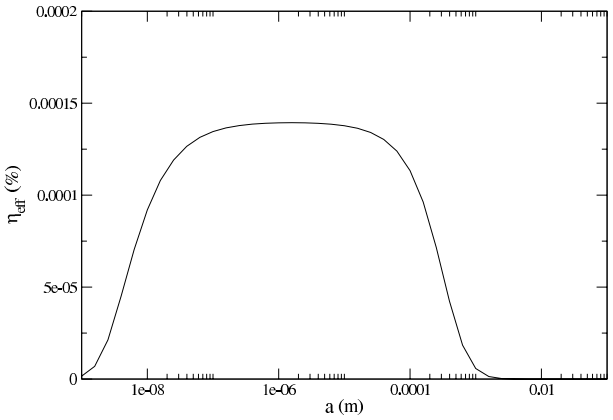
pri čemer je vložena moč tolikšna, s kakeršno tlačna razlika poganja tok skozi mikrokanale.

Odvisnost izkoristka od polmera mikrokanala ima vrh med vrednostima $a \backsim 100\ \mu m - 1\ mm$, sl. (8). V primeru, ko se polmer mikrokanala a približuje nič, se tudi izkoristek sistema približuje nič, saj se zaradi zmanjševanja površine meje med tekočino in trdnimi stenami zmanjšuje lokalna nenevtralnost tekočine, zaradi česar se zmanjša tok nabojev. Kadar širino kanala povečujemo, pa izkoristek sistema pade, saj volumski pretok narašča hitreje, kot električni tok skozi zunanje vezje.

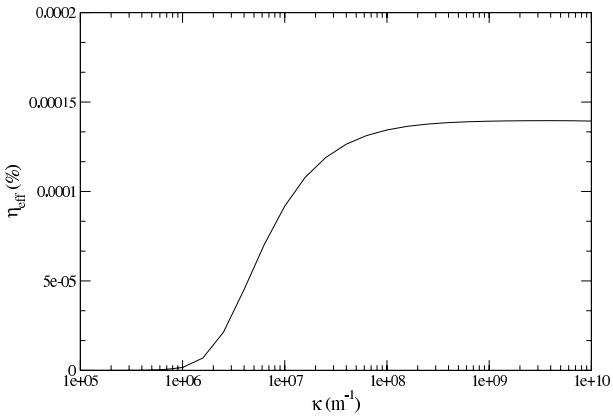
Z dodajanjem elektrolita v tekočino zmanjšujemo debelino električne dvojne plasti κ^{-1} in povečujemo lokalno električno nenevtralnost tekočine, zaradi česar raste tudi električni tok skozi zunanji upornik in s tem izkoristek sistema, sl. (9). Sčasoma pride do saturacije količine nabojev v električni dvojni plasti, zaradi česar pri nadalnjem dodajanju elektrolita v tekočino izkoristek sistema preneha rasti.

Pri podaljševanju dolžine mikrokanalov, električni tok skozi zunanje vezje, kot smo ugotovili že nekoliko prej, upada. Ker je edino ta tok v izrazu za izkoristek sistema odvisen od dolžine mikrokanalov, tudi izkoristek sistema pada z rastjo njihove dolžine, sl. (10).

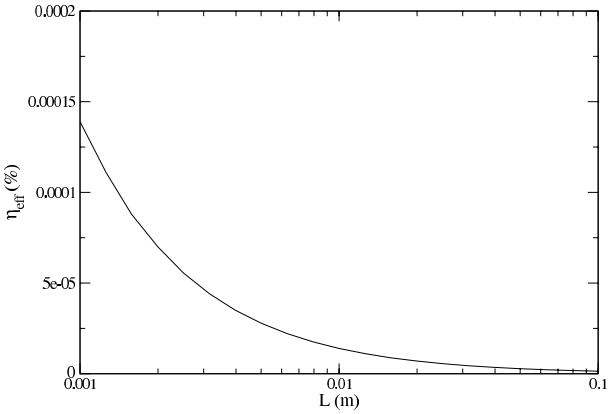
Kadar zunanje vezje kratko sklenemo, iz sistema dobimo maksimalen električni tok, vendar je izkoristek pri tem ničelen. Če pa upor zunanjega vezja močno povečamo, skozenj preneha teči tok in izkoristek



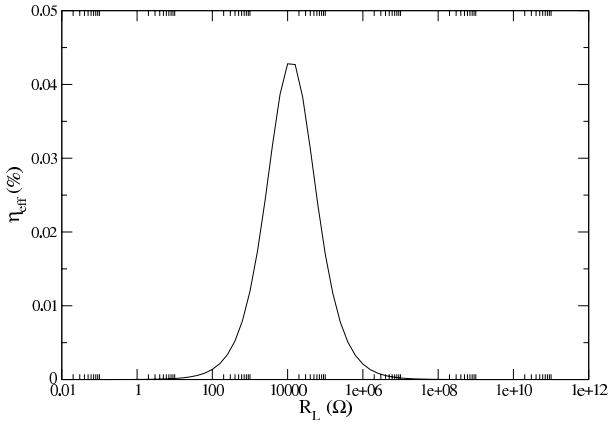
Slika 8: Vpliv polmera radija mikrokanala a na izkoristek η_{eff} mikrokanalne baterije za $L = 10^{-2}\ m$, $\kappa = 10^6\ \frac{1}{m}$ in $R_L = 10\ \Omega$.



Slika 9: Vpliv inverzne Debye-jeve debeline κ na izkoristek η_{eff} mikrokanalne baterije za $L = 10^{-2}\ m$, $a = 10\ \mu m$ in $R_L = 10\ \Omega$.



Slika 10: Vpliv dolžine mikrokanala L na izkoristek η_{eff} mikrokanalne baterije za $a = 10\ \mu m$, $\kappa = 10^6\ \frac{1}{m}$ in $R_L = 10\ \Omega$.



Slika 11: Vpliv upora zunanjega vezja R_L na izkoristek η_{eff} mikrokanalne baterije za $L = 10^{-2}\ m$, $a = 10\ \mu m$ in $\kappa = 10^6\ \frac{1}{m}$.

pade na nič. V vmesnem področju se zato, pri $R_L = 10^5\ \Omega$, nahaja točka maksimalnega izkoristka, sl. (11).

4.2 Eksperimentalni podatki

Izdelava mikrokanalne baterije je tehnološko precej nezahtevna. Zapleteni mikro/nanotehnološki izdelavi polja mikrokanalov z velikim razmerjem med površino in volumnom, se zlahka izognemo z uporabo že obstoječih in lahko dostopnih industrijsko izdelanih steklenih filtrov in mehanskih membran ali naravnih poroznih materialov.

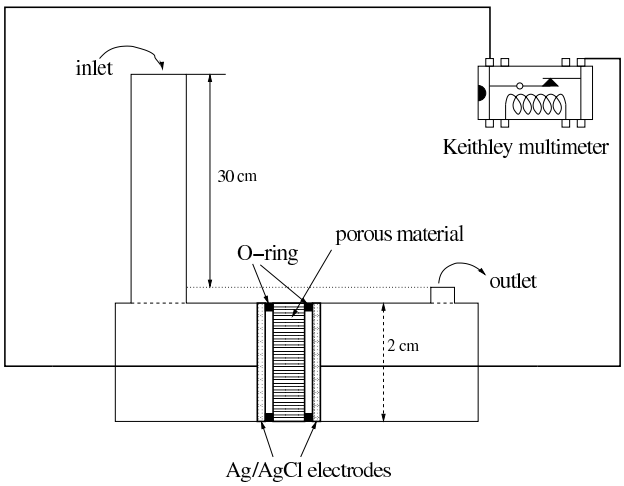
4.2.1 Postavitev eksperimenta

Jun Yang, Fuzhy Lu, Larry W. Kostuik in Daniel Y. Kwok (glej [1]) so z uporabo komercialno dostopnih elementov, izdelali naslednji eksperimentalni sistem, sl. (12). Kot mikrokanalno polje so vzeli porozen steklen filter (Schott DURAN, Mainz, Nemčija) v obliki diska s premerom 20 mm, širino por med $10 - 16\ \mu m$ in debelino 3 mm. Porozen disk so pritrdili v notranjost cevi z obroči debeline 2 mm in v bližini površine diska na obeh straneh namestili Ag/AgČl elektrodi, na katerih se vrši kemijska reakcija (glej [9]):

$$\mathrm{AgCl} + e^- \rightleftharpoons \mathrm{Ag} + \mathrm{Cl}^- \ , \tag{68}$$

s čimer zagotavljata (do iztrošitve) kontinuirano pretvotbo iz toka ionov v tekočini v tok lektronov v kovini. Elektrodi so povezali z digitalnim multimetrom (Keithey Instruments, Germering, Nemčija), s

katerim so merili ustvarjen električni tok. Eksperimentalni tekočini sta bili deionizirana in navadna voda, med vhodno in izhodno gladino tekočine pa je bila višinska razlika 30 cm, kar je zagotovilo ustrezno tlačno razliko med konci mikrokanalov. Ker je notranji upor multimetra zenemrljivo majhen in k električnemu toku skozi mikrokanale zaradi toka tekočine I_{str}, en. (58), v teh eksperimentalnih pogojih, člen $I^E_{str}E_x$ skoraj nič ne prispeva, s tem merimo električni tok $I_L = nI_{str} = I^p_{str}p_x$. Poroznost steklenega diska so ocenili na $\eta \approx 30\%$, njegova efektivna površina A pa je bila zaradi debeline obročov, s katerimi so disk pritrdili na stene cevi, $\pi\,(10-2)^2\ \ mm^2$. Za širino kanalov so izbrali njihovo povprečno velikost $a \approx 13\ \mu m$, od koder so dobili število mikrokanalov, en. (66), $n \approx 4.5 \cdot 10^5$.



Slika 12: Shematski prikaz postavitve eksperimenta mikrokanalne baterije.

Eksperiment je torej potekal pod sledečimi pogoji:

$\sigma_0 = 5 \cdot 10^{-5}\ \frac{1}{\Omega\ m}$	$\varepsilon = 80$	$L = 3\ mm$	$R_L = 10\ \Omega$	$\mu = 0.9 \cdot 10^{-3}\ \frac{kg}{m\ s}$
$\sigma_S = 10^{-8}\ \frac{1}{\Omega}$	$n \approx 4.5 \cdot 10^5$	$a \approx 13\ \mu m$	$p_x = 10^5\ \frac{Pa}{m}$	

Površinske električne napetosti sten na meji med steklom in vodo ζ in inverzne Debye-jeve debeline električne dvojne plasti κ, ne poznamo natančno. Napetost na površini mikrokanalov ζ se za večino stikov trdne snovi in tekočine giblje med $50 - 200\ mV$, Debye-jevo debelino električne dvojne plasti za vodo κ^{-1} pa ocenimo med nekaj mikrometri do eneka milimetra. Na podlagi modela, en. (65), zberemo nekaj napovedi za električni tok I_L:

	$\zeta = 50\ mV$	$\zeta = 100\ mV$	$\zeta = 150\ mV$	$\zeta = 200\ mV$
$\kappa^{-1} = 1\ \mu m$	1651 nA	3301 nA	4952 nA	6603 nA
$\kappa^{-1} = 3\ \mu m$	765 nA	1530 nA	2295 nA	3060 nA
$\kappa^{-1} = 10\ \mu m$	114 nA	227 nA	341 nA	454 nA

Tabela 1: Napovedane vrednosti toka skozi zunanje vezje I_L, za izbrane vrednosti ζ in κ^{-1}.

4.2.2 Primerjava modelskih napovedi in eksperimentalnih rezultatov

Modelske napovedi za merjeni električni tok I_L se gibljejo med $10^2 - 10^3\ nA$, tab. (1). Te napovedi se v grobem dobro ujemajo z eksperimentalnimi podatki, saj pri uporabi deionizirane vode sistem generira tok $I_L = 760\ nA$, pri uporabi navadne vode pa je ta tok zaradi večje gostote prostih ionov nekoliko višji, in sicer $I_L = 1500\ nA$.

S tem smo pokazali, da model mikrokanalne baterije, ki smo ga formulirali v prejšnjih poglavjih, pravilno napove red velikosti izmerjenega toka I_L, natančnejše napovedi pa dobimo s točneje znanima električnim potencialom na steni mikrokanalov ζ in debelino električne dvojne plasti κ^{-1}.

5 Zaključek

V današnjem družbenem in političnem okolju postaja vprašanje okoljevarstva čedalje pomembnejše. Izkoriščanje večine kemijskih virov energije, na načine, ki jih poznamo danes, močno obremenjuje naš planet. Zato postaja iskanje čistejše izrabe danih virov energije vedno bolj aktualno.

V tem smislu je ideja elektrokinetične mikrokanalne baterije izredno privlačna, saj je povsem sestavljena iz materialov, ki okolja ne obremenjujejo. Možnost njene širše uporabe v prihodnosti pa je odvisna od današnjih tehnoloških rešitev in prihodnjega tehnološkega razvoja. Čeprav lahko lastnosti takšne baterije precej izboljšamo z povečanjem tlačne razlike, prilagoditvijo velikosti por, zmanjšanjem debeline in povečanjem razmerja površine proti volumnu poroznega materiala, dodajanje elektrolitov v operativno tekočino in izbiro zunanjega vezja z ustrezno upornostjo, pa so kljub njene dimenzije precej velike, energijski izkoristek pa majhen, kar v prihodnje, predvsem zaradi drugih, učinkovitejših načinov čistejšega izkoriščanja energijskih virov, močno zmanjšuje verjetnost njihovega nadalnjega razvoja.

Literatura

[1] J. Yang, F. Lu, L.W. Kostiuk, D.Y. Kwok, " Electrokinetic microchannel battery by means of electrokinetic and microfluidic phenomena", Journal of Micromechanics and Microengineering, Volume 13, Number 6, 2003, pp. 963-970(8)

[2] J. H. Masliyah, S. Bhattacharjee, "Electrokinetic and Colloid Transport Phenomena", John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2006

[3] I, Kuščer, A. Kodre, H. Neuzert, 'Matematika v fiziki in tehniki', Društvo matematikov, fizikov in astronomov Slovenije, Ljubljana, 1994

[4] R. Podgornik, 'Elektromagnetno polje', Fakulteta za matematiko in fiziko, Ljubljana, 2005

[5] R. Podgornik, 'Mehanika kontinuov', Fakulteta za matematiko in fiziko, Ljubljana, 2002

[6] I. Kuščer, S. Žumer, 'Toplota", Društvo matematikov, fizikov in astronomov Slovenije, Ljubljana, 1987

[7] J. Lyklema, "Fundamentals of interface and colloid science", Academic Press, London, 1995

[8] A. Shadowitz, 'The electromagnetic field', McGraw-Hill, New York, 1975

[9] C. M. A. Brett, A. M. O. Brett, "Electrochemistry : principles, methods, and applications", Oxford University Press, Oxford, 1993

[10] W. Schröter, K. H. Lautenschläger, H. Bibrack, A. Schnabel, "Kemija: splošni priročnik", Tehniška založba Slovenije, Ljubljana, 1993