

液液界面带电与电动多相流动：

现象、物理与方法

(作为研究基础和综述素材的支撑材料)

培 养 单 位： 清华大学力学系

学 科： 工学基础-技术科学

研 究 生： 博士研究生

指 导 教 师： 教授、博导

二〇二五年二月

Supplemental materials of EKmHD (Review)

Dissertation submitted to
Tsinghua University
in partial fulfillment of the requirement
for the degree of
Doctor
in
Engineering
by
PhD candidate

Dissertation Supervisor: Professor

February, 2025

目 录

目 录.....I

插图和附表清单.....III

第 1 章 （背景意义）电动多相流的独特性与重要性 1

1.1 液液界面的带电与电动多相流动 2

1.2 从何处来：电动流体力学的一般研究逻辑 5

1.2.1 基本图像：离子双电层及其极化行为 9

1.2.2 定量描述：多物理界面输运的跨尺度建模 12

1.3 有何独特：液液多相软扩散界面带来的交叉学科特征 15

1.3.1 电动多相流动：基本特征和理论层次 15

1.3.2 案例分析：诱导电荷扩散渗和渐近匹配有效界面条件 17

1.4 到何处去：电动多相流动的典型应用背景 20

1.4.1 界面自发带电与离子跨界面输运调控 20

1.4.2 外电场作用驱动的多相界面流动调控 22

1.4.3 离子输运介导的界面调控与能量转换 26

1.5 电动多相流体力学的研究视角和模型系统 29

第 2 章 （对象剖析）电动多相流的物理图像与认识局限 33

2.1 液液界面带电和电动流动的跨尺度建模 35

2.2 液液界面带电：物性场量连续过渡、离子可透过易吸附 37

2.2.1 离子分配行为：带电液液界面的极化特征 38

2.2.2 离子吸附行为：带电液液界面的活性特征 43

2.2.3 液液界面带电的典型机制与热力学描述 45

2.3 液液界面电动：界面可变形易流动、离子可滑移易极化 51

2.3.1 多相流动耦合传质：物理化学两相流体力学视角 52

2.3.2 多相电动流动输运：电耦合两相流体力学视角 55

2.3.3 电动多相流动的理论发展历程与数学描述 59

2.4 电动多相流动的特征机理与无量纲参数 72

2.4.1 液液界面电动与其他界面体系的对比分析 74

2.4.2 特征机理梳理与无量纲参数提炼 78

2.5 电动多相流动典型场景关键机理的研究现状	84
2.5.1 自由空间中的液滴电泳	85
2.5.2 水动力学耦合的多界面电动流动	92
2.5.3 表界面相互作用耦合的固壁润湿动力学	99
2.5.4 电动多相流动特征机理的研究现状小结	102
第 3 章 (方法梳理) 电动多相流的研究手段与方法局限	104
3.1 电动多相流动的定量描述与预测手段	106
3.2 油水界面带电的实验测量方法研究	106
3.2.1 传统宏观电耦合力学测量方法概述	107
3.2.2 液滴电泳类: 建模与技术局限	114
3.2.3 平直界面类: 原理优势与技术挑战	116
3.3 油水界面平衡态带电的机理建模研究	119
3.3.1 界面带电与润湿的机理建模概述	120
3.3.2 非极性油: 界面带电机理及其建模	125
3.3.3 极性油: 界面带电机理模型	128
3.4 油水界面电动流动的理论及模拟研究	131
3.4.1 液液界面多相流动传质的物理建模概述	132
3.4.2 理论求解: 量级分析与摄动展开	134
3.4.3 数值模拟: 介观数值模型与方法	143
3.5 油水界面电动多相流动的研究方法现状小结	152
第 4 章 (问题提炼) 电动多相流动的典型问题	153
4.1 界面带电机理-从非极性油到极性油	153
4.2 界面电动机理-独立液液界面与水动力学耦合	153
4.3 界面电动机理-表界面相互作用耦合	153
第 5 章 (过程补充) 研究方案及其可行性与创新性	154
5.1 论文研究内容、技术路线与工作计划	154
5.2 本研究的对策、挑战、可行性与创新性	155
参考文献	162

插图和附表清单

- 图 1.1 电动多相流体力学系列综述框架的逻辑示意图 6
- 图 1.2 固液界面电动流体力学涉及的双电层极化现象举例。(a) 双电层的形成过程；(b) 界面化学非均质导致自发非均匀带电；(c) 空间约束效应；(d) 颗粒外部存在压力梯度场；(e) 颗粒外部存在外加电场；(f) 颗粒外部存在外加浓度梯度场。 8
- 图 1.3 电动多相流体的典型应用场景：界面带电与电荷动力学。(a) 体相纳米气泡的稳定机制^[243-245]；(b) 纳米乳液的应用举例^[246]；(c) 离子通道及其演化动力学的介观模型^[247-248]；(d) 不混溶液液界面模拟突触跨膜离子输运整流行为^[249]。 21
- 图 1.4 电动多相流体的典型应用场景：两相电动流动与润湿动力学。(a) 不混溶液液滴在法拉第电流作用下的界面流动可视化^[302]；(b) 电解水过程中的氢气泡动力学，包括气泡振荡、微气泡聚集、界面微液滴喷射、气泡反向运动等^[303-306]；(c) Hele-Shaw 系统中电流注入抑制两相驱替粘性指进^[307]；(d) 导电纳孔介质的电解质溶液电毛细渗吸^[308]；(e) 超疏水表面的电渗流动增强效应^[309]；(f) 有机溶液中溶质梯度驱动的液滴运动轨迹^[225,310]；(g) 低盐度水驱油滴剥离过程中的离子改变润湿性效应^[311]；(h) 浸液滑移表面的流动电势增强效应^[312]；(i) 蒸发驱动的纳米通道能量转换^[313]；(j) 纳米通道气泡润湿水膜介导的表面生物传感^[314]。 23
- 图 1.5 电动多相流动的基本形式和模型系统。(a) 第一类基本形式，即多界面水动力学耦合相关；(b) 第二类基本形式，即表界面相互作用耦合相关；(c) 两相电渗；(d) 液滴电泳；(e) 两相流动电势；(f) 两相电对流；(g) 浸液滑移表面的电动流动；(h) 离子改变界面性质耦合或外加电场驱动电动两相驱替。 31
- 图 2.1 带电液液界面电动流动和输运的三种视角。从左至右依次为，扩散类界面描述、间断类界面描述和匹配渐近展开描述。其中，第一种属于本文约定的介观模型，后两种则属于本文约定的宏观模型及其延伸。 36

- 图 2.2 液液界面附近溶质吸附和分配特征的分类示意。(a) 根据溶质在给定外场下能否透过界面可分为完全不可极化、部分可极化(不可极化)、理想可极化三类;(b) 对于部分可极化的情形,一方面可根据浓度分配比是否接近定性区分为倾向于不可极化或倾向于可极化,另一方面可根据溶质是否存在界面特异性吸附分为界面活性物质与惰性物质。.....37
- 图 2.3 完全可极化和理想可极化界面的概念辨析示意。二者均要求在给定外场下电荷能够在界面两侧维持热力学平衡状态,但(a)完全可极化界面允许某一相的组分部分穿过界面进入另一相,而(b)理想可极化界面则要求各相组分仅能严格位于界面的原来一侧。本图为前人文献配图的重绘^[38]。..40
- 图 2.4 四苯基砷阳离子和四苯基硼阴离子的结构示意图^[38]。容易看到,由于带电离子周围有苯环存在,因此上述离子可同时在水油两侧以一定比例存在,即表现出较强的界面不可极化行为。.....41
- 图 2.5 液态金属与强电解质水溶液界面的电毛细测量示意^[6]。这里,液态金属为水银,而水溶液侧则为 HCl 溶液。该界面系统也是胶体与界面科学早期研究一般界面的吸附带电与双电层结构特征的重要系统。.....44
- 图 2.6 液液界面带电的两类主要机制:特异性吸附和非均衡分配。由示意图可见,两种带电机制的界面极化特征具有明显差异。其中,特异性吸附形成从界面分别指向两侧的极化场,而非均衡分配则会形成从界面一侧指向另一侧的极化场。.....46
- 图 2.7 带电液液界面系统的跨界离子浓度与自由能分布示意。(a)同相形式(cooperative)的简单分配带电;(b)反相形式(reversed)的简单分配带电;(c)耗尽形式(depleted)的简单吸附带电;(d)穿透形式(penetrated)的简单吸附带电;(e)协同形式(synergistic)的分配吸附耦合带电;(f)拮抗形式(antagonistic)的分配吸附耦合带电。.....50
- 图 2.8 液液界面在外电场作用下的电耦合力学与离子输运行为示意。(a) PFD - PFD; (b) PFD [α] - PFC [β]; (c) HCD [α] - PFD [β]; (d) HCD [α] - PFC [β]; (e) HCD - HCD, 吸附带电; (f) WCD - WCD, 吸附带电; (g) HCD - HCD, 分配带电; (h) WCD - WCD, 分配带电。这里, PFD 为完美介电体, PFC 为完美导电体, HCD 为良导电介电体, WCD 为弱导电介电体。..57
- 图 2.9 电动多相流动的独特特征。(a) 双电层形成机制方面成因更加复杂,包括(a2)特异性吸附和(a3)非均衡分配两类带电机理。(b) 在外场作用极化方面存在滑移诱导非均匀带电,其中(b2)和(b3)两种带电机理将表现出不同行为。.....73

- 图 2.10 水动力学耦合的多界面电动流动典型现象。(a) 两相平行电渗流动的油水两相流量比对 pH 和杂质浓度的非单调依赖^[92]。(b) 超疏水或浸液滑移表面的电渗流动,可能包含表面电导和诱导电荷效应^[41,117,352]。(c) 两相平行交流电渗的流动稳定性效应^[655-656]。(d) 油-盐水界面上的泰勒锥和电喷雾效应^[657]。..... 93
- 图 2.11 表界面相互作用耦合的多界面电动流动典型现象。(a) 在 Hele-Shaw 结构中通过向不可极化界面注入电流抑制粘性指进效应^[307]。(b) 离子改变润湿性模型及其介导的液滴润湿动力学^[311]。(c) 离子改变润湿性介导的剩余油团动用机理^[398]。(d) 两相驱替过程中不同界面相分布构型引发的两相流动电势效应^[441,737]。(e) 导电纳孔碳多孔介质内电毛细效应诱发的电渗吸^[308]。..... 101
- 图 3.1 固体颗粒电泳无量纲迁移率与无量纲界面 ζ 电位的非单调关系^[1,4,624]。图中, $\kappa a \equiv R/\lambda_D$ 为无量纲双电层厚度, $e\zeta/k_B T \equiv \zeta/V_T$ 为无量纲界面带电量, $\eta^* \equiv M^* = (3\eta e/2\epsilon k_B T)(u_\infty/E_\infty)$ 为无量纲电泳迁移率。..... 113
- 图 3.2 液液界面电动测量的液滴电泳类方法示意。(a) 沉降电位^[4]; (b) 自由直流电泳^[57]; (c) 约束直流电泳^[519]; (d) 电声,即交流电泳^[11]。.... 115
- 图 3.3 液液界面电动测量的平直界面类方法示意。(a) 两相平行电渗流动^[603]; (b-d) 两相平行流动电势,分为 (b) 射流式^[32]、(c) 旁路式^[447]和 (d) 叠层式^[839]。..... 117
- 图 3.4 固液界面单侧双电层模型的演变历史。(a) Helmholtz 模型; (b) Gouy-Chapman 模型^[19-20]; (c) Stern 模型^[857]; (d) Grahame 模型^[21]。... 122
- 图 3.5 液液界面双侧扩散层模型的演化历史。(a) Verwey-Niessen 模型^[33,914]; (b) Gavach-Samec 模型^[470,813,915-917]; (c) Verwey-van den Tempel 模型^[34,918]; (d) Krylov-Kakiuchi 模型^[39,468,919]。..... 128
- 图 3.6 液液多相流动的典型物理模型。根据描述视角,可分为相界面演化、代表粒子运动和混合物集体运动三类。其中,相界面演化可进一步细分为界面追踪和界面捕捉模型,而代表粒子运动可进一步细分为依赖于网格的和无网格模型。..... 132
- 图 3.7 导电介液滴界面电动多相流动的典型理论研究。(a) Baygents 和 Saville^[98], (b-c) Schnitzer 和 Yariv^[90], 以及 (d-e) Mori 和 Young^[91] 关于液液两相界面电耦合力学行为的物理图像。其中, $\delta \equiv \lambda_D/a$ 为双电层特征厚度, $\beta \equiv \beta_E := E_\infty a/V_T$ 为外电场特征强度, $\alpha \equiv c/s$ 为弱电解质电离平衡程度, $\phi^A \equiv \Delta_\infty \phi := \phi_{in,\infty} - \phi_{ex,\infty}$ 为自发分配带电强度。..... 141

图 3.8	电动多相流动的典型数值模拟研究。(a) 单极电荷注入情形下两相电流体力学的 LB 建模系统 ^[539,556,964] 。(b) 带电油滴在剪切背景流动中相互作用的 LB 模拟结果 ^[649] 。(c) 油水两相界面附近溶质离子与两侧溶剂相互作用导致离子跨界面分布行为的 LB 模拟结果 ^[479] 。(d) 自发带电液滴在强外场作用下变形破碎的 LB 模拟结果 ^[548] 。(e) 大粘度比和介电常数比的两相平行电渗的相场模拟结果 ^[92] 。(f) 碱性溶液中金属液滴的电化学 Marangoni 流动的 VoF 模拟结果 ^[598] 。.....	150
图 5.1	关键科学问题、核心局限与研究内容	154
图 5.2	研究方案、技术路线与时间安排	155
图 5.3	研究基础：课题组已有物理实验与数值模拟储备	160
图 5.4	前期准备：电动多相流动数值模拟的基础算法	161
表 2.1	带电界面系统的极化特征分类	39
表 2.2	根据界面带电机制对带电水溶液界面系统的分类	47
表 2.3	根据体相介电导电和界面带电特征对液相体系的分类	55
表 2.4	电流体力学与电动多相流体力学的特征对比	58
表 2.5	电动多相流动界面连接的现有理论模型对比	68
表 2.6	电动多相流体力学到经典电流体力学的模型衔接	70
表 2.7	介电液体与介电固体界面电动的特征对比	75
表 2.8	与电解质溶液接触的液体相与固体相类比	76
表 2.9	电动多相流体力学的特征机理及重要无量纲数	79
表 3.1	液液界面带电性质的静态测量方法比较	108
表 3.2	液液界面带电性质的动态测量方法比较	110
表 3.3	液液界面电动测量的液滴电泳类方法比较	114
表 3.4	液液界面电动测量的平直界面类方法比较	117
表 3.5	刻画界面带电机理三类理论模型对比	120
表 3.6	惰性疏水界面氢氧根离子的饱和吸附密度	128
表 3.7	单组分多相流和不混溶多相多组分流动的模型对比	146
表 3.8	多相流动格子玻尔兹曼模型的特征对比	147
表 3.9	电动多相流动界面输运的介观数值模型对比	148
表 5.1	本论文的工作计划与初步时间安排	154

第 1 章 （背景意义）电动多相流的独特性与重要性

本章结构 本章重点关注研究动机。首先梳理液液界面带电和电动流动的研究历史。然后基于电动流体力学的基本研究范式，突出液液多相软界面的新的物理尺度和理论层次赋予电动多相流体力学的交叉学科特征，接着引入油水界面自发带电与电动多相流动现象的典型应用背景。最后总结本文将涉及的电动多相流动主要研究视角和模型系统。

本文摘要 不混溶液液界面的带电效应和电动流动现象已有百余年的研究历史。与固液界面相比，液液界面不仅具有多物理和跨尺度等基本特征 (特点) (feature)，还具有本身有限厚度和易流动性、离子易吸附性和可透过性等特点，同时电解质溶液的相邻液相还可能引入丰富的界面带电机理和导电介电性质，这都使得电动多相流动系统具有了十分与众不同 (distinct) 的电动流动行为机理特征 (特性) (characteristics)。诞生于电化学和胶体与界面科学领域的电动多相流体力学 (EKmHD)，在近年来不断地被“再发现”，例如膜科学中具有离子选择性和多相软界面特征 (特质) (nature) 的不混溶电解质溶液界面 (ITIES) 系统、物理化学流体力学中的自驱动液滴和电耦合流体力学中的数字微流控等。正是液液多相软界面引入的新的物理尺度和理论层次赋予了电动多相流体力学以定义真正的新交叉学科潜力而非仅仅作为已有学科交叉的案例，但这既带来了应用基础研究的丰富可能性，也使得相关联的多学科文献面临梳理整合的困难。本系列综述将分三个模块，采用扩散界面和间断界面的定量描述相结合、扩散界面直接数值模拟和渐近匹配有效界面条件的建模手段相结合的新视角，全景式地梳理电动多相流动典型应用背景中的模型系统，系统综述电动多相流动的物理图像、特征机理、研究方法前沿与挑战，为多相界面流动系统电动输运行行为的主动调控设计提供基础性参考。本文是系列综述的首篇，将纵览电动多相流动的研究历史和前沿，梳理电动流体力学的一般物理图像和研究视角，提炼电动多相流体力学的交叉学科独特特征并概述其在前沿领域的典型应用，并总结其基本研究思路和模型系统，回答电动多相流动“从何处来”、“有何独特”和“到何处去”之问。

本文引言概要 即第 1.1 节，包括早期历史、新近动向 (ITIES)、前人局限 (ITIES)。

本文展望概要 即第 1.5 节，归纳研究视角和模型系统。需强调电动多相流动的交叉学科特征、跨尺度建模的综合研究视角、模型系统机理研究的应用价值。

1.1 液液界面的带电与电动多相流动

电动力学 (electrokinetics, 也称电动流体力学) 关注电解质溶液中带电表面附近溶质离子与溶剂分子流体背景的耦合输运^[1-4]。所谓界面充电 (interface charging) 或界面带电 (interface electrification), 是指相邻两相由于化学势差异自发或外场作用诱导造成的带电组分重分布使界面附近正负电荷中心分离, 从而积累异号等量净电荷层 (此即广义上的双电层) 形成相间电势差的现象^[1,5-7]。由此, 对于电解质溶液中的带电界面, 便产生了非平衡势场驱动界面附近净电荷溶液层中的溶质离子迁移进而拖曳溶剂分子流体背景运动的可能性, 这就是电动流动和电动输运 (electrokinetic flow and transport) 行为的最基本图像^[8-9]。因此, 溶液中的平衡态界面为何带电和界面净电荷层内离子如何分布, 以及界面净电荷层附近离子非平衡输运与界面流动如何耦合, 是电动流体力学关注的核心问题^[10-16]。

不混溶液液界面的带电效应广泛存在, 已有百余年的研究历史。自 G. Quincke 在 1861 年最早发表对自发带电固液界面附近电动流动现象的研究不久^[17], G. Lippmann 在 1875 年便开始了对电解质溶液中水银界面电毛细效应的实验测量^[18]。这也是可查的关于含电解质溶液的带电液液界面体系的最早研究, 当时可大致归于界面科学 (interface science) 领域的研究范畴。D.L. Chapman 在 1913 年发表了其关于电解质溶液中水银界面电毛细效应理论研究文章^[19], 其基于这一液液界面的实验系统, 几乎与 M. Gouy 同时建立了扩散双电层模型, 而后者则是针对固液界面提出的纯理论模型^[20]。水银界面系统以及 Chapman 的理论模型极大地启发了后续一般带电界面附近双电层结构理论的发展, 如后来 D.C. Grahame 在 1947 年对电毛细效应的深入研究等^[21]。与水银界面不同, 油水界面自发带电的发现则主要来自胶体科学 (colloid science) 领域在 1911 年前后对电解质影响乳液系统稳定性的实验研究^[22-23], 这也促进了胶体概念的外延从固体颗粒拓展到了由液滴颗粒构成的乳液^[24-29], 相关研究后来也陆续拓展到气泡体系^[30-32]。然而, 油滴两侧可能存在分配带电的双侧扩散层理论直到 1940 年前后才由 E.J.W. Verwey 和 K.F. Niessen 提出^[33-34]。

尽管油水界面的分配带电机理早已提出, 但由于在传统乳液体系中通常只涉及简单无机离子组成的电解质溶液, 且其中的非水相侧通常导电性较差, 界面的分配带电效应对油滴带电的影响并不显著, 因此这一效应始终未引起胶体与界面科学领域的足够重视。而在另一边, 以细胞膜为代表的生物膜对离子等组分的选择透过性被认为是其维持正常生理功能的重要特征, 这引发了界面科学领域对离子选择性膜跨膜输运机理的研究, 其最早可追溯到 1890 年^[35-36]。不混溶电解质溶液界面 (interface between two immiscible electrolyte solutions, 简称 ITIES) 系统由

于具有与离子选择性膜的诸多相似性, 自 1909 年起就逐渐引起了该领域学者的关注^[36-37]。然而, 尽管此时已有胶体与界面科学的研究关注电解质对 ITIES 系统体系平衡态相间电势差的影响, 但直到 1956 年左右才开始有电化学 (electrochemistry) 领域的学者关注该系统的跨界离子电流, 而电化学领域对 ITIES 跨界非平衡离子输运及界面离子分布结构开展全面研究则要等到 20 年以后^[36,38-39]。1976 年, 在一篇采用滴汞电极装置研究 ITIES 电解行为的实验文章中, J. Koryta、P. Vanysek 和 M. Brezina 正式提出了 ITIES 这一概念^[40], 该名词也一直沿用至今^[41-42]。此后, 随着微纳制造技术的发展, 微电极、微探针、微移液器等技术相继出现, 电化学领域对 ITIES 系统的研究也由此逐渐转向微纳技术、精密测量与细胞检测等相关领域^[43-48]。

有趣的是, 液液界面的电动流动研究与液液界面带电机理的认识发展历程密切相关。实际上, 由于电动流动来源于界面附近的净电荷层, 因此其描述很大程度上依赖于对界面带电机理和电荷分布特征的准确理解。回顾历史, 液液界面的电动流动现象最晚在 1914 年就已经被关注到^[17], 如 H.A. McTaggart 在 1914 年通过实验研究发现电解质溶液中的气泡在外电场作用下将产生定向迁移^[30-31,49], 这一现象后来也被 M. Mooney 在 1924 年在电解质溶液中的油滴体系观察到^[50-51], 而 H.B. Bull 和 R.A. Gortner 则在 1931 年采用特制装置成功测量到了气液和油水界面的流动电势^[32]。然而, 直到 Grahame 提出水银界面电毛细效应与双电层结构理论的 1950 年前后, A. Frumkin 和 V. Levich 等才建立了水银液滴在外电场下定向迁移等典型电动流动现象的电毛细有效理论^[52-56], 这也在一定程度上促成了 Levich 的重要著作《物理化学流体力学》, 由此标志了物理化学流体力学这一新的交叉学科领域的诞生^[57]。而在 Verwey 等人于 1939 年提出油滴界面双侧扩散层理论之后不久, F. Booth、D. Jordan 和 A.J. Taylor 以及 A.I. Fedosov 等也在 50 年代相继开展了乳液胶粒在外电场下定向迁移的初步理论研究^[57-61], 尽管 Booth 理论和 Jordan 理论仍然继承了当时有关固液界面电动流动理论的缺陷^[62], 而 Fedosov 理论则继承了 Frumkin 和 Levich 的电毛细分析方法因而也存在适用性的疑难^[54]。另外, R.A. Millikan 于 1911 年开展的著名的油滴实验通过测量喷雾形成的带电油滴在电场下的轨迹首次给出了元电荷存在的证据^[63-65], 尽管该研究的数据处理过程被认为存在不严谨性, 但这也使得采用外电场控制介电液滴变形运动的方式逐渐进入了人们的视野, 并于 60 年代在 G.I. Taylor 和 J.R. Melcher 等人的推动下形成了电流体力学 (electrohydrodynamics) 这一领域^[66-75]。

经历了 60 余年与固液界面电动的同步发展, 液液界面的电动流动机理研究已经取得了长足的发展, 特别是对于金属液滴和导电介电液滴的研究^[76-78]。诞生于

电化学和胶体与界面科学领域的电动多相流动, 在近年来不断地被“再发现”, 例如膜科学中具有离子选择性和多相软界面特征的不混溶电解质溶液界面^[41,79-80]、物理化学两相流体力学中的自驱动液滴^[81-84]和电耦合两相流体力学中的数字微流控^[85-89]等。从应用基础研究角度来看, 有两个发展趋势值得格外关注, 一是电解质溶液与导电液体交界面在外场诱导下非均匀带电的扩散渗效应重新进入研究视野, 二是奇异摄动渐近展开方法给出的渐近匹配有效界面条件及扩散界面相场模型被引入电动多相流动场景。值得注意的是, 上述趋势均与 ITIES 体系密切相关, 这凸显出该系统的自发带电与电动流动机理研究越来越受到学界的关注。实际上, ITIES 体系的电动流动行为特征将与传统固液界面和介电液体界面呈现出根本性的差别。一方面, ITIES 体系具有与生物膜和人造半透膜体系类似的性质, 其根据不同溶剂和溶质的特征存在着离子可透过性 (permeability) 和易吸附性 (adsorbability) 等更多可能性, 因此离子跨界面的准平衡分布或非平衡输运将使得界面两侧电动输运行为呈现出强耦合特征^[90-92]。另一方面, 界面两侧的电解质溶液还具有溶有有限迁移率溶质离子的导电介电特征, 这使得 ITIES 体系的导电介电物性和电耦合力学特征在一定意义上具有介于以液态金属为代表的完美导电体和以纯介电液体为代表的完美介电体之间的性质^[93]。上述特征都将深刻影响 ITIES 体系的界面电动流动行为, 因而也就蕴含着巨大的理论研究探索空间和主动调控应用价值。

本文将重点关注可自发带电的不混溶油水界面系统, 并综述由于油水界面自发带电而产生的电动输运机理研究。这里, 水相指导电性较好的强电解质水溶液, 而油相指可能含电解质的不混溶有机相。其中, 油相可大致分为极性油和非极性油两类。前者分子结构中带有极性基团、介电常数小于水但相比不可忽略、导电性可根据溶质离子的性质不同而呈现出不同特征; 后者则通常极性较弱、介电常数远小于水、通常表现为近完美介电体。考虑到电动输运现象通常同时涉及流体流动和离子输运的耦合行为, 本文为简明起见, 将上述电动流动和相关输运现象统称为油水界面的电动多相流动, 而将对不混溶液液界面自发带电与电动多相流动现象的机理研究称为电动多相流体力学 (electrokinetic multiphase hydrodynamics, 简称 EKmHD)^[41,57,93]。

我们也注意到, 近年来已有相关综述文章关注油水界面自发带电和电动多相流动在理论与应用层面的可能未来发展方向^[7,94-97]。与前人相比, 本文的综述具有以下特点。一是从研究对象上, 本文将电动多相流动的研究体系从油侧为纯介电液体等非极性油的体系拓展到油侧为以极性油为溶剂的导电介电体的 ITIES 体系^[41,58,77-78,90-91,93,98], 后者是近十余年来包括胶体科学、电化学、电耦合力学、神

经科学、膜科学、类脑计算、化学工程等诸多科学与工程领域的重要交汇点，因此对该体系的特征机理和研究方法的系统梳理将对众多领域带来潜在而广泛的影响，例如基于物理化学流体力学构建模拟生物膜系统特征行为（如细胞趋化性）的人造体系^[99-104]。二是从研究视角上，本文将结合将基于界面物理化学的电耦合力学以及物理化学流体力学两类典型的研究范式^[1,10,75,105]，二者将分别为电动多相流动这一典型的耦合多物理界面运输的多相软界面系统的跨尺度建模提供基础物理图像和主要研究方法，因此本文试图构建的电动多相流体力学研究范式也将对其他类似的复杂多体强关联界面系统建模提供多角度多层次启发意义。三是从研究内容上，本文将结合应用背景选取模型系统并对比类比其他界面系统以挖掘 ITIES 体系电动行为的独特性^[41,75,80,93,106-107]，这将使对模型系统相关特征机理和关键序参数的分析更具代表性和实践意义，并同时具有了进一步辐射到半透膜、气体、金属等界面系统及相关应用场景的可能性。

本文将从电动流体力学的视角，通过电动多相流动的典型应用背景归纳提炼其模型系统，从多学科交叉特征的角度细致剖析液液界面的界面带电和电动流动机理，并从电动流动研究逻辑的角度系统性地梳理相关研究方法前沿与挑战。本文特别突出了电动多相流体力学研究的四类综合研究视角，即微观界面带电与宏观电动流动的物理图像相结合、理论模拟求解与物理实验测量的研究方法相结合、还需要采取扩散界面和间断界面的定量描述相结合、扩散界面直接数值模拟和渐近匹配有效界面条件的建模手段相结合。

为叙述自洽完整（self-explanatory）起见，本文将按照为什么（why）、是什么（what）、怎么办（how）的逻辑，分为研究视角与模型系统（第 1 章）、物理图像与特征机理（第 2 章）、研究方法前沿与挑战（第 3 章和第 4 章）三部分依次展开叙述，如图 1.1 所示。作为引子，本章将重点阐述本文聚焦电动多相流动的研究动机和基本视角，包括研究范式、系统特征与应用背景三部分，为后文具体介绍其物理图像、系统特征及研究方法做铺垫。具体而言，将首先简要阐述电动多相流动研究将遵循的电动流体力学一般研究范式，然后着重分析研究对象 ITIES 系统在物理机理和研究视角上引入的独特性，并纵览电动多相流动的应用背景。最后基于研究范式、系统特征和应用背景的讨论，阐述电动多相流动的交叉学科特征带来的可能性与复杂性，归纳梳理电动多相流体力学的研究视角和模型系统。

1.2 从何处来：电动流体力学的一般研究逻辑

电动多相流动作为电动流体力学的分支，其研究需要遵循其一般物理图像与研究思路。电动流体力学现象来源于电解质溶液中带电界面附近带净电荷的流体

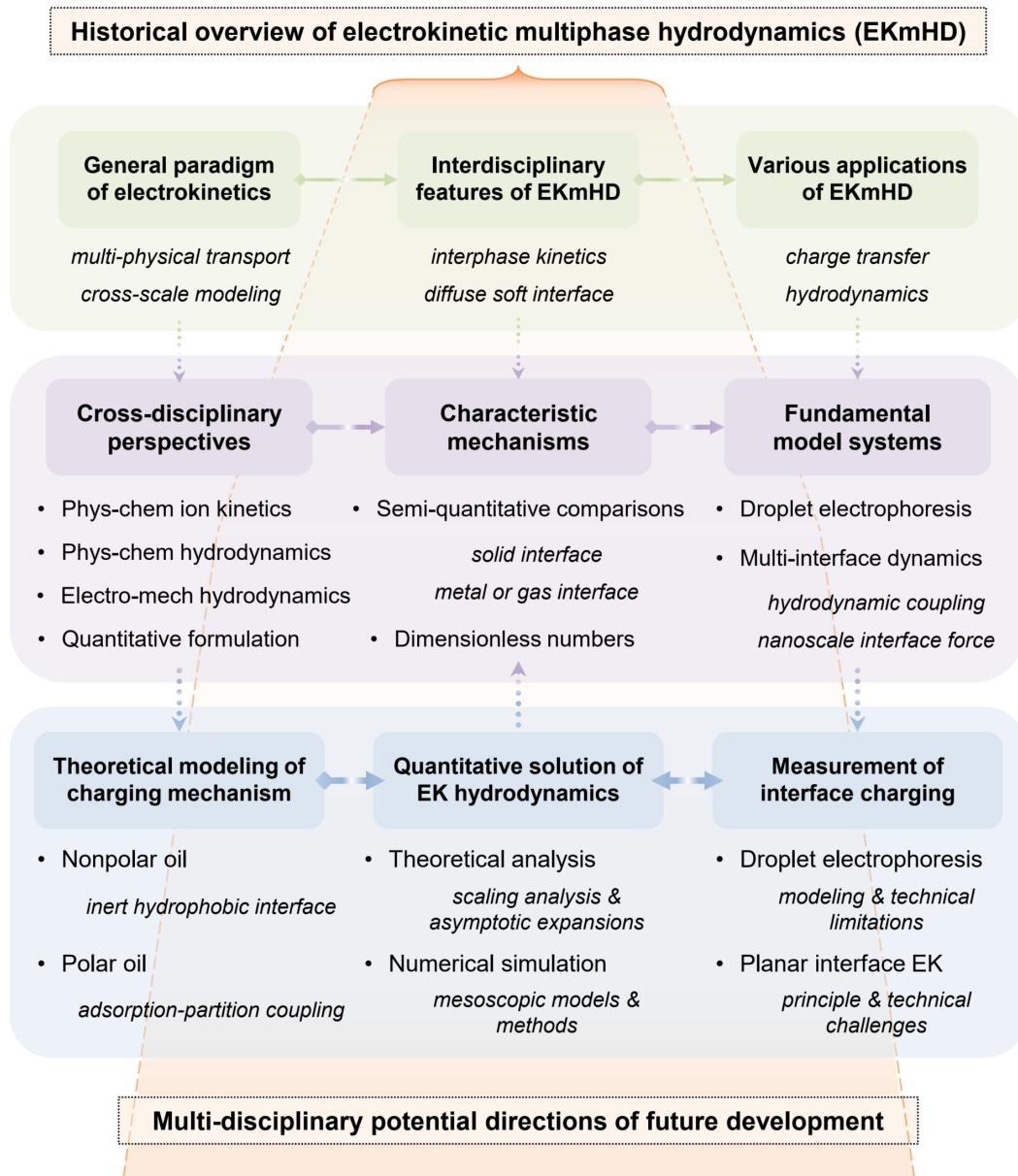


图 1.1 电动多相流体力学系列综述框架的逻辑示意图

层。如前文所述, 这使其具有了区别于纯流体粘性流动的多物理 (multiphysical transport) 和跨尺度 (with scale disparity) 两个基本特征。

一方面, 界面净电荷层的形成及其中离子非平衡输运和流体流动的耦合是各类电动流动现象的核心机理。考虑到前者涉及界面物理化学作用, 而后者则涉及电解质溶液中的流动传质与电场耦合, 电动流体力学具有突出的多物理特征。在电动力学中, 可极化性 (polarizability) 用于描述体相电介质或导体在外场中发生正负电荷中心分离、诱导内建电场进而削弱甚至完全屏蔽外场的行为, 其中电介质的电极化能力可用介电常数定量表征^[57,108-109]。在电动流体力学中, 极化 (polarization) 的概念被拓展至描述电解质溶液中带电界面附近正负电荷中心分离进而诱导内建电场, 并在分子热运动或背景流体对流作用下达到新的非平衡热力学稳态的现象。后边将要提到, S.S. Dukhin 提出的双电层极化 (double layer polarization) 概念是电动流动行为的核心特征^[110-111] (如图 1.2 所示), 其通常与带电界面系统的对称性破缺 (symmetry breaking) 密切相关^[112]。

另一方面, 由于界面带电涉及的表界面作用范围通常在纳米尺度, 而界面流动则通过粘性将动量输运到毫微米量级的粘性尺度, 这使得电动流体力学具有了突出的跨尺度特点和建模需求, 这也是带电界面多物理输运非线性特征的自然结果。其中, 界面带电模型需要解析双电层内的纳米尺度自发带电机理, 建立界面带电和离子分布与溶液浓度、pH 等化学环境参数之间的定量关联, 这与离子在界面纳米尺度的物理化学作用以及界面附近的扩散与电迁移输运行为紧密相关。而界面流动输运模型则需要解析给定界面带电状态条件下双电层附近电动流动的耦合输运机理, 并建立不同带电界面特征条件下界面流体流动与离子输运之间的多物理输运耦合作用理论。因此, 如何通过跨尺度建模将双电层薄层内的耦合输运表达为渐近匹配的有效边界条件, 通常是阐明物理图像和提高求解效率的关键。

本节将按照界面带电与电动的物理图像和跨尺度建模的定量描述的逻辑组织, 通过固液界面的案例细致分析电动流动现象背后的物理图像, 明晰电动流体力学的基本特征和主要研究逻辑, 为电动多相流动机理的阐述做铺垫。需要指出的是, 本节尽管涉及的多为电动流体力学的基础内容, 但着重突出了微观界面带电与宏观电动流动的物理图像相结合、理论模拟求解与物理实验测量的研究方法相结合的综合研究视角^[1,3]。在内容选取上着重勾勒理解电动多相流动独特性所需的关键物理图像, 包括界面带电机理和离子关联效应^[1,113-114]、界面离子输运动理学^[8,12]、离子-流体多物理耦合输运效应^[4,10,115-116]、渐近匹配有效界面条件描述^[3,105,110,117]、诱导电荷或电流和扩散渗效应^[79,118-121]等。具体而言, 在第 1.2.1 节中将采用界面物理化学和电耦合力学视角, 阐述界面带电涉及的重要概念模型和界面电动流动

的主要现象机理，以突出电动多相流动中需要着重关注的双电层极化现象。由此将在第 1.2.2 节展示电动流体力学衔接微观界面作用纳米尺度和宏观粘性流动毫米尺度的研究逻辑基础和定量描述求解方法，以突出电动多相流动研究采用上述综合视角的必要性。

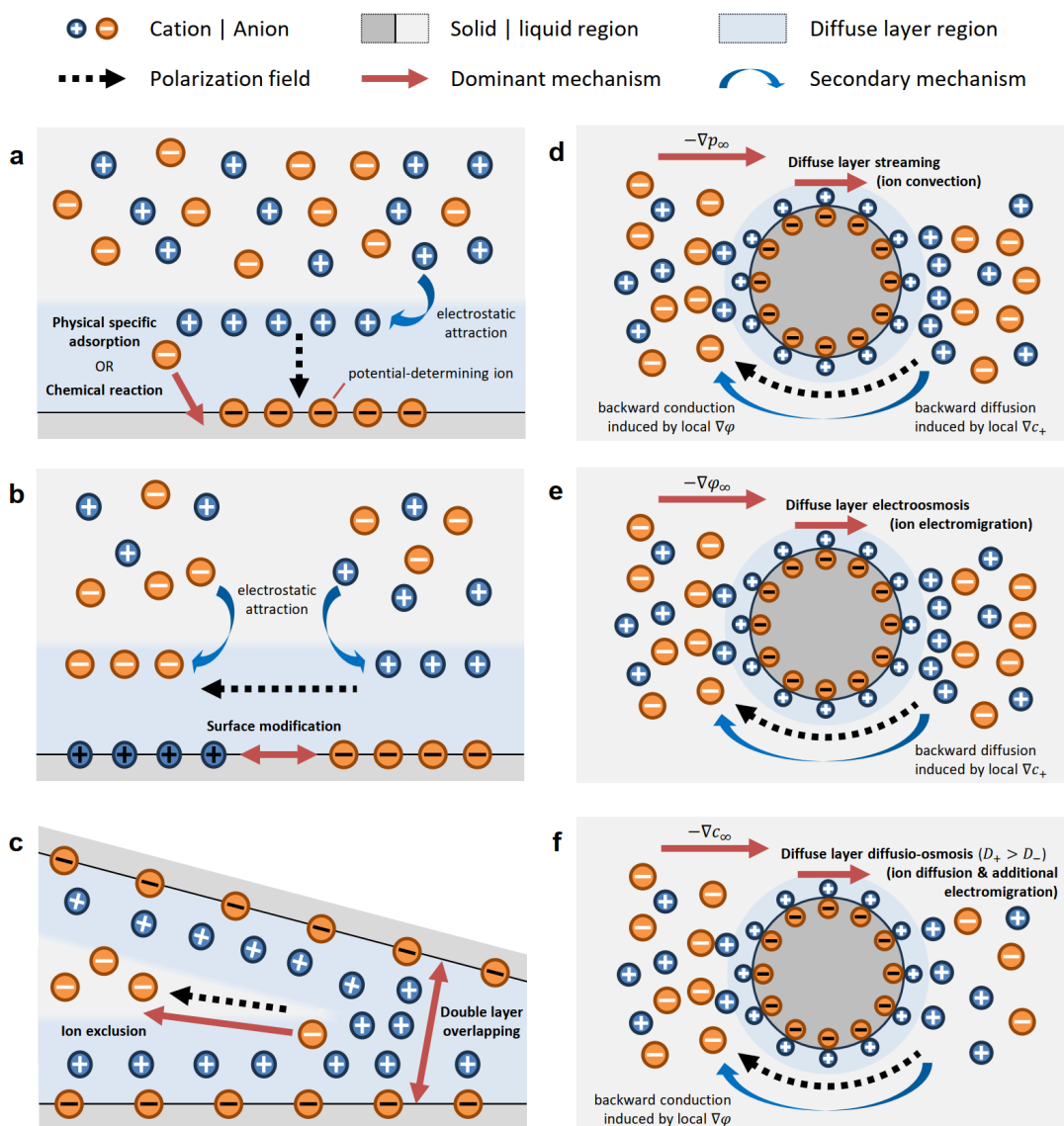


图 1.2 固液界面电动流体力学涉及的双电层极化现象举例。(a) 双电层的形成过程；(b) 界面化学非均质导致自发非均匀带电；(c) 空间约束效应；(d) 颗粒外部存在压力梯度场；(e) 颗粒外部存在外加电场；(f) 颗粒外部存在外加浓度梯度场。

1.2.1 基本图像：离子双电层及其极化行为

1.2.1.1 界面带电：电解质溶液中的德拜长度与双电层

从概念上分析，界面带电机理 (interface charging mechanism) 具有界面特异性带电机理 (specific electrification mechanism) 和界面层离子分布状态 (charge distribution structure) 两要素。前者对应于在明确界面带电原因的定性物理图景基础上，定量捕捉界面带电量与体系组成和化学环境参数的依赖关系，这里主要涉及界面物理化学动力学过程；后者则对应于在明确界面带电主导组分引发界面带电的基本物理行为基础上，定量解析带电界面附近净电荷溶液层内的具体离子分布状态，这里主要涉及电解质溶液的热力学和电动力学。由此可见，理解电解质溶液的电气性质、浸入其中的界面带电机理及带电界面附近的电荷分布特征是带电机理建模和电动流动研究的基础。

电解质溶液由极性溶剂分子和溶解于其中的溶质离子组成，其中溶质离子通常为电解质溶质分子在溶剂中解离而成并呈现溶剂化的形态 (如水溶液中的水合离子)。从电学特性上讲，电解质溶液是含有有限迁移率自由电荷的导电介电体，不仅存在溶质离子作为自由电荷因而可以导电，还存在溶剂分子流体背景因而在内部可容纳有限的电场，并且溶质离子在运动过程中与溶剂分子流体背景的粘性作用通常不可忽略。当溶质离子浓度充分大时，对于浸在电解质溶液中的任一溶质离子，由于内部存在大量可自由移动的阴阳离子，电解质溶液中带异号电荷的其他溶质离子将被吸引到该溶质离子周围，从而削弱该溶质离子周围的电场。实际上，由于电解质溶液中存在自由电荷氛围，对于在溶液内部引入的任一电势扰动，都将造成溶质离子在介电溶剂中的迁移和重新分布并最终在分子热运动作用下演化到新的热力学平衡态，进而削弱介电溶剂中电势扰动的影 响，使其从原本为长程库仑势的静电相互作用变为短程屏蔽库仑势的有效相互作用。这一效应常被称为屏蔽效应 (screening effect)^[122-124]，也是包括导电介电体在内的自由电荷系统的特征效应，与纯介电体通过正负电荷中心分离形成有限电偶极而容纳电场的行为十分不同。

固体颗粒在浸入电解质溶液后，其表面通常会由于离子的物理或化学吸附、表面化学基团解离、自由电子或离子的亲合能差异等机制与溶液交换离子而自发带电。与上类似地，反号溶质离子也将在带电固体表面的静电作用下吸引到带电表面周围，直至与其热运动效应平衡并堆积在界面层形成净电荷溶液层，从而实现对表面电场的屏蔽。特别地，这里的带电表面和界面净电荷溶液层一般统称为双电层 (electrical double layer, 简称 EDL)^[1]，如图 1.2 (a) 所示。带电界面附近的净电荷溶液层通常由紧密层 (compact layer) 和扩散层 (diffuse layer) 组成，前者

紧靠界面并受界面电荷强电场和界面特异性吸附作用主导, 厚度在(水合)离子直径量级, 而后者则由带电界面形成的电场作用(约 10^{6-7} V/m)与溶质离子固有的粒子热运动之间的平衡维持, 厚度与溶液性质有关且通常在 $1 \sim 100$ nm 量级。从非平衡运输的角度, 紧密层内由于存在与界面紧密吸引的(水合)离子, 层内流体难以沿切向流动, 但离子可能存在沿界面的切向运输; 但由于紧密层内离子的切向运输在固液界面电动运输的许多情况下可忽略不计, 因此在应用中也常采用带电界面的有效电荷面密度(effective surface charge density)的概念, 其定义为带电界面本身带电与特异性吸附离子在其中难以自由运动的紧密层带电之和。相比之下, 扩散层内的流体和离子均可以自由运动, 且溶液中的离子扩散层厚度在很薄但又不特别薄的 $1 \sim 100$ nm 量级, 该有限厚度区域内离子和流体的耦合输运行为是丰富多样的电动流动现象的主要来源。

当体相离子浓度和界面电荷密度都不太大时, 扩散层内的离子浓度可采用玻尔兹曼分布(Boltzmann distribution)描述。由此, 可以给出屏蔽效应的特征长度, 通常称为屏蔽长度 λ_D , 又称德拜长度(Debye length)。电解质溶液的 λ_D 与其温度 T 、介电常数 ϵ 和离子强度 $I_c = \frac{1}{2} \sum_i z_i c_i^2$ 有关, 其中求和遍历溶液中带电量 $z_i e$ 、浓度 c_i 的溶质离子 i 。具体而言, 有 $\lambda_D \propto (\epsilon k_B T / I_c)^{1/2}$, 因此离子强度越大, 德拜长度越小, 屏蔽效应越强。对于室温条件下的水溶液, 当 $I_c = 1$ mM 时, 其德拜长度 $\lambda_D \simeq 9.6$ nm, 屏蔽效应较强, 带电界面之间的长程关联效应被削弱; 而当 $I_c = 1 \times 10^{-7}$ M 时, 德拜长度 $\lambda_D \simeq 0.96$ μ m, 屏蔽效应很弱。需要注意的是, 离子浓度服从玻尔兹曼分布是有条件的, 其要求溶质离子间的短程体积排斥作用和长程静电关联作用均较弱。短程体积排斥作用^[113,125]与溶质离子直径 $d \simeq 0.3$ nm 有关, 要求其可忽略不计对应于 $|\varphi_s|/V_T = \ln(c_\infty/c_{\text{surf}}) \leq \ln(c_\infty/c_{\text{surf,max}})$, 其中 $V_T \equiv k_B T/e$ 为热电势(thermal potential), 而最大容许浓度估计值由溶质离子直径决定 $c_{\text{surf,max}} = 1/(d^3 N_A) \simeq 61.5$ M; 对于 $c_\infty = 10^{-1}$ M 和 10^{-5} M 的溶液分别要求 $|\varphi_{s,\text{max}}| = 0.165$ mV 和 0.401 mV。长程静电关联作用与 Bjerrum 长度 $l_B = e^2/(4\pi\epsilon k_B T)$ 和 Gouy-Chapman 长度 $l_{GC} = 1/(2\pi|z l_B q_s/e|)$ 有关^[114,124,126], 要求其可忽略不计对应于 $l_B/l_{GC} < 1$; 对于室温下的水溶液有 $l_B \simeq 0.7$ nm, 在 1:1 溶液中上述要求将给出 $q_s/e < 0.31$ nm⁻²。

1.2.1.2 界面电动: 基本电动流动现象与双电层极化行为

当扩散层内存在切向电势梯度时, 由于层内存在可自由运动的净电荷, 其中离子的定向输运将拖曳流体并带动其与壁面产生剪切, 而流体的运动也将携带离子发生对流输运。根据外界驱动力性质与系统几何约束的不同, 净电荷层中的离子输运将与流体流动将呈现出不同的强耦合行为, 这种界面层多物理强耦合是

电动流动行为的主要来源。

这里以带电界面为固体壁面的情况为例, 简要介绍流体电渗流动、颗粒电泳运动、流动电势、沉降电位等四种最基本的电动流体力学现象。存在外加切向恒定电场时, 当固体壁面固定时, 扩散层内带有净电荷的流体将在外电场下沿切向流动, 称为流体电渗流动; 当固体颗粒自由运动时, 带电颗粒将在沿着带电界面(含紧密层)所受外电场力方向运动的同时受到扩散层内带电流体的剪切阻力, 称为颗粒电泳运动。实际上, 如果将(水合)离子作为固体颗粒的一种极限情况, 那么电解质溶液的导电行为也可以看作一种特殊的颗粒电泳^[127]。反之, 在不存在事先给定的外加电场时, 对于固定固体壁面, 当流体由于静水压差驱动时, 扩散层内净电荷将在流体的对流作用下形成从上游至下游的流动电流, 若界面总长度有限且两端电路除原流体通道外无额外负载, 则净电荷将逐渐在下游积累并最终形成恒定的反向电场驱动传导电流以维持电流守恒, 由此形成的上下游电势差称为流动电势, 即“流动引起的电动势”; 而对于自由固体颗粒, 当颗粒与流体存在密度差时, 颗粒的上浮或沉降运动也将类似地在上下游形成电势差(并反过来影响颗粒的运动), 称为沉降电位。容易看出, 在 Onsager 倒易关系的意义下, 流动电势和沉降电位分别与流体电渗和颗粒电泳互相对称^[128-129]。

电动流动现象的独特特征主要来源于由于界面净电荷层的存在而引发的各类双电层极化行为, 这在很大程度上可以看作界面带电及可能外场对阴阳离子的非对称相互作用造成的对称性破缺。这里以带电固体颗粒界面双电层在外场中的响应为例简要讨论^[1,4,130]。在外电场作用下, 颗粒表面附近双电层内的净电荷将发生形状改变, 从初始热力学平衡的对称分布在有限时间内逐渐转变为非平衡输运条件下的非对称分布。颗粒带电表面与界面净电荷流体层电荷中心将分离, 即发生双电层极化, 此时扩散层内离子的对流、扩散和电迁移输运对电动流动的影响通常不可忽略。这一过程也被称作双电层弛豫(double layer relaxation), 这是双电层内离子非平衡输运(non-equilibrium transport)行为引入新的物理机理, 使得基于平衡双电层的经典理论失效; 从初始热力学平衡态到非平衡稳态形成所需的特征时间常被称为弛豫时间(relaxation time)。特别地, 对于带电量较大或双电层厚度不可忽略的颗粒表面, 离子弛豫效应对颗粒输运(如电泳、沉降电位等)的影响将不可忽略。此时, 与附近体相电中性区相比, 界面扩散层内较大的相对净电荷量将使界面附近电荷通量增加至与附近体相电荷电迁移通量可比。这一方面将通过扩散层电导率增加而改变界面附近的局部电场分布, 该效应在薄双电层的情形又被形象地称为表面电导(surface conduction)效应^[110-111,131-132]; 另一方面也将改变界面附近的离子浓度分布, 如在颗粒前后缘将形成显著的浓度差异, 甚至引发非零的

界面法向离子通量, 这被称为离子浓度极化 (ion concentration polarization) 效应。值得注意的是, 如果反过来将离子浓度极化的结果作为给定条件, 即当颗粒前后缘存在给定的离子浓度梯度时, 也会在界面净电荷层形成切向压力梯度 (及可能的电场) 驱动界面流体流动进而拖曳颗粒运动, 分别称为扩散渗 (diffusio-osmosis) 和扩散泳 (diffusio-phoresis) 效应, 这是半透膜运输的重要机理^[79]。

一般而言, 双电层极化的典型场景如图 1.2 (b-f) 所示, 其来源大致可粗略分为三类, 即界面物理化学、几何非均匀、外场作用等^[110,133]。与固体颗粒类似地, 双电层极化常与带电表面的几何非均匀性密切相关, 如带电表面的有限长度或有限曲率等。从前面分析还可以看到, 双电层极化常常伴随着离子弛豫和离子浓度极化效应, 其在本质来源于双电层内切向离子通量的增加, 有时这一效应被形象地称为有效表面电导效应, 如由对流引起离子通量增加的部分被称为对流电导 (convective conduction) 等^[57,106-107]。实际上, 若将电导率视作唯象的表观参数 (例如电解质溶液中的离子电导率), 复杂电荷系统的电导率本质上都是表观参数, 电导率的有限性是电迁移效应与耗散机制的共同结果。因此, 不只是较大表面带电量导致的双电层有效电导率增加, 凡是能够引起双电层内离子通量增强的机制均可能引发离子浓度极化效应, 如界面水动力学滑移或动态 Stern 层^[134-136]、外加压力梯度场驱动的强表面对流^[137-138]、界面应力失配导致的强表面对流等^[106]。此时, 通常还会伴随法向的离子浓度甚至净电荷输运 (transverse ion flux)、扩散边界层 (diffusive boundary layer) 和盐尾迹 (salt wake) 等强非平衡输运行为^[137-141]。实际上, 电动流体力学现象的丰富多样很大程度上来源于上述因素的组合, 其中尤以下面将要提到的非平衡非线性输运为代表。

1.2.2 定量描述: 多物理界面输运的跨尺度建模

考虑到德拜长度刻画了带电界面附近电场的有效作用范围, 其代表了界面净电荷层中扩散层的特征厚度, 也可以看作电动流动现象的特征尺度。考虑到微观界面作用纳米尺度薄层输运对宏观毫微米级粘性流动有显著影响, 电动流体力学建模的核心正是在于双电层内电荷与流体耦合输运行为的解析。这意味着, 如何建立界面自发带电与界面流动输运的跨尺度联系并有效捕捉是其定量建模的关键, 为此需要首先明晰二者的相互影响机制。

对于平衡态双电层, 在带电界面有效电荷面密度给定的条件下, 可采用静电泊松方程与平衡态 Nernst-Planck 方程 (即玻尔兹曼分布律), 确定界面附近电解质溶液中的法向离子平衡分布。其中, 界面有效带电量与界面过剩能量 (即界面张力) 密切相关, 这也是电毛细效应的主要来源。在切向电场作用下, 界面净电荷层内的离子将沿切向迁移并拖曳流体流动, 在完整理论建模和直接数值模拟中常在

所谓的滑移平面上提电势和流场的边界条件。此处，滑移平面指流体可流动区域和滞止区域的交界面、位于扩散层内并接近紧密层和扩散层的交界面，通常可近似认为二者互相重合。滑移平面处的电势称为 ζ 电位，净电荷层外缘滑移速度与界面 ζ 电位紧密相关且通常成正比，具体则以 Smoluchowski 理论相互关联，这也常作为电动流动宏观升尺度粗粒化建模的一种简化有效边界^[142]。通常而言，强电解质溶液中作为屏蔽尺度的德拜长度不超过百纳米量级，系统特征尺度 a 一般远大于双电层厚度 λ_D 。若上述平衡态电荷分布在输运过程中可近似保持，再考虑到此时净电荷层的无量纲厚度 λ_D/a 远小于 1，则可类比边界层理论将系统流动划分为净电荷层内强剪切多物理耦合的内流区和净电荷层外弱剪切以流动为主的外流区。由此，先在内流区解析局部双电层内的电动流动行为获得界面带电量与双电层外缘的有效滑移速度的关系，再将其作为外流区的边界条件求解其中的粘性流动。这种基于匹配渐近展开的宏观有效界面条件在物理化学流体力学领域十分常见，通常将导致流动特征量与界面自发带电量的线性特征^[1-2,4,10,57,105]。

上述讨论中，电动流动对界面自发带电和外加静电场呈现出线性依赖特征。这类线性流动特征很大程度上以薄双电层和平直界面假设、界面自发带电量较小且均匀、弱外场且无诱导带电等条件为基础。当 $\lambda_D/a \gtrsim 1$ 时，对于外流体系将发生显著的离子弛豫效应，上述界面滑移速度的原有概念假设将不再成立，而只能定义有效滑移速度用于逐点修正以近似描述，但这一概念通常已经不具有清晰的物理意义^[16,133]。当界面带电量较大且存在几何结构非均匀^[143-148]、界面给定带电非均匀^[149-156]等额外影响时，则将如上一小节所述发生离子浓度极化和电荷弛豫效应，从而诱导弱非平衡条件下的电动流动行为。不仅如此，若固体侧为界面可极化的金属球或高介电常数介电球，外电场诱导带电也将与物理化学自发带电共同作用，此时界面诱导电荷将与外电场强度相关，由此诱导的电动流动可能呈现出对外电场强度的非线性依赖^[113,118,125,157-160]。此外，上述情形还可以通过不同类型界面的互相组合，形成更为复杂的非对称非线性电动流动行为^[112,119,161-163]。至此，界面自发带电状态通常仍然是提前给定的，此时界面自发带电与界面电动流动在薄双电层情形仍然可以设法通过摄动展开方式实现从微观纳米尺度到宏观毫微米尺度的升尺度关联^[112,117,126,137]。在上述情形中，双电层内离子分布可能偏离平衡态并导致流体流动呈现非线性效应甚至失稳，但其界面带电与电动流动仍然属于界面物理化学动力学意义上的单向弱耦合关系。

实际上，还存在界面带电与电动流动输运双向强耦合的情形，此时界面物理化学动力学行为将导致界面带电状态的局部调整从而允许非零的界面法向离子通量。这时，界面带电（物理吸附或化学反应）将与离子输运和流体流动行为深度耦合，

还需要增加界面物理化学吸附动力学描述,以刻画界面电荷调整意义上的非平衡双电层输运行为。例如,当系统界面存在电势决定离子的浓度梯度(pH梯度)时,将导致固体壁面自发产生非均匀的表面电荷;即使是支撑电解质离子的浓度改变也会造成固体壁面的局部电荷调整,因此一般溶质离子的浓度梯度均会引发固壁的非均匀自发带电(spontaneous heterogeneous charging)。此时若扩散过程仍然占据主导(即为传质控制),则将退化为非均匀带电的电动流动行为,但每一时刻的界面带电状态需实时地由系统界面局部化学环境所定义,由此离子浓度极化效应与表界面非均匀带电的耦合行为,通常会引发强烈的非线性流动行为^[164-167],但此时仍然可以采用摄动展开方式设法求解^[90-91]。反之,若扩散过程不再主导(即为反应控制),则往往还需要引入界面吸附或化学反应的特征尺度甚至会带来固体壁面的沉淀或溶解,这也是界面反应颗粒自驱动行为的重要机理^[133,168-175],此时由于离子输运与流体流动的复杂耦合行为而往往需要直接数值模拟方法才能实现定量求解。作为后者的特殊情形,若界面允许透过离子且均具有较强的离子选择性,则由法向外加电场诱导的离子通量还会引发显著的法向离子浓度极化和非线性流动,以至于形成离子富集-耗尽层甚至引发电对流失稳^[118,120-121,139,176-178]。另外,若系统中存在双电层重叠效应,通道或水膜两侧带电界面相互作用将使得界面带电量 and 三相接触角受其调整,而不再是可任意给定和均匀恒定的独立参数从而显著影响流动行为。这意味着此时恒定电势或电荷密度边界条件将失效,扩散层重叠的窄通道的宽度非均匀性也将引发固壁的自发非均匀带电,这对纳米通道电动流动和液膜润湿动力学行为的定量建模有重要影响^[95,97,179-184]。

作为多物理跨尺度现象(multiphysical transport with scale disparity),电动流体力学研究强烈依赖于宏观粘性流动毫微米尺度(电动)与微观界面作用纳米尺度(带电)两个视角之间的交互与共同发展。实际上,界面电动输运机理的一般分析框架与前面已述的匹配渐近展开方法思路类似,即先获得扩散层内的电势分布和离子非平衡输运行为,再计算扩散层的总切应力从而获得速度和应力在扩散层外缘的渐近匹配有效界面条件。其中,需要提渐近匹配条件的物理量一般包括电势、浓度及其通量、速度和应力等。由此,可对界面电动效应建立较为清晰的物理图像并用于进一步分析外流区的粘性流动行为。这意味着,一方面需要从宏观到微观逐步分析聚焦、提炼关键问题,即构建电动和带电机理模型以定量研究电动流动模型系统,指导界面带电测量以归纳微观定量规律;另一方面需要从微观到宏观强调综合应用、实现定量预测,即从实验数据中提炼出一般的带电机理并衔接微观界面作用带电与宏观电动粘性流动,指导电动流动模型系统的理论建模与应用机理研究。这种“界面带电性质实验测量紧密依赖于界面带电和电动流动机理

建模”的自我指涉的特点，使得电动流体力学的研究通常都需要作多物理特征和跨尺度建模的整体性考虑。这也是电解质溶液界面系统作为复杂系统的研究挑战所在，因此通常要求采用理论模拟求解与物理实验测量相结合的研究方法。

1.3 有何独特：液液多相软扩散界面带来的交叉学科特征

电动多相流体力学具有鲜明的学科交叉（cross-disciplinary）特征，这本质上来源于液液界面具有的众多独特物理特征。因液液界面具备更多的理论层次和时空尺度，电动多相流动蕴含的物理也将比传统固液界面电动更为丰富，这都将有助于启发界面电动流动从单相向多相新奇现象的拓展延伸。本节将聚焦油水界面电动流动的独特物理特征和输运机理，首先分析相关的关键物理过程和理论描述，然后从界面物理化学和电耦合力学的行为机理以及物理化学流体力学的研究视角两方面对电动多相流动的特征机理进行简要分析。

从电动多相流动多学科交叉的发展历史中可知，电动多相流体力学的研究始终随着不同学科视野和材料体系的引入而获得新的发展。从广义上讲，其研究对象不仅包括油水界面，还应包括先进制造领域关注的液态金属^[185-187]、新能源领域关注的离子液体^[188-190]以及生物化工领域关注的双水相/双有机相电解质溶液等系统^[191-195]。考虑到对这些系统的液液界面电动输运行为研究方兴未艾、尚未形成完整体系^[113,196-205]，因此暂且不作为本文的重点。不过下面不少讨论对于这些系统也是适用的。

1.3.1 电动多相流动：基本特征和理论层次

与固液界面不同，液液界面属于典型的多相软界面（multiphase soft interface）。考虑到电动流动的核心来源于界面的多物理非平衡输运行为，聚焦液液界面在平衡态界面物理量和离子分布、非平衡态界面流动和离子输运两方面的特征，带电液液界面系统的基本特点可具体归纳为

- 物性场量连续过渡：溶剂物性和场量穿越纳尺度溶剂混合层连续变化；
- 离子可透过易吸附：离子在界面两侧纳尺度扩散层呈现分配和吸附行为；
- 界面可变形易流动：界面可沿法向变形或沿切向在剪应力或外场下流动；
- 离子可滑移易极化：界面离子在外场下沿界面滑移积累或跨界面输运。

电动多相流动的多相软界面特征为其多物理耦合输运行为的描述带来了更多理论层次，其具体可分为如下相互耦合作用的三要素：

- 连续介质的电动力学：带电多组分液液界面作为含自由电荷的可变形非均匀连续介质，其演化需要多相电动力学和电耦合力学描述；

- 多相界面流动与润湿：多相界面流动建模决定了界面传质（离子输运）描述方案的选取，包括液液两相界面和三相接触线动力学；
- 界面带电与离子输运：离子在带电液液界面的分配和吸附要求充分考虑界面物理化学动力学，包括平衡态自发带电和界面离子输运。

在界面物理化学行为方面，油水界面的自发带电行为对油相和离子的性质均特别敏感，这表明界面带电机理在电动多相流动行为研究中较为关键。对于油相极性较弱或体系中仅存在常见简单无机离子的情形，由于此时油相介电常数约为水相的 1/10，离子从水相到油相的转移自由能垒通常在 $100k_{\text{B}}T$ 量级^[206]。这意味着离子向油相的扩散效应较弱从而在油相中的浓度非常小，因此离子分配行为对界面带电的贡献十分微弱。然而，对于油相极性较强且体系中存在有机离子的情形，油侧离子分布的贡献可能将不可忽略，这实际上正对应于典型的 ITIES 体系。由此，将衍生出油相溶解的微量离子对液液界面应力匹配的影响、界面吸附或分配等复杂带电机理对两侧电极化状态的影响、跨界面离子输运对非平衡电动流动的影响等问题，这都依赖于对界面复杂带电机理和离子输运行为的有效模型描述。

在电耦合力学行为方面，液液界面的易流动性使其电动流动行为通常并不再具有基于界面滑移速度的线性特征，而是常常表现出对界面切应力匹配和两侧流体导电介电性质的依赖行为^[106-107]。这种依赖性还将与界面离子非平衡运输的新特征相关联，如液液界面的易流动性和离子易吸附性导致带电非均匀和离子浓度极化、界面可极化性和离子可透过性导致双侧运输耦合等，同时还将呈现出多界面的电动协同效应等界面流动行为。因此，为理解液液界面在上述界面带电、离子输运与流体流动之间的非线性非平衡耦合输运行为，需要同时对界面带电行为与电动流动行为建立可靠的机理模型以捕捉关键物理机理，同时通过适当的升尺度粗粒化方法获得渐近匹配有效界面条件实现多物理跨尺度输运行为的定量预测。

不仅如此，除水银-电解质溶液界面外，不混溶液液界面一般并非严格平整的几何面，而是存在亚纳米厚度的溶剂混合层^[207]。从粒子动力学机制上讲，溶剂混合层由表面涨落耗散及分子热运动形成，其厚度与系统温度、两相溶剂均匀混相的化学势性质、两相溶剂非均匀混合界面的过剩能量等有关。这在一定程度上类似于固液界面上的原子级粗糙度，但液液界面还具有自身流动性和溶质可滑移特征，这一点与固液界面十分不同。在物理化学流体力学对多相流动传质现象的研究中，界面有限厚度的溶剂混合层常通过间断界面极限的方式，等效为物理量间断分布在两侧的吉布斯分割面（Gibbs dividing surface），进而采用带有界面连接条件的间断界面类宏观理论描述和求解^[208-209]。

然而，对于带电液液界面而言，不仅界面本身存在亚纳米厚度、物性和场量连

续变化的溶剂混合层 (界面相), 界面两侧的扩散电荷层也具有纳米量级的厚度, 同时溶质离子还在可变形易流动的液液界面附近存在吸附与透过等行为。对于双电层厚度与界面溶剂混合层厚度相当的情形, 界面相的电容充电、剪切率和浓度梯度带来的额外电势、速度和切应力跳跃可能无法忽略。因此, 有必要需要通过扩散界面类模型的定量数值模拟求解, 为宏观间断界面类理论提供界面连接条件的修正^[92]。这意味着, 电动多相流体力学除具备微观界面带电与宏观电动流动的物理图像相结合、理论模拟求解与物理实验测量的研究方法相结合的特点外, 还需要采取扩散界面和间断界面的定量描述相结合、扩散界面直接数值模拟和渐近匹配有效界面条件的建模手段相结合的观点。需要注意的是, 应区分扩散界面类模型中物理量连续分布的有限厚度溶剂混合层 (finite-thickness solvent mixing layer)、间断界面类模型中液液几何界面两侧的界面连接条件 (interfacial condition) 和匹配渐近展开方法中两侧扩散层外缘之间的有效界面条件 (effective interfacial condition), 这也反映了带电液液界面电动多相流动的跨尺度物理和建模特征。

1.3.2 案例分析: 诱导电荷扩散渗和渐近匹配有效界面条件

更完整地讲, 带电液液界面属于典型的可耦合跨界面离子运输的多相软扩散界面 (multiphase diffuse soft interface coupled with interphase ion transfer)。正是上述特征引入的新的多物理特征和跨尺度研究视角, 赋予了电动多相流体力学以定义一个真正的新交叉学科 (interdisciplinary) 的潜力而非仅仅作为已有学科交叉 (cross-disciplinary) 的一个案例。如前文所述, 诱导电荷扩散渗效应和渐近匹配有效界面条件 (及扩散界面模型) 在近年来逐渐得到学界的关注和重视。这里将通过对二者的简要介绍展现交叉学科的形成脉络与物理意义, 进一步展示液液界面电动的独特物理特征和重要影响, 更完整的讨论见第 2 章和第 3 章。

诱导电荷扩散渗 (induced-charge diffusio-osmosis) 效应。半透膜是人类认识微纳尺度界面运输的一个重要起点, 其历史可追溯到 20 世纪初以 F.G. Donnan 为代表的学者对生物膜电生理效应可能机理的研究^[35,210-212]。在一定程度上, 同种溶液间的人造弹性半透膜以及多种溶液间的不混溶界面 (即 ITIES 体系) 都可以作为生物膜的人造模型系统。其中, 后者还同时具有离子选择性透过 (selective permeability) 和特异性吸附 (specific adsorbability) 性质, 因此还可用于进一步类比镶嵌在生物膜上可流动的离子通道行为。半透膜相关的扩散渗运输机理在胶体与界面科学 (colloid and interface science) 和膜科学 (membrane science) 领域十分常见, 近年来已有 J.L. Anderson^[105] 以及 S. Marbach 和 L. Bocquet^[79] 等人的系统综述给予了透彻梳理与启发性展望。其中, 法向界面作用和切向浓度梯度诱导的渗透压梯度是半透膜浓度差引发溶液跨膜流动的核心机理, 其粒子动力学图景与

A. Einstein 发展的扩散理论和后来形成的涨落-耗散定理也密切相关^[9,128]。

相比之下, 脱胎于液液界面电化学 (electrochemistry) 领域的 ITIES 系统的扩散渗效应至今仍未有清晰的认识。更一般地, 对于电解质溶液与导电液体交界面在外场作用下诱导产生的扩散渗效应, 最早见于 A.N. Frumkin 和 V.G. Levich 的系列研究^[53,53-56]并在 Levich 专著中被专门提及和系统论述^[57], 其主要关注了电解质溶液中的水银液滴在外电场作用下的电迁移行为。该系列研究特别关注了外电场在界面诱导电荷非均匀分布可能引发薄双电层条件下的电毛细效应, 其引发的界面张力梯度将直接影响界面应力分布和两侧的应力匹配行为, 特别地将引发滑移速度的显著增加。然而, 尽管其理论预测能够与实验定量较好吻合, 但这一物理图像因其对双电层内的电动输运采用了看上去过于简化的 Helmholtz 双电层模型和平衡态热力学处理, 因此始终未引起学界的充分重视, 甚至备受质疑^[76,213]。

直到近年来, A.J. Pascall 和 T.M. Squires 在其一篇回顾性文章中, 重新考察了电解质溶液与导电液体条带交界面附近的电动流动行为。对于导电液体为液态金属的情形, 该研究指出由于金属界面附近的电渗作用十分微弱, Frumkin 和 Levich 等采用的电毛细理论处理方法可捕捉起主导作用的扩散渗行为^[41]。与半透膜两侧为给定浓度梯度不同, 扩散渗效应是由外电场诱导液态金属界面非均匀带电和附近双电层的切向浓度梯度引起, 其通过法向渗透压的切向梯度引发界面 Marangoni 应力 (等效电毛细效应), 进而可诱发导电液体条带内部的流动行为^[79]。值得注意的是, 液态金属条带因其内部无法容纳电场力而将导致渗透滑移显著增加的效应, 这一结论在稳态下可从液态金属直接推广到更一般的导电介电液体界面 (即 ITIES 体系)。Pascall 等人指出, 对于一般的导电介电液体条带与电解质溶液形成的理想可极化界面, 在稳态条件下均会由于条带内部扩散渗作用与电场力的抵消导致渗透滑移速度的增加。然而, 当液液界面带电量较大时, 条带内电解质溶液中的电渗作用与扩散渗作用可能不再平衡, 而是会引发流动电势效应并在条带内部引入净电场力, 上述影响可能会减弱渗透滑移速度的增加效应^[41]。

上述研究反映出, 导电介电液体和液态金属在电动流动行为上存在本质差别。实际上, 在导电介电性质方面, 导电介电液体条带内的溶质离子具有相对有限的迁移率, 其与溶剂背景之间相互作用引发的扩散渗作用将难以忽略。这一效应在 Levich 书中已在乳液体系下被简要提及并采用了电毛细效应的类似方法处理, 但其准确性及同扩散渗视角的等价性仍然缺乏研究论证^[57]。除了扩散渗效应, 因导电介电液体还可以容纳有限的电场, 电渗效应将可能不再可忽略, 此时界面应力匹配关系的可能性也将由此变得更加丰富^[41]。在界面带电特征方面, 与液态金属通常通过外场诱导或化学反应形成双层净电荷层不同, ITIES 体系还可能通过界面

吸附离子而形成三层净电荷层, 并直接在液液界面上诱发非均匀带电行为。此时, 跨界面离子输运及界面两侧的电动输运耦合将更加复杂, 并且体相浓度切向梯度引起的扩散参与界面过剩浓度切向梯度引发的 Marangoni 流动 (电毛细效应) 之间将存在一定程度的模糊地带^[105,214]。

渐近匹配有效界面条件 (asymptotic-matching-based effective interfacial conditions) 和扩散界面模型 (diffuse interface model)。电动流动的理论求解主要基于间断界面类模型, 其发展早期多采用弱外场极限的正则摄动方法, 其获得的半解析半数值解对于参数化曲线结果的间接机理分析^[76,213,215]。与其不同的是, 奇异摄动渐近展开 (singular perturbation asymptotic expansion) 方法则基于薄双电层假设, 能够通过升尺度粗粒化方法基于间断界面模型的界面条件直接给出有效的界面输运匹配条件^[57]。其不仅可以为界面附近的离子输运与流体流动提供较为清晰的物理图像, 还可将适用范围拓展到强电场下的电动输运行为研究。与固液界面在 20 世纪 80 年代前后即出现了从正则摄动到奇异摄动的过渡不同^[10,105], 带电液液界面电动流动体系直到最近 10 年左右才陆续出现了以液滴电泳^[106]、气泡电泳^[107]和液滴扩散泳^[216]为代表的奇异摄动理论方法应用。由于大多数液液界面电动流动系统均可满足薄双电层假设, 因此奇异摄动方法在近年来被广泛应用于液液界面电动流动, 其通过获得渐近匹配有效界面条件并用于电动流动求解和特征机理研究^[80,98]。其中, O. Schnitzer 和 E. Yariv^[90]、Y. Mori 和 Y.N. Young^[91] 的研究尤为引人关注, 该系列研究具有两点主要的相似之处, 这里部分参考了 M.Z. Bazant 等人发表的评述性文章^[41,93]。不过需要注意的是, 二者均采用了宏观间断类理论模型描述, 在界面溶剂混合层厚度与双电层厚度相比不可忽略的情形, 其理论形式和结果还需要基于扩散界面类模型的定量数值模拟结果进行界面条件的修正^[92]。

其一是, 二者均关注了弱导电介电体在电场下的流动行为, 并首次系统考虑了界面吸附分配等自发带电机理和电荷扩散和对流输运机制的解析。从研究对象上看, 弱导电介电体在电场下诱导带电与流动的行为在传统上属于电耦合流体力学 (electromechanical hydrodynamics), 其中基于漏电介电体 (leaky dielectrics) 模型的经典电流体力学理论已相对成熟, 详见相关综述^[88-89,217-219] 和专著^[220-222]。上述两篇论文均将界面带电机理以及净电荷层内的电荷扩散 (及可能的弱电解质电离行为) 和对流影响引入弱导电介电体的建模, 并采用以匹配渐近展开方法为代表的奇异摄动升尺度粗粒化方法, 最终得到了 Taylor-Melcher 漏电介电体模型^[72,75]。这一处理的影响是深远的, 其在一定程度上意味着对弱导电介电体的研究逐渐从经典电流体力学过渡到了电动多相流体力学的研究范式。

其二是, 二者均采用典型的 ITIES 系统图像关注了部分不可极化界面两侧电导

率比值及其对液液界面电动流动影响的机理,并首次基于界面自发带电的界面动理学图像给出了较为系统的解释。从研究对象上看,界面物理化学动理学和传质对流体流动的影响在传统上属于物理化学流体力学 (physico-chemical hydrodynamics)。近年来,液液两相界面系统的物理化学流体力学逐渐成为较为活跃的研究领域,如界面物理化学自驱动液滴^[81-84,161,223-225]与界面化学耦合流动模式^[176,192,226-234]等。ITIES 界面对不同离子具有选择透过性 (selective permeability),并且界面两侧的离子输运可能呈现强烈的耦合行为^[41],这使得由其组成的液滴在一定程度上具有了类似囊泡的性质但界面本身更“软”^[80],这为基于物理化学两相流体力学构建模拟生物膜系统行为的人造体系提供了新的可能性^[235-240],也使该系统逐渐重新进入了胶体科学的视野。

1.4 到何处去: 电动多相流动的典型应用背景

油水界面可自发带电和电动流动,这为多相流动系统的理性设计与主动调控提供了新的可能。电动流体力学现象来源于电解质溶液中带电界面附近带净电荷的流体层,液液界面电动多相流动则进一步涉及多相界面变形运动与界面离子相间输运耦合行为。因此,界面附近扩散电荷层对外场激励的敏感性赋予了藉由多物理场调控多相流动的潜力。实际上,不仅背景流场和外电场可以引发界面传质与流动的电动耦合输运,外加温度场梯度和浓度场梯度也能引发类似的多物理耦合界面输运,由此在界面张力及其梯度等传统多相界面调控策略基础上增加了许多重要维度。除独立液液界面系统在微纳尺度或界面附近存在外场时的电动流动作用尤为显著外^[115-116,241],带电液液-固液界面的水动力学耦合以及可能的纳米尺度表界面相互作用也是液液界面电动多相流动区别于传统固液界面电动流动的重要特征,其中后者在本质上也属于微纳尺度现象^[242]。

电动多相流动的上述特点极大扩展了多相界面演化的调控手段,对指导工程应用有重要的潜在价值。实际上,自发带电油水界面的电动多相流动现象在生物医药、先进制造、资源环境、新能源等领域均有广泛应用。本节将以多相界面自发带电与离子输运、多物理场耦合多相流动等基本物理过程为线索,简要梳理与油水界面(也包括部分气水界面)电动多相流动有关的各类应用场景。

1.4.1 界面自发带电与离子跨界面输运调控

多相界面的自发带电与胶体粒子的稳定性密切相关,并将影响其后续的动力学演化过程。近年来,随着微纳化工技术和显微观察能力的不断进步,纳米气泡 (nanobubbles) 体系的独特特征及其在能源生物化工等领域的潜在应用引发了广泛

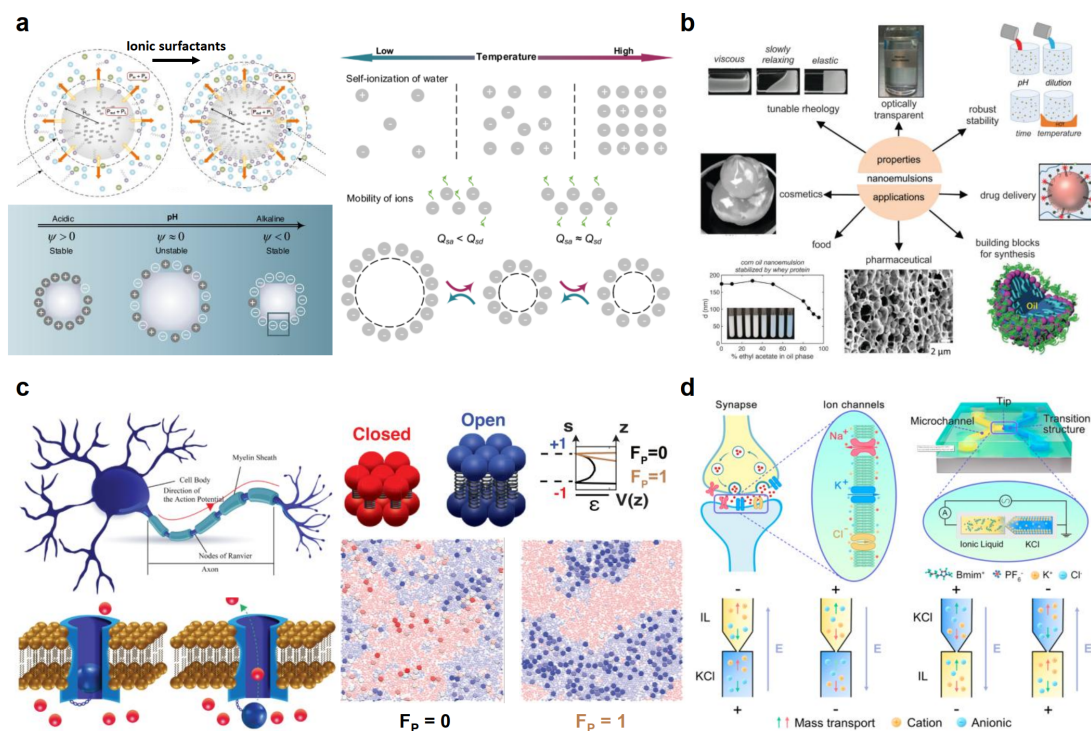


图 1.3 电动多相流的典型应用场景：界面带电与电荷动力学。(a) 体相纳米气泡的稳定机制^[243-245]；(b) 纳米乳液的应用举例^[246]；(c) 离子通道及其演化动力学的介观模型^[247-248]；(d) 不混溶液液界面模拟突触跨膜离子输运整流行为^[249]。

关注^[243,250-251]。表面或体相纳米气泡的稳定性对于理解与指导矿物浮选、电解制氢有重要意义^[252]，然而经典理论无法解释气泡尺寸达到纳米量级时为何不会溶解湮灭。相继有研究指出，与表面纳米气泡可能由于界面非均质性带来的钉扎而稳定不同，界面自发带电以及界面热涨落可能在体相纳米气泡的稳定性中扮演了重要角色，由此有望通过 pH、溶液浓度、表面活性剂、温度等化学环境实现纳米气泡体系的稳定性调控^[243-244,253-257]（如图 1.3 (a)）。不仅如此，纳米气泡在表面或体相的成核演化过程对电解制氢中气泡生长等后续动力学行为也有重要影响，近年来对此已有实验表征与多尺度模拟等研究，但其相关具体物理机制尤其是界面带电的影响还不甚清晰^[245,258-260]。此外，微纳尺度下的离子限域效应也有望促进化学合成（chemical synthesis）的发展，以微米液滴为代表的胶体粒子也由此提供了良好的平台^[261-262]。

多相界面相互作用很大程度上决定了胶体粒子体系的稳定性及其自组装或相分离行为，其中就包括不可忽略的静电相互作用。以非极性油为代表的疏水表面自组装和相分离行为被认为可能与蛋白质折叠、生物大分子组装、无膜细胞器形成等生命起源中的重要中间过程密切相关，因此如何解释疏水表面之间的相互吸引作用一直以来是界面科学领域关注的重要问题^[263-269]。一种可能的重要机制是，

疏水表面间的位置改变会引起包含内能与熵贡献的吉布斯自由能改变, 进而结合能量最低原理给出解释^[270-273]。近年来, 陆续有研究表明疏水表面可能存在电荷转移导致的自发带电^[207,274-276], 这将对疏水表面相互作用机理理解带来重要影响, 然而疏水界面自发带电机理至今仍不清晰。此外, 纳米乳液 (nanoemulsions) 体系的表面修饰和自组装性质则将影响靶向药物输送体系的构建与制备^[246,277-279] (如图 1.3 (b)), 其作为复杂流体系统的电流变行为也将有助于提供软物质系统的主动调控策略^[280-284]。

液液多相界面既天然具有对跨界面运输离子的选择透过性, 还表现出许多其他体系难以具备的法向可变形与切向易流动性特征, 这使其可能适于作为生物膜跨膜运输的人造模拟体系。早在 20 世纪 50 年代, Hodgkin-Huxley 便基于实验数据和细胞膜上具有离子特异性的通道位点的猜想假设, 建立了半唯象的动作电位发放模型^[285]。20 世纪末, 结构生物学对通道蛋白构象的成像则进一步确认, 离子通道作为生物膜跨膜主动运输的重要结构与电生理行为密切相关^[286-287], 其中通道蛋白在生化刺激下的构型改变是其具有动态离子选择透过性的重要机制^[247] (如图 1.3 (c) 左侧)。由于可变构型的离子选择性界面常常具有可调整的滞回线特征, 因此相应的仿生忆阻器体系常见于类脑计算或计算神经科学中^[288-290], 甚至已经用于构建简单的神经网络计算体系^[290]和离子电子耦合输运元件^[291]。界面的离子选择性与跨界面离子运输的非对称性密切相关, 许多研究借鉴纳米流控或化工领域的通用做法, 采用输运位点固定的离子通道或离子选择性膜^[292-294]。这一做法可以在一定程度上实现基于忆阻器元件的仿生计算体系构建, 但难以捕捉与离子通道构型转换与分布演化的动力学行为^[248] (如图 1.3 (c) 右侧)。

考虑到不混溶电解质溶液界面兼具离子选择性、软界面流动性与协同离子跨界面输运 (facilitated ion interphase transport) 等特征^[80,295-297], 因此适于构建同时满足类脑仿生神经计算系统构建与生物离子通道机理研究需求的人造系统。早在 20 世纪 20 年代, 便有学者猜想液液界面的跨界面离子分布与细胞膜的离子选择性存在类比的可能^[298]。近年来, 不混溶电解质溶液界面系统已被用于初步探索基于纳米器件构建类突触系统的可能性^[249] (如图 1.3 (d)), 后续或可类比在囊泡界面耦合环状分子进一步完善相关研究^[299-300]。此外, ITIES 体系在生化系统中还用于构建电化学扫描探针 (scanning electrochemical microscopy) 和阿升移液器 (electrochemical attosyringe) 并获得了广泛应用^[43,45-48,301]。

1.4.2 外电场作用驱动的多相界面流动调控

液液界面可自发带电并存在双侧扩散层, 同时也是具离子选择透过性的软界面, 这为机械制造和生物化工领域的诸多场景提供了施加外电场调控的新可能。液

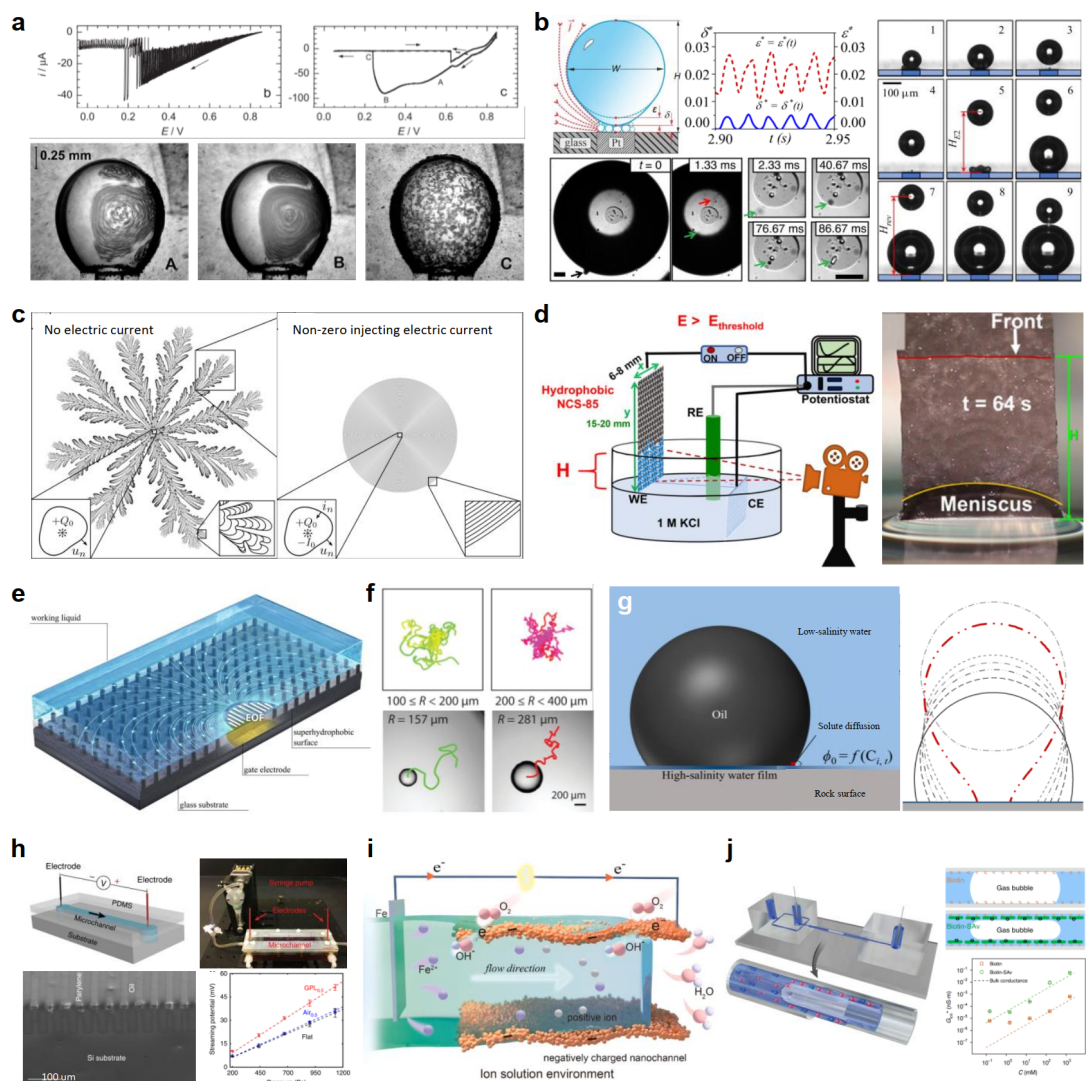


图 1.4 电动多相流动的典型应用场景：两相电动流动与润湿动力学。(a) 不混溶电解质溶液液滴在法拉第电流作用下的界面流动可视化^[302]；(b) 电解水过程中的氢气泡动力学，包括气泡振荡、微气泡聚集、界面微液滴喷射、气泡反向运动等^[303-306]；(c) Hele-Shaw 系统中电流注入抑制两相驱替粘性指进^[307]；(d) 导电纳孔介质的电解质溶液电毛细渗吸^[308]；(e) 超疏水表面的电渗流动增强效应^[309]；(f) 有机溶液中溶质梯度驱动的液滴运动轨迹^[225,310]；(g) 低盐度水驱油滴剥离过程中的离子改变润湿性效应^[311]；(h) 浸液滑移表面的流动电势增强效应^[312]；(i) 蒸发驱动的纳米通道能量转换^[313]；(j) 纳米通道气泡润湿水膜介导的表面生物传感^[314]。

滴电泳是获得液液界面带电性质的重要基础性方法^[11], 而乳液在电场作用下的动力学性质在微流控液滴分选中有广泛应用^[315-318]。由于液液界面是具有流动性的软界面, 液滴在电场作用下的变形、破碎与融合行为与胶体领域的电场破乳直接相关^[319-322], 而液液界面失稳引起的盐溶液电喷雾 (electrospraying) 和聚合物电成型 (electropatterning) 现象则在微化工、先进制造、新材料研发等领域有广泛应用^[262,323-328]。

离子选择性表面附近电解质溶液在外加法向强电场作用下诱导的电对流效应广为存在, 在微流体驱动、脱盐脱重离子等领域有重要应用^[121,329-331]。而以 ITIES 为代表的液液界面作为典型的离子选择性表面, 也可能呈现电对流现象并可能引起界面失稳。该现象已在电化学领域被广泛观察到, 并被命名为界面湍流^[226,230,302] (如图 1.4 (a)), 然而至今仍然鲜有完善的理论解释。值得关注的是, 细胞膜作为具有离子选择性的软界面同样在外界电场激励下做出响应^[247,332-333], 其中电穿孔作为研究生物膜流动性、离子跨膜运输与生物电效应的代表性技术, 已有至少 30 余年的历史^[334-336]。考虑到液液界面的跨界面电荷运输与界面流动存在深度耦合, 这使得对 ITIES 系统电动多相流动行为的研究有可能促进对细胞膜离子运输与力学行为耦合的深入理解, 对于理解细胞膜体系功能、神经电生理机制甚至神经网络作用都具有一定的基础启发意义。

近年来, 随着以氢能为代表的新能源逐步得到广泛关注, 作为重要制氢方案的电解水引发了学者的研究兴趣。实际上, 电解制氢过程中在不同外加电压下将呈现出不同的电流动态响应特性, 这与电极附近多物理场耦合的氢气泡动力学行为密切相关, 而氢气泡的形成与脱附效率也将反过来影响电解制氢的反应制备效率^[304,337] (如图 1.4 (b))。例如, 电化学作用下的表面纳米气泡成核^[259], 溶质离子浓度与温度梯度驱动的界面 Marangoni 流动^[338-341], 电喷雾效应与气泡内微液滴积累^[306], 固体壁面微结构与润湿性影响三相接触线动力学^[342]等。特别地, 包括界面吸附电荷所受电场力在内的受力平衡对氢气泡动力学起到了至关重要的作用, 如气泡界面振荡与微气泡聚集^[303]和多气泡界面相互作用与合并^[343]等, 然而目前对其认识仍不清晰^[305,344]。

微纳尺度通道中的流体驱动需求在微流控和生物化工领域广泛存在。由于通道的体积-面积比较小, 若采用压力泵驱动, 则所需静水压差过高而将难以实现。此时, 通常可采用电渗泵, 即通过溶液中的支撑盐离子在固壁界面形成净电荷层, 并通过布置电极等方案施加外电场以电渗流动的方式实现驱动。在许多情形下, 某些导电性较差的介电液体体系同样面临微纳驱动的需求, 其由于本身难以导电而不易直接通过外加电场方式驱动。因此, 在传统上可采用电流体泵或电导泵实现,

其通过外部施加较强电场的方式增强其导电性从而实现驱动, 例如向弱导电液体中注入电荷、感应产生非均匀电导率、引入杂质离子或激发弱电解质电离等^[345]。然而, 其所需外加电压通常较高, 难以适用于微流控系统、电喷墨打印等需要优良适应性 (adaptability) 和便携性 (portability) 的场景^[346-347]。

为了克服电流体泵和电导泵的限制性, 考虑到自发带电液液界面有可能直接被静电力驱动, 基于带电液液界面的两相电渗驱动介电液体的思路由此被提出^[348]。然而, 由于液液界面具有可变形和易流动等特征, 因此如何维持稳定形状的液液界面是构建基于液液两相电渗泵的关键。此前, 曾有研究参考生物的皮肤特征采用浸液多孔介质实现了具有易滑移且可恢复液液界面的构建, 然而并未被引入到两相电渗流动领域^[349]。与此同时, 超疏水表面 (superhydrophobic surface) 由于其优良的界面稳定性特征被引入两相电渗泵的原理研究中^[309,350-352] (如图 1.4 (e))。近年来, 浸液滑移表面 (slippery liquid-infused surface) 系统引发了广泛关注, 其通过在固壁刻蚀凹槽微结构并内注入另一种导电介电液体形成带电液液界面, 从而采用外加电场驱动界面运动从而进一步带动主流通道内的介电液体运动^[117]。这启发了通过液液界面两相电渗实现介电液体驱动的新方案, 但其仍然面临外界扰动的效能敏感性问题因此有待进一步优化^[353-354]。

微通道与多孔介质内的两相驱替行为与液液界面张力密切相关, 外加电场既可以直接驱动自发带电的液液界面, 也可通过改变界面张力和接触角的电毛细效应实现两相驱替行为调控。液液界面的界面离子吸附量将在外加电场作用下发生调整从而改变界面张力, 这通常被称作电毛细效应 (electrocapillarity)^[21,355]。在外电场作用下, 微通道或多孔介质内的电动多相流动将同时受固液界面与液液界面电动流动行为影响, 呈现出通过粘性力和压力等作用相关联的水动力学耦合效应, 相关的界面微纳结构与金属电极优化配置有望成为对多相微流动和多相渗流的重要调控手段。例如, 在电解质溶液驱替过程中, 电毛细效应可能与电渗耦合影响两相驱替过程^[356]。又如, 在经典 Hele-Shaw 系统中, 低粘度流体驱替高粘度流体时常会发生被称作粘性指进的界面流动不稳定性现象, 而这在液液界面允许通过法向电流的条件下有可能通过注入电流实现抑制^[307] (如图 1.4 (c))。此外, 外电场下多孔介质结构的电导率测量还可作为地质探测的手段, 这对后边将要提到的自然电位方法是重要补充。

液液界面还可与固体壁面形成三相接触线。外加电场不仅能够改变液液界面的界面张力, 还将影响纳米厚度液体薄膜中的表界面相互作用。固壁上纳米厚度液膜的行为与其两侧界面之间的分离压密切相关^[242], 其中的重要组成部分便是双电层静电相互作用^[357-361]。这意味着, 液液界面自发带电及外场作用下的离子输运

将可能深刻影响纳米厚度液膜相关的平衡态接触角、润湿动力学等特征^[95,362-363]。一个典型例子是液滴的电润湿效应，其在先进制造、微化工等各类场景中广泛存在，并已在基于液滴的数字微流控领域获得重要应用^[85]。

值得注意的是，介电或金属液滴的电润湿行为已在经典电流体力学领域获得了广泛研究。其中，界面净电荷与局部电场通常由外加电场诱导形成，其中多相流体界面在外电场下的运动变形行为通常由单一导体或介电体的电流体力学模型所描述^[86,196,364]。然而，即便对于导电性较差的介电液体，已有研究指出电流体力学中的漏电介电体模型的成立仍与界面带电动力学及界面附近双电层输运行为密切相关^[90-91]。由于润湿动力学属于多尺度现象，而液液界面自发带电现象广泛存在，因此液液界面双电层薄层内的电动输运可能对导电介电液体的电润湿产生重要影响，也有望为电润湿领域的接触角饱和等效效应提供解释^[365-366]等。此外，若多孔介质骨架为导电材料，则固液界面上可能的电化学反应还将影响电解质溶液的电毛细渗吸 (electrocapillary imbibition) 过程，由此提供了潜在的主动调控可能^[308] (如图 1.4 (d))。

1.4.3 离子输运介导的界面调控与能量转换

带电液液界面附近净电荷层中的溶质离子不仅可以在外电场下迁移并拖曳流体形成电渗流动 (electroosmotic flow)，还可以在外加温度梯度或浓度梯度场作用下迁移形成各种形式的渗透流动 (osmotic flow)。与 Janus 粒子通过在粒子界面引入非均质性实现对称性破缺和定向输送不同，物理化学均质的界面也可以在外场诱导的非均匀表界面物理化学动力学作用下产生对称性破缺^[174-175]。例如，在存在外加溶质浓度梯度条件下，液滴可通过利用溶质与液液界面之间表界面物理化学作用的非均匀性，以扩散泳的形式实现某种意义上的自驱动 (self-propelling) 和活性 (activity)^[367]。不仅如此，液液界面本身还可以在非均匀的浓度或温度场条件下形成沿界面切向的 Marangoni 流动^[368]，而跨界面组分输运还可能引发界面对流和局部失稳^[369-375]。若溶质具有较强的表面活性，则其吸附动力学过程将进一步与界面流动相互耦合形成更为复杂的界面流动传质行为^[84,225,376-377]，并可能导致界面动力学失稳更易触发^[378-385]。液液界面流动传质所具有的与界面物理化学动力学的强耦合行为，不仅对于微流控中的液滴操控与药物靶向输送囊泡设计具有重要意义，还是当前从物理化学流体力学角度解析活性物质的研究热点^[105,223] (如图 1.4 (f))。

对于电解质溶液中的带电液液界面而言，由于溶质离子将携带电荷，因此其液滴自驱动行为将比不带净电荷的电中性溶质更为复杂。具体而言，在对称性破缺的非平衡输运条件下 (例如阴阳离子的扩散系数差异^[160]或分配系数差异^[92])，

离子输运将诱导产生内建电场与进一步的浓度极化行为。目前,以两相流动与界面传质动力学耦合为特征的物理化学两相流体力学领域仍然主要关注电中性溶质组成的溶液界面体系^[176,232,386],而对电解质溶液界面体系的界面带电与离子输运行为仍然鲜有研究。值得注意的是,在生物化工涉及的许多实际系统中^[235-240],溶质离子的作用往往十分关键,例如细胞内/外液(intra-/extra-cellular fluid)、血浆(blood plasma)、海水(seawater)、电解液(electrolyte)等。因此,对含电解质溶液体系中离子介导的液液界面流动与复杂输运行为的研究具有十分重要的意义。

对于三相接触线附近的平衡态接触角,在其由固壁上纳米厚度液膜分离压介导时,会受到局部溶质离子浓度的显著影响,这被为离子改变润湿性现象(ion-tuned wettability)^[95]。微通道或多孔介质,电解质溶液离子改变润湿性介导的油滴运移和两相驱替调控在能源资源环境领域有重要应用,如燃料电池气水界面调控^[387-388]、液滴定向富集^[389-391]、有机油污运移降解^[392-395]、剩余油团动用^[311,396-398]等。对于不含外电场的液液两相驱替体系而言,溶质离子组分和浓度的改变将主要借由对界面接触角的调整而实现对微通道或多孔介质内两相驱替的调控^[97,399-400](如图1.4(g))。

离子改变润湿性来自于其浓度变化引发界面带电量调整带来的双电层静电相互作用强度改变,这也意味着溶质离子浓度的时空变化会诱导出润湿性动态变化或在空间中的非均匀分布。特别地,局部润湿性调整所需时间量级可能与离子输运和多相驱替流动的特征尺度相当,因此润湿性动态变化和非均匀分布将可能对润湿动力学耦合的两相流动行为有重要影响^[398]。实际上,这一效应在电中性溶质或颗粒情形存在一个典型的退化案例,即咖啡环效应(coffee-ring effect)^[401]。该效应是指,随着固壁附着着的咖啡液滴中水分的不断蒸发,咖啡颗粒(类似溶质)将向三相接触线附近不断积累,由此形成局部钉扎效应并与接触线动力学耦合形成形态各异的咖啡环。上述机理还可推广到凝结诱导界面流动、流动耦合相分离等更多场景中^[195,232,234],并进一步拓展到含溶质离子尤其是聚电解质(polyelectrolyte)的复杂情形^[203-205]。

液液界面自发带电和电动多相流动是典型的多物理场耦合现象,这意味着相关系统具有实现能量转换与收集(energy conversion and harvesting)以及构建传感器等功能的潜力。其主要涉及的物理原理为外部静水压差驱动下的流动电势现象,也包括蒸腾作用、摩擦发电等辅助手段。

如前所述,流动电势作为典型的电动流动现象,其基本原理是静水压差驱动流动驱动界面净电荷输运形成对流电流,进而在开路状态下于下游不断积累从而形成上下游电势差,由此实现了机械能向电能的转换。然而,固液界面上的流动

电势通常并不高, 因此难以满足实际的应用需求。考虑到液液界面具有本身易流动和离子可滑移特征, 界面电荷对流形成的对流电流显著增强, 因此在系统中引入液液界面通常是提高流动电势从而进一步提升能量转换效率的有效方法。与两相电渗泵类似地, 浸液滑移表面通过设置注液凹槽的方式增强了液液界面的稳定性, 由此被逐渐引入基于流动电势的能量转换系统中^[312,387,402-405] (如图 1.4 (h))。实际上, 含有导电介电溶液的浸液滑移表面还提供了这样一种能量转换的可能性, 即由于不混溶电解质溶液界面存在两侧离子运输的耦合效应, 因此或可通过调节其界面带电状态以实现双侧流动电势耦合, 进而通过凹槽之间的串联实现输出电压的增强。此外, 还有研究在微通道水溶液中引入一系列柱塞状气泡, 也可实现持续稳定的流动电势输出^[406]。

流动电势所需的外部静水压差来源不止可以通过泵压获得, 还可以通过溶剂与大气之间多相界面的蒸发作用实现, 这一灵感最早来自植物中的蒸腾作用^[407], 并逐渐被归纳为所谓水伏效应 (hydrovoltaic effect) 的概念^[408-413]。此时, 流动电势既可以来自水溶液内部液滴或气泡形成的带电液液界面对流^[406], 也可以来自导电基底固液界面上的化学反应或摩擦发电, 这里将引发溶质离子和基底电子之间直接能量交换^[414-417]。对于固液界面的情形, 已有不少研究实现了基于导电基底的蒸腾作用能量收集^[313,418] 并形成了相关综述^[419] (如图 1.4 (i)), 这也促进了热蒸汽发生体系的发展^[420] 并同时启发了湿电转换体系的发展^[421-426]。实际上, 蒸腾作用本身也与植物内部通道传质介导的两相流动调控紧密耦合, 因此也是物理化学流体力学的产物^[427]。

此外, 界面摩擦发电作为机械能向电能 (和内能) 的典型转换途径, 其基本原理是外力驱动摩擦实现界面瞬态电荷极化引发的起电 (electrification), 这使得其十分适合用于自然界中微弱能量的捕捉收集。目前, 该效应已用于成功构建固固界面的纳米摩擦发电机 (triboelectric nanogenerators)^[428]。该原理已被拓展至用于液液与固液界面之间或液液界面之间基于直接摩擦 (或撞击) 发电过程的能量收集, 包括不混溶电解质溶液界面摩擦发电^[429]、基于导电基底的摩擦发电^[430-431]、基于介电基底的摩擦或撞击发电^[432-434] 等。其中, 液滴融合行为与其界面摩擦带电量也密切相关^[435-437]。

能量与信息总是相伴相生。流动电势的多物理场耦合特征不仅涉及从机械能到电能的能量形式转化, 更涉及从机械信号到电信号的信息载体转换。实际上, 流动电势还在地质探测、生物检测中有诸多应用。为了考察地下水流动路径及追踪驱替过程中的多相界面, 地质学者常采用在待探测区域的地表布置外接电极的方式, 通过测量不同电极间自然形成的电势差来间接推测地下岩土中的流动状态, 由此

被称为自然电位方法 (self-potential method)^[438-445]。这一思路在最近也被借鉴到微流控系统中, 其通过构造纳米管道中的柱塞状气泡用于壁面附着生物膜的生化信号检测^[314,446] (如图 1.4 (j))。此外, 对于浸液滑移表面流动电势系统, 有研究发现固壁注液凹槽中的非水相类型对流动电势有重要影响^[312]。受此启发, 基于微流控内构造两相流动电势系统有望为液液界面带电性质的测量提供替代方案^[447], 其具有的平直界面与液滴电泳的弯曲界面相比在物理机理和理论建模的简洁性方面均具有一定优势。

1.5 电动多相流体力学的研究视角和模型系统

由本章前述内容可知, 电动多相流体力学具有鲜明的交叉学科特征。这带来的影响是双面的 (正如液液界面有两个液相侧), 既带来了电动机理研究的新可能性, 又引入了研究方法上的诸多新挑战。在后续章节中, 将着重关注电动多相流动相关的新奇现象机理的可能性设想和研究手段方案的能力建设。

电动多相流体力学的交叉学科特征带来了发展的新可能性。丰富的理论层次为问题剖析提供了多种视角, 如液液界面电化学、胶体与界面科学、物理化学两相流体力学、电耦合两相流体力学等, 这十分有利于通过学科交叉创造新的可能性。从应用基础研究的角度, 溶质离子与溶剂分子流体背景耦合运输的多物理行为引入了外场驱动运输和能量转换可能, 界面净电荷薄层运输通过粘性产生非局域影响的跨尺度特征则连接了微纳技术和先进制造前沿, 而带电液液界面作为非均匀带电多组分系统还可启发其他复杂多体强关联界面体系研究。从电动多相流体力学发展历史的前述回顾中可以发现, 由于电动多相流体力学涉及的学科面非常广, 而不同学科在类似研究对象的关注角度十分不同, 因此相关研究呈现出了一种多学科交替发展的有趣特征。与此同时, 这也意味着电动多相流动的相关文献极为分散, 有关研究散落于电化学和传递理论 (transport process)、胶体科学和界面物理化学、多相流体力学、电耦合力学和电流体力学 (electromechanics and electrohydrodynamics) 等不同子领域的专著和论文中, 这为其系统性的机理研究带来了一定困难, 亟待梳理整合。

为此, 本文将在一定程度上沿袭前人文章对含表面活性剂多相流动的机理分析思路^[448], 结合已有相关研究, 试图从定性和半定量的角度, 针对电动多相流动的交叉学科特征, 采取不同带电界面系统对比的方法, 着重分析归纳 ITIES 体系可能引发的包括诱导电荷扩散渗效应在内的新的电动流动特征机理。结合第 1.2 节对电动流体力学物理图像和研究逻辑的分析和第 1.3 节对电动多相流体力学交叉学科特征的阐述, 电动多相流动的完整描述应当采用将微观界面带电与宏观电动流

动的物理图像相结合、扩散界面和间断界面的定量描述相结合的综合视角。我们将在第 2 章从上述两大研究视角出发, 细致介绍电动多相流物理图像和特征机理。具体而言, 将在第 2 章第 2.1-2.2 节依次剖析电动多相流涉及的液液界面带电与电动流动特征。特别地, 按照 P.W. Anderson 在其著名文章《多则异也》(*More is Different*) 中的观点^[449], 对于以双电层极化 (double layer polarization) 为主要对称性破缺 (symmetry breaking) 机制的电动流动系统, 其特征机理总存在被称为序参数 (order parameter) 的核心控制参数。为此在第 2.3 节, 我们还将借鉴前人综述^[116], 在归纳电动多相流特征机理的基础上进一步提炼可能对其产生决定性影响的无量纲参数。

电动多相流典型场景的流动机理是本文关注的核心问题。结合第 1.4 节对典型应用背景的梳理分析, 电动多相流可归纳为如图 1.5 (a-b) 所示的两种基本形式, 即多界面水动力学耦合的电动多相流动体系, 以及表界面相互作用耦合的电动多相流动体系两类。其中多界面水动力学耦合体系主要涉及含独立液液界面或含固壁约束界面的电动多相流动, 而表界面相互作用耦合体系主要涉及薄膜分离压或润湿动力学耦合的电动多相流动。实际上, 电动多相流的独特之处正在于其常常难以脱离固壁约束而独立存在, 而是存在带电液液界面与带电固液界面电动流动行为之间的耦合, 或是粘性尺度水动力学耦合, 或是纳米尺度表界面相互作用。

本文将重点关注上述应用背景中涉及的主要模型系统, 包括液滴电泳与扩散泳等无固壁约束的自由空间电动多相流动 (如图 1.5 (d) 所示), 两相界面电渗流动、两相界面流动电势、两相界面电对流失稳、浸液滑移表面的电动流动等多界面水动力学耦合体系 (如图 1.5 (c) 及 (e-g) 所示) 以及离子改变界面性质耦合两相驱替、外加电场驱动电动两相驱替等表界面相互作用耦合体系 (如图 1.5 (h) 所示)。我们将基于第 2.3 节对特征机理及相关无量纲参数的归纳梳理, 在第 2.4 节系统分析梳理上述典型模型系统关键机理的现有认识。

电动多相流体力学的交叉学科特征也为其深入研究引入了复杂性。实际上, 定性揭示并定量预测上述可能新机理的需求, 为复杂带电机理建模、两相电动流动机理解析和界面带电性质定量测量等方面的研究方法提出了新的要求和挑战。因此, 有必要采用微观界面带电与宏观电动流的物理图像相结合、扩散界面直接数值模拟和渐近匹配有效界面条件的建模手段相结合、理论模拟求解与物理实验测量的研究方法相结合的综合研究视角。为此, 需要从界面带电实验测量和电动流定量预测的需求出发, 仔细梳理自发吸附分配带电等液液界面复杂带电机理的统一建模描述, 以及液滴电泳等复杂电动多相流行为的渐近匹配有效界面条

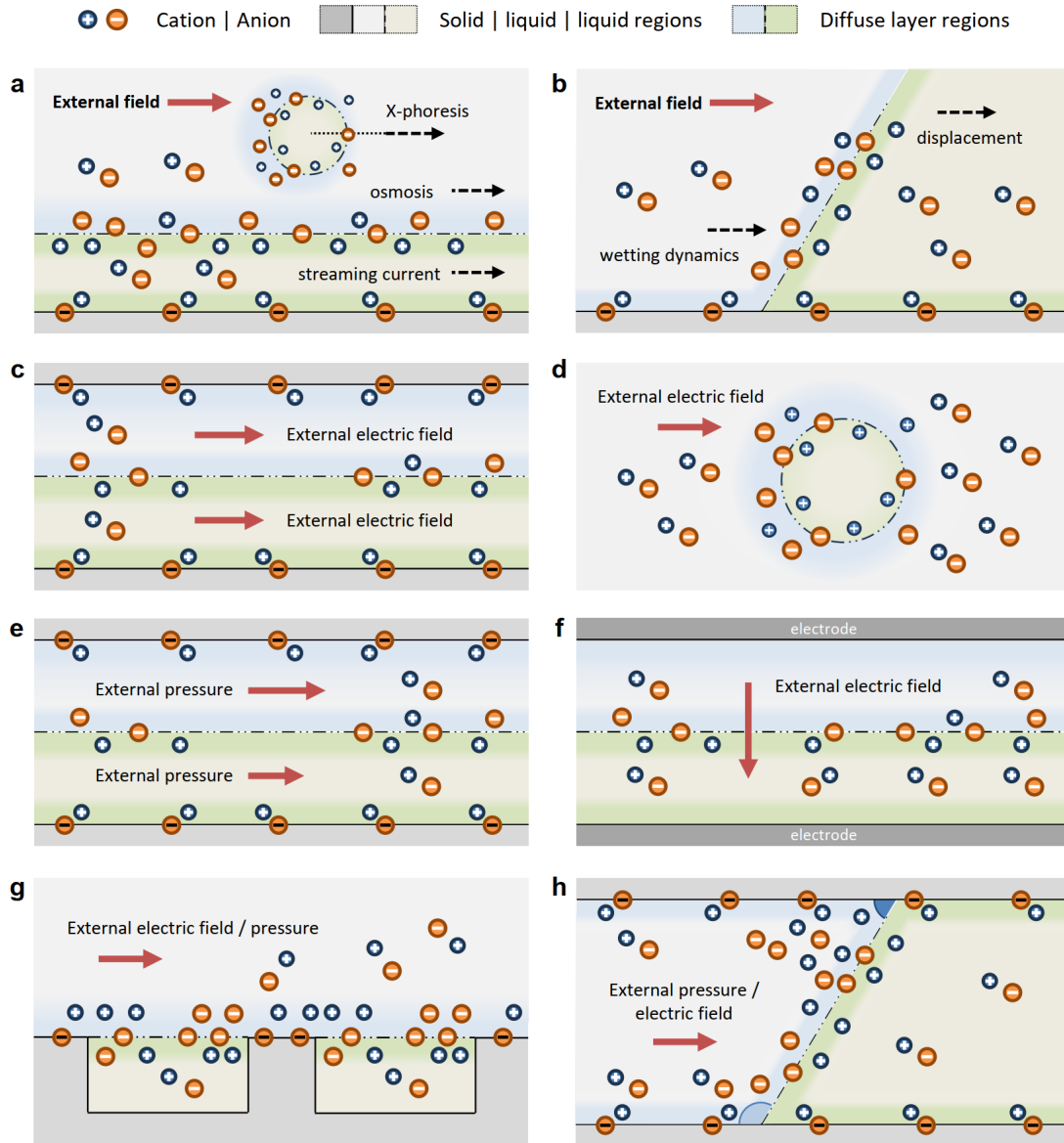


图 1.5 电动多相流动的基本形式和模型系统。(a) 第一类基本形式，即多界面水动力学耦合相关；(b) 第二类基本形式，即表界面相互作用耦合相关；(c) 两相电渗；(d) 液滴电泳；(e) 两相流动电势；(f) 两相电对流；(g) 浸液滑移表面的电动流动；(h) 离子改变界面性质耦合或外加电场驱动电动两相驱替。

件求解方法，重点考察当前其合理性和局限性。我们将在第 3 章聚焦上述模型系统相关的物理建模、理论求解、数值模拟及实验测量等具体研究方法前沿与挑战，以勾勒未来可能的研究重点。

第2章 (对象剖析) 电动多相流的物理图像与认识局限

本章结构 本章重点关注物理机理。具体而言,将依照电动流体力学建模研究的一般逻辑,重点剖析电动多相流动的液液界面带电与电动流动两类场景中具有的独特特征。具体而言,将考察离子-液液界面系统的分配和吸附行为,并与已有相关输运理论和界面电动系统的对比,由此体现液液界面电动多相行为的特殊性与交叉特征。最后将在归纳电动多相流动典型特征机理的基础上,梳理相关模型系统输运机理的现有认识及其局限,展现新现象新机理的可能性。本章对电动多相流动物理图像与特征机理的分析介绍将为下一章更加细致剖析研究现状与局限奠定基础。

本文摘要 不混溶液液界面的带电效应和电动流动现象已有百余年的研究历史。与固液界面相比,液液多相软界面引入的新的物理尺度和理论层次使电动多相流动系统表现出十分与众不同的电动流动行为。本系列综述将关注液滴电泳、浸液滑移表面电动、两相电对流失稳、电动润湿动力学等典型系统,系统综述电动多相流动的物理图像、特征机理、研究方法前沿与挑战,为多相界面流动系统电动输运行为的主动调控提供基础性参考。本文是系列综述的第二篇,将强调采用界面带电机理和电动流动综合研究和界面多物理输运的跨尺度建模视角的必要性,具体从带电机理和电动行为两方面梳理了液液界面的特点,并突出了其界面可自发分配吸附带电、多相软界面流动和离子输运强耦合等特征。在此基础上,本文特别归纳了电动多相流动在界面带电机理、界面流体流动和界面离子输运等方面的特征机理,并提炼了相应的主控无量纲参数。基于此,本文还系统梳理了典型电动多相流动场景的现有机理认识,特别关注了 ITIES 系统电动双侧耦合效应、液滴电泳固化和气泡电泳非线性效应、漏电介电体模型合理性、射流与离子选择性软界面电动不稳定性、两相电动驱替和润湿动力学的主被动调控等未来潜在发展方向。

本文引言概要 即第 2.1 节,包括界面电动一般分析方法与液液界面独特性、多相界面描述模型与电动多相流动建模研究视角分类。

本文展望概要 核心贡献方面,本文强调了近年来逐渐涌现的微观界面带电与宏观电动流的物理图像相结合、扩散界面和间断界面的定量描述相结合的综合视角。双电层极化行为是界面电动输运的特征现象,对其充分理解依赖于建立并衔接的有效带电机理描述和以有效界面条件为代表的升尺度粗粒化电动输运理论。因

此, 需要结合适当深度的理论形式建立清晰的物理图像, 这对于构建或革新具体研究方法至关重要。离子分配和吸附行为的划分抓住了带电液液界面的两类极限特征, 而对界面按可极化特征的划分以及为复杂带电机理构建的统一热力学描述则为其电动流动行为的系统研究开辟了道路^[92]。综合多相流动传质和多相电动运输的多学科交叉视角, 结合固液界面电动运输的已有机理认识, 本文试图理解电动多相流动经典宏观理论中的假设和局限。本文提炼的无量纲参数作为双电层极化行为这种典型“对称性破缺”现象的序参数, 可用于刻画电动多相流动的各类特征机理。为展示特征机理的广泛存在性, 本文还以自由空间中的液滴电泳和含多界面耦合的电动多相流动行为的关键机理分析为例开展了案例分析。在一定程度上, 这对于更为普遍的物理化学两相流体力学和电耦合两相流体力学现象的分析也富有启发意义, 而相关定量研究方法详见本系列综述的最后一篇。未来发展方向方面, 扩写第 2.5.4 节的研究小结即可。

2.1 液液界面带电和电动流动的跨尺度建模

电动多相流动研究的历史悠久、与众不同,但其交叉学科特征使机理研究文献较为分散。本章重点关注电动多相流动的物理图像和特征机理。由第1章中的叙述,界面电动输运问题的一般分析框架是先基于界面物理化学自发带电机理,获得扩散层内的电势分布和离子非平衡输运行为,再计算扩散层的总切应力从而获得速度和应力在扩散层外缘的有效界面条件,由此可对界面电动效应建立较为清晰的物理图像并用于进一步分析外流区的粘性流动行为。

对于液液界面的电动多相流动,从空间尺度上看,油水界面溶剂混合层的特征厚度一般为0.1-1 nm,水相扩散层的特征厚度通常在1-100 nm,而液液两相流动体系的几何尺寸则一般在1-100 μm 量级。在界面附近纳米尺度范围内的带电行为方面,具有物性场量连续过渡且离子可透过易吸附的基本特点,离子在界面附近的浓度分布由此呈现出更加丰富多样的行为。而在界面电动流动行为方面,则具有界面可变形易流动且离子可滑移易极化的基本特点,这显著增加了液液界面电动流动研究的复杂性。不仅如此,由于离子分布改变引起局部电场和流体电场力调整等效应、流体流动引起离子对流输运、流体界面移动引起离子界面作用改变的存在,溶质离子输运、静电场演化和流体多相流动之间实际上存在非线性强耦合作用。

上述讨论反映出,对于电动多相流动现象,此时多相界面的描述至关重要。按照多相界面的描述方式,多相流动的物理模型通常分为间断界面类(sharp interface model)和扩散界面类(diffuse interface model)两类。其中,间断界面模型视界面为厚度为零的几何面,核心是给出各个物理场的界面连接条件,多用于理论分析以获取形式化理论与直观物理图像,但宏观方程往往只能获得特定极限条件下的理论近似解,其适用性往往依赖于数值模拟或物理实验的检验。扩散界面模型则允许界面扩散为有限厚度薄层,核心是相分离和界面张力的实现方式,具有坚实的热力学物理基础并容易耦合复杂界面动理学行为,尽管更加难以获得理论近似解与宏观形式化理论,但适用于多相复杂界面传质机理研究的数值模拟。为简便起见,我们分别称二者为宏观模型和介观模型。

由此,电动多相流动的物理建模有三个视角需要特别区分,即扩散界面描述的溶剂混合层(diffuse interface description with finite-thickness solvent mixing layer)、间断界面描述的界面连接条件(sharp interface description with interfacial condition)和匹配渐近展开的有效界面条件(matched asymptotic expansion giving effective interfacial condition),如图2.1所示。其中,有限厚度溶剂混合层主要用于扩散界面类模型描述的物理量跨界面连续分布,界面连接条件主要用于间断界面类模型描

述的液液几何界面两侧的物理量匹配，渐近匹配有效界面条件主要用于匹配渐近展开求解时两侧扩散层外缘的物理量匹配。这集中反映了带电液液界面电动多相流动的跨尺度物理和建模特征。

然而，当前对电动多相流动的研究通常采用宏观电动流动的单一视角。相比之下，上述将微观界面带电与宏观电动流的物理图像相结合、扩散界面和间断界面的定量描述相结合的综合视角，直到在近年来才逐渐涌现并得到重视。本章对电动多相流物理图像和特征机理的讨论，将充分结合这种跨尺度建模的研究视角开展，其中的典型代表如第 2.2.3 和 2.3.3 小节对界面带电和电动流的宏观和介观理论模型介绍和第 2.4 节基于介观模型和匹配渐近展开理论对特征机理的分析。

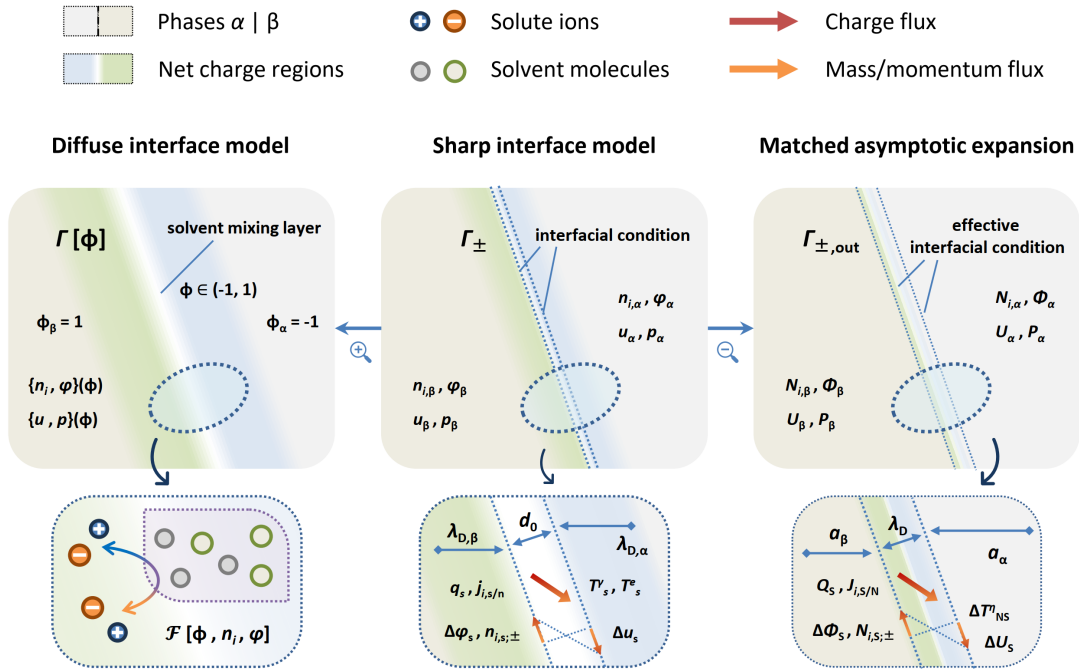


图 2.1 带电液液界面电动流动和运输的三种视角。从左至右依次为，扩散类界面描述、间断类界面描述和匹配渐近展开描述。其中，第一种属于本文约定的介观模型，后两种则属于本文约定的宏观模型及其延伸。

本章将首先梳理来自液液两相界面电化学的液液界面带电基础机理，以及来自物理化学两相流体力学和两相电耦合流体力学的液液界面电动基本模型，分别见第 2.2 和 2.3 节。为将基础带电机理和基本电动模型建立联系，并将其应用于典型场景的关键机理分析，本章将在第 2.4 节通过电动多相流动特征机理梳理和无量纲数提炼，系统构建电动多相流体力学的核心物理图像并试图定义相应的序参数，展现新现象新机理的可能性。最后将紧承本系列综述的第一篇针对典型应用背景归纳的模型系统，在第 2.5 节分析其关键机理并勾勒其未来研究方向。

2.2 液液界面带电：物性场量连续过渡、离子可透过易吸附

本节将细致讨论带电液液界面系统的离子分配-吸附行为并给出相应的唯象热力学描述，同时阐述液液界面带电机制的突出特征与典型特点，为后续微观界面作用带电机理和宏观电动粘性流动特征的跨尺度建模衔接提供理论基础。

液液界面的离子分配和吸附行为是离子-液液界面系统的固有属性，而其中液液界面两侧可能的离子分配效应为其在界面带电行为机理方面带来了比固液界面更多的可能性。实际上，溶质离子在液液界面附近的平衡态分布是液液界面电化学以及胶体与界面科学等领域的重要研究对象，也是液液界面能够通过离子选择性透过 (selective permeability) 和特异性吸附 (specific adsorbability) 性质而类比生物膜离子通道的重要依据。一般地，可将液液界面附近溶质分布特征作如图 2.2 所示的简明划分。针对溶质离子在带电液液界面的分配和吸附，本章第 2.2.1-2.2.2 节将分别简要介绍二者的物理图像和热力学描述。

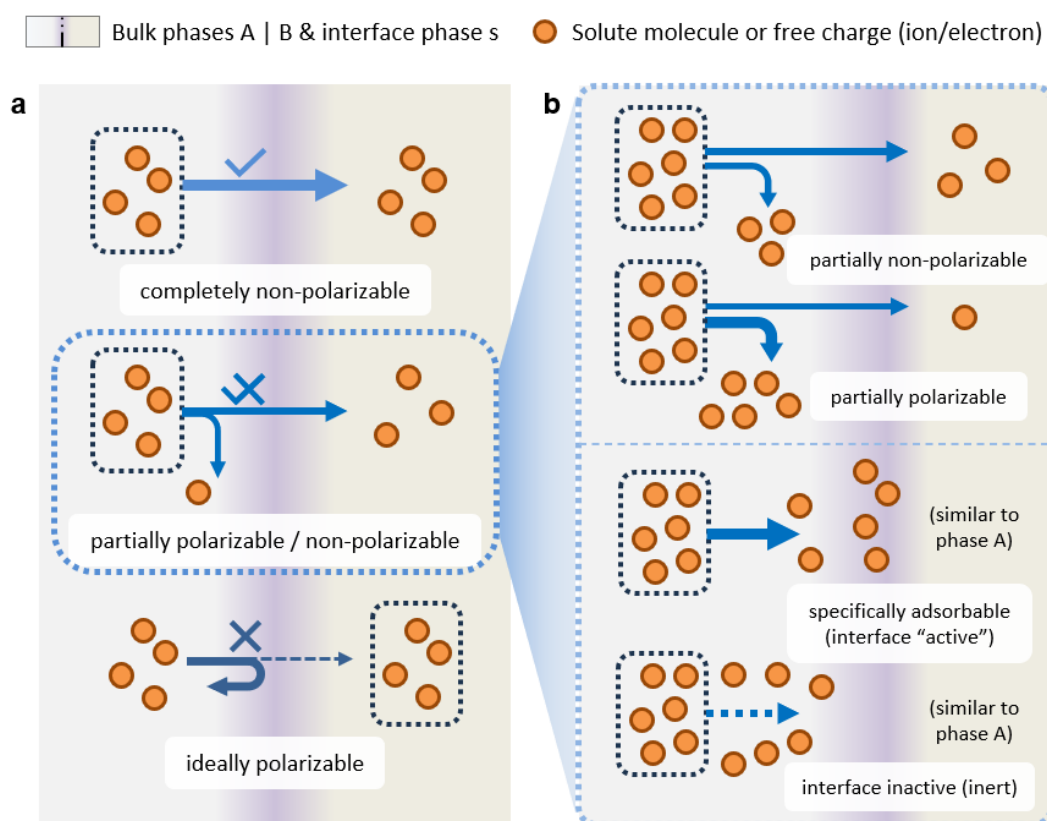


图 2.2 液液界面附近溶质吸附和分配特征的分类示意。(a) 根据溶质在给定外场下能否透过界面可分为完全不可极化、部分可极化 (不可极化)、理想可极化三类；(b) 对于部分可极化的情形，一方面可根据浓度分配比是否接近定性区分为倾向于不可极化或倾向于可极化，另一方面可根据溶质是否存在界面特异性吸附分为界面活性物质与惰性物质。

为给出界面平衡带电特征的定量描述，可引入特定液液界面附近某种特定离

子的单粒子转移自由能和吸附自由能的概念, 这反映了溶质离子与溶剂分子背景相互作用的自由能变化和势场分布。其中, 转移自由能 (free energy of transfer) $\Delta_{\alpha}^{\beta} g_{t,i}$ 为单个离子 i 从界面一侧溶液体相 α 转移至另一侧溶液体相 β 的系统自由能变化、刻画了两侧体相跨界面的势垒高度, 其反映了界面对离子 i 的透过能力 (permeability)。而吸附自由能 (free energy of adsorption) $\Delta_{\alpha}^s g_{a,i}$ 为单个离子 i 从体相 α 吸附到界面相 s (即有限厚度的溶剂混合层) 的系统自由能变化、刻画了界面附近的势阱平均深度, 其反映了界面对离子 i 的吸附能力 (adsorbability)。值得注意的是, 这里对溶质离子与溶剂相互作用采用有效界面势场处理方式背后的物理直观, 与 J.L. Anderson 分析胶体颗粒输运 (colloid transport)^[105] 以及 S. Marbach 和 L. Bocquet 分析渗透作用 (osmosis) 和扩散渗 (diffusio-osmosis) 的界面输运机理时的做法十分类似^[79]。

需要指出的是, 由于电解质溶液的溶质离子携带净电荷, 因此其在界面附近将由静电场介导引发各类复杂极化效应。因此, 这里采用分配和吸附两种行为的分类只是其更一般行为的一种简化和抽象^[295,450]。不过, 这种简化足够把握其主要特征, 并可以十分方便地拓展至界面非平衡输运行为的描述, 对带电液液界面升尺度粗粒化输运行为的机理研究也是十分重要的^[92]。关于分配和吸附行为的统一描述及上述分类方式的局限性, 可参考第 2.2.3 节的讨论。

2.2.1 离子分配行为: 带电液液界面的极化特征

在第 1 章已经提到, 可极化性 (或称极化能力, polarizability) 的概念可以从电动力学中的金属或介电体系统自然地向电解质溶液中的带电界面体系类比, 用于描述外场下带电组分在界面两侧建立新的热力学平衡从而削弱外电场的能力^[6,38,94]。一般而言, 带电组分透过界面形成跨界面法向电流的能力越强, 该带电界面系统的可极化性就越弱。在广义上, 极化特征描述的是特定带电组分和特定界面组成的带电界面系统在外电场下的响应性质, 常用于刻画单一离子在给定界面 (这里称为“带电界面子系统”) 的极化特征。然而在实际使用中, 同样的概念也广泛用于整体描述给定液液界面系统的离子分配行为, 其对于不同离子的极化行为同时做出要求, 由此可对给定液液界面及其中所有溶质离子组成的“带电界面系统”做出分类, 如表 2.1 所示^[451-452]。

表 2.1 带电界面系统的极化特征分类

类型	特征	例子
完全不可极化	带电组分可自由穿过界面而不必跨越相间势垒	$R^+X^-(w) R^+X^-(o)$ 且 $P_{R^+,X^-}^{w/o} \approx 1$
部分不可极化	两相至少含有一种公共带电组分, 其较容易穿过界面	$R^+X^-(w) S^+X^-(o)$, 且 $P_{X^-}^{w/o} \gtrsim 1$ 或界面慢速反应
部分可极化	两相至少含有一种带电组分, 其较难穿过界面	$R^+X^-(w) S^+X^-(o)$, 且 $P_{X^-}^{w/o} \gg 1$ 或界面快速反应
完全可极化	外加法向电压下可快速形成热力学平衡态、允许含有公共带电组分	$R^+X^-(w) R^+X^-(o)$ 且 $P_{R^+,X^-}^{w/o} \gtrsim 1$
理想可极化	两侧带电组分被一几何平面精确分隔在界面两侧	液态金属/空气 水, $R^+X^-(w) S^+Y^-(o)$ 且 $P_{R^+,X^-}^{w/o} \gg 1, P_{S^+,Y^-}^{w/o} \ll 1$

在表 2.1 中, 首末行所示的两种行为一般认为仅在理想情形中存在。当某种离子可自由穿过相界面而不产生其他影响时, 称该子系统为完全不可极化, 有时也称该子系统是不可逆的 (irreversible)。反之, 当某种离子不仅不能自由穿过相界面而且无法跨越吉布斯分割面时, 根据离子对界面的特异性吸附强弱可呈现吸附行为或惰性行为, 称该子系统为理想可极化 (如图 2.3 所示^[453])。现实情况下通常总有界面附近的组分掺混, 而理想可极化界面仅在液态金属或空气与电解质溶液构成的界面系统中可以相对准确地成立。实际上, 这也是众多界面极化特征中最为简单的一种, 因此也被用于早期电毛细效应的研究^[18,20-21], 详见下一小节的叙述。

在实际系统中更常见的是介于完全不可极化与理想可极化之间的情形, 如表 2.1 的中间三行所示。此时离子可部分透过相界面, 并在界面两侧呈现分配 (partition) 行为, 称该子系统为部分可极化 (亦即部分不可极化)。对于部分可极化界面, 可对组分 i 引入分配系数 P_i 的概念用于描述其在界面两侧溶剂中分配的倾向性, 其在粒子统计层面与该组分的单粒子转移自由能有关 $\Delta_{\alpha}^{\beta} g_{t,i}^0 \equiv -k_B T \ln P_i^{\beta/\alpha}$ ^[38]。溶质离子 i 的转移自由能定义为 $\Delta_{\alpha}^{\beta} g_{t,i}^0 := \mu_{\beta,i}^0 - \mu_{\alpha,i}^0$, 反映了该粒子与两侧溶剂的相互作用势差。其理论模型包括线性局域理论和非线性非局域理论等, 前者采用 Born 势理论建立其与离子尺寸、离子荷电量及溶剂介电常数之间的关联, 而后者则进

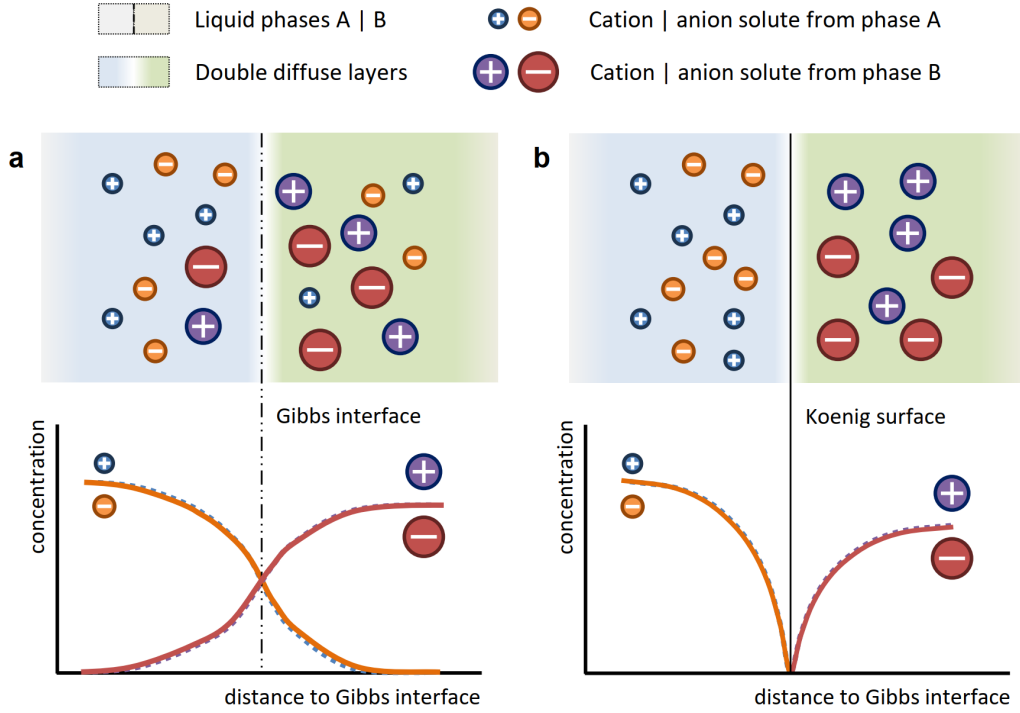


图 2.3 完全可极化和理想可极化界面的概念辨析示意。二者均要求在给定外场下电荷能够在界面两侧维持热力学平衡状态，但 (a) 完全可极化界面允许某一相的组分部分穿过界面进入另一相，而 (b) 理想可极化界面则要求各相组分仅能严格位于界面的原来一侧。本图为前人文献配图的重绘^[38]。

一步解析溶剂化效应及其非局域极化特征^[92,206]。对于溶质离子转移自由能的技术细节和数据集，可参考前人综述^[206,454-461]。

转移自由能的概念不仅可用于对带电界面子系统的极化特征做出分类，还可用于定量讨论部分可极化液液界面的平衡态带电行为。定义组分 i 的单粒子标准相间电势 (standard interphase potential) $\Delta_{\alpha}^{\beta}\varphi_i^0 := -\Delta_{\alpha}^{\beta}g_{t,i}^0/z_i e$ ，结合任一带电组分 i 的电化学势平衡，可推得平衡界面两侧电中性体相区域之间的电势差

$$\Delta_{\alpha}^{\beta}\varphi_{\infty} := \varphi_i^{\beta} - \varphi_i^{\alpha} = \Delta_{\alpha}^{\beta}\varphi_i^0 - \frac{k_B T}{z_i e} \ln \frac{a_i^{\beta}}{a_i^{\alpha}} = \Delta_{\beta}^{\alpha}\varphi_i^{0'} - \frac{k_B T}{z_i e} \ln \frac{c_i^{\beta}}{c_i^{\alpha}}.$$

其中， a_i^{α} 和 c_i^{α} 分别为组分 i 在 α 相中的活度 (activity) 和物质的量浓度 (molar concentration)。二者由活度系数 γ_i^{α} 相关联 $a_i^{\alpha} = \gamma_i^{\alpha} c_i^{\alpha}$ ，其中排除了已反映在转移自由能 $\Delta_{\alpha}^{\beta}g_{t,i}^0$ 中的离子与溶剂的相互作用和已反映在电势能 $z_i e \varphi$ 中的离子所受库仑静电作用。再结合分配系数 $P_i^{\beta/\alpha}$ 的定义，有

$$\frac{a_i^{\beta}}{a_i^{\alpha}} = \exp \left[-\frac{z_i e}{k_B T} \left(\Delta_{\alpha}^{\beta}\varphi_{\infty} - \Delta_{\alpha}^{\beta}\varphi_i^0 \right) \right] = P_i^{\beta/\alpha} \exp \left(-\frac{z_i e}{k_B T} \Delta_{\alpha}^{\beta}\varphi_{\infty} \right).$$

需要注意的是，带电界面系统的可极化性不仅与离子转移自由能有关，还与外加电压的强度有关。实际上，即使离子转移自由能较大，但只要外加电压

足够强,离子总会在足够强的电迁移作用下跨越自由能势垒而穿过界面。由此,可对部分可极化系统在特定外加法向电压窗口内定义一种特殊状态,称为完全可极化(completely/perfectly polarizable)或热力学可极化(thermodynamically polarizable)。该概念指外加法向电压作用下系统仍可快速演化至新的热力学平衡状态,这在实际研究中最为常见,此时也称该子系统为可逆的(reversible),相应的外加法向电压窗口称作电化学窗口^[462-463]。

对于带电液液界面系统,离子活度在界面两侧的分配系数 P_i (或者等价地,转移自由能 $\Delta g_{t,i}^0$) 在一定程度上决定了电化学窗口的宽度,从而决定了界面对可极化或不可极化特征的倾向性^[44,207,459,464]。具体而言,当 P_i 接近 1 时,称该带电液液界面子系统为倾向不可极化的;反之,则称该子系统为倾向可极化的。特别地,可反应界面在外加法向电压作用下可快速反应达到动力学平衡也被认为是热力学可极化界面系统的一种特殊情形。由此可归纳出,界面呈现出部分不可极化行为的主要情形,包括离子转移自由能较低使得电化学窗口较窄、外加法向电压较强超过了电化学窗口、可反应界面存在双侧化学反应或动态吸附等^[44,207,464-465]。

对于不混溶电解质溶液界面(ITIES),其根据溶质离子透过界面能力的强弱可呈现出倾向不可极化和倾向可极化等多种极化特征,其中油相通常为介电常数较高的极性油。例如,对于无机离子(例如无机阴离子或金属阳离子)通常主要位于水相中且倾向界面可极化,而对于部分有机离子(例如四苯基砷阳离子 Ph_4As^+ 和四苯基硼阴离子 Ph_4B^-) 则通常主要位于油相中且倾向界面不可极化(如图 2.4 所示)^[38]。其中,后两者因优良的界面不可极化行为而常被用于界面分布电势的测量,并作为定义离子转移自由能的标准溶质离子,即采用超越热力学范围的额外假定 $\Delta_{\alpha}^{\beta} g_{t,\text{Ph}_4\text{As}^+}^0 = \Delta_{\alpha}^{\beta} g_{t,\text{Ph}_4\text{B}^-}^0$ ^[38]。

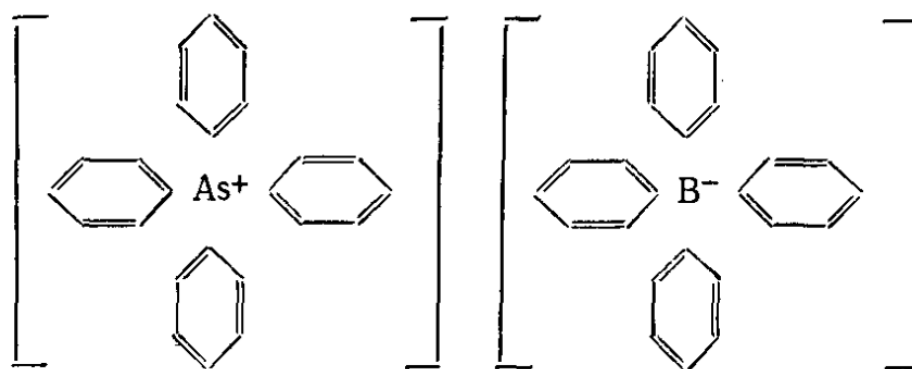


图 2.4 四苯基砷阳离子和四苯基硼阴离子的结构示意图^[38]。容易看到,由于带电离子周围有苯环存在,因此上述离子可同时在油水两侧以一定比例存在,即表现出较强的界面不可极化行为。

下面从离子分配行为的角度讨论液液界面自发带电的突出特征。不同离子-溶

剂对体系的界面平衡电势的依赖因素复杂多样, 由此形成热力学平衡条件下液相间不同类型的相间电势^[38]。例如, 不混溶电解质溶液界面与电解质电离度和离子配合物形成等相关的分布电势, 半透膜/选择性离子交换膜中与界面选择透过性相关的 Donnan/Nernst 电势, 界面电化学反应中与氧化还原反应相关的氧化还原电位等。这里以不混溶电解质溶液界面中同一对阴阳离子分布在 α 和 β 相界面两侧的最简单情形 $B^+A^-(\alpha)|B^+A^-(\beta)$ 为例, 容易求得其相间平衡电势为

$$\Delta_{\alpha}^{\beta}\varphi_{\infty} = \frac{\Delta_{\alpha}^{\beta}\varphi_{+}^0 + \Delta_{\alpha}^{\beta}\varphi_{-}^0}{2} \simeq \frac{k_{\text{B}}T}{2e} \ln \frac{P_{+}^{\beta/\alpha}}{P_{-}^{\beta/\alpha}} = -\frac{\Delta_{\alpha}^{\beta}g_{t,+}^0 - \Delta_{\alpha}^{\beta}g_{t,-}^0}{2e},$$

该电势称为分布电势 (distribution potential), 由此可得平衡浓度分配比为

$$\frac{c_i^{\beta}}{c_i^{\alpha}} \simeq \frac{a_i^{\beta}}{a_i^{\alpha}} = \sqrt{P_{+}^{\beta/\alpha} P_{-}^{\beta/\alpha}} = \exp\left(-\frac{\Delta_{\alpha}^{\beta}g_{t,+}^0 + \Delta_{\alpha}^{\beta}g_{t,-}^0}{2k_{\text{B}}T}\right).$$

以上推导中利用了 $\gamma_{+}^{\alpha}/\gamma_{+}^{\beta} \simeq \gamma_{-}^{\alpha}/\gamma_{-}^{\beta}$ 的近似假设。由此可见, 阴阳离子的分配系数差异 (即“选择透过性”) 会引起非零的分布电势。这意味着, 阴阳离子的非均衡分配 (imbalanced partition) $\Delta_{\alpha}^{\beta}g_{t,+}^0 \neq \Delta_{\alpha}^{\beta}g_{t,-}^0$ 将引发液液界面带电, 这构成了除 (类似固液界面的) 界面自发特异性吸附外的另一重要带电机制。此时, 溶剂混合层附近将存在显著的溶质离子-溶剂分子有效相互作用势梯度, 下面将要提及的离子界面吸附和跨界面输运行为均与此密切相关。

需要注意的是, 对于含简单无机离子的非极性油体系, 尽管阴阳离子的尺寸差异也可能较大, 使得转移自由能差异可达 $2k_{\text{B}}T$, 从而贡献热电势 $V_T \equiv k_{\text{B}}T/e$ 量级的分布电势, 但其引发的非均衡分配带电效应的影响几乎可忽略不计。实际上, 油相比较小的介电常数与极低的离子浓度使得油相溶液德拜长度 (从而油侧扩散层电容) 远大于水相, 而界面两侧分得的电势与两侧扩散层电容成正比, 这将导致尽管油侧扩散层实际分得的有效界面电势是水相的百十倍。不过, 油侧相当厚的扩散层厚度使得通过界面双电层充电引起的界面电荷密度非常小, 这意味着界面非均衡分配带电效应十分微弱, 与我们通常的物理直觉相符合。然而, 对于油相极性较强且体系中存在有机离子的情形 (即 ITIES 系统), 非均衡分配带电效应可能将不可忽略^[92]。

从液液界面电动流动的角度, ITIES 两侧同时溶有一定浓度的离子, 这将导致存在双侧扩散层从而存在双侧 Maxwell 切应力。而在外加电场条件下, 界面的部分不可极化特征还可能引发跨界面法向电流从而触发非平衡离子输运, 这都将决定界面两侧的 Maxwell 切应力匹配从而深刻影响液液界面的电动流动行为。

2.2.2 离子吸附行为：带电液液界面的活性特征

带电组分在界面附近的特异性吸附行为是一种较为直观的界面带电机理。对于不混溶液液界面，由于界面过剩能量即界面张力的存在，溶质分子或离子均具有一定的从体相吸附至界面或被界面排斥至体相的倾向性，由此可形成界面离子吸附/耗尽层。考虑到离子携带净电荷，其不仅可能受到特异性的界面物理化学作用，还总会受到已吸附离子或外加电场引发的库仑静电作用，二者诱导产生的界面离子吸附分别称为特异性吸附和非特异性吸附。实际上，无论是简单金属离子、卤素离子、酸根离子，还是有机芳香族离子、表面活性剂离子，均存在由界面物理化学作用引起的一定程度上的特异性吸附。

类比转移自由能，可针对特异性吸附定义相应的特异性吸附自由能 $\Delta_{\alpha}^s g_{a,i}^0 = \mu_{s,i}^0 - \mu_{\alpha,i}^0 \equiv -k_B T \ln K_{a,i}^{s/\alpha}$ 。这里 μ_{α}^0 为溶质离子与相 α 内部介电溶剂背景之间特异性相互作用相关的化学势，而 μ_s^0 为有限厚度溶剂混合层（界面相 s）内溶质离子-溶剂分子有效相互作用势在某种意义上的平均值，而 $K_{a,i}^{s/\alpha}$ 称为组分 i 从体相 α 到界面相 s 的吸附常数。特别地，假定标准参考状态下离子 i 从两侧体相到界面相的特异性吸附自由能相同，即 $\Delta_{\alpha}^s g_{a,i}^0 \equiv \Delta_{\alpha}^s g_{a,i}^0 \equiv \Delta_{\beta}^s g_{a,i}^0$ ，则可写出包含特异性吸附和非特异性吸附的总吸附自由能

$$\begin{aligned}\Delta_{\alpha}^s g_{a,i}^{\text{total}} &= \Delta_{\alpha}^s g_{a,i}^0 + \beta_{\alpha,i} k_B T y_i, \\ \Delta_{\beta}^s g_{a,i}^{\text{total}} &= \Delta_{\alpha}^s g_{a,i}^0 + \beta_{\beta,i} k_B T y_i,\end{aligned}$$

这里 $\beta_{\alpha,i}, \beta_{\beta,i}$ 是与 $\Delta_{\alpha}^{\beta} \varphi$ 无关的常数， y_i 为非特异性吸附行为的驱动势差。这里给出一种具体的实现形式，即表面活性剂离子的 Butler-Volmer 型吸附^[355]。其标准参考状态设定为 $\Delta_{\alpha}^{\beta} \varphi = \Delta_{\alpha}^{\beta} \varphi_i^0$ ， $\beta_{\beta,i} = \beta_{\alpha,i} - 1$ 且 $y_i = (z_i e / k_B T) (\Delta_{\alpha}^{\beta} \varphi - \Delta_{\alpha}^{\beta} \varphi_i^0)$ ，此时有 $\Delta_{\alpha}^s g_{a,i}^{\text{total}} - \Delta_{\beta}^s g_{a,i}^{\text{total}} = z_i e (\Delta_{\alpha}^{\beta} \varphi - \Delta_{\alpha}^{\beta} \varphi_i^0)$ ，这意味着具有非对称性的非特异性吸附行为的驱动力来自于平衡分布电势与单粒子标准相间电势的差值。如无特别说明，后文提及的吸附自由能均指特异性吸附自由能。

界面离子吸附造成的界面过剩离子浓度将降低界面张力，这既可能来源于离子的特异性吸附，也可能来源于外加法向电压作用下的静电吸附。考虑到离子的特异性吸附机制是普遍存在的，可认为其均具有一定程度的类似表面活性剂的界面活性。这里以液态金属 M_1 - 强电解质水溶液 S - 可逆电极 M_2 的串联界面为例（如图 2.5 所示），简要介绍可极化界面的吸附热力学微分关系式^[6,466]。由多组分界面系统的内能形式及界面 Gibbs-Duhem 关系，可得液态金属侧的可极化界面 M_1 -S 的界面电毛细热力学关系

$$d\gamma = -q_M d(\Delta_{M_1}^S \varphi) - \sum \Gamma_i d\mu_i.$$

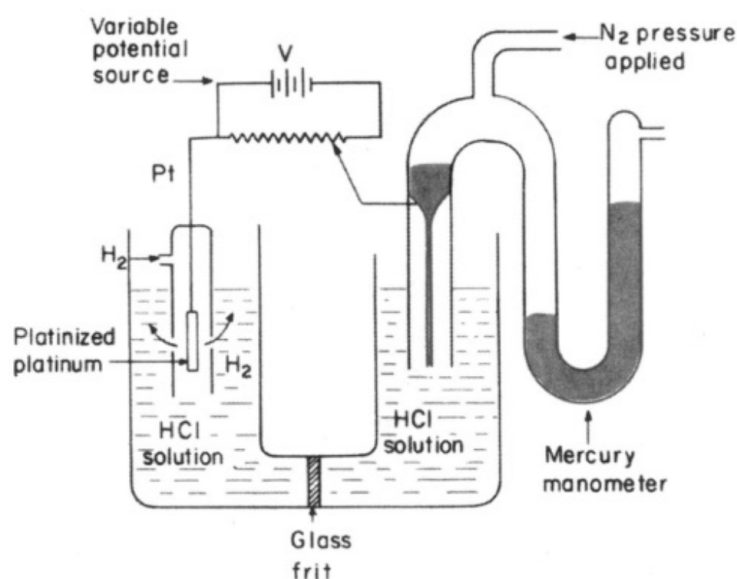


图 2.5 液态金属与强电解质水溶液界面的电毛细测量示意^[6]。这里，液态金属为水银，而水溶液侧则为 HCl 溶液。该界面系统也是胶体与界面科学早期研究一般界面的吸附带电与双电层结构特征的重要系统。

其中 γ 、 Γ_i 分别代表液态金属-溶液界面的过剩能量（界面张力）与组分 i 的过剩吸附量。考虑到 $d(\Delta_{M_1}^S \varphi) + d(\Delta_S^{M_2} \varphi) = dV$ ，有

$$d\gamma = -q_M dV + q_M (\Delta_S^{M_2} \varphi) - \sum \Gamma_i d\mu_i.$$

假设可逆电极处的可极化界面 M_2 -S 的可反应带电组分为离子 j_0 荷电 z_{j_0} （例如对于氢电极为 H^+ 和 $z_{H^+} = 1$ ），则 $dV + q_M (\Delta_S^{M_2} \varphi) = -d\mu_{j_0}/z_{j_0} F$ ，其中 $F = eN_A \approx 96485 \text{ C/mol}$ 为法拉第常数。代入上式，即得可极化界面最终的界面热力学微分关系式，又称电毛细方程^[18]

$$d\gamma = -q_M dV - \frac{1}{z_{j_0} F} d\mu_{j_0} - \sum \Gamma_i d\mu_i.$$

由此，可从实验结果中进一步得到 Lippmann 方程 $q_M = -(\partial\gamma/\partial V)_{\mu_i}$ 、微分电容 $C = -(\partial^2\gamma/\partial V^2)_{\mu_i}$ 和界面过剩离子吸附量 $\Gamma_+ = -(\partial\gamma/2RT\partial \ln a_{\pm})_V$ ，这也是可极化液液界面带电性质的电毛细测量方法的基本原理^[6]。对于 ITIES 系统，由于界面可能存在部分不可极化性，其电毛细效应将更加复杂，相关讨论可参考 T. Kakiuchi 和 M. Senda^[355]、V.S. Markin 和 A.G. Volkov 等人的综述^[467-468] 以及相关文章^[469-471]。

下面从离子吸附行为的角度讨论液液界面自发带电的突出特征。与离子分配由两侧溶剂内部体相区域的溶质离子-溶剂分子相互作用势差异决定不同，离子吸附行为涉及界面相和体相的溶质离子-溶剂分子有效相互作用势差异，因此其还将受到液液界面有限厚度特征的深刻影响。这意味着，特异性吸附离子既可能分布在溶剂混合层内，又可能部分浸入溶剂混合层或紧密排布在两侧形成离子对。考

虑到液液界面溶剂混合层厚度通常与溶质离子的尺寸和 Bjerrum 长度在同一量级, 其中的界面特异性吸附离子将存在有限体积分子和静电关联效应。其中, 前者可能导致在非稀溶液中呈现出具有体积关联性的饱和特征, 而后者则导致 Bjerrum 长度范围内介电常数变化带来的镜像关联作用, 这都需要对基于单粒子自由能的吸附带电机理建模做出一定有效修正。此外, 特异性吸附在历史上除了用于描述单一离子在溶剂混合层的物理化学自发吸附外, 还曾用于代指阴阳离子在溶剂混合层两侧由于配对作用或静电相互作用形成的成对吸附。后一种情形也可称为某种离子关联效应诱导的非均衡分配 (correlation-induced imbalanced partitioning), 这已超出本章讨论所必需的概念范围, 但会在第3章第3.2.1节中简要提及。如无特别说明, 后文凡提及特异性吸附的均指代可用单粒子自由能描述的前一种情况。

从机理来源上分析, 特异性吸附可分为物理吸附与化学吸附两大类。具体而言, 物理吸附对应于不发生电子转移的物理机制, 包括水合-去水合作用、双亲结构、缺陷空位、镜像力等^[468]。而化学吸附则对应于溶质离子之间及其与溶剂组分之间发生电子转移的化学反应, 包括弱电解质电离、离子交换、沉淀溶解、氧化还原、协同离子反应等^[44]; 由于其一般涉及多种带电组分, 因此其作用形式和描述方案将更为复杂。实际上, 即使不存在特定组分在界面的化学反应, 仅由界面物理作用也总会带来一定程度的物理特异性吸附效应, 这来源于不同溶质离子在电荷、大小、极性、极性等物理特性上的差异^[92,274]。

从液液界面电动流动行为的角度, 界面特异性吸附离子可能沿液液界面输运甚至积累, 在有限长界面情形将形成诱导非均匀带电和诱导扩散渗效应。而若离子具有较强的表面活性, 则还将进一步显著降低其界面张力并影响界面稳定性和非平衡输运行为。

2.2.3 液液界面带电的典型机制与热力学描述

2.2.3.1 液液界面带电机制的四种典型类型

结合前面两小节可知, 液液界面的主要带电机制 (electrification mechanism) 可分为特异性吸附和非均衡分配两类, 如图 2.6 所示。其中, 前者是固体胶体颗粒系统向液液界面系统的自然延伸, 反映了离子是否倾向于分布在溶剂混合层内部的界面活性特征; 其与组分能否在吉布斯分割面附近富集相关, 决定了界面的吸附带电行为。而后者前者是从离子选择性膜系统向液液界面系统的自然延伸, 反映了离子倾向于分布在界面某一侧的可极化特征; 其与组分能否透过界面相关, 决定了界面的分配带电行为。

液液界面的自发吸附和分配带电在给定的离子-界面体系中通常同时存

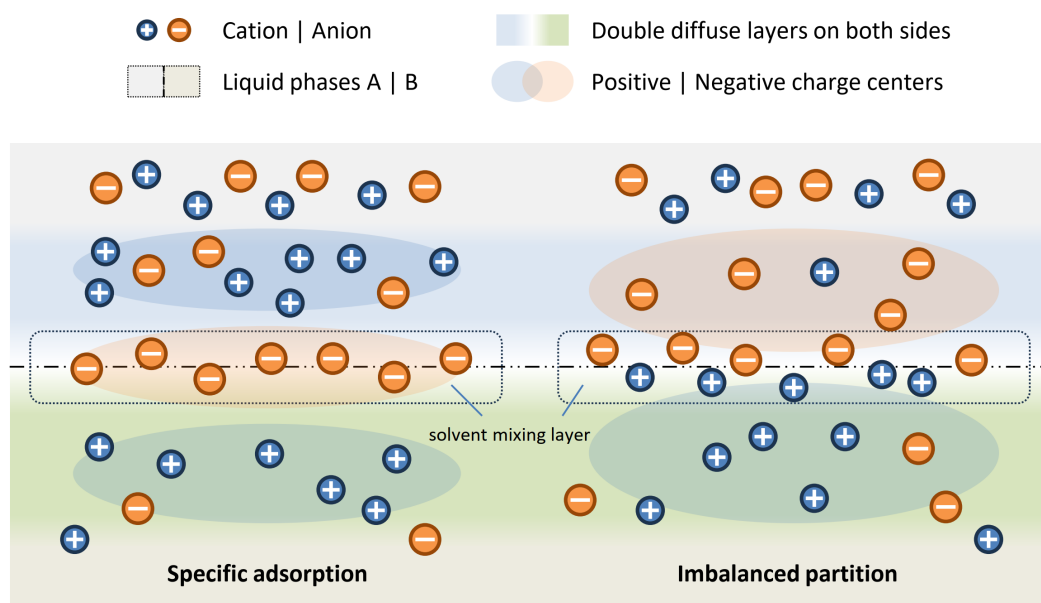


图 2.6 液液界面带电的两类主要机制：特异性吸附和非均衡分配。由示意图可见，两种带电机制的界面极化特征具有明显差异。其中，特异性吸附形成从界面分别指向两侧的极化场，而非均衡分配则会形成从界面一侧指向另一侧的极化场。

在^[472]，但在不同体系中表现出的相对重要性可能有所差异。根据非均衡分配和特异性吸附两种带电机制的存在性，可将带电液液界面系统概括地划分为四类，其离子分布特征与对应自发带电机制的概括对比见表 2.2，下面简要叙述之。

惰性耗尽。界面的特异性吸附且非均衡分配可忽略，对应于图 2.7 (a) 在分配系数极小或图 2.7 (c) 在吸附常数趋于 1 的情形。这一情形常见于惰性介电液体和部分液态金属浸入强电解质水溶液的情形的建模，在电流体力学等领域常见。这代表了电动力学意义上的一种理想近似情形，而真实情况下并不存在完全“惰性”和完全“耗尽”的带电界面系统。此时，界面带电只能由外电场诱导产生，可应用电动力学中的界面连接条件获得。

简单分配。界面存在显著的非均衡分配但特异性吸附可忽略，对应于图 2.7 (a) 和 (b) 的情形。常见于极性较强和含强电解质的有机电解质溶液或带电凝胶层等物质浸入强电解质水溶液的情形的建模，在电化学、膜科学等领域常见。此时，界面带电机制主要是阴阳离子的转移自由能差异，其界面两侧离子分配比例和离子浓度分布常用广义双电层（结合溶解度曲线）或广义力修正模型描述。

表 2.2 根据界面带电机制对带电水溶液界面系统的分类

类型	自由能属性	离子分布特征	界面带电机制	典型系统举例
惰性耗尽	$\Delta g_{t,i} \rightarrow \infty, \Delta g_{a,i} \simeq 0$	界面某一侧或两侧体相, 且界面相过余离子浓度可忽略	外场诱导	惰性介电体、难溶性气体、部分液态金属
简单分配	$\Delta g_{t,+} \neq \Delta g_{t,-}$ and $0 < \Delta g_{t,i} < \infty, \Delta g_{a,i} \simeq 0$	同时分布在界面两侧体相, 且界面相过余离子浓度可忽略	非均衡分配	极性较强且含强电解质的有机电解质溶液、可溶性气体、带电凝胶层
简单吸附	$\Delta g_{t,+} = \Delta g_{t,-}$ or $\Delta g_{t,i} \rightarrow \infty, 0 < \Delta g_{a,s_0} < \infty$	界面某一侧或两侧体相, 且界面相存在过余离子浓度	特异性吸附	极性较弱的有机电解质溶液或介电溶剂、部分液态金属 (包括溶质为表面活性离子)
分配吸附	$\Delta g_{t,+} \neq \Delta g_{t,-} < \infty, 0 < \Delta g_{a,s_0} < \infty$	同时分布在界面两侧体相, 且界面相存在过余离子浓度	特异性吸附 & 非均衡分配	极性较强的有机电解质溶液 (含弱电解质)

简单吸附。界面存在显著的特异性吸附但非均衡分配可忽略, 对应于图 2.7 (c) 和 (d) 的情形。常见于极性较弱的有机电解质溶液以及部分液态金属浸入强电解质水溶液 (包括溶质为表面活性离子) 等情形的建模, 在胶体与界面科学领域常见。此时, 界面带电机理主要是特定离子的特异性界面物理化学作用, 例如界面化学反应、氢键相互作用、双亲结构作用等。对此, 界面离子吸附量和离子浓度分布常用广义双电层模型 (结合吸附等温线或表面杂化) 和广义力修正模型等描述。

分配吸附。界面存在显著的非均衡分配和特异性吸附, 对应于图 2.7 (e) 和 (f) 的情形。这一情形常见于极性较强的有机电解质溶液 (包括弱有机电解质) 浸入另一种强电解质水溶液的情形的建模, 在液液两相电化学等领域常见。此时, 界面带电机理是较为复杂的特异性吸附和非均衡分配的耦合情形, 界面离子分布行为十分复杂。对此, 界面离子分布在实际建模中常近似为前述简单模型或采用同时含有转移自由能和吸附自由能的广义力修正模型来描述^[92]。

2.2.3.2 液液界面带电机理的热力学描述及其局限

为给出非均衡分配和特异性吸附等自发带电机理的统一描述, 通常有间断界面类和扩散界面类模型两种方案, 二者均可拓展到多相流动耦合传质和电耦合多相流体力学现象的描述, 见后面的第 2.3.1 节。需要注意的是, 这里主要给出了各类模型的一般形式, 对于各类特定系统具体带电机理的建模研究, 详见第 3 章第 3.2 节。

间断界面类模型将液液界面溶剂混合层视为厚度为零的几何面并看作单独的一相 (记为 s 相), 其中采用 Henry 定律和吸附等温线等模型描述界面带电量, 并结合广义双电层模型和泊松-玻尔兹曼方程描述离子浓度分布。其中, Henry 定律主要用于界面两侧的组分分配行为, 通常具有 $c_{i,\alpha}^s = H_i c_{i,\beta}^s$ 的形式, 这里 X_α^s 代表物理量 X 在界面的 α 相一侧的值, H_i 则为离子 i 的 Henry 系数或称分配系数^[80,91,473]。而吸附等温线模型则用于特定组分 i_s 的界面特异性吸附行为, 通常具有 $\Gamma_s = \Gamma_\alpha(c_{i_s,\alpha})$ 的形式, 这里浓度 $c_{i_s,\alpha}$ 可根据模型特点选择 α 相一侧的局部界面量 $c_{i_s,\alpha}^s$ 或体相电中性区域对应量 $c_{i_s,\alpha}^\infty$, 吸附等温线函数 $\Gamma_\alpha(c_{i_s})$ 的形式取决于溶质的性质及其与界面的作用形式^[77-78,90,216,473]。为计算界面两侧液相 α 电中性区域的组分浓度, 可联立内部的电中性条件 (这里不考虑微纳尺度双电层重叠的情形^[474]) 以及其中组分 i 和 \bar{i} 构成的可能弱电解质的电离平衡常数 $K_{i\bar{i}}^\alpha$, 有

$$\sum_i n_{i,\alpha}^\infty = 0, K_{i\bar{i}}^\alpha = n_{i,\alpha}^\infty n_{\bar{i},\alpha}^\infty, \forall \alpha.$$

其中, $n_{i,\alpha}$ 和 $n_{i,\alpha}^\infty$ 为 α 相及其电中性区域的组分 i 数密度 (number density), 其单位为单位体积中的离子数 (即 m^{-3})。由此, 扩散层内的离子浓度分布可结合上述

边界条件并求解如下泊松-玻尔兹曼方程给出^[38,92]

$$n_{i,\alpha} = n_{i,\alpha}^{\infty} \exp\left(-\frac{z_i e \varphi_{\alpha}}{k_B T}\right),$$

$$-\nabla \cdot (\epsilon_{\alpha} \nabla \varphi_{\alpha}) = \rho_e \equiv \sum_i z_i e n_{i,\alpha}.$$

扩散界面类模型则将液液界面溶剂混合层刻画为有限厚度的区域(可大致对应于间断类模型的界面相),并采用相参数 ϕ 刻画距界面不同距离 d_s 处的溶剂比例差异。常用的 Cahn-Hilliard 相场模型可给出平衡态相参数分布为 $\phi = \tanh(d_s/d_0)$,其在两侧液相内部为 ± 1 而在界面溶剂混合层内取 $(-1, 1)$,注意这一平衡态解忽略了溶质离子对溶剂相参数分布的影响。特别地,我们不妨称 $d_s \in (-d_0, d_0)$ 的区域为界面相,这里 d_0 为溶剂界面层特征厚度,通常在纳米或亚纳米量级。各溶质离子 i 在界面附近与溶剂分子的特异性相互作用和浓度分布可通过关联附加自由能修正 $\Delta g_{t,i}$ 、 $\Delta g_{a,i}$ 与溶剂相参数 ϕ 定量描述,称为广义力修正模型。此时,可写出含附加自由能修正 $\Delta g_i(\phi) = \Delta g_{t,i}(\phi) + \Delta g_{a,i}(\phi)$ 的泊松-玻尔兹曼方程^[92]

$$n_i = n_{i,w} \exp\left[-\frac{z_i e \varphi}{k_B T} - \frac{\Delta g_i(\phi)}{k_B T}\right],$$

$$-\nabla \cdot (\epsilon(\phi) \nabla \varphi) = \rho_e \equiv \sum_i z_i e n_i,$$

则可给出跨界面离子浓度平衡态分布的近似刻画。需要注意的是,这里的附加自由能不仅包括溶质离子的溶剂化效应影响,还考虑了溶质离子的化学反应和可能的离子交换和关联作用等引起的有效附加势影响。

对于只包含两种溶质离子的带电液液界面系统,我们可基于扩散界面类模型给出相应的跨界面自由能、离子浓度和电势分布示意,如图 2.7 所示。而对于包含三种或更多种溶质离子的带电液液界面系统,其界面带电特征将更加复杂。这里按照离子分配行为划分出相应的典型可能体系,其具体离子浓度和电势跨界面分布可按与上边类似的理论模型给出^[38]。为简明起见,后文若单独提到可极化或不可极化界面而无前缀修饰时,默认是指界面为倾向可极化和倾向不可极化的,而非理想可极化或完全不可极化的。若体系中还存在特异性吸附离子,则可以根据具体情形在上述分配行为的基础上增加相应的吸附自由能描述。

若记可极化界面子系统中倾向于富集在 α 相的阴/阳离子种类数量为 N_{α}^{\pm} ,而 $\alpha - \beta$ 不可极化界面子系统中的阴/阳离子种类数量为 $N_{\alpha-\beta}^{\pm}$ 。由此,可写出在实际建模中较为常用的组合包括两离子可极化界面 $(N_{\alpha}^{\pm}, N_{\beta}^{\pm}, N_{\alpha-\beta}^{\pm}) = (2, 0, 0)$ 或 $(1, 1, 0)$ 、四离子可极化界面 $(N_{\alpha}^{\pm}, N_{\beta}^{\pm}, N_{\alpha-\beta}^{\pm}) = (2, 2, 0)$ 、两离子不可极化界面 $(N_{\alpha}^{\pm}, N_{\beta}^{\pm}, N_{\alpha-\beta}^{\pm}) = (0, 0, 2)$ 、三离子部分不可极化界面 $(N_{\alpha}^{\pm}, N_{\beta}^{\pm}, N_{\alpha-\beta}^{\pm}) = (1, 1, 1)$ 、五离子部分不可极化界面 $(N_{\alpha}^{\pm}, N_{\beta}^{\pm}, N_{\alpha-\beta}^{\pm}) = (2, 1, 2)$ 等^[92]。由这里的讨论也可看

出液液界面带电与固液界面相比的一个突出差别, 即对于后者而言根据离子是否参与界面带电主控吸附反应、是否存在与固液界面的额外特异性作用可将其分为电势决定离子 (potential determining ions)、特异性吸附离子 (specifically adsorbed ions) 和电势无关离子 (indifferent ions), 而对于前者而言除惰性耗尽情形外几乎所有离子都应看作电势决定离子。

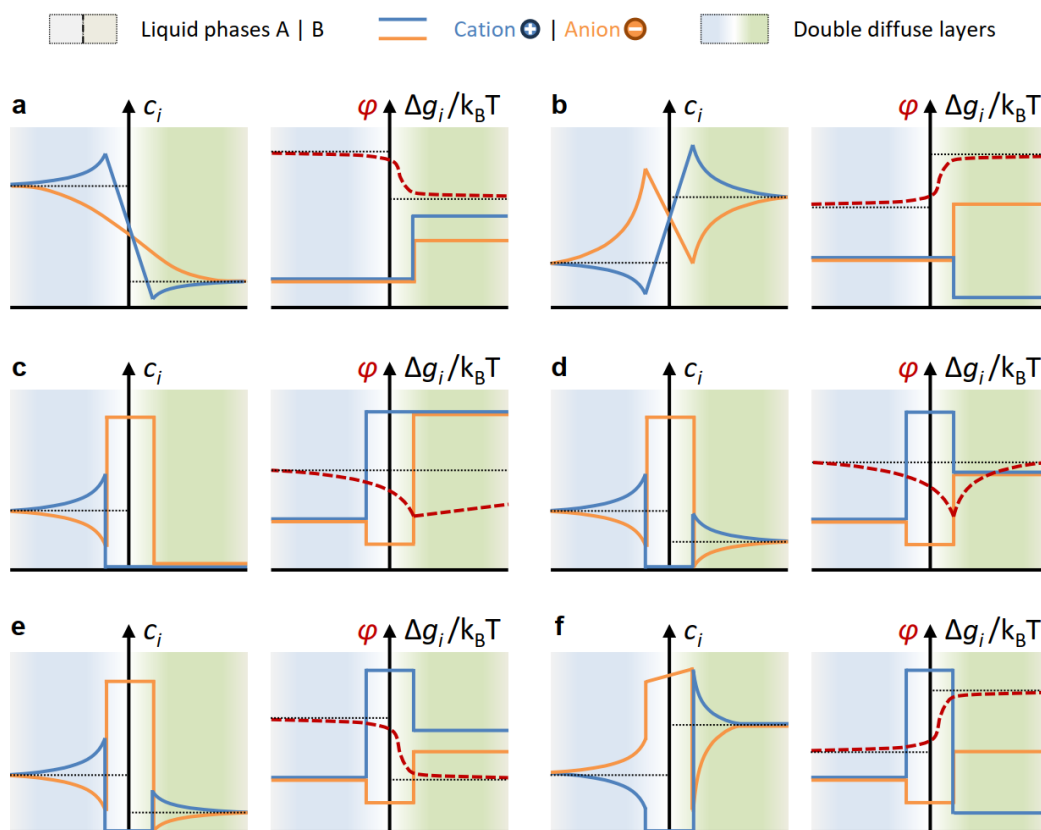


图 2.7 带电液液界面系统的跨界面离子浓度与自由能分布示意。(a) 同相形式 (cooperative) 的简单分配带电; (b) 反相形式 (reversed) 的简单分配带电; (c) 耗尽形式 (depleted) 的简单吸附带电; (d) 穿透形式 (penetrated) 的简单吸附带电; (e) 协同形式 (synergistic) 的分配吸附耦合带电; (f) 拮抗形式 (antagonistic) 的分配吸附耦合带电。

需要注意的是, 尽管转移自由能可以给出相间平衡电势差与离子分配, 吸附自由能可以给出形式上的线性特异性吸附, 而热力学微分关系式可以给出界面过剩离子与界面张力改变的一般关系, 但上述热力学唯象描述均无法反映溶剂混合层附近溶质离子与溶剂相互作用引起的具体液液界面的特异性机理。实际上, 虽然前文给出了转移或吸附自由能的直观含义并通过修正自由能的方式给出了非均衡分配和特异性吸附两种典型带电机制的统一描述, 但这种唯象分类仅可提供对带电液液界面附近离子和电势平衡分布的一种有效描述^[92]。

从模型形式上看, 上述热力学描述具有平均场修正近似和界面作用势简化的

特点。转移或吸附自由能仅是不同带电界面系统中溶质离子-溶剂分子流体背景各类相互作用的一种粗略分类。具体而言, 其将实际地溶质离子与溶剂界面附近区域的相互作用简单抽象为溶质离子与界面两侧均匀液相间的相互作用差异对应的离子选择透过性, 以及溶质离子与均匀液相与界面溶剂混合层间相互作用差异对应的离子特异吸附性。欲使适应粗粒化建模的自由能描述符合真实物理, 需自底向上解析界面纳米尺度范围内的复杂作用机制与具体作用势分布。由此观之, 当前对平衡态溶质离子界面分布采用单粒子自由能修正的做法有两点重要局限。

一方面, 单粒子自由能描述本质上是对界面离子复杂多体行为的平均场近似, 因此其对关联行为只能采用依赖于系统特征参数的有效修正, 这里的关联行为包括双侧扩散层静电吸引或排斥作用、溶剂混合层离子穿透或近饱和吸附带来的体积排斥作用、溶剂混合层非均匀介电常数镜像力与非局域静电作用等^[475-478]。为解析特定体系的界面特异带电机理和考虑各类关联作用的离子实际分布特征, 引入由界面物理化学动理学与静电学共同确定的界面平衡带电模型, 其作为平衡态本构关系用于有效描述界面附近纳米尺度范围内的粒子相互作用细节^[6]。关于界面特异性带电机理建模的更多相关细节, 将在第3章第3.2节具体展开。

另一方面, 溶质离子与溶剂分子流体背景的相互作用不仅影响溶质离子分布, 还将影响溶剂混合层内界面相参数的平衡态分布, 这可以看作是浓度扩散渗和电耦合力学效应, 由此需要从系统自由能角度给出溶剂化学势的有效修正^[479]。因此, 对于处于近平衡态的带电液液界面, 为了给出用于粗粒化建模的溶剂混合层内有效自由能分布, 需要同时给出相参数和离子在界面附近平衡分布结构的定量刻画。对于带电液液界面这类多物理多溶质组分体系, 我们将在第2.3.3节简要介绍其一般相场模型。

从适用过程上讲, 上述热力学描述要求带电界面系统处于热力学近平衡态。对于离子非平衡输运动力学过程, 外加电场的法向分量将诱导离子跨界面重分布甚至在界面不可极化情形诱导产生跨界面电流, 此时还需依照界面离子输运的控制步骤分类讨论。若为界面传质控制, 则需要解析离子弛豫至新的准平衡态的过程, 此时界面附近的热力学描述仍然可以近似适用; 若为界面吸附控制, 离子的跨界面输运过程较为缓慢, 此时热力学语言难以沿用而需代之以界面物理化学的非平衡动理学描述。关于多相流动耦合传质行为的定量描述, 详见第2.3.1节。

2.3 液液界面电动: 界面可变形易流动、离子可滑移易极化

按照界面电动流动研究的一般思路, 在确定带电界面在平衡态条件下的离子和电势分布后, 需要综合考虑界面离子和流体的耦合非平衡输运行为。一方面, 需

要根据带电界面体系的离子分配和吸附特征并结合适当的界面物理化学非平衡动力学机制, 给出溶质离子在界面附近输运动力学行为的适当描述; 另一方面, 则需要基于带电界面及两侧液体的导电介电特征并结合非均匀连续介质电动力学在静电极限下的基础知识, 给出界面附近的界面连接条件并进一步升尺度粗粒化为双侧扩散层外的以界面应力为代表的各物理场渐近匹配关系, 为理解界面电动流动和输运提供核心物理图像。这意味着, 溶质离子界面物理化学输运与电场耦合界面流动是电动多相流动行为定量描述的两大基础。

回顾电动多相流动研究的实际发展历程, 上述研究分别对应于物理化学两相流体力学和电耦合两相流体力学两个学科领域。本节首先将通过在第 2.3.1-2.3.2 小节对这两个学科领域的讨论, 突出电动多相流动体系的物理建模基本图像。其中, 前者重点关注耦合多相流动的界面传质输运过程, 后者则重点关注耦合离子输运的界面电耦合流体力学行为。然后, 将在第 2.3.3 小节梳理电动多相流体力学的理论发展脉络并给出宏观和介观理论模型的定量描述。这将为第 2.4 节的讨论奠定基础, 其中我们将进一步归纳电动多相流动的特征无量纲数, 以及半定量地讨论电动多相流动的特征机理。关于电动多相流动的理论求解和数值模拟等具体定量研究方法, 将在第 3 章第 3.3 节中展开。

2.3.1 多相流动耦合传质: 物理化学两相流体力学视角

电动多相流动属于典型的多相界面流动传质体系。由于既关注离子的界面吸附与输运行为, 也关注离子输运耦合的界面流动现象, 电动流体力学一般认为是物理化学流体力学 (physico-chemical hydrodynamics) 领域的分支^[2,57,105,227,232,427,480-481]。通常认为流体力学著名学者 L.G. Levich 是该领域的开创者和集大成者, 该领域主要关注多组分界面输运介导的流动行为特征, 兼顾界面吸附、溶质输运和流体流动等现象, 属于界面物理化学动力学 (interfacial physico-chemical kinetics) 和多组分流体力学 (multi-component fluid mechanics) 的交叉学科。

物理化学流体力学的核心在于界面传质的刻画, 其在液液多相条件下的难点为界面传质与多相界面描述的耦合^[482]。由此, 可在一定程度上借鉴已有的不混溶多相界面流动传质系统的建模方案, 例如用于纯液体界面处多组分多相输运的 Cahn-Hilliard 或 Allen-Cahn 方程、用于分子型溶液界面电中性组分跨界面传质的 Maxwell-Stefan 方程、用于离子型溶液界面离子跨界面传质的 Poisson-Maxwell-Stefan 方程、用于颗粒悬浮液流固耦合的欧拉-拉格朗日描述或双流体模型等。电动多相流动与前三种情形接近, 本节将基于相关系统已有模型的启发, 讨论多相流动耦合的界面传质模型的特点及适用性。

多相跨界面传质的描述通常涉及界面物理化学过程的动理学特征。结合前一节关于界面极化性概念的讨论, 溶质与两侧溶剂在界面附近的特异性相互作用特征与界面两侧非平衡势差的强弱共同决定了溶质能否实现跨界面的输运行为。由此, 可将多相跨界面传质描述分为界面组分准平衡吸附分配和跨界面非平衡输运模型两类。其中, 前者通常对应于热力学可极化或理想可极化界面, 组分的界面分布完全由准平衡态的界面物理化学作用决定, 通常由界面附近的传质扩散控制。而后者则通常对应于部分不可极化界面, 还涉及跨界面组分输运的非平衡界面物理化学动理学描述, 通常由界面上的强非平衡输运或化学反应控制。这里介绍的界面传质模型可为下一节中电动多相流动的宏观理论提供界面的组分连接条件。

若为传质扩散控制的理想可极化或热力学可极化界面, 如界面处于吸附分配准平衡 (adsorption/partition quasi-equilibrium)、跨界面简单离子输运 (interphase physical ion transfer), 则可根据界面输运的非平衡程度采用不同的传质动理学有效模型描述。其中, 界面组分的准平衡吸附分配模型通常具有间断界面类的形式, 包括 Henry 定律^[483-484]和吸附等温线^[485-486]等模型, 已在前文第 2.2.3 节叙述。扩散动力学模型则是典型的弱非平衡模型, 其通常具有扩散界面类的形式。具体而言, 其典型形式为 Maxwell-Stefan 方程或相场方程的通量项 $\mathbf{j}_\alpha = -M_\alpha \nabla \mu_\alpha$ 。其中, μ_α 为相 α 的化学势, 通常与界面附近纳米尺度范围内的组分作用势分布细节有关, M_α 为其 Maxwell-Stefan 扩散系数或相扩散系数^[9,482,487-488]。在理想可极化界面的极限情形下, 上述扩散动力学模型退化为 $j_n = 0$ 的间断界面类模型形式。

若为界面源项控制的部分不可极化界面, 如存在相变强非平衡传质 (strong phase change boundary)、复杂吸附动力学 (complex adsorption kinetics)、氧化还原反应中的电子转移 (electron transfer)、协同离子输运 (facilitated ion transfer) 等情况, 则还需添加界面吸附或化学反应动力学机理决定的跨界面组分通量。这在相变换热或电化学领域较为常见, 常具有间断界面类模型的特征。其中, 分子动理论模型主要用于边界处存在相变的强非平衡界面传质输运的情形, 其典型形式为^[489-490] $w = w_{s+} \sigma_{\text{scatter}} \left[1 - (\gamma_0/\gamma_s^*) (T_0/T_s)^{1/2} \Gamma \right] \simeq \sigma_{\text{scatter}} \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} (P_s^* - P_0)$, 其中 w 为传质速率, T, γ, P 等物理量被区分为下标为 0 的体相状态量和下标为 s 的其他局部界面量。吸附动力学模型的典型形式为 Langmuir 动理学^[480,486,491], 即 $d\Gamma/dt = k_a c_s (\Gamma_\infty - \Gamma) - k_d \Gamma$, 其中 Γ_∞ 代表界面饱和吸附密度, k_a 和 k_d 则为与吸附和解吸附自由能相关的动力学常数。界面化学反应动力学则通常基于过渡态理论描述, 这里称之为化学动力学^[165,492]。

当溶质组分携带净电荷时, 对于特定的带电液液界面系统而言, 溶质离子与两侧溶剂特异性的物理化学相互作用特征与外加电场的强弱共同决定了特定外加电

压条件下离子能否实现跨界面输运。换句话说, 这些界面物理化学动力学作用定义了界面的电化学窗口。考虑到界面可极化性对界面电荷输运影响较大, 电动多相流动的研究可借鉴更加关注界面传质相关领域的研究, 例如化学工程领域弱极性溶质从水相向有机相的界面分子萃取、半导体物理领域 P-N 结或肖特基二极管中的界面电子输运、膜科学领域中离子选择性膜或电化学领域中 ITIES 的界面离子输运、电化学领域可逆电极处参与氧化还原反应的界面电子-离子耦合输运等。

当界面两侧导电性均较好且界面带电组分倾向不可极化时, 如界面两侧均为不混溶强电解质溶液或一侧为强电解质水溶液、另一侧为液态金属时, 对应电化学 (electrochemistry, 简称 EChem) 和膜科学 (membrane science) 等领域。其中, 物理化学领域的电化学则关注电极界面的跨界面电荷输运行为。液液界面的电化学最早由 P. Vanysek 作出了重要综述^[36,493], 而国内学者邵元华也在技术开发上做出了原创性贡献^[42,44]。如第1章首所言, 其历史最早可追溯到20世纪初的水银界面电毛细效应的研究^[19,21] 以及后来 ITIES 体系跨界面平衡态电势差的研究^[36-37]。而对 ITIES 体系离子输运动理学的研究, 则直到80年代以来才全面兴起^[494-496]。此时, 离子在外电场作用下的跨界面输运行为包括电迁移、扩散和化学动力学等机制, 界面通量通常具有 Butler-Volmer 型方程的形式^[42,45,57,297,497-500]。化工领域的膜科学则关注具有组分选择透过性的多孔介质薄膜的跨界面传质特征, 其常将采用集总形式 (lumped) 有效模型, 此时可分为双膜理论的稳态模型或如溶质渗透理论和表面更新理论的非稳态模型等^[501]。

本文将主要关注倾向可极化的油水界面系统。此时, 液液界面为部分可极化且外加电压在电化学窗口内, 因此这里的离子跨界面输运通常不涉及界面化学反应。实际上, 在电动多相流动的理论研究中, 常对带电液液界面系统的可极化性作一定的假设, 其中最为常见的是理想可极化界面假设和热力学可极化界面假设。其中, 前者假定界面两侧的溶质离子均无法穿过吉布斯界面到另一侧, 即离子的跨界面输运通量为零, 同时其界面带电特征为给定的吸附带电量或可能的外场诱导带电^[41,106-107]。后者则假定界面两侧的溶质离子可以穿过吉布斯界面到另一侧, 即离子的跨界面输运通量可以为非零, 但给定外加电场条件下界面溶剂混合层附近离子仍然维持电化学准平衡分布状态, 其界面带电特征由给定的特异性吸附等温线或各离子的界面分配系数确定^[77-78,90-91]。电化学和膜科学等领域中, 常采用将界面净电荷层抽象为几何面的集总形式描述, 此时界面附近净电荷层的流动通常被忽略。对于电动多相流动而言, 还需进一步耦合离子在界面附近净电荷层内的对流扩散行为, 才能应用于热力学可极化界面描述^[90-92]。

2.3.2 多相电动流动输运：电耦合两相流体力学视角

由于关注溶有带电离子的电解质溶液的电场耦合机械变形运动行为，电动流体力学也属于电耦合力学 (electromechanics) 领域的分支^[73,502]。电耦合力学由电气工程师 J.R. Melcher 和流体力学著名学者 G.I. Taylor 共同开创，主要关注电场作用下连续介质的运动变形行为，其代表领域有电致伸缩 (electrostriction)^[503-506] 和电耦合流体力学 (electromechanical fluid dynamics)^[507] 等，其中电耦合流体力学的典型研究对象包括气态等离子体、电解质溶液、介电液体、液态金属和固体粘性电子等^[508]。这里，应注意区分电耦合力学与电动力学 (electrodynamics)，后者同样研究电磁场与实体物质相互作用，但更关注电磁场行为；故前者常见于力学与电机工程，后者则属以场论为代表的物理科学。

对于一侧为电解质水溶液的不混溶液液界面体系，按照体相介电导电特征和界面带电机理，可将与电解质水溶液相接触的另一液相划分为纯介电溶剂 (pure dielectric solvent, 简称 PDS)、液态金属 (liquid metal, 简称 LQM)、室温离子液体 (room-temperature ionic liquid, 简称 RTIL)、强电解质溶液 (strong electrolyte solution, 简称 SES)、弱电解质溶液 (weak electrolyte solution, 简称 WES) 等五类，如表 2.3 所示^[75,93,509]，表中 κ 和 ϵ 分别代表电导率和介电常数。根据研究对象性质和界面输运机理的不同，对于电耦合两相流体力学的相关研究可大致对应于三个不同领域，其中 SES-SES 或 SES-LQM 对应电化学 (EChem)、SES-X 对应电动多相流体力学 (EKmHD)、其余对应狭义的经典电流体力学 (EHD)。由于液液界面电化学在前文已述，这里着重于其他两个领域关注系统的一般物理机理对比，而将电动多相流动系统典型具体场景的关键机理分析留至第 2.5 节叙述。

表 2.3 根据体相介电导电和界面带电特征对液相体系的分类

类型	简称	介电导电	带电机理	例子	相关领域
纯介电溶剂	PDS	不导电， 一般非极性； $\epsilon < \infty$	机理仍不清晰，一般认为特异性吸附带电	纯非极性油/空气	电动/电流体力学
液态金属	LQM	电子导电， 导电性好； $\epsilon \simeq \epsilon_0$	外场诱导或离子特异性吸附带电	Hg/Ga/Bi	电化学/电动/电流体力学

(接续下页)

表 2.3 根据体相介电导电和界面带电特征对液相体系的分类 (续表)

类型	简称	介电导电	带电机理	例子	相关领域
室温离子液体	RTIL	离子导电, 导电性好; $\epsilon < \infty$	机理仍不清晰, 一般认为外场诱导带电	$\text{AlCl}_3/[\text{N-EtPy}]\text{Cl}$	合成化学/能源化工
强电解质溶液	SES	离子导电, 导电性好; $\epsilon < \infty$	离子分配或特异性吸附带电	简单离子(水溶液)/TPATPB(二氯乙烷)	电化学/聚合物膜
弱电解质溶液	WES	离子导电, 导电性差; $\epsilon < \infty$	机理仍不清晰, 离子分配带电	可解离极性油/水	电动/流体力学

如图 2.8 所示, 具有不同导电介电特征的液液两相界面体系在电场作用下的变形运动行为具有明显差异。传统连续介质电动力学通常关注完美导体或完美介电体界面, 其电场力与界面垂直, 因而只能通过界面法向变形产生界面张力的方式在法向平衡^[73,75]。其中, 纯介电溶剂通常具有有限的介电常数, 且几乎不解离出离子从而电导率几乎为零, 因此可采用完美介电体 (perfect dielectrics, 简称 PFD) 模型刻画。而对于液态金属, 其具有极高的电子迁移率和较高的电导率, 介电性质在准静电场近似条件下通常可忽略, 因此可采用完美电导体 (perfect conductor, 简称 PFC) 模型刻画。相比之下, 离子体系的电耦合流体力学通常关注导电介电体 (conductive dielectrics), 其兼具背景溶剂介电和溶质离子导电的双重特征, 例如电解质溶液和室温离子液体。

对于电解质溶液而言, 其背景溶剂具有有限的零频介电常数, 可以容纳静电场; 而其溶质离子可在外电场下自由移动, 从而具有一定的导电性。因此, 其通常可通过外场诱导或自发带电方式在界面形成净自由电荷 (“conductive”) 并容纳有限的切向电场 (“dielectrics”), 从而在切向电场作用下产生切应力并驱动流体切向流动, 这就是电动流动的基本途径。其中, 强电解质溶液在不太稀的条件下导电性较好从而屏蔽效应较强, 因此可称为良导电介电体 (highly conductive dielectrics, 简称 HCD); 相比之下, 弱电解质溶液和极稀的强电解质溶液的离子强度较低, 因此其导电性较差从而屏蔽效应较弱, 因此其可并称为弱导电介电体 (poorly/weakly conductive dielectrics, 简称 WCD)。为简明起见, 本文后续将不区分良导电介电体与 (默认为不太稀的) 强电解质溶液, 而对于弱导电介电体, 则在不至于引起歧义

的情形下默认指极稀的强电解质溶液，尽管后者同存在电离平衡且电离平衡常数依赖于电场强度的弱电解质溶液存在一定区别^[75,91]。

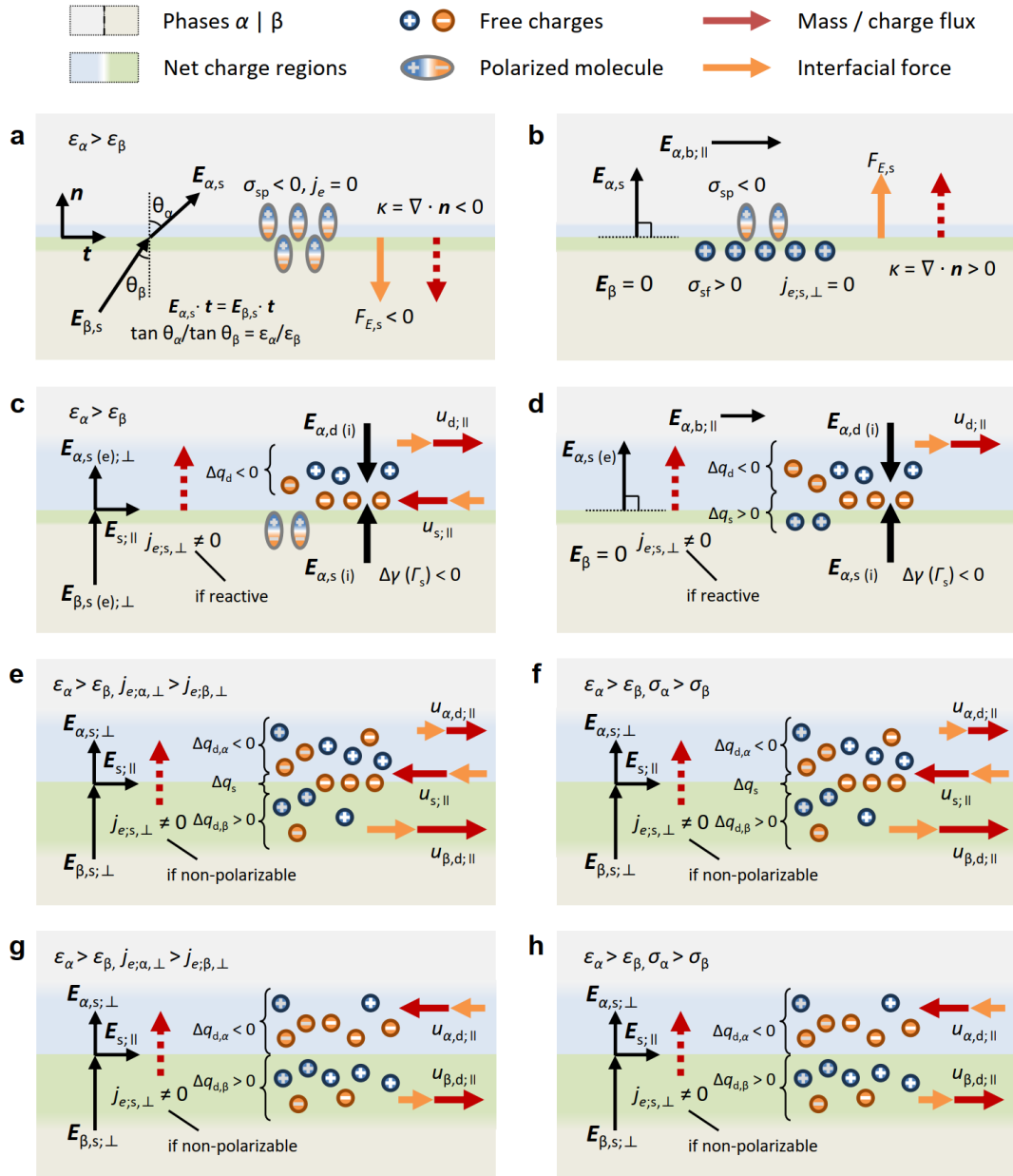


图 2.8 液液界面在外电场作用下的电耦合力学与离子输运行为示意。(a) PFD - PFD; (b) PFD [α] - PFC [β]; (c) HCD [α] - PFD [β]; (d) HCD [α] - PFC [β]; (e) HCD - HCD, 吸附带电; (f) WCD - WCD, 吸附带电; (g) HCD - HCD, 分配带电; (h) WCD - WCD, 分配带电。这里, PFD 为完美介电体, PFC 为完美导体, HCD 为良导电介电体, WCD 为弱导电介电体。

当界面至少某一侧体相电导率较高且界面自发带电不可忽略时，通常对应于一侧为良导电介电体的情形，此时体相离子扩散不可忽略，且自发带电的界面净电荷层可受外电场驱动，对应于电动多相流体力学 (electrokinetic multiphase hydro-

dynamics, 简称 EKmHD)。该领域的历史脉络已在第1章的引言部分详细叙述, 这里不再赘述。需要注意的是, 在外场极化造成的电场强度超过自发带电界面自建电场时, 强电解质水溶液界面还可能因两侧电物性差异而由外场诱导产生不可忽略的额外电荷甚至引发流动失稳, 此时称为诱导电荷电动流动^[113,119,125,510]。本文将主要关注弱场或中等强度外场条件下自发带电主导的油水界面两相电动流动现象, 此时外加电场通常在 V/mm 量级。

当界面至少某一侧体相电导率较低且界面带电由外场诱导主导时, 通常对应于界面两侧均为弱导电介电体的情形, 此时体相离子扩散远小于其电迁移作用, 且由强外场作用诱导积累的自由电荷被认为仅存在于界面上从而使界面流体可受外电场驱动, 对应于(狭义的)电流体力学(electrohydrodynamics, 简称 EHD)。该领域由 J.R. Melcher 和 G.I. Taylor 在 20 世纪 60-70 年代共同开创^[67,72,74], 并由 D.A. Saville 于 20 世纪末基于量级分析为其漏电介电体(leaky dielectrics)模型建立了坚实理论基础^[75], 近年来则有 A.I. Zhakin 和 P.M. Vlahovska 等学者先后做出综述^[88,511-513]。此时, 外加电场通常较强(约 V/ μm 量级), 界面净电荷通常由外场诱导极化行为主导, 且由于漏电介电液体导电性较差而忽略离子扩散的影响, 我们称以此为基础的漏电介电体模型为电流体力学的经典理论^[514]。

需要指出的是, 尽管从概念称谓上看来, 电流体力学似乎应当已经涵盖电动多相流体力学的研究对象^[90-91,93], 但狭义的电流体力学与电动多相流体力学在研究对象和思路上仍存在较大差异, 如表 2.4 所示。二者的主要区别在于, 一是界面带电是否由界面物理化学自发因素主导, 二是界面运动是否由扩散层净电荷主导^[75,93]。其中, 电动多相流体力学需要综合考虑油水界面自发带电机理以及界面附近扩散层内对流扩散和电迁移等离子输运行为, 而经典电流体力学则主要考虑外场诱导极化带电并仅考虑体相离子的电迁移行为。因此, 后者常常采用更为直接的漏电介电体模型进行简化的近似描述, 而前者必须采用考虑界面自发带电和双电层离子输运的完整描述。不过值得欣喜的是, 近年来也陆续出现了针对弱导电介电体考虑离子扩散和对流的研究, 试图从电动多相流体力学的视角重新审视电流体力学模型。这意味着二者出现了融合发展的趋势, 具体如下一小节所述。

表 2.4 电流体力学与电动多相流体力学的特征对比

	电流体力学	电动多相流体力学
典型案例	泰勒泵 ^[73] 、泰勒锥 ^[217]	液滴电泳 ^[76,213] 或扩散泳 ^[76-78]

(接续下页)

表 2.4 电流体力学与电动多相流体力学的特征对比 (续表)

	电流体力学	电动多相流体力学
代表人物举例	Taylor-Melcher ^[68,70,72-73] ; Saville ^[10,75]	Frumkin-Levich ^[52-57] ; Baygents-Saville ^[77-78]
体系组成	通常两侧均为 WES	通常至少一侧为 SES
介电导电特征	弱导电介电体	良导电介电体
输运机理	电迁移 + 对流	扩散 + 对流 + 电迁移
输运描述	漏流近似, 少电荷/强电场	电荷弛豫, 表面电导可能重要
带电机理	诱导带电, 外加电场通常较强	自发带电, 外加电场通常较弱
带电描述	界面电学匹配条件	界面物理化学连接条件
电耦合流动机理	诱导自由电荷在切向电场作用带来切应力	自发形成双电层在切向电场作用下带来切应力
电磁场	准静电场近似	
两相流动	体相 Navier-Stokes 方程, 界面应力平衡	
离子输运	电迁移通量守恒方程	Nernst-Planck 方程

2.3.3 电动多相流动的理论发展历程与数学描述

这里将以电动多相流动的理论建构和机理认识回顾为主线, 重点关注其发展历史与新近进展概貌, 突出多相界面电动输运的多物理特征和跨尺度建模。然后从体相控制方程和界面连接条件两方面, 介绍电动多相流动宏观和介观理论的一般形式并重点对比了不同的界面输运模型, 为后文梳理特征机理和提炼无量纲数提供基本参考。关于对电动多相流动问题的理论求解和数值模拟研究方法的细致讨论, 详见第3章第3.3节。

2.3.3.1 电动多相流动理论发展的历史回顾

与固体颗粒电泳在电动流体力学发展早期的重要地位类似, 液滴电泳(包括介电液滴和金属液滴)的研究在电动多相流体力学的发展中扮演着重要角色, 近年来也陆续出现了若干现象学综述可供参考^[11,96,196-197]。这里将通过以液滴电泳理论演进为主的整体回顾, 展现电动多相流动理论框架和物理图像的主干发展历

程。

自电解质溶液中的水银界面以及乳液油滴界面自发带电现象发现以来,相关系统中以液滴电泳为代表的电动多相流动便进入了研究者的视野。对于金属液滴, Frumkin 和 Levich 等人在 40-50 年代开创了采用 Helmholtz 双电层模型结合 Lippmann 电毛细关系的认识视角,其后续也被推广至金属液滴重力沉降电位和介电液滴及界面不可极化金属液滴电泳等行为的分析^[54,56-57]。对于导电介电液滴,早期工作主要关注液液界面运动和离子分配效应的建模,由 Booth 以及 Jordan 和 Taylor 等人在 20 世纪 50 年代开创,其直接继承了 Henry 对颗粒电泳的分析方法(及其局限性)^[58-59]。70 年代以来,有学者注意到 Booth-Jordan-Taylor 理论(以下简称 Booth 理论)和 Frumkin-Levich 理论(以下简称 Levich 理论)对金属液滴电泳迁移率的预测完全不同,这使得金属与介电液滴的导电性以及电解质溶液中的界面可极化性等方面的差异与关联得到关注。Levine 和 O'Brien 等人质疑简化薄双电层-电毛细热力学理论的合理性,有机融合了 Booth 和 Levich 两种理论模型的优点,将液滴电泳通过叠加极化场的摄动方式将弱极化条件下的介电液滴拓展到强极化条件下的金属液滴上^[213]。Ohshima 等在 80 年代给出了弱外电场条件下纳入金属液滴诱导极化场的半解析半数值解^[76],其理论解后来被简化为更便于精确计算的解析形式^[215]。

针对液液界面电动流动的上述早期重要理论, Squires 等与 Schnitzer 等在近年来相继发表了评述性文章,明晰了 Booth、Levich 和 Ohshima 等理论方案各自的优势和局限性^[41,106,515]。进一步地,研究指出 Levich 理论的简化界面条件实际上可通过匹配渐近展开方式升尺度粗粒化获得^[106]。因此,尽管该理论存在适用范围上的局限性,但把握住了电荷弛豫效应中的主要矛盾,对以液滴电泳为代表的电动多相流动现象机理图像的理解和澄清起到了重要作用。这种基于薄双电层假设的匹配渐近展开摄动处理手法对后续的电动流体力学研究影响深远。正如 Lyklema 和 Masliyah 在其各自专著中先后指出的那样, Dukhin 及其合作者 Derjaguin 后续发展的颗粒电泳理论也可认为是法向电化学平衡零阶近似下匹配渐近展开的类似案例^[3-4,516]。不仅如此,该方法还被 Levich 借鉴到金属颗粒和介电颗粒电泳的研究中^[57],并深刻影响了胶体颗粒输运理论和物理化学流体力学一般理论的发展^[105,130,137,139,517-519],特别是对液滴电动理论与两相电流体力学理论的影响延续至今^[76,80,90-91,98,106-107,213,215-216,520-521]。

随着液滴电泳相关研究的不断深入,电动多相流动的内涵在 90 年代以来(特别是近 15 年)得到不断拓展,逐步将几何约束和界面构型影响、复杂带电机理和跨界面离子输运的影响、强外电场和界面带电的非线性影响等因素纳入考量。

Sherwood 及其后续合作者 Lac 等人于 80 年代起关注旋转圆管内的气泡电泳和约束通道内的气泡/液滴流动电势效应, 强调了几何约束和界面构型对电动多相流动的影响^[406,519-520,522-524]。Baygents 和 Saville 关注导电介电液滴和气泡, 综合考虑了局部分配-吸附带电机理导致的非均匀带电效应, 并给出了弱外电场条件下的半解析半数数值解。由此, 进一步系统分析了不同环境参数条件下介电液滴的扩散泳和电泳迁移行为, 是将复杂带电机理和跨界面离子输运纳入电动多相流动研究的开创性研究^[77-78]。Ma 等关注导电介电液滴和薄膜囊泡 (membrane-bound vesicle), 给出了自发分配带电条件下薄双电层极限下两种情形的有效界面连接条件, 并给出了界面自发带电为零的简化条件下的界面变形和流场解。值得指出的是, 其假定导电介电液滴界面为理想可极化界面, 而囊泡则为具有法向有限渗透率和面内弹性模量的不可极化弹性界面, 这意味着二者的界面变形流动输运行为存在本质差异, 这可能是未来电动多相流体力学及活性物质 (如细胞生物学) 领域结合的重要方向^[80]。Schnitzer 和 Yariv 在近年来将已有弱场摄动理论拓展到中等强度外电场, 关注不同外场强度和自发吸附带电的金属液滴和介电气泡在外场下的非线性电泳迁移行为, 这为强场条件下的诱导电动多相流动研究奠定了基础^[106-107,521]。

特别地, 对于电耦合两相流体力学不同领域间的理论衔接, 有学者基于 Baygents 等^[98] 和 Saville^[75] 的类似思路, 试图从包含离子扩散 (及可能的弱电解质电离行为) 和界面带电的视角重新审视电流体力学经典理论。其通过解析界面带电机理和强外电场极限推广, 实现了与电动多相流动理论的相互联络^[93], 对其理论形式的拓展应用可能是电动多相流体力学未来发展的重要方向^[90-91]。按照界面带电机理, 相关研究大致分为外场诱导带电和自发吸附分配带电等两类。对于界面由外场诱导带电的情形, Zholkovskij 等在漏电介电体模型基础上增加了电荷扩散为代表的电动流动效应, 研究了弱导电介电液滴在外电场下的变形, 可在极限情形下退化为完美介电体和漏电介电体理论^[525]。对于界面因物理化学因素自发带电的情形, 相继有研究通过耦合界面带电机理实现允许跨界面离子输运, Schnitzer 与 Yariv 和 Mori 与 Young 分别关注含强电解质和弱电解质的导电介电溶液, 相继在薄双电层极限和中等强度外场条件下采用匹配渐近展开方法, 分别考察了界面吸附或分配带电对电荷分布和外场响应特征的影响并分析了可能的液滴电泳行为^[90-91]。研究发现, 电动多相流体力学的上述模型在特定条件下均可以退化为经典漏电介电体模型, 或可为界面几何奇点产生和泰勒锥产生提供基于电动流体力学的一致解释。上述工作是基于复杂带电机理的电动多相流体力学研究的里程碑之作, 代表了两相电流体力学和电动多相流体力学的融合发展方向, 但也有文章指出相关渐近理论的有效性仍然有待未来的数值和精确解验证^[91]。

近年来, 界面有限厚度溶剂混合效应对 ITIES 系统的重要影响逐渐得到关注。通过推广前人的 Landau-Ginzburg 平衡态相场理论^[526-527], Rotenberg 等建立了 ITIES 系统非平衡输运的一般理论^[479], 而 Huang 等进一步将其拓展为考虑复杂带电机理的有效理论^[92]。上述研究将溶质离子和溶质分子在溶剂混合层内复杂相互作用纳入介观数值模型, 能够充分反映其可能引起的界面相电容充电、剪切应变率和浓度扩散渗等效应, 有望为未来电动多相流动的定量预测提供关键的理论桥梁 (如图 2.1 所示)。例如, 对于纳米或亚纳米量级的极小尺度体系可基于粒子类微观模拟提取介观模型所需的局部相互作用统计量, 对于百纳米量级的小尺度体系可基于介观数值模型求解开展介观电动机理研究, 而对于毫微米量级的较大尺度体系则可基于介观结果修正宏观理论的界面连接条件。

2.3.3.2 电动多相流动的宏观理论形式: 体相控制方程

体相控制方程方面, 主要包括电动力学、流体流动和离子输运三部分^[77-78,221-222,528]。其中, 由于各方程的输运参数与所在的相 α 有关, 因此首次出现时均将其增加了下标 α 以表强调, 而所有物理场量以及未加下标的输运参数可按照物性参数所指定的相 α 理解。与此同时, 关于质量、电荷、组分等守恒场量及其传递过程中的各类通量, 这里将基本按照 R.B. Bird 专著^[529]以及电动多相流体力学文章^[90,106-107]中的记号记录。具体而言, 溶液的质量密度 (mass density, 简称 density) 和电荷密度 (charge density) 为 ρ 和 ρ_e , 组分 i 的摩尔分数 (mole fraction)、数密度 (number density) 和物质的量浓度 (molar concentration) 则分别记为 x_i 、 n_i 和 c_i , 而组分 i 的质量密度通量 (mass density flux)、摩尔浓度通量 (molar concentration flux)、数密度通量 (number density flux) 和电流 (electric current, 亦即电荷密度通量 charge density flux) 分别记为 j_i 、 j_i^* 、 j_i^{**} 和 i 。

电动力学上, 与流体力学类似地, 电动流体力学的典型系统中一般总成立下述量级关系^[75,221]

$$\tau_p \gg \tau_E \gg \tau_B.$$

其中, τ_p 为物理问题的时间尺度 (如粘性、扩散、振动、边界运动等), $\tau_E = \epsilon/\mathcal{K}$ 为电场变化的时间尺度, $\tau_B = \mathcal{M}\mathcal{K}a^2$ 为磁场变化的时间尺度; 这里 \mathcal{K} 和 \mathcal{M} 分别为电导率和磁导率, a 为系统特征长度尺度。上述量级关系意味着准静电场近似成立, 因此该系统中 Maxwell 方程的电磁场演化可相互解耦。此时, 其电动力学可简化为描述电势分布的静电泊松方程

$$-\nabla \cdot (\epsilon_\alpha \nabla \varphi) = \rho_e = \sum_i z_i e n_i.$$

其中, φ 为电势, ε_α 为 α 相的介电常数。电动力学对流体流动和离子输运的影响, 可通过动量方程中的电致 Maxwell 应力以及带电组分守恒方程中的电迁移项体现, 当然还包括对离子扩散系数的静电作用修正。

流体流动上, 在不可压缩流动条件下完整的连续性方程和动量方程为^[77-78,529]

$$\begin{aligned}\nabla \cdot \mathbf{u} &= 0, \\ \rho \left(\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} \right) &= \nabla \cdot (-p\mathbf{I} + \mathbf{T}^\eta + \mathbf{T}^e).\end{aligned}$$

其中, \mathbf{u} 为溶液速度场, p 为压力, \mathbf{I} 为单位张量, \mathbf{T}^η 为 Newtonian 粘性应力张量

$$\mathbf{T}^\eta = \eta_\alpha (\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^\top),$$

其与压力梯度项共同贡献的体积力为 $\mathbf{F}_N = -\nabla p + \nabla \cdot \mathbf{T}^\eta \equiv -\nabla p + \eta_\alpha \nabla^2 \mathbf{u}$ 。这里, η_α 为 α 相的动力粘度系数。 \mathbf{T}^e 是 Maxwell 应力张量^[221-222]

$$\mathbf{T}^e = \varepsilon_\alpha \mathbf{E} \mathbf{E} - \frac{1}{2} \varepsilon_\alpha E^2 \mathbf{I},$$

对应电场力为 $\mathbf{F}_e = \nabla \cdot \mathbf{T}^e \equiv \rho_e \mathbf{E} - \frac{1}{2} E^2 \nabla \varepsilon_\alpha + \nabla p_{\text{es}}$, 其物理意义分别为净电荷引发的库仑力 $\rho_e \mathbf{E}$ 、非均匀介电常数带来的介电梯度力 $-\frac{1}{2} E^2 \nabla \varepsilon_\alpha$ 以及静电场诱导流体微团伸缩带来的电致伸缩梯度力 ∇p_{es} , 其中电致静水压力 p_{es} 的表达式为

$$p_{\text{es}} = \frac{1}{2} \varepsilon_\alpha a E^2, \quad \beta_\varepsilon = \left(\frac{\rho}{\varepsilon_\alpha} \right) \frac{\partial \varepsilon_\alpha}{\partial \rho}.$$

这里 β_ε^{-1} 为电致伸缩系数, 一般可忽略。由此可显式写出动量方程的具体形式

$$\rho \left(\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} \right) = -\nabla p + \eta_\alpha \nabla^2 \mathbf{u} + \rho_e \mathbf{E} - \frac{1}{2} E^2 \nabla \varepsilon_\alpha.$$

这里 p_{es} 已经约化到动力学压强 p 中。特别地, 在用于描述体相输运的间断界面宏观模型中, 若体相密度和介电常数无明显非均匀性 (如无显著温度梯度), 则其将退化为均匀物性参数 ρ_α 和 ε_α , 而电场力只需保留库仑力项 $\rho_e \mathbf{E}$ 。对于扩散界面介观数值模型, 溶剂混合层中将存在相参数 ϕ 变化, 而密度 $\rho(\phi)$ 和介电常数 $\varepsilon(\phi)$ 也在其中将沿 $\nabla \phi$ 方向变化。此时, 还需保留电场力中的介电梯度力项 $-\frac{1}{2} E^2 \nabla \varepsilon(\phi)$, 同时一般还需增加由界面相参数梯度 $\nabla \phi$ 贡献的应力张量 \mathbf{T}^∇ (见下一小节)。

离子输运上, 根据液体介电导电行为的差异有不同模型, 这往往是不同研究的差异所在, 主要可分为纯介电溶剂、液态金属、强电解质溶液、弱电解质溶液等类型。其中, 描述纯介电溶剂的完美介电体模型是最简单的情形, 其内部不存在自由电荷, 因此 $\rho_e = 0$ ^[530-531]。

对于作为完美导电体的液态金属, 其在准静电场条件下的介电常数可忽略, 且其内部的电子迁移率较高且远大于离子迁移率。因此, 系统在准静电场作用下演

化到稳态的弛豫时间通常可忽略, 且只需写如下的电子数守恒方程

$$\nabla \cdot \mathbf{i} = 0.$$

考虑到电子迁移率远大于离子迁移率, 且流体对流速度远小于金属电子在电迁移作用下的定向运动速度, 因此电流的本构模型可用欧姆定律给出 $\mathbf{i} = \sigma_e \mathbf{E}$, 进而可得 $\rho_e = 0$ 且 $\varphi = \text{const}$ ^[76,215]。

对于作为良导电介电体的强电解质溶液, 不仅存在溶质离子作为自由电荷因而可以导电, 还存在溶剂分子流体背景因而在内部可容纳有限的电场, 并且溶质离子在运动过程中与溶剂分子流体背景的粘性作用及其导致的有限迁移率通常不可忽略。通常而言, 可采用描述溶质离子输运的 Nernst-Planck 方程或 Maxwell-Stefan 方程刻画^[58,78]。其中, Maxwell-Stefan 方程^[8,92,487] 适用范围最广, 可用于描述非稀溶液非平衡输运

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + \nabla \cdot (n_i \mathbf{u} + \mathbf{j}_i^{**}) = 0,$$

其中离子 i 的数密度通量 \mathbf{j}_i^{**} 的具体形式为

$$\mathbf{j}_i^{**} \equiv -\hat{D}_{i,\alpha} n_i \frac{\nabla \mu_i}{k_B T} = -\hat{D}_{i,\alpha} (\nabla n_i + n_i \nabla \ln \gamma_i^\varphi).$$

这里 $\mu_i = \mu_{i,\alpha}^0 + k_B T \ln(a_i/n^\ominus)$ 是离子 i 的化学势, $\mu_{i,\alpha}^0$ 代表该溶质离子与相 α 的溶剂相互作用的化学势, $a_i \equiv \gamma_i^\varphi \gamma_i^x n_i$ 是离子 i 的活度 (activity), n^\ominus 为标准状态下溶液的物质的量浓度。 \mathbf{j}_i^{**} 中的输运参数依赖于离子所在的相 α , $\hat{D}_{i,\alpha}$ 是离子 i 在 α 相的 Maxwell-Stefan 扩散系数, γ_i^φ 为离子 i 依赖于局部电势 φ 的有效活度系数 $\gamma_i^\varphi := \exp(z_i e \varphi / k_B T)$, γ_i^x 为离子 i 依赖于溶液组分之间除库伦静电作用外其他相互作用的活度系数。

特别地, 在稀溶液和弱外场诱导带电条件下, 组分间的静电和体积关联作用可忽略不计, 因此有 $\gamma_i^x \equiv 1$, 此时化学势可以简化为 $\mu_{i,\alpha} = \mu_{i,\alpha}^0 + k_B T \ln(\gamma_i^\varphi n_i / n^\ominus)$, 上述 Maxwell-Stefan 方程可退化为如下的 Nernst-Planck 方程

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + \nabla \cdot (n_i \mathbf{u} - D_{i,\alpha} \nabla n_i - z_i e \omega_{i,\alpha} n_i \nabla \varphi) = 0.$$

其中, $D_{i,\alpha} \equiv \hat{D}_{i,\alpha}$ 为离子 i 在 α 相忽略了非理想溶液效应的 Fick 扩散系数, $\omega_{i,\alpha} \equiv D_{i,\alpha} / k_B T$ 则为离子 i 在相 α 内的电场迁移率。在近热力学平衡条件下有 $\partial_t = 0$ 和 $\mathbf{u} = 0$, 上述方程将进一步退化为泊松-玻尔兹曼方程, 在个别文献中也将其拓展到存在外场作用的弱非平衡条件并称之为 Poisson-Smoluchowski 方程^[532]。

对于作为弱导电介电体的弱电解质溶液, 建模方案最丰富, 但通常以上述离子组分输运模型为基础作相应近似处理。由于存在弱电解质在溶剂中的电离过程以及可能的界面自发带电机理, 因此还需要在离子组分输运方程中考虑化学反应带

来的生成或消耗项, 并考虑界面自发吸附或分配带电行为, 这被称为修正 Saville 模型^[91]。除直接应用上述离子组分输运模型外, 在不同近似条件下还可以衍生出电荷输运模型、电荷注入模型等多种方案, 由此可衍生出固体边界和流体间界面处理的不同方式^[75,91,514,533-535]。Liu 等则系统梳理了经典电流体力学中的各种模型^[514], 其指出当溶质分子的解离系数较小或忽略不同离子的扩散系数差别时, 离子组分输运模型可退化为相应的电荷扩散模型或电荷注入模型, 后者主要适用于单极注入时某种特定离子占据主导的特殊情形。

2.3.3.3 电动多相流动的宏观理论形式: 界面连接条件

电动多相流动的复杂行为源于界面净电荷层内的离子-流体耦合输运, 因此界面连接条件的提法和处理方法是关键。为简洁明了起见, 这里采用了间断界面类宏观模型的观点, 即忽略了液液界面的溶剂混合层有限厚度效应带来的界面相电容充电、剪切应变率和浓度扩散渗效应。这些效应的解析依赖于对扩散界面模型的定量求解(见下一小节), 进而通过电势、速度和切应力跳跃等界面连接条件的约化形式纳入间断界面类宏观理论^[92]。具体而言, 界面连接条件包括界面力学匹配、界面电学匹配和界面组分连接三部分, 其中界面组分连接条件是核心, 而其描述的关键在于界面离子浓度局部准平衡及界面离子数局部守恒的关联刻画。与中性组分相比, 带电组分的界面带电机理与离子输运动理学还需要电场耦合。

界面力学匹配条件包含连续性及应力连接条件, 其具体形式为^[80,208,214,536]

$$\|\mathbf{u}\| = 0, \quad \|(\mathbf{T}^n + \mathbf{T}^e)\| \cdot \mathbf{n} = \|p\|\mathbf{n} + \gamma\kappa_c\mathbf{n} - \nabla_s\gamma.$$

其中, $\|(\cdot)\| \equiv \|(\cdot)\|_\beta^\alpha := (\cdot)_\alpha - (\cdot)_\beta$ 表示物理量 (\cdot) 在界面两侧从 α 相到 β 相“从外到内”的跳跃, $\mathbf{n} \equiv \mathbf{n}_{\beta/\alpha}$ 为从 β 相“向外”指向 α 相的单位界面法向量。 $\nabla_s = (\mathbf{I} - \mathbf{nn}) \cdot \nabla$ 为界面切向梯度算子, 从而 $\kappa_c \equiv \nabla_s \cdot \mathbf{n}$ 为局部界面主曲率之和。粘性应力张量 \mathbf{T}^n 和 Maxwell 应力张量 \mathbf{T}^e 前面已述, 而界面张力系数定义为 $\gamma = \int_{-\infty}^{\infty} \mathbf{t} \cdot \mathbf{T}^\gamma \cdot \mathbf{t} dn$ 。这里, \mathbf{t} 为沿界面任意方向的单位界面切向量, 而 \mathbf{T}^γ 则为压力与界面相参数梯度 $\nabla\phi$ 相关的应力张量, 其具体含义见下一段说明。注意, 这里忽略了跨界面传质引起的额外动量通量贡献, 这通常由相变和界面化学反应等强非平衡因素导致。为明确起见, 这里将界面应力连接条件进一步按界面局部曲面坐标系的分量写明, 有

$$\begin{aligned} \mathbf{n} \cdot \|(\mathbf{T}^n + \mathbf{T}^e)\| \cdot \mathbf{n} &= \|p\| + \gamma\kappa_c, \\ \mathbf{t} \cdot \|(\mathbf{T}^n + \mathbf{T}^e)\| \cdot \mathbf{n} &= -\nabla_s\gamma. \end{aligned}$$

其中, 界面切向应力平衡式右侧的界面张力梯度项 $\nabla_s\gamma$ 与界面离子的过剩吸附量有关, 具体理论形式可参考 Baygents 等人的文章^[77]。不过, 对于电动多相流动涉及的大多数非表面活性离子而言, 该项通常可以忽略。

实际上, 压力张量 $\mathbf{P} \equiv p\mathbf{I} - \mathbf{T}^\nabla =: -\mathbf{T}^\gamma$ 来源于界面梯度自由能泛函一般形式中蕴含的动量通量守恒量^[208], 满足 $\int_{\partial V} \mathbf{T}^\gamma \cdot d\mathbf{A} = 0$ (对于任意 ∂V)。其中, \mathbf{T}^∇ 为界面相参数梯度 $\nabla\phi$ 的贡献, 在双组分的情形该应力可写为^[208]

$$\mathbf{T}^\nabla =: \Lambda_\rho \nabla \rho_\alpha \nabla \rho_\alpha - \frac{1}{2} \Lambda_\rho |\nabla \rho_\alpha|^2 \mathbf{I},$$

其中, ρ_α 为溶剂 α 在溶剂混合层内的局部质量分数 (mass fraction), Λ_ρ 则为界面过剩能量密度。在间断界面的极限下, 上述压力张量的散度将贡献等效的体积力 $\mathbf{F}_\gamma d^2 S_\perp = \int_{d^2 S_\perp} \mathbf{T}^\gamma \cdot d\mathbf{A}$ 等项, 这里 $d^2 S_\perp = d\mathbf{n} \otimes \delta dS$ 为界面上以 $d\mathbf{n}$ 为轴的薄圆柱面, dS 为界面微元、 $d\mathbf{n}$ 为界面上沿 \mathbf{n} 方向的微元。将该体积力具体形式写明, 即对应于界面两侧的压力跳跃 $\|p\|\mathbf{n}$, 以及界面张力 $\delta_s \gamma \kappa_c \mathbf{n}$ 及界面张力梯度力 $\delta_s \nabla_s \gamma$, 其中 δ_s 为以距界面距离为自变量的 Dirac 函数。需要注意的是, 对于双电层厚度与界面溶剂混合层厚度相当的情形, 界面相的剪切应变率和溶质离子浓度引发的额外速度梯度和切应力梯度 (表现为有效的界面张力梯度) 可能无法忽略, 此时还需要补充额外的切向速度跳跃 $\|u_s\| = \Delta u_s$ 和切应力跳跃贡献。

界面电学匹配条件反映了界面附近的场荷相互作用, 其一般形式为^[91,109]

$$\|\varepsilon \mathbf{E}\| \cdot \mathbf{n} = q_s, \quad \|\mathbf{E}\| \cdot \mathbf{t} = 0.$$

其中, $q_s = \sum_i z_i e n_{i,s}$ 为界面电荷密度, $n_{i,s}$ 为离子组分 i 的界面吸附面密度。利用上述界面电学匹配条件, 可写出 Maxwell 应力张量界面跳跃的具体表达^[75]

$$\mathbf{n} \cdot \|\mathbf{T}^e\| \cdot \mathbf{n} = \|\varepsilon (\mathbf{E} \cdot \mathbf{n})^2\| - \left\| \frac{1}{2} \varepsilon E^2 \right\|,$$

$$\mathbf{t} \cdot \|\mathbf{T}^e\| \cdot \mathbf{n} = q_s \mathbf{E} \cdot \mathbf{t}.$$

由此, 电场对界面应力匹配既贡献有效压力跳跃, 又提供界面切应力额外来源。需要注意的是, 对于双电层厚度与界面溶剂混合层厚度相当的情形, 界面相的电容充电带来的额外电势跳跃可能无法忽略, 此时还需要补充相应的电势跳跃贡献 $\|\phi\| = \Delta \phi_s$ 。

界面组分连接条件则反映了界面带电机理及其附近的组分守恒特征^[214]。这里给出包含界面离子吸附的最一般的界面组分守恒条件, 而将界面带电机理模型放到下一小节。界面组分守恒条件一般将界面 s 相看作单独的一相, 由此可写出界面组分守恒的一般形式为^[57,77-78,90,512]

$$\frac{D_n n_{i,s}}{Dt} + n_{i,s} \kappa_c \mathbf{u} \cdot \mathbf{n} + \nabla_s \cdot (n_{i,s} \mathbf{u}_s + \mathbf{j}_{i,s}^{**}) + \|\mathbf{j}_i^{**}\| \cdot \mathbf{n} = r_{i,s}.$$

其中, $D_n/Dt = \partial_t + \mathbf{u}_n \cdot \nabla$ 为法向物质导数算子, $\mathbf{j}_{i,s}^{**} = -\omega_{i,s} k_B T \nabla_s n_{i,s} - e z_i \omega_{i,s} n_{i,s} \nabla_s \phi$ 为界面离子切向通量, $\mathbf{j}_i^{**} = -\omega_i k_B T \nabla n_i - e z_i \omega_i n_i \nabla \phi$ 为电势梯度导致的体相离子通量 (即其不包含溶剂背景流体的对流作用), $r_{i,s}$ 为界面反应源项。这里 $\omega_{i,s}$

为离子组分 i 的界面迁移率, $\mathbf{u}_n \equiv \mathbf{nn} \cdot \mathbf{u}$ 和 $\mathbf{u}_s \equiv (\mathbf{I} - \mathbf{nn}) \cdot \mathbf{u}$ 则分别为界面法向和切向速度。由此可见, 界面上的切向输运 $\mathbf{j}_{i,s}^{**}$ 和界面附近的法向输运 $\mathbf{j}_{i,n}^{**} \equiv \mathbf{j}_i^{**} \cdot \mathbf{n}$ 的平衡共同保证了界面组分浓度的守恒性; 注意, 这里忽略了额外法向动量通量的贡献^[72,208,221]。注意到

$$\nabla_s \cdot \mathbf{u}_s + \kappa_c \mathbf{u} \cdot \mathbf{n} + \mathbf{n} \cdot (\mathbf{n} \cdot \nabla) \mathbf{u} = 0, \quad \mathbf{n} \cdot \nabla_s = 0,$$

上式可改写为^[75]

$$\frac{D_n n_{i,s}}{Dt} + \mathbf{u} \cdot \nabla n_{i,s} + \nabla_s \cdot \mathbf{j}_{i,s}^{**} + \|\mathbf{j}_i^{**}\| \cdot \mathbf{n} = n_{i,s} [\mathbf{n} \cdot (\nabla \mathbf{u}) \cdot \mathbf{n}] + r_{i,s}.$$

若离子扩散系数的差异可以忽略, 并忽略界面扩散, 则上述离子输运模型可退化为电荷输运模型, 此时可写^[75,221-222,537-539]

$$\frac{D_n q_s}{Dt} + \mathbf{u} \cdot \nabla_s q_s + \nabla_s \cdot \mathbf{i}_{s;M} + \|\mathbf{i}' \cdot \mathbf{n}\| = q_s [\mathbf{n} \cdot (\nabla \mathbf{u}) \cdot \mathbf{n}] + q_s^{\text{react}}.$$

这里 $\mathbf{i}_{s;M} = -\mathcal{K}_s \nabla \varphi$ 为界面电迁移贡献的电荷密度通量, $\mathbf{i}' := \sum_i z_i e \mathbf{j}_i^{**} = -D \nabla q - \mathcal{K} \nabla \varphi$ 为体相离子扩散和电迁移贡献的电荷密度通量, q_s^{react} 为界面化学反应带来的电荷密度源项, 其中 $D = \omega k_B T$ 和 $\mathcal{K}_{(s)} = \sum \omega_{(s)} e^2 z_i^2 n_{i,(s)}$ 分别为离子扩散系数和(界面)电导率。

此外, 离子改变界面张力和润湿性也是电动多相流动的重要组成部分^[95,97]。关于界面张力的离子调控, 其完整理论分析可参考 Baygents 和 Saville 分析液滴扩散泳的文章^[77]。该研究特别指出简单无机离子对油水界面张力的影响可忽略, 而在表面活性剂情形的具体处理方式可参考 Volkov 等^[453,468]、Manikantan 等^[448] 和 G. Leal^[214] 的综述或专著。关于润湿性的离子调控, 当前电动流动建模中采用的模型均是人为简单拟合的线性或非线性单调模型^[311,398,540]。这里给出离子改变润湿性的已有模型的数学形式。其中, 线性模型^[540] 由对两个不同离子浓度下的接触角实验测量结果作线性假设得到

$$\theta = \theta_H + \frac{\alpha_3 - \alpha_H}{\alpha_L - \alpha_{HS}} (\theta_L - \theta_H),$$

非线性模型则假定离子改变润湿性遵循类似 Langmuir 吸附等温线的规律^[311,398]

$$\theta_{(i,t)} = \theta_0 - (\theta_0 - \theta_{\min}) \frac{(c_H - c_{(i,t)})(1 + K_{\text{eq}} c_L)}{(c_H - c_L)(1 + K_{\text{eq}} c_{(i,t)})},$$

其中物理量的定义见文献^[311]。不过, 上述模型通常无法有效捕捉实际常见的非单调效应^[541], 且目前对离子改变润湿性的定量规律和特点仍不清晰^[542-544]。

2.3.3.4 电动多相流动界面运输的宏观和介观模型对比

电动多相流动关注耦合溶质离子界面运输的不混溶多相界面流动。与通常的电中性组分传质不同, 电动多相流动中的溶质离子作为带电组分, 不仅由于存在静电屏蔽作用而形成纳米厚度的净电荷扩散层并对外电场敏感, 而且还会在外电场作用下通过拖曳作用和界面 Marangoni 效应等机制与界面流动相耦合, 其具有在界面薄层内流体流动与离子运输相耦合的多物理、非线性、跨尺度等特征。由于电动流动行为主要来源于纳米薄层受电场力发生剪切从而影响外流场, 电动多相流动的刻画通常采用考虑界面多物理运输的间断界面类模型 (如表 2.5 的前三列所示)。此时, 需要在上述界面组分连接条件的一般形式基础上, 进一步增加适当的界面带电机理和界面离子输运行为等本构模型约束。

无论是基于匹配渐近展开的有效边界条件解析求解, 还是结合多重网格技术的有限体积法等数值模拟, 基于间断界面的宏观理论结果的准确性强烈依赖于界面连接条件的有效性。从扩散界面角度看, 若双电层厚度与界面溶剂混合层厚度相当, 则界面相的电容充电、剪切应变率和浓度梯度带来的额外电势跳跃、速度跳跃和切应力跳跃可能无法忽略, 因此将无法直接应用上述间断界面极限的结果。此时, 往往需要从界面纳米尺度范围内的相互作用出发, 基于适当的扩散界面类模型开展数值模拟并给出间断界面模型界面连接条件的合理的有效修正 (如表 2.5 的第四列所示)。例如, 当双电层与界面溶剂混合层厚度相当且在自发分配带电占据主导的情形, 可基于扩散界面模型的结果对宏观模型的界面相电势跳跃进行修正^[92]。

对于系统尺度较小的电动多相流动系统而言, 其定量解释或预测则只能依赖于扩散界面类模型的数值模拟结果。实际上, 从模拟捕捉真实界面过程的角度, 如何在扩散界面类模型中耦合跨界面的化学动力学过程可能是包含电动多相流动在内的物理化学两相流体力学建模发展的重要方向, 后者对于表面活性剂界面吸附动力学耦合界面流动、固体熔化凝结与反应溶解沉淀耦合等物理过程模拟存在诸多现实需求^[545-547]。

表 2.5 电动多相流动界面连接的现有理论模型对比

	理想可极化	吸附不可极化	分配不可极化	扩散界面类
代表工作	Pascall ^[41] ; Schnitzer ^[107] ; Yang ^[216]	Saville ^[75] ; Baygents ^[77-78] ; Schnitzer ^[90]	Schnitzer ^[90] ; Mori ^[91] ; Ma ^[80]	Rotenberg ^[479] ; Rivas ^[548] ; Huang ^[92]

(接续下页)

表 2.5 电动多相流动界面连接的现有理论模型对比 (续表)

	理想可极化	吸附不可极化	分配不可极化	扩散界面类
离子输运	Nernst-Planck 方程	Nernst-Planck 方程	Nernst-Planck 方程	Maxwell-Stefan 方程
离子分布	简单吸附	简单吸附	简单分配	一般为分配吸附
带电机理	自发/诱导带电	自发吸附带电	自发分配带电	自发带电
机理描述	无	吸附等温线	Donnan 平衡	界面粒子作用势

由于液液界面可能存在自发分配-吸附等带电机理及其导致的物理量宏观间断, 其具有多相界面处的静电作用与物理化学相耦合的多物理多相特征, 这将导致界面附近的离子输运动理学行为的宏观描述较为复杂。根据对界面带电机理和界面离子输运行为的不同假定, 可将界面组分连接条件分为不同的宏观模型。下面简要分析这些模型的主要特点。

一方面, 界面带电机理主要对应于界面电荷密度 q_s 的本构模型。对于诱导带电的理想可极化界面, 以液态金属为例, 通常采用电学匹配条件 $\varphi_{in} = \text{const}$ 以及金属内部电荷守恒 $Q_{in} = \int_S q_s dS = Q_0$ 代替, 这里 Q_0 为提前给定的金属带电量^[106]。对于自发带电的热力学可极化界面, 其通常依赖于吸附分配平衡模型的局部准平衡假设, 其上组分面密度可通过动理学平衡关系与其两侧邻近体相相关联。例如, 基于局部吸附等温线 $c_{i,s} = \Gamma_i^\alpha(c_{i,s}^\alpha)$ 的自发吸附条件和基于局部 Henry 定律 $c_{i,s}^\alpha = H_i c_{i,s}^\beta$ 的自发分配条件等, 其中 H_i 为组分 i 的 Henry 系数或称分配系数。而对于部分不可极化的弱导电液体界面, 除可采用上述自发带电机理直接刻画外, 还可采用电流体力学中基于离子输运模型升尺度的粗粒化有效界面条件代替以捕捉低阶电动效应, 其通常表达为漏电介电体模型的形式^[91]。有研究表明, 该模型还可适用于良导电介电体界面的电动多相流动^[90,98]。

另一方面, 界面离子输运模型主要对应于界面切向和法向离子通量 j_s 和 j_n 以及界面反应源项 r_s 的具体约束, 如是否不可极化、是否忽略对流、是否忽略扩散、是否存在化学反应等, 其反映了离子界面运输的特征行为^[90-91]。需要特别注意的是, 这里综合采用了液液两相物理萃取或相变传质中偏重物理角度的传质动理学视角和液液两相电化学中偏化学角度的反应动力学视角, 并进一步耦合了液液多相界面附近离子的对流反应扩散行为。其中, 前者关注以溶剂化和吸附动理学为代表的跨界面离子输运, 其采用基于准平衡模型^[77-78,90-91,98]、简单吸附动理学或

界面纳米尺度范围内相互作用自由能等有效描述^[92,479]；而后者关注以界面化学反应为代表的跨界面离子输运，其采用简单反应动力学^[57]或 Butler-Volmer 型方程等有效描述^[44,207,459,464,493,549-554]。

值得特别指出的是，对于含自发分配带电的情形，Mori 等给出了从电动多相流体力学到经典电流体力学的模型衔接关系^[91,539]，其主要衔接细节见表 2.6。具体而言，当系统满足 $\nabla \cdot (z_i e \omega_{i,\alpha} n_i \mathbf{E}) \gg \nabla \cdot (D_{i,\alpha} \nabla n_i)$ 时，电荷扩散模型中的扩散项可忽略不计，由此可在匹配渐近展开的意义下退化为 Taylor-Melcher 模型（此即漏电介电体模型）或电迁移模型的升尺度粗粒化描述。其中，前者通常对应部分不可极化界面的诱导带电情形，而后者通常对应于唯象给定总电荷量的自发带电情形，其界面条件可写为与上述液态金属界面类似的界面局部电荷守恒形式。

表 2.6 电动多相流体力学到经典电流体力学的模型衔接

	修正 Saville 模型	电荷扩散模型	Taylor-Melcher 模型	电迁移模型
代表工作	Baygents ^[78,98] ; Zholkovskij ^[525] ; Schnitzer ^[90]	Kupersh ^[555] ; Luo ^[539,556] ; Mori ^[91]	Sherwood ^[74] ; Feng ^[557]	Hua ^[530] ; Li ^[531]
系统电特性	一般导电介电体	弱导电介电体极限	弱导电介电体极限	弱导电介电体与弱电场
电荷输运	离子守恒	电荷守恒	电荷守恒	电荷守恒
带电机理	外场诱导或自发分配	外场诱导或自发分配	外场诱导	自发分配（唯象指定）
离子分布	离子分配	离子分配	均衡分配	非均衡分配（总量恒定）
双电层解析	是	是	否	否

与间断界面类宏观模型相比，扩散界面类介观数值模型提供了细致刻画界面溶质离子和溶剂混合层相互作用的手段。这里以可用求解器类型较为广泛的相场模型为例^[92,479]，介绍电动多相流动的典型介观输运模型。

相场模型采用序参数（order parameter，或称相参数）刻画有限厚度相界面的位置，这里采用 $\phi \equiv (n_\beta - n_\alpha)/(n_\alpha + n_\beta)$ 标记，其中 n_α 为 α 相溶剂分子的局部粒子数密度，从而 $\phi = -1$ 和 $\phi = 1$ 分别对应于 α 相和 β 相内部区域。相参数的演化采

用相场方程描述, 这里给出具有相参数守恒特征的 Cahn-Hilliard 形式^[208]

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + \nabla \cdot (\phi \mathbf{u}) = \nabla \cdot (M(\phi) \nabla \mu_\phi).$$

其中, \mathbf{u} 为局部流体速度, μ_ϕ 为溶剂化学势, $M(\phi)$ 为可能依赖于局部相参数的相迁移率, 而溶剂的化学势 μ_ϕ 可写为

$$\mu_\phi =: \mu_\phi^{\text{mix}} + \mu_\phi^{\text{spec}} + \mu_\phi^{\text{el}},$$

其中考虑了溶剂混合效应 μ_ϕ^{mix} 、(包含溶质离子溶剂化效应在内的) 特异性作用有效势 μ_ϕ^{spec} 和静电相互作用 μ_ϕ^{el} 等三部分贡献。

具体而言, 溶剂混合效应的贡献 μ_ϕ^{mix} 可采用描述溶剂混合物化学势 Landau-Ginzburg 自由能获得^[526-527]

$$\begin{aligned} \mathcal{F}^{\text{solv}}[n] &= \int d\mathbf{r} \left[n_{\text{solv}} k_B T (\ln n_{\text{solv}} - 1) + \frac{\Lambda_\phi}{2} \left(\frac{(\phi^2 - 1)^2 + (\nabla \phi)^2}{2\epsilon_{\text{pf}}^2} \right) \right] := \mathcal{F}_{\text{solv}}^{\text{ideal}} + \mathcal{F}^{\text{mix}}, \\ &\Rightarrow \mu_\phi^{\text{mix}} \equiv \frac{\delta \mathcal{F}^{\text{mix}}}{\delta \phi} = \Lambda_\phi \left[-\nabla^2 \phi + \frac{(\phi^2 - 1)\phi}{\epsilon_{\text{pf}}^2} \right]. \end{aligned}$$

这里 $n_{\text{solv}} = n_\alpha + n_\beta$ 为两相溶剂分子的局部粒子数总密度, Λ_ϕ 为界面过剩能量密度参数, ϵ_{pf} 为界面溶剂混合层的特征厚度参数 (其与第 2.2.3 小节特征厚度参数的关系为 $d_0 = \sqrt{2}\epsilon_{\text{pf}}$), 其中后两者与界面张力系数的关系为 $\gamma = (2\sqrt{2}/3) (\Lambda_\phi/\epsilon_{\text{pf}})$ ^[92]。有文献指出, 上述 Landau 自由能形式仅对两相溶剂状态方程形式相同的情形适用^[558]。特异性作用有效势和静电相互作用对应的自由能形式可写为^[108,114,479]

$$\begin{aligned} \mathcal{F}^{\text{ions}}[\{n_i\}_i] &= \int d\mathbf{r} \sum_i n_i \left[k_B T (\ln n_i - 1) + \mu_i^0(\phi) + \frac{z_i e \phi}{2} \right] =: \mathcal{F}_i^{\text{ideal}} + \mathcal{F}^{\text{spec}} + \mathcal{F}^{\text{el}}, \\ &\Rightarrow \mu_\phi^{\text{spec}} \equiv \frac{\delta \mathcal{F}^{\text{spec}}}{\delta \phi} = \sum_i n_i \left(\frac{\partial \mu_i^0(\phi)}{\partial \phi} \right), \quad \mu_\phi^{\text{el}} \equiv \frac{\delta \mathcal{F}^{\text{el}}}{\delta \phi} = \frac{E^2}{2} \left(\frac{\partial \epsilon(\phi)}{\partial \phi} \right). \end{aligned}$$

上述形式可通过与体相水溶液化学势平衡得到^[114], 其中参考化学势 μ_i^0 可由反映特异性作用有效势的界面附加自由能修正给出^[92]。由上可见, 溶质离子的分布 (相当于有效渗透压) 和界面自发带电形成的电场 (相当于镜像作用势) 都将影响带电液液界面溶剂混合层的等效厚度和内部压力分布^[479,559]。在实际计算中, 如果对溶剂混合层内部的溶质离子分布以及界面压力分布的计算精度要求不高而只关注溶剂混合层的集总效应, 或可将溶剂化学势近似取为 μ_ϕ^{mix} 并对溶剂混合层厚度 ϵ_{pf} 做有效修正^[92]。

为完整起见, 我们也写出电动多相流动涉及的静电场 Poisson 方程

$$-\nabla \cdot (\epsilon(\phi) \nabla \phi) = \rho_e \equiv \sum_i z_i e n_i,$$

以及相应的稀溶质组分、质量、动量的守恒方程

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + \nabla \cdot (n_i \mathbf{u}) = \nabla \cdot (\omega_i(\phi) \nabla \mu_i) + r_i,$$

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0,$$

$$\rho(\phi) \left(\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} \right) = \nabla \cdot (\mathbf{T}^n + \mathbf{T}^e) + \mathbf{F}^\gamma.$$

其中, 组分守恒方程又称 Maxwell-Stefan 方程 (也可称为修正 Nernst-Planck 方程), n_i 、 μ_i 和 r_i 分别为溶质离子 i 的数密度、化学势和反应源项, 这里

$$\mu_i \equiv \frac{\delta \mathcal{F}^{\text{ions}}}{\delta n_i} = \mu_i^0(\phi) + k_B T \ln n_i + z_i e \phi.$$

动量守恒方程中 Newton 粘性应力、Maxwell 应力和连续力形式的界面张力写为

$$\mathbf{T}^n = \eta(\phi) (\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T),$$

$$\mathbf{T}^e = -\frac{1}{2} \varepsilon(\phi) E^2 \mathbf{I} + \varepsilon(\phi) \mathbf{E} \mathbf{E},$$

$$\mathbf{F}^\gamma \equiv -\nabla p - \phi \nabla \mu_\phi^{\text{mix}}.$$

其中, $p = p^{\text{ideal}} + p^{\text{mix}} + p^{\text{spec}}$, $p^{\text{ideal}} = (n_{\text{solv}} + \sum_i n_i) k_B T$, 而 p^{mix} 和 p^{spec} 分别为溶剂混合效应和特异性作用有效势的贡献, 其具体形式不直接影响动量方程中速度场的演化。需要注意的是, 上述方程涉及了众多物性参数, 如溶剂介电常数 ε 、溶质离子 i 的迁移率 ω_i 、流体的密度 ρ 和动力粘度 η 等。在局部热力学近平衡假设下, 相应的跨界面分布可采用与相参数 ϕ 相关联的插值函数形式给出^[92,560]。

2.4 电动多相流动的特征机理与无量纲参数

通过本章前述理论框架的梳理可以看到, 液液界面电动流动的独特性体现在两方面, 如图 2.9 所示。一是相比气液界面, 液液界面的部分不可极化性带来的复杂带电机理和跨界面离子输运, 这涉及两相界面的物理化学动力学行为 (对应于第 2.2 节), 将影响扩散层内的电势分布和离子非平衡输运行为; 二是相比固液界面, 液液界面的易流动性与离子易吸附性带来的可滑移 (mobile) 流体界面流动和沿界面离子切向输运, 这涉及两相界面的物理化学流体力学和电耦合流体力学行为 (对应于第 2.2-2.3 节), 将影响扩散层内的速度和切应力匹配行为进而决定外流区的渐近匹配有效边界条件。

为更直观地展示油水界面电动多相流动的物理图像和独特机理, 这里将首先对比油水界面与其他典型带电界面的电动流动, 为分析具体系统的特征机理提供基础的思维线索。最终, 将依次从界面带电机理、界面离子输运、界面流体流动等三方面将电动多相流动的典型特征机理加以整合并梳理归纳相关无量纲参数, 为

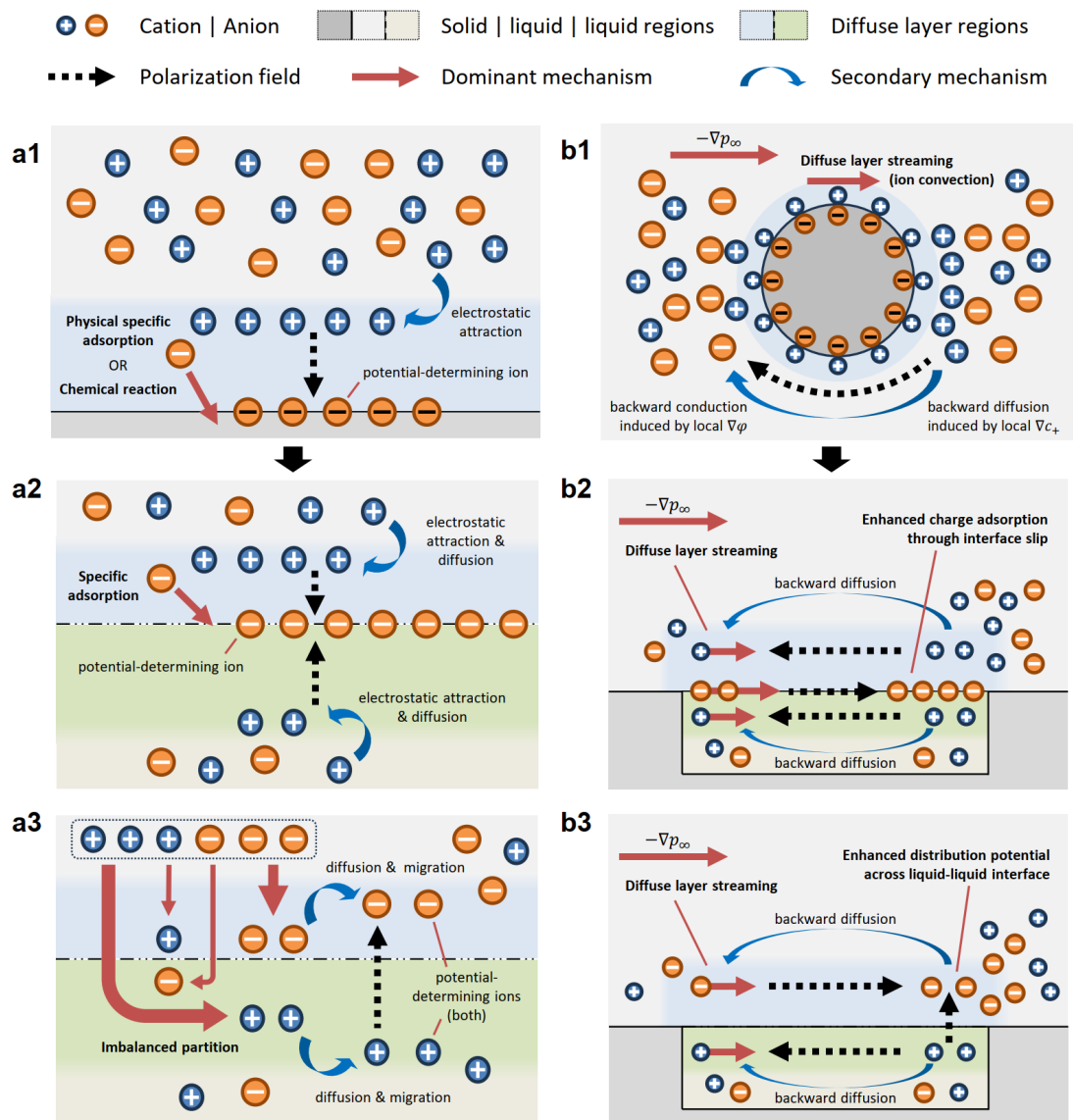


图 2.9 电动多相流动的独特特征。(a) 双电层形成机制方面成因更加复杂，包括 (a2) 特异性吸附和 (a3) 非均衡分配两类带电机理。(b) 在外场作用极化方面存在滑移诱导非均匀带电，其中 (b2) 和 (b3) 两种带电机理将表现出不同行为。

后文分析典型场景的关键机理做铺垫。

2.4.1 液液界面电动与其他界面体系的对比分析

作为启发性讨论，这里将以电解质溶液中最为典型的胶体颗粒电泳现象为例，对比介电液体（含导电介电液体）与固体颗粒、金属液滴和气泡的电动流动机理差异。考虑到薄双电层电泳的匹配渐近展开分析通常可给出关键物理图像，本节的部分分析思路参考了相关理论工作，包括固体颗粒^[57,106,130,137,139,517-518,561]、液滴^[57,76,80,91,106,213,215]和气泡^[58,107]等。需要说明的是，这里着重关注物理图像和机理分析，相关的理论求解方法阐述将在第3章具体展开。

2.4.1.1 与固体颗粒界面电动流动的对比

考虑一个浸没在液体中的表面带电固体颗粒在外电场中的运动。若液体为介电液体，则颗粒所受电场力将最终完全由介电溶剂提供的粘性力所平衡，这被称为粘性迟滞（viscous retardation）。而若液体为电解质溶液，由于界面附近双电层的存在，界面净电荷层在电场驱动下将带来以粘性剪切形式存在的额外阻力，称为电泳迟滞（electrophoretic retardation），其在非球对称形双电层的条件下又被称为非对称双电层迟滞^[2,110]。由此可见，电动流动现象的主导机理很大程度上取决于界面双电层离子输运如何导致电场力，以及该应力如何由界面附近的其他应力所平衡。其中，前者与界面的带电机理与界面可极化性有关，后者则与胶体颗粒的力学本构与导电介电性质有关。值得注意的是，界面的带电机理与可极化性通常与胶体颗粒本身的导电机理密切相关，因此上述两类因素常常呈现一定的相关性^[1,41,106]。

对于弹性模量较大的硬固体颗粒，可通过微小的弹性变形实现与双电层内粘性切应力的平衡，进而给出壁面速度无滑移条件。这使得在建模层面，将位于界面单侧的流体粘性流动与界面离子输运从双向耦合解耦成了单向依赖。由此，可以在求解得到双电层内的电势分布和离子输运后，通过对界面切应力平衡式的积分可获得双电层外缘的滑移速度边界，并直接用于外部区域的流场求解。为获得双电层内的电势分布和离子输运，需要基于适当的边界条件，定量求解摄动形式的静电场方程与离子输运方程。这通常依赖于界面的主导带电机理、外场的诱导效应强度、界面的离子可极化性、溶质离子的对称特征等因素，因此不同溶液性质和外场强度下不同体相和界面性质的固体颗粒都将呈现出电动流动行为的本质差异。

与固体颗粒相比，导电介电液滴的复杂性主要在于液液界面在外部应力作用下将发生变形和剪切流动，即诱发有效界面条件中的切向应力跳跃，这使得液滴内部环流与液滴外部绕流相互耦合，液滴电泳的驱动机制将不再是电渗滑移速度而

是双电层内的有效切应力^[106-107]。此时, 内外流场的有效衔接条件通常将依赖于界面两侧双电层外缘的应力渐近匹配, 而非两侧电渗滑移速度的简单作差, 这为近似理论求解和直观物理图像的获得带来了不小的挑战。不仅如此, 为获得用于内外流场衔接的切应力渐近匹配条件, 需要类似地求解包含液液界面在内的双侧扩散层区域(称为摄动展开意义上的“内层”)的电势分布和离子输运, 获得界面内层切应力平衡式。一方面, 导电介电液滴的带电机理更为复杂, 可能同时包含界面自发吸附和自发分配效应等复杂带电机理, 二者在外场诱导作用下还可能表现出不同的离子分布行为^[90-91], 这为不同带电机理情况下界面电势和离子连接条件的提法带来了挑战^[78,92]。另一方面, 导电介电液滴的界面离子输运与流体流动的耦合形式更为多样, 既存在界面吸附离子沿界面输运浓度极化及相应的 Marangoni 应力甚至界面流变行为, 又存在由吸附动力学或离子分配效应介导的跨界面输运浓度极化及相应的双侧渗透(osmosis)耦合效应, 这为非平衡条件下界面离子和应力连接条件和求解带来了突出挑战^[77,90-91]。表 2.7 将性质相对简单的介电液体和介电固体的电动特征做了对比, 可明显看出电动多相流动与固液界面电动相比的独特性。需要指出的是, 本文将不涉及离子型表面活性剂影响界面流变(如呈现低维粘弹性的可溶吉布斯单层或不可溶 Langmuir 单层)的行为机理, 相关内容可参考前人专著和综述^[228,448,562]。

表 2.7 介电液体与介电固体界面电动的特征对比

特征	介电固体	介电液体
表面几何结构	有固定分布的吸附位点	无固定吸附位点且离子可嵌入溶剂混合层
界面带电机理	通常为吸附带电, 机理描述相对完善	吸附带电或分配带电, 机理描述仍不完善
界面电荷分布	通常为单侧扩散层, 镜像力和电荷关联通常不重要	可能存在双侧扩散层, 溶剂混合层的镜像力可能重要
界面变形运动	弹性应变带来界面变形	界面张力和剪切应变率带来界面变形和流动
界面非均匀带电	通常需要表面修饰或外电场诱导	有限长界面离子输运即可自然诱导

(接续下页)

表 2.7 介电液体与介电固体界面电动的特征对比 (续表)

特征	介电固体	介电液体
离子浓度极化	通常需要表面带电量较大的曲面	有限长界面离子输运即可自然诱导

尽管在双侧流动耦合和切应力匹配方面存在本质区别,但考虑到固体颗粒界面的类型较为丰富(如介电固体、离子凝胶和固态金属等),其在界面可极化性和外场诱导效应等方面或可为导电介电液滴的物理图像理解提供一定类比参考,如表 2.8 所示。对于弱导电介电溶液,其中的电荷输运行为在一定程度上与半导体类似,或可借鉴半导体界面附近的电动流动相关研究^[5-6,563]。对于良导电介电溶液,其界面两侧均为强电解质溶液。一方面,其自发分配带电机理通常较为关键,或可参考以软颗粒为代表的离子凝胶层界面电动流动相关研究^[37,564-580];另一方面,其存在界面不可极化性和双侧电动流动耦合行为,或可参考近期关于低维导电界面和电子-离子耦合电动流动相关研究^[581-590]。此外,疏水介电固体壁面被广泛认为可能存在不可忽略的水动力学滑移^[591-592],此时一般采用滑移边界修正捕捉相应行为^[593-596],相关结论在一定程度上可与介电液滴电泳相类比^[597]。

表 2.8 与电解质溶液接触的液体相与固体相类比

对侧物质	完美介电体	完美导体	良导电介电体	弱导电介电体
导电性	几乎绝缘	导电性很好	导电性好	导电性差
可极化性	热力学可极化	热力学可极化	部分可极化	部分不可极化
液相情形	纯介电溶剂	液态金属/室温离子液体	不太稀的强电解质溶液	弱电解质溶液/极稀的强电解质溶液
固相情形	纯介电固体	固态金属	离子凝胶/低维导体	半导体

2.4.1.2 与金属和气体界面电动流动的对比

对于金属液滴,其具有两个突出特点。一方面,其通常界面可极化、离子不可透过,既可以通过界面特异性吸附或化学反应自发带电,也可以在外电场作用下诱导带电,但在电化学窗口外的特殊情形下也可透过法向电流^[57]。另一方面,其内部电导率较高且内部无法容纳静电场,当在金属液滴施加存在外电场时,其内部将通过自由电荷积累形成的反向诱导电场抵消外电场,从而保持液滴区域等势,

同时在电解质溶液一侧引入溶质离子的界面切向浓度梯度并引发类似 Marangoni 流动的扩散渗效应^[41,57]。与固态金属和导电介电体不同, 金属液滴内部 Maxwell 应力为零, 这使得其电动流动行为有很大差异。为了平衡液滴外部薄双电层的粘性应力, 金属颗粒可以通过固体弹性变形实现, 导电介电体则可通过内部非零的 Maxwell 应力、界面上(可能的) Marangoni 力以及粘性切应力共同实现, 而金属液滴则只能通过粘性切应力抵消外部应力。这使得带电金属液滴的电泳特征速度在量级上通常高于固体颗粒和介电液滴, 且其外场诱导的非均匀带电效应使得其天然具有强非线性特征而难以解析求解^[106,521]。值得注意的是, 随着近年来 Ga、Ge 和 Bi 等液态金属的广泛应用, 其独特的界面化学反应带电机理与界面不可极化特征也获得了显著关注^[598]。然而, 目前对其电动流动现象的研究仍然停留在应用导向的实验探索阶段^[198], 除早期 Levich 对其离子浓度极化和极限电流效应的相关讨论外^[57], 尚缺乏理论层面的定量研究^[196-197]。

由上面的讨论可以看出, 与金属液滴相比, 导电介电液滴具有有限且非零的静电介电常数, 因此其内部可容纳电场并产生非零的 Maxwell 应力, 从而在电泳特征迁移率方面表现出不同行为。不仅如此, 由于导电介电体内部离子受到溶剂分子流体背景的粘性迟滞作用从而具有有限迁移率, 其液滴界面与内部均容许离子对流扩散。这意味着界面电渗和扩散渗引发的离子对流输运效应可能十分关键, 因此在液液界面与液滴内部可能发生更为复杂的离子浓度极化效应, 这将使其在非平衡输运条件下表现出更为丰富的电动流动行为^[41]。

对于气泡, 从界面可极化和气泡内部应力几乎可忽略的角度看, 其带电机理和电动行为的建模处理与导电介电液滴相比更为简单。对于气泡电泳, 通常需要在气液界面处提无应力条件, 这直观地表明了气泡电泳并非由电渗滑移速度所驱动, 而是双电层内由切向渗透压梯度贡献的有效切应力所驱动, 这与液滴电泳的驱动机制是十分相似的^[107]。特别地, 由于界面层切向渗透压梯度与离子浓度极化紧密相关, 通常具有鲜明的非线性特征, 因此气泡的电泳迁移率即使在弱外电场极限下也与带电量呈现非线性关系^[58,107]。

从理论建模角度, 气泡电泳相比导电介电液滴的复杂性主要表现在两方面。一方面, 由于气体与水溶液的密度差异十分显著且具有一定的可压缩性, 因此在实验中重力影响和气泡体积变化通常难以忽略; 另一方面, 实验中使用的气泡体积通常较大, 这使得气泡变形以及强外场下的离子弛豫和诱导带电效应常常难以忽略。上述复杂性通常使得气泡的电泳迁移速度通常与外电场呈现复杂的非线性关系, 已有的众多线性理论难以给出合理解释^[58,78,599], 同时不少解释仍然忽略了电渗带来的界面额外切应力效应^[303,305,600]。尽管已有理论采用匹配渐近展开方法考虑了强

外场下的离子弛豫效应, 获得了忽略重力和气泡变形条件下的近似标度律^[107], 但仍然难以与气泡电泳在不同条件下的已有实验结果相互吻合^[30,49,601-602]。不仅如此, 已有理论研究表明强外场下离子浓度极化效应将不可忽略, 而当前仍未有理论充分考虑电势决定离子的界面吸附带电动理学行为, 从而难以捕捉浓度极化条件下的离子动态吸附及由此产生的非均匀带电和法向离子输运等行为^[107], 这将进一步使得气泡表面带电已有测量结果的准确性仍然存疑^[251,603-608]。

2.4.2 特征机理梳理与无量纲参数提炼

电动多相流动问题一般呈现多物理场耦合的非线性特征, 且系统几何一般不具有高对称性, 这意味着选取合适的无量纲控制参数把握住其中主要的特征机理非常关键。本节将按照电动流体力学的一般分析逻辑, 从物理化学带电机理、物理化学动理学离子输运以及物理化学和电耦合流体力学等三方面入手, 依次考察液液界面的界面带电机理 (interface physico-chemical charging, 简记为 iPC)、界面离子输运 (interfacial ion transport, 简记为 iT) 和界面流体流动 (interfacial fluid flow, 简记为 iFF)。具体而言, 将从机理定性描述和无量纲数半定量解析的角度, 对油水界面自发带电与电动多相流动的典型特征机理作以归纳概述, 由此阐述潜在的电动多相流动新现象。

对于电动多相流动问题中比较重要的机理, 我们与前人综述类似地^[116,448], 梳理出了如表 2.9 所示的无量纲数。其中, 部分参考了前人 (包括作者本人在内) 对电动多相流动系统的理论建模研究, 特别区分了具体形式依具体问题而定的描述参数 (标记为 \diamond) 和具体形式可显式确定的控制参数 (标记为 \star), 并结合了相应控制方程和关键参量的量级分析。与此同时, “界面”一词除特别说明外均指不混溶的液液界面, $X_{>} := \max_{\alpha} X_{\alpha}$ 和 $X_{<} := \min_{\alpha} X_{\alpha}$ 则分别代表宏观理论模型中量 X 在界面两侧的较大者和较小者, 其中下标 $\alpha = 1, 2$ 代指任一侧液相, $L_{n,\alpha}$ 和 L_t 则代表给定物理量沿给定界面法向或切向有显著变化的特征长度。

值得指出的是, 表中列出的部分无量纲数是本文首次提出 (标记为 $\star\star$) 或首次归纳得到 (标记为 \star) 的, 本节后续几小节将就其中涉及的具体现象和机理分析进一步详细叙述。需要说明的是, 该表格中仅列出了涉及溶质为带电离子的液液界面带电和电动多相流动现象紧密相关且已被相对广泛研究的无量纲数, 而对于一般的液液两相物理化学流动中涉及的无量纲数 (如 Sc, Le, Pr, We, Ca, Oh, Bo, Ma, Ra, Da 等), 可参考前人的综述文章^[116,232]。此外, 考虑到通常的电动多相流动均为惯性项可忽略的 Stokes 流动, 即雷诺数一般满足 $Re = UL/\nu \ll 1$, 这里也同样未单独列出。

表 2.9 电动多相流体力学的特征机理及重要无量纲数

类别	特征机理	无量纲数	物理意义	来源
iPC	界面溶剂混合效应	$\Delta_s = \frac{d_{pf}}{\lambda_{D,<}}$	界面混合层厚度 $\star, \star\star$	Samec ^[39] , Huang ^[92]
	界面相互作用调整效应	$\Pi_\gamma = \frac{\Pi}{\gamma/L_n}$	液膜与固壁夹角 \diamond	de Gennes ^[242] , Tian ^[95]
iIT	界面有效表面电导效应	$Du_\alpha = \frac{i_{s,\alpha}}{i_{b,\alpha}}$	界面表面电导强度 \diamond	Dukhin ^[110] , Pascall ^[41]
		$Du_{0,\alpha} = \frac{i_{s0}}{i_{s,\alpha}}$	界面电导强度 \diamond, \star	Baygents ^[77-78,98] , Schnitzer ^[90]
		$Z_\alpha = \frac{\zeta_\alpha}{V_T}$	液液界面在 α 相一侧的特征带电 \star	Schnitzer ^[90-91]
		$\delta_\alpha = \frac{\lambda_{D,\alpha}}{L_{n,\alpha}}$	平衡态扩散层特征厚度 \star	Pascall ^[41] , Schnitzer ^[90]
		$\beta_X = \frac{V_s X}{X_0/L_l}$	外加非平衡势特征强度 \star	Baygents ^[98] , Yang ^[216]
		$Pe_\alpha = \frac{u_s L_{n,\alpha}}{D_\alpha}$	离子对流与扩散运输强度之比 \star	Dukhin ^[609] , Schnitzer ^[106-107]
		$\Pi_1 = \frac{i_{n0}}{i_{s,>}}$	相对于表面电导的法向电流 \diamond	Levich ^[57]
界面部分不可极化效应	$\Pi_2 = \frac{i_{n0}}{D_0 c_0 e/L_y}$	相对于特征扩散电流的法向电流 \diamond	Rubinstein ^[329] , Dukhin ^[118]	

(继续下页)

表 2.9 电动多相流体力学的特征机理及重要无量纲数 (续表)

类别	特征机理	无量纲数	物理意义	来源
iFF	界面应力匹配效应	$\mathcal{X}_\eta = \frac{\eta_2/L_{n,2}}{\eta_1/L_{n,1}}$	两侧粘性切应力之比 \diamond	Schnitzer ^[107] , Huang ^[92]
		$\mathcal{X}_e = \frac{T_{m,2}^e}{T_{m,1}^e}$	两侧 Maxwell 切应力之比 \diamond	Pascal ^[41] , Schnitzer ^[90,106]
		$Ha_\alpha = \frac{T_{m,\alpha}^e}{T_{m,\alpha}}$	流动电势静电力与粘性力之比 \diamond	Cox ^[610] , Yariv ^[140]
		$\Sigma_p = Z_{p,>}/Z_a$	界面自发分配与吸附带电比例 $\star, **$	Verwey ^[34] , Huang ^[92]
		$D = e \left \frac{q_{0,\alpha}}{q_{0,\bar{\alpha}}} \right $	界面两侧带电差异程度 $\star, **$	Pascal ^[41] , Huang ^[92]
	界面失稳强化效应	$\Pi_3 = \frac{L_n^2 q_e \gamma \partial_\eta c }{\eta D_{\text{eff}}}$	电致 Marangoni 效应特征强度 $\star, *$	Krylov ^[228]
	多界面电动协同效应	$\Sigma_{s,\alpha} = \frac{Z_l^{(\alpha)} - Z_s^{(\alpha)}}{L_Z/L_X}$ $\Pi_\nabla = \frac{V_s \mu}{\Pi/L_i}$	液液与固液界面相对电动流动 $\star, *$ 液膜分离压的非均匀性 \diamond	Sherwood ^[522] de Gennes ^[242] , Anderson ^[105]

2.4.2.1 界面带电机理相关

油水界面（特别是不混溶电解质溶液，即 ITIES）作为部分不可极化界面，其两侧一般各分配有一定浓度的离子，这一效应最早由 Verwey 和 Niessen 指出^[33]。若相间非均衡分配带电机理占据主导，两侧扩散层的相对重要性还将同时对溶剂性质（如介电常数）、溶质性质（如分配系数）和溶液化学环境参数（如浓度、pH）十分敏感^[33,92]，而油水界面的溶剂扩散特征将使得介电常数变化特征厚度 d_{pf} 可能与某一侧液相的德拜长度 $\lambda_{D,<}$ 相近，从而使得溶剂扩散层电容式充电引起的电势降 $\Delta\varphi_s$ 不可忽略。该电势降的显著程度 $\Delta\varphi_s/\Delta\varphi_\infty$ 作为界面溶剂混合效应的控制参数，将与界面混合层特征厚度 $\Delta_s = d_{pf}/\lambda_{D,<}$ 紧密关联且影响后文的界面分配带电主导程度 $\Sigma_{p,\alpha}$ ，这可看作对修正泊松-玻尔兹曼方程采用相场界面厚度参数无量纲数的结果（见第 2.2.3 节）。这一效应最早由 Gavach 指出^[470]并由 Samec 撰写了系统性综述^[39]，并由 Huang 等较早引入电动多相流动的定量刻画中^[92]。

对于纳米厚度液膜而言，非均衡分配带电效应将可能影响液液界面与固液界面的相互作用，从而改变液液界面所受的液膜分离压 $\Pi = \sum_m \Pi_m$ ，后者由 van der Waals 相互作用 Π_{vdw} 、双电层静电相互作用 Π_{EDL} 和位阻效应等结构相互作用 Π_{str} 等组成^[95,97]。这意味着离子浓度的局部改变将借由对液液界面（和固液界面）带电量的改变影响双电层静电相互作用进而改变分离压，而界面法向电场的存在也将通过电毛细效应（electrocapillarity effect）改变界面张力，由此对平衡态接触角和液膜铺展行为产生重要影响。由此可构造液膜分离压 Π 与局部界面张力造成的内外压差 γ/L_n 构成的无量纲数 Π_γ 作为描述参数，以定量捕捉界面带电改变润湿性的行为。这可看作对 Young-Dupre 方程或薄液膜近似方程的无量纲化结果，反映了液膜与固壁夹角的余弦值。关于液膜分离压与平衡态润湿和润湿动力学的一般关联，可参考 de Gennes 和近年来学者的系统综述^[86,242,359-360,611-612]。

2.4.2.2 界面离子输运相关

油水界面具有易流动性、离子易吸附性和不可极化特征，其对界面吸附离子、扩散层离子的切向和法向输运行为有重要影响。如表 2.9 所示，这里记 $i_{b,\alpha}$ 代表 α 相电中性区域的电流， $i_{s,\alpha}$ 代表界面 α 相一侧附近扩散层内的电流， i_{s_0} 代表界面吸附离子的界面切向电流， i_{n_0} 则代表界面化学反应或跨界面离子输运引起的界面法向电流。

油水界面的易流动性和离子易吸附性将进一步增强促进两侧扩散层离子的切向输运 $i_{s,\alpha}$ ^[41]以及界面离子输运 i_{s_0} ^[77]。扩散层离子输运 $i_{s,\alpha}$ 即为通常认为的表面电导效应（见第 1.2 节），可采用已在固液界面电动领域广泛认可的 Dukhin 数 Du_α

作为控制参数定量描述, 其可认为是对界面电流守恒方程采用体相电中性区域电流无量纲化的结果。特别地, 油水界面若存在特异性吸附离子, 则其还可沿界面对流和电迁移运输, 这里我们称之为界面电导 i_{s_0} , 最早由 Baygents 和 Saville 指出并开展了系统性的数值研究^[77-78,98]。这构成了传统固液界面所不具有的但对于液液界面却广泛存在的界面非均匀带电机理, 这在增强离子有效表面电导的同时也将进一步引发沿界面的离子浓度极化, 特别是在有限长度或有限曲率液液界面的情形下十分重要, 可定义与前类似的参数 $Du_{0,\alpha}$ 作为控制参数描述相关效应。下面进一步分析界面和表面电导效应的主要影响因素。

通过分析界面扩散层离子运输的影响因素, 可知其 Du_α 的具体量级通常与界面特征 ζ 电位 (zeta potential) $Z_\alpha = \zeta_\alpha/V_T$ 、平衡态扩散层特征厚度 δ_α 和液液界面特征 Maxwell 切应力 $Z_l^{(\alpha)} = \max\{Z_{p,\alpha}, Z_a\}$ 决定的电渗滑移速度密切相关, 其中 $\zeta_\alpha = \varphi_{0,\alpha} - \varphi_{\infty,\alpha}$ 为界面在 α 相侧的 ζ 电位, $V_T = k_B T/e$ 为第 1.2 节已提及的热电势 (thermal potential), 因此控制参数 Z_α 可看作对界面电势连接条件用 V_T 作无量纲化的结果。与此同时, 在外加非平衡势强度 β_X 或离子对流运输强度 Pe_α 较强时还将诱发非平衡条件下的扩散边界层 (diffusive boundary layer), 进一步将平衡态扩散层内的离子运输拓展到更大空间范围^[90-91,98,106-107]。其中, 外加势场 X 可能为电势 φ 、浓度 c 、温度 T 等, 对应的特征势差 X_0 对于 c, T 通常选为 $\bar{c}_\infty, \bar{T}_\infty$, 对于 φ 则通常为 V_T 。

对于部分不可极化的油水界面, 其还将通过界面物理化学动力学行为而允许跨界面的法向电流通过, 此时 Du_α 还将与界面法向电流 i_{n_0} 密切相关, 这可能对强电解质溶液界面的界面稳定性以及电润湿行为有重要影响。这里引入描述法向电流相对界面切向电流影响的无量纲数 Π_1 , 用于刻画由 Levich 最早关注到的液液界面不可极化性对其电动流动行为影响, 这可看作对界面电荷守恒条件采用扩散层切向电流无量纲化的结果^[57]。不仅如此, 对于离子选择透过性表面, 其在法向电场作用下的离子跨界面运输将可能引发界面附近的电对流行为, 并可能触发失稳现象或形成规则耗散结构, Rubinstein 在离子选择性表面的场景做出了杰出贡献。ITIES 作为一种典型的离子选择性表面, 其界面电对流效应已在传统的电化学领域被广泛观察到, 但仍然缺乏坚实的流体力学理论支撑。为定量描述诱导离子浓度极化对电对流失稳的影响, 这里引入描述法向电流强度的无量纲数 Π_2 作为描述参数^[329], 其中 D_0 为溶质阴阳离子的特征扩散系数。

2.4.2.3 界面流体流动相关

由于液体界面不抗剪切, 油水界面在切应力作用下的响应将发生界面本身的流动, 其行为也将受界面两侧切应力的共同影响。若再考虑油水界面不可极化特

征和离子易吸附性, 跨界面离子输运以及离子的非均匀吸附将与界面流动强烈耦合, 甚至影响界面流动的稳定性的。而对于含有固壁约束的系统, 带电液液界面也将与带电固液界面下产生电动流动行为基于界面电渗滑移速度的水动力学作用耦合 (如粘性作用、静水压力作用等), 并受到表界面相互作用的影响。

对于自发带电的油水界面, 扩散层离子和可能的界面吸附离子在外电场或浓度梯度驱动作用下均可能带动界面附近流体运动, 后者的存在为液液界面提供了带电界面静电力驱动的新方式。对于具有不同粘度和导电介电性质的液体, 其界面两侧粘性应力和 Maxwell 应力的界面匹配对电动流动的特征量级有重要影响^[41,106-107]。由此, 可分别定义界面两侧粘性切应力及 Maxwell 切应力之比 χ_η 和 χ_e 分别用于捕捉相应机理。对于压力驱动的流动电势等场景, 还应采用 Hartmann 数 Ha_α 用于反映电粘性效应的重要性, 其定义为界面某一侧流动电势诱导静电力与粘性力之比^[140,610]。下面进一步分析界面应力匹配效应的主要影响因素。

一方面, 液液界面的带电状态包括界面两侧扩散层和界面溶剂混合层吸附的静电荷, 此时溶质离子的界面非均衡分配与特异性吸附存在竞争。通过分析动量方程中界面分配和吸附带电引发的界面特征 Maxwell 切应力, 可定义相应的无量纲数^[92] $Z_{p,\alpha} = (\Delta\varphi_\infty/V_T) (C_\alpha/\sum_\alpha C_{\alpha,s})$ 和 $Z_a = (\sigma_{II}/V_T)/\sum_\alpha C_{\alpha,s}$, 并如表 2.9 定义分配相对于吸附带电的主导程度 Σ_p 作为控制参数。其中, $\Delta\varphi_\infty$ 为非均衡分配引发的相间分布电势, σ_{II} 为特异性吸附引发的界面吸附带电量, 而 $C_{\alpha,s} = \varepsilon_\alpha/\lambda_{D,\alpha}$ 为 α 相的双电层电容。而为描述界面两侧在相同切向电场作用下的 Maxwell 切应力之比, 可采用界面两侧扩散层带电量之比 $q_{0,\alpha}/q_{0,\bar{\alpha}}$ 相关的无量纲参数 D 作为控制参数定量刻画^[41]。其中, 当界面两侧带电量的差异较为悬殊时, 两侧带电差异 $D \rightarrow 0$, 双侧浓度极化耦合效应较弱; 反之, 则有 $D \rightarrow 1$ 即耦合效应较强。

另一方面, 油水界面的部分可极化特征主要表现为双侧离子通过外场诱导或吸附分配再平衡的跨界面极化效应, 这意味着双侧扩散层内的离子输运将通过理想可极化界面的外场诱导带电^[41]或热力学可极化界面的带电再平衡^[92]等效效应互相耦合。其中, 带电液液界面在外部切向非平衡势场作用下将使两侧均可能呈现离子浓度极化效应, 而双侧扩散层的离子浓度极化不仅将可能导致扩散渗效应, 还将改变跨界面相间电势差并反过来抑制切向浓度梯度的继续增加从而形成一定的负反馈效果。例如, 对于两相界面附近的流动电势效应, 将同时受到双侧浓度极化耦合效应 D 和界面切应力匹配效应 χ_η 与 χ_e 的耦合影响。此外, 若存在外电场诱导极化则可能形成更为复杂的非平衡条件下空间电荷扩散层, 这在双侧浓度极化耦合系数 D 较大时将更容易受外电场诱导带电所影响^[90-91]。

油水界面作为多相软界面, 其界面流动的动力来源和动力学失稳因素也将更

为丰富。除了上文提到的法向离子电流引发的离子选择性表面电对流外,油水界面上的特异性吸附离子也将导致液液界面张力的降低,在非均匀吸附条件下可使得界面动力学失稳和乳化更易触发,这在离子型表面活性剂的情形将尤为显著。这种非均匀吸附既可能由外部扰动引起,也可能由有限长度界面对流输运积累等原因形成^[41,613]。Krylov 最早在电致 Marangoni 失稳系统研究中做出了基础性贡献,其考虑了表面活性离子非均匀吸附导致的界面 Marangoni 失稳效应,采用线性稳定性分析方法获得了该带电界面系统的线性失稳条件^[228]。由此,可引入 Π_3 作为控制参数用于描述电致 Marangoni 效应的特征强度,其中 $D_{\text{eff}} = (z_+ - z_-)D_+D_- / (z_+D_+ - z_-D_-)$ 为溶质阴阳离子的有效扩散系数。

此外,当系统中存在固壁约束时,带电液液界面与固液界面的电动流动可能存在不同界面电渗滑移速度之间借由粘性输运实现的水动力学耦合行为。此时可定义固液界面的特征电渗滑移速度 $Z_s^{(\alpha)} = \zeta_s^{(\alpha)} / V_T$, 并进一步引入界面带电非均匀性的特征尺度 L_Z 和外加非平衡势非均匀性的特征尺度 L_X 共同描述,由此可引入控制参数 $\Sigma_{s,\alpha}$ 描述液液界面与固液界面之间的相对电动流动。而对于处于表界面相互作用范围的液膜情形,其行为将受到前述包括双电层相互作用在内的分离压影响,从而导致外电场作用或离子输运介导的界面带电调整对液膜内流动产生重要影响。此时可定义 L_l 为电荷调整沿界面非均匀分布的特征长度,进而定义分离压非均匀性程度 Π_{∇} 作为描述参数,后者的取值与 β_c 和 β_E 紧密相关。

2.5 电动多相流动典型场景关键机理的研究现状

根据第1章的电动多相流动的模型系统分类以及涉及上述特征机理的类型,我们将相应体系分为自由空间液滴电泳、水动力学耦合的多界面电动流动与表界面相互作用耦合的固壁润湿动力学三类。本节将基于电动多相流动典型特征机理与相关无量纲参数,以典型模型系统为线索梳理现有的机理认识,这将有助于更深刻地认识电动多相流动的独特性并勾勒其未来发展方向。值得注意的是,本节中涉及的部分典型场景(如液滴电泳、两相平行电渗流动、两相流动电势等)常被用于液液界面带电状态的测量,因此这里的分析将有助于理解第3章第3.1节对电动类测量方法的优势和局限性的讨论,而准确的界面带电量测量也是实现电动多相流动定量建模预测的基础。

在第一个子小节中,我们将首先关注自由空间的单一液滴电泳。作为几乎唯一一种由独立液液界面构成的电动多相系统,液滴的电泳行为蕴含着诸多具有代表性的复杂机理,也是迄今研究最为深入的电动多相流动体系。特别地,其中对液滴界面的复杂带电机理、外场作用下可极化特征、界面特异性吸附离子输运行为、

两侧 Maxwell 应力和粘性应力匹配等关键机制的理论处理尤为值得关注。

在后两个子小节中,我们将关注存在固液界面约束的电动多相流动体系。这也是液液界面与固液界面电动流动行为的重要差异,即前者在大多处情况下均难以脱离后者而独立存在。具体而言,水动力学耦合的多界面电动流动对应二者通过粘性力或压力等水动力学方式互相耦合的场景,其中纳米厚度液膜分离压与接触线动力学不起主要作用,具体包括两相电渗、两相流动电势、两相电对流、浸液滑移表面电动流动等;而表界面相互作用耦合的固壁润湿动力学则涉及表界面相互作用起重要作用的纳米厚度液膜分离压与接触线动力学等场景,其中带电界面之间的静电相互作用是表界面相互作用的重要组成,具体包括离子改变润湿性耦合和外加电场驱动电动两相驱替等。需要指出的是,这两类体系的研究目前仍方兴未艾,因此我们也将凸显未来可能研究方向的设想。

2.5.1 自由空间中的液滴电泳

与颗粒电泳常用于固液界面自发带电量的测量类似,液滴电泳是获得液液界面带电性质的重要方法。从历史发展的角度看,液液界面最早被学者注意到的特征是其易流动和离子可滑移性,这也是其与固液界面相比最明显的区别,因此界面粘性切应力匹配效应(α_η)效应是早期液滴电泳理论关注的重点之一。相比之下,不同领域的学者对于液液界面离子分布与输运行为的理解则呈现出了较大差异,这也是电动多相流动交叉学科特征的突出案例,而这些差异也直接导致了对电动流动有关键影响的界面 Maxwell 应力匹配效应(α_e)的认识差异。值得指出的是,液滴电泳的这一关键特征似乎并未得到借由液滴电泳测量液液界面带电相关研究的充分关注^[7,11]。

本节将通过回顾液滴电泳物理机理认识的发展历程,体现各领域借由液滴电泳研究逐步深入认识电动多相流动特征机理的过程,并简述近年来在液滴电泳机理研究上的新发展和新方向。特别地,我们将着重讨论历史上曾经出现的“迁移率量级佯谬”(mobility scaling paradox)和“液滴固化效应”(droplet solidification effect)争论,其对当前基于液滴电泳测量液液界面带电的研究有着深远影响。

2.5.1.1 早期理论与迁移率量级佯谬

实际上,如第1章对液液界面带电与电动多相流动的研究历史回顾中所言,水银界面与油水界面的界面物理化学性质以及对应的研究领域和思路十分不同。这在很大程度上使得脱胎于不同领域关注不同界面系统的液滴电泳理论在界面粘性切应力和 Maxwell 切应力匹配(α_η, α_e)的处理上呈现出根本差别。

脱胎于电化学领域的 Frumkin-Levich 理论(以下简称 Levich 理论)主要关注

金属液滴, 理论建模突出了界面层离子对流输运 (Du_α) 的影响, 且注意到了液液界面可极化特征 (D) 以及界面法向电流 (Π_1) 的重要性^[54,56-57]。具体而言, 其关注电导率远大于电解质溶液的水银液滴且界面呈现理想可极化特征 (尽管其后续也考察了界面法向电流的影响), 假定界面诱导极化电荷非均匀分布将带来界面张力梯度带来界面粘性切应力跳跃, 并通过假定存在非均匀界面对流导致离子通量贡献的法向电流以求得诱导电场分布。由此, 获得了金属液滴电泳迁移率的表达式, 并重点考察了电毛细效应和表面电导效应的影响。实际上, Frumkin 和 Levich 也是较早意识到界面电极化性质与表面对流电导效应在电动流动行为中重要性的学者, 该方法后来被其用于分析各类液滴电动现象并被 Levich 收录于专著中, 如金属液滴重力沉降引发的沉降电流和沉降电位、界面不可极化的金属液滴电泳、双侧扩散层的导电介电液滴电泳等行为^[57]。这一视角在近年来被 Pascall 和 Squires 拓展到良导电介电体界面的简单电动多相流动场景^[41]。

而脱胎于胶体与界面科学领域的 Booth-Jordan-Taylor 理论 (以下简称 Booth 理论) 则关注乳液中的油滴, 理论建模突出了界面扩散层有限厚度性质 (δ_α) 的捕捉, 并且假定界面两侧均为导电介电体^[58-59]。具体而言, Booth 等人关注双侧为导电介电体的液液界面且界面呈现部分不可极化特征, 并假设电泳过程中扩散层内保持离子的平衡分布, 将外加电场诱导极化影响与平衡态双电层影响线性叠加, 并将诱导极化场与内外流体的电导率比关联起来。其具体考虑离子分配效应及其在液滴内部分布的影响, 并关注了内外流体粘度比带来的液液界面速度滑移修正^[58]。在几乎同一时间, D. Jordan 和 A.J. Taylor 采用与 Booth 类似的方法, 但主要考虑了液滴为具有较大介电常数的完美介电体的情况并假定界面为可极化的, 从而外加电场诱导极化影响将与内外流体的介电常数比相关联。通过引入电泳迁移率修正系数, 进一步估计了介电液滴的粘度比修正比例可达 12%, 而对于背景溶液导电性较差的情形则需要进一步引入表面电导效应的影响^[57], 这将导致此时的修正比例随背景溶液电导率增加以及界面带电量降低而减小^[59]。然而, 上述研究均沿用了固体颗粒电泳 Henry 理论的假设^[62], 未考虑双电层电荷对流弛豫与外场诱导界面双电层变形的影响, 同时对界面可极化性质的假设较强, 对于具有不同导电介电性质的液滴情形的适用性仍然有待讨论。这一视角后来被 Baygents 和 Saville 推广到允许界面存在特异性吸附离子切向输运 ($Du_{0,\alpha}$) 的情形^[77-78]。

上述理论在理论建模和机理认识的巨大差异, 使得液滴电泳研究出现了所谓“量级佯谬” (scaling paradox), 即为何 Booth 理论与 Levich 理论对于金属液滴的预测会呈现 $\mathcal{O}(\delta_w)$ 的量级差异。此后, Levine 等、Ohshima 等和 Pascall 等学者从前一种理论视角出发相继对此展开了研究^[41,76,213]。其中, Levine 等和 Ohshima 等

均关注金属液滴, 通过在薄双电层情形在 Booth 理论中引入弛豫效应对应的诱导极化场的方式, 得到了与 Levich 理论类似的迁移率结果, 这意味着金属液滴在外场下的诱导极化效应可能是出现上述理论差异的关键^[213]。而 Pascall 和 Squires 则在极弱外电场和薄双电层假设下, 考察了具有不同介电性质的导电液体条带电渗行为, 指出了良导电介电液体和液态金属具有相似行为的内在原因, 即由于良导电介电液体浓度梯度引发的扩散渗效应使其与 Maxwell 应力作用相抵消, 进而使得界面应力不匹配效应仍然存在。通过金属液滴和导电介电液滴的电泳迁移行为的讨论, 该研究进一步指出 Levich 理论的 (与扩散渗和 Marangoni 流十分类似的) 电毛细效应和 Booth 理论的电渗效应同时存在, 但前者数量级更大因而是主导机理^[41]。不过, 该研究对导电介电体的相关讨论强烈依赖于内部诱导电场为零, 其结论对界面诱导带电量较大引起显著表面电导的情形难以适用, 此时可能会产生流动电势引起非零的内部诱导电场^[41,60]。与此同时, 其在导电介电液滴电泳中仅考虑了薄双电层条件下的诱导带电效应, 对液态金属或导电介电液体界面的自发带电和双电层重叠情形也将难以适用从而导致后者在离子强度较低情形下难以退化为完美介电体的结果, 而对介电基底情形还需要在金属基底结果基础上做出一定修正^[107]。实际上, 上述工作仍然难以从界面离子输运和应力连接的渐近匹配有效边界条件角度给出足够完整、自洽和直观的物理图像^[106], 直到后边将要提到的近年来两篇重要文献的出现^[90-91]。

2.5.1.2 界面滑移与液滴固化效应争论

自 20 世纪 80 年代起, 随着电泳技术的发展, 学者对介电液滴早期理论的适用性展开大量验证。让人惊讶的是, 有不少学者发现液滴的电泳迁移率行为在许多实验条件下与固体颗粒十分类似, 所谓液滴固化效应的说法由此被逐渐提出。在此指导下, 此后无论是基于直流电泳还是交流电声的油水界面带电测量研究, 在从油滴电泳迁移率到界面有效电势的转换中几乎不加说明地直接套用固体颗粒的对应理论^[1,11,519]。对于上述简化处理方式背后的机理, 前人通常液液界面水动力学滑移和电荷重分布两方面出发, 基于机理猜想和少量实验证据提出解释。特别地, 除早期少数测量工作对油滴电泳理论及其与固体颗粒电泳的差异有初步讨论外, 大多数学者直接将上述两种猜想作为实验上采用固体颗粒简化处理方式的物理解释而不加验证地直接使用。

近年来, 尽管有综述针对油滴电泳与固体颗粒电泳的差异对简化处理方式进行批判性评述, 但其中仍存在若干基础概念不准确和机理逻辑不清晰等不足之处^[96]。对此, 我们批判性借鉴前人思路并结合近年来的建模模拟研究进展, 针对“表面活性杂质影响界面流变”和“界面难流动抑制电荷重分布”的机理猜想和实验证据,

做如下分析以说明界面流变改变并非唯一关键因素且界面电荷重分布不可忽略。

对于表面活性杂质影响界面流变的观点, 有学者认为只需微量表面活性杂质在界面吸附即可通过增加界面粘性而抑制液滴内部环流。具体而言, 在直流电泳方面, 目前仅有早期来自会议报告的直接观测证据^[614], 还有少数学者对组分相似相态不同或组分相同熔点上下的颗粒/液滴开展了电泳测量。如 Carruthers 发现端部基团的差异与相态相比对电泳迁移率的影响更加显著^[615], Anderson 在表面活性剂溶液中的测量发现不同相态的电泳迁移率几乎没有差异^[616]。而对交流电泳而言, 液滴内部环流本应对跨界面振动的传播有重要影响, 但有学者声称并未发现相关的实验证据^[11]。对此我们指出, 界面流变对液滴直流电泳迁移率影响的重要性仍然存疑^[41]。一方面, 前述有限实验证据仍然无法说明不存在表面活性物质和端部基团差异的纯净两相系统中液滴内部环流的作用机理重要性如何, 其效力很大程度受限于所使用液滴材料在熔点附近较大的粘性系数以及实验体系中固有的表面活性剂干扰。另一方面, 即使表面活性杂质确会改变界面流变, 由界面热力学关系分析可知, 其对界面流变性质的改变应当于其对界面张力的改变在同一量级^[617], 则表面活性杂质的界面非均匀分布诱导界面流动亦难以忽略。实际上, 后者已被用于成功解释微小气泡在液体介质中上浮表现出接近于固体颗粒行为的现象, 而此时并不必要引入界面粘性这一假想概念^[618]。此外, 表面活性杂质往往不可避免会携带电荷或改变界面带电性质, 其差异也应当足以造成实验中可观测的界面带电状态的显著差异, 但迄今对于不同种类惰性疏水界面的众多电泳实验表明, 其均具有类似的界面有效电势随化学环境的变化曲线^[608,619-620]。因此, 尽管有部分研究者提出, 油水界面极易因吸附有表面活性杂质离子而使其界面流变行为呈现出一定的粘弹性特征甚至接近固体^[1,11,621-622], 但对于实验室常用的非极性油经过适当处理后可以认为该效应不占主导^[96,274,617,623]。

对于界面难流动抑制电荷重分布的观点, 曾有学者基于界面电荷重分布诱导界面张力梯度的机理假设, 通过类似边界层理论的理论分析, 成功解释了水银等液态金属的直流电泳与沉降电位等现象^[54,57]。而对于油滴等介电液滴, 考虑到表面活性物质对界面流变行为的影响抑制界面流动, 其直流电泳行为被认为与颗粒类似, 而其交流电泳行为则与界面张力对离子吸附敏感性有关, 但有学者声称尚未发现这类效应的显著证据^[11]。对此我们指出, 由于界面离子输运存在多种机理, 即包括由界面水动力学滑移诱导的对流和液体流动性允许的离子扩散-电迁移等, 界面电荷重分布的重要影响实际上难以忽略。一方面, 即使不存在界面水动力学滑移造成的内部环流, 电荷在作为软界面的液液界面上的扩散和电迁移仍然有可能造成电荷重分布, 一个典型例子是界面可极化的金属液滴在外电场作用下通过电

迁移在液液界面附近诱导产生大量非均匀分布的界面电荷。而对于有限长的油水界面同样存在电荷沿液液界面向下游不断累积的自发非均匀带电效应, 此时将呈现出与固体颗粒完全不同的非对称电荷输运行为^[91,532]。当液滴的粘性较小且界面张力不大时, 还会在液滴电泳运动的同时诱导其发生显著的变形^[548]。另一方面, 即使不存在界面粘性增加这一抑制界面流动的诱导机制, “液滴固化”效应仍然有可能存在, 即可能由薄双电层与较高界面电荷密度条件下造成的界面反向扩散部分抵消了原本的电渗所致, 这一界面反向扩散现象实际上也可视为某种意义上的界面张力梯度^[41,78,90,106]。

实际上, Ohshima 等人以及 Baygents 和 Saville 已在 1990 年前后基于弱外场近似的正则摄动理论推导和进一步的数值求解, 指出了对液滴固化过于简化论断的局限性^[76,78,215]。前者指出, 对于弱外电场条件下的金属液滴电泳(相应理论原则上也适用与介电常数较大的介电液滴), 通过考虑界面水动力学滑移和诱导极化场的影响, 其在薄双电层条件下的电泳迁移率和沉降电势均显著大于对应的金属颗粒。与此同时, 在表面自发带电量不大时由于表面电导效应增强使得其电泳迁移率关于界面带电 Z_a 的极大值点将降低。而当 $Z_a \rightarrow \infty$ 时, 由于此时表面对流电流被大幅压缩以至与固体颗粒同量级, 金属液滴的电泳迁移率将与固体颗粒相近, 这与 Levich 在金属液滴电泳和沉降电势研究的发现十分类似^[41,57,76]。后者指出, 对于弱外电场条件下的介电液滴电泳, 由于界面诱导极化带来的离子非均匀吸附导致界面张力梯度的存在, 液滴电泳仍然可能对液滴本身粘性不敏感从而呈现出与颗粒电泳类似行为。不过, 在更多情形下二者还是会呈现出较大差异, 尤其是可能出现液滴反常逆行、迁移率反常弱化等机理。此外, 液滴内部电荷分布也对液滴电泳行为有重要影响, 这在某种程度上可看作是 Booth 早期关注液滴内部和表面电荷分布特征对其电泳行为影响的延续^[58]。这也侧面说明了界面电荷重分布在更多情形下是重要的, 且对其完整准确定量的理解对于刻画液滴电泳行为十分关键。

液滴电泳的 Ohshima 等和 Baygents 等人^[76,78] 以及固体颗粒电泳的 O'Brien 等人^[624] 的研究方法深刻影响了后续的理论 and 数值研究, 如金属液滴电泳变形^[625] 和导电介电液滴电泳^[626-637]。特别地, 有研究指出惰性固体壁面将因疏水作用、粗糙度、气垫层等原因表现为有效滑移边界^[591-595], 界面有效滑移长度对惰性固体壁面构成的微通道电渗和胶体颗粒电泳行为的影响由此引起了学者的广泛关注, 这很大程度上代表了液滴固化效应研究的延伸^[135,597,638-640]。Khair 等研究了以疏水界面的界面水动力学滑移效应对颗粒电泳行为的影响, 发现其在增强双电层内对流效应的同时也强化了表面电导, 从而导致有效滑移长度较大时电泳迁移率随界面带电量的非单调行为^[135]。Ohshima 等则从界面滑移效应的角度关注液滴电泳和

疏水固液界面本征水动力学滑移的联系, 并关注不同类型的电荷分布和外加交流电场条件下的液滴电泳行为, 发现液滴电泳在弱外电场和低表面电荷密度条件下可以与疏水界面类比^[597]。另外, Uematsu 等允许油相中的水滴整体呈非电中性, 考察其在带电量较小和外加电场较弱条件下的电泳行为, 特别考察了液滴内部和表面的电荷分布特征对电泳行为影响。该研究发现当净电荷可忽略不计时, 水滴的电泳迁移率与界面电荷密度受力方向相反, 然而这一结论可能来源于其对 Henry 理论的不恰当使用而有待于进一步验证^[629]。

2.5.1.3 近年来的新发展和新方向

近年来, 陆续有学者在 Frumkin-Levich^[52-53,55,57]、Baygents-Saville^[78] 和 Pascall-Squires^[41] 等人的基础上, 将液滴电泳的电动多相流体力学研究视角拓展到外场诱导极化效应^[80,90-91,98,106-107,521,525,626]、液滴沉降电位或扩散泳效应^[57,76-77,216,641-648]和惯性约束效应^[519]等场景。

随着两相电流体力学领域的蓬勃发展, 弱导电介电液滴在强外场 β_E 下的界面变形以及反常电耦合力学行为引发关注。对于液滴变形机理, Baygents 和 Saville 最早从离子界面输运诱导电动多相流动的角度研究了 Taylor-Melcher 漏电介电体模型的适用性, 给出了自发双侧吸附带电液滴控制方程的匹配渐近展开形式, 发现其与漏电介电体模型相同, 这表明未显式包含扩展空间电荷层并非漏电介电体模型无法给出与实验一致结果的根本原因。该工作还首次指出了非平衡条件下扩散边界层的存在性, 并通过内外区域的衔接给出了液滴的界面变形场解^[98]。此后不久, Zholkovskij、Masliyah 和 Czarnecki 等便基于均衡分配带电假设以外场量级为正则摄动条件给出了外场诱导带电介电液滴的法向应力连接条件, 其变形场解可在完美介电体和漏电介电体情形退化至前人结果^[525]。对于导电介电液滴, Wang 等将研究对象拓展至介电液体内的电解质溶液液滴在外电场下的变形行为, 基于 Green 函数方法给出了其数值解^[626], Ma 等人则采用匹配渐近展开方法进一步给出了液滴界面流动和离子输运的升尺度粗粒化有效边界条件, 并基于类似方法给出了液滴变形的数值解^[80]。此外, Schnitzer 等还将诱导电荷电动效应从自发带电可忽略的固体金属颗粒拓展到金属液滴情形, 发现其由于界面两侧 Maxwell 应力失配导致诱导电荷电渗速度在 $\mathcal{O}(\delta_w)$ 的意义上比固体情形大一个量级^[521]。在前述研究中, 弱导电介电液滴的建模主要对应于极稀的强电解质溶液情形。与之不同地, Mori 等考察了弱电解质溶液形成的导电介电液滴在外电场作用下的迁移行为, 该研究着重讨论了其与界面离子分配均衡性的关联, 这与 Saville 综述的处理方式是类似的^[75,91]。

以细致考察漏电介电体模型的适用性为契机, Schnitzer 等和 Mori 等学者关注

弱导电介电液滴, 采用基于界面带电机理与扩散层离子运输的电动多相流体力学视角重新审视 Booth 理论与 Levich 理论之间的量级佯谬^[90-91]。二者通过考虑界面自发带电机理并基于薄双电层假设, 采用奇异摄动展开的方法给出了包含界面层离子运输 (Du_α , Pe_α) 影响的应力渐近匹配有效界面条件 (α_η , α_e), 由此成功整合了前人分散在各个领域的理论脉络^[93]。Schnitzer 等还将强外场下的胶体颗粒电泳从介电颗粒拓展到了金属液滴和气泡^[137], 研究了在不超过界面自发带电双电层内建电场的中等强度外场条件下的液滴气泡电泳行为^[106-107]。这些研究特别关注了诱导电荷极化效应对后者在非平衡条件下的离子分布结构及胶粒电泳迁移率的影响, 其中中等强度的外场将在平衡态双电层厚度之外诱导出新的特征厚度和扩散边界层现象, 使得非平衡条件下的扩散层与电中性区域的离子交换对界面层 Maxwell 应力产生了显著影响, 甚至诱导出电泳迁移率对外场和界面带电量的非线性依赖行为, 这对完美介电液滴和良导电介电液滴的研究有一定启发。

对金属液滴沉降电位的理论研究最早见于 Levich 的专著^[57], 其基于自发吸附带电假设和表面电导边界条件, 给出了低速条件下的沉降速度和沉降电位与液滴粘度以及表面电导的定量表达式。该研究的近似解后来由 Ohshima 等在弱外场假设下给出的半解析半数值解所验证^[76]。对液滴扩散泳效应的理论研究则最早见于 Baygents 和 Saville 的文章, 其针对导电介电液滴并采用双侧自发吸附带电机理和界面不可极化条件, 发现在相同界面电荷密度和胶体颗粒半径的条件下, 液滴的扩散泳迁移率可以比对应固体颗粒大几个量级^[77]。特别地, 作为最早将界面吸附离子动力学纳入液滴电动多相流动研究的工作, 其还考察了界面离子吸附的非均匀性对界面张力梯度的贡献 Π_3 , 发现对于简单无机离子该项贡献几乎可以忽略。近年来陆续出现了有关液滴扩散泳的半解析半数值工作, 其理论模型基本均继承了 Ohshima 等和 Baygents 等的分析方法^[76,641-648]。其中特别值得提到的是, Yang 等采用薄双电层假设下的匹配渐近展开方法, 给出了液滴扩散泳迁移率与内外流体粘度比及界面带电量的定量关系并实现了定量的实验验证, 如图 1.4 (f) 所示。其结果还表明, 液滴的扩散泳迁移率与固体颗粒的相对大小取决于其界面附近的切应力方向^[216], 这与我们此前对液液界面电动流动特征的一般分析是一致的^[106-107]。

由于气泡与水溶液的密度差较大, 气泡电泳过程中伴随的气泡上浮为实验操作和理论建模带来了显著困难。为此, Kelsall 等曾通过施加反向电场平衡浮力以抑制气泡的上浮运动^[600]。然而, 在实际的实验建模中, 该研究直接忽略了界面电渗带来的迟滞效应, 这使得其计算得到的界面带电量难以使人信服。不过, 文章中通过控制外电场强度、气泡半径、溶液 pH 和离子强度等不同变量测得电泳迁移率结果为后人研究提供了难得的原始数据^[600]。实际上, 浮力带来的非均匀的界

面法向压力与电场力带来的界面切向 Maxwell 应力带来的效应难以线性叠加, 因此将使得理论建模变得异常复杂^[107]。Sherwood 在更早时提出, 可采用将气泡置于轴线水平放置的旋转圆管中, 通过惯性约束实现气泡浮力的平衡^[519]。文章中给出了不同长度极限下圆管中界面带电量与电泳迁移率之间的关联式, 然而该研究假定气泡表面由于吸附了表面活性杂质而近似呈不可滑移条件, 即采用了气泡固化假设。

需要注意的是, 对于理论研究揭示出的上述复杂机理, 尽管目前已经存在若干参数化的模拟和实验研究工作, 但仍然缺乏充分的数值模拟研究对其开展有效验证^[548,649-650], 也鲜有结合带电机理的电动实验研究为其提供足够证据^[59,61,216,274,650-654]。特别地, 导电介电泳的理论繁多, 其中不少理论模型在界面带电机理与跨界面离子输运等方面假设的适用范围仍不清晰, 不同理论之间仍然缺乏充分的机理比较^[41,57-59,78,91]。上述机理层面的不确定性使得电泳迁移率与界面带电性质间难以构建起通用的封闭关联式因而难以用于界面性质电动测量, 基于液滴电泳测量液液界面带电的诸多结果仍然面临定量诠释的困难^[41,92]。此外, 关于液滴电泳的复杂自发带电机理 ($Z_\alpha, \Sigma_p, \Delta_s$)、界面大变形与失稳 (Ca, Π_1, Π_2)、界面不可极化性 (Π_3) 等特征, 以及双侧离子浓度极化耦合 (D) 可能引起的非线性电动流动行为, 目前仍然鲜有研究^[90-91,107]。

这里尝试分析液滴电泳定量研究可能面临的核心困难。一方面, 当前对于理解液液界面带电机理与电动流动行为的强耦合机制仍然缺乏足够的重视^[41,77,93], 特别是与电化学和界面物理化学领域中典型液态金属、弱极性介电液体、强极性介电液体等体系界面带电机理的认识结合得不够; 另一方面, 液液界面电动因涉及多相多物理输运带来的跨尺度耦合故面临实验测量与数值模拟等多方面的技术挑战^[11,91], 例如液液界面溶剂混合层厚度与双电层尺度相近影响传统间断类力学模型准确度、多相界面动态演化需网格自适应划分等先进网格技术、缺乏与复杂带电机理相适应的可靠电动理论关联式等。对电动多相流动理论求解和模拟方法的详细讨论, 见第 3 章第 3.3 节。

2.5.2 水动力学耦合的多界面电动流动

对于含带电固液界面的电动多相流动系统, 从整体而言对其电动输运机理的研究相比液滴电泳要晚近许多, 这与微流控系统技术在 21 世纪末前后的突破性发展密切相关。由于此时固体壁面几何约束的影响一般不可忽略, 这将不仅导致液液界面与固液界面之间存在相对界面电渗滑移速度而形成体相剪切应力 ($Z_\alpha, \Sigma_p, \Sigma_{s,\alpha}$), 还将使得有效界面-表面电导引起的离子浓度极化效应和电粘性同时与两类界面的带电性质相关 (Du_α, D, Ha_α), 另外还将对界面电对流触发

失稳起到一定的调制作用 (Π_2, Π_3)。在一定程度上, 上述三类典型特征可以大致对应于在两相电渗、两相流动电势和两相电对流等场景, 如图 2.10 所示。特别地, 随着几何约束形式的不同, 电动多相流动的特征尺度和机理表现也会有较大差别, 本节将涉及的几何形式包括但不限于准二维微通道中的平行液液或气液界面、三维微通道中的气泡或液滴、含周期性微结构的浸液滑移表面或超疏水表面、二维平板间的液膜和液桥、针头出口处形成的液滴或毛细射流等。

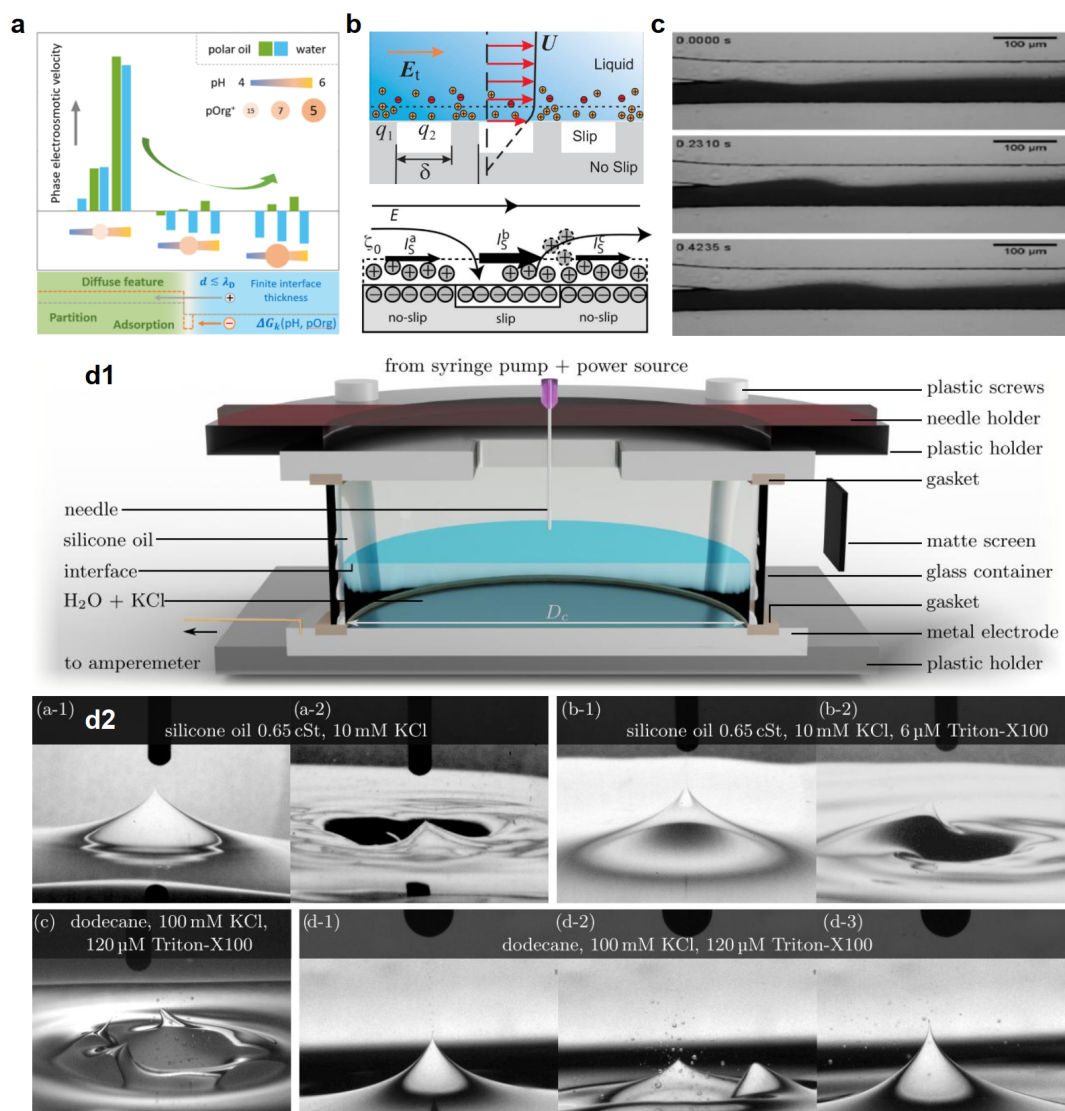


图 2.10 水动力学耦合的多界面电动流动典型现象。(a) 两相平行电渗流动的油水两相流量比对 pH 和杂质浓度的非单调依赖^[92]。(b) 超疏水或浸液滑移表面的电渗流动, 可能包含表面电导和诱导电荷效应^[41,117,352]。(c) 两相平行交流电渗的流动稳定性效应^[655-656]。(d) 油-盐水界面上的泰勒锥和电喷雾效应^[657]。

2.5.2.1 准二维通道内的两相平行电渗和流动电势

两相平行电渗最早在 20 世纪 80 年代被用于测量气液界面的自发带电量, 被称为平直界面技术 (plane interface technique)^[658-660]。自 21 世纪以来, 两相平行电渗现象被引入微流控系统, 用于驱动导电性较差的介电液体^[348,661]、调控两相流量比^[662]或气液界面双电层定量建模研究^[663-664]等。自两相平行电渗流动驱动等实验文章发表以来, 陆续有学者针对相关系统开展了理论建模和解析求解, 如叠层式构型稳态解或瞬态解^[655-656,665-672]、同心圆构型稳态解^[673-674]以及考虑滑移效应^[675]、选择透过效应^[676-677]、温度效应^[678-680]、惯性效应^[681]、非牛顿本构效应^[679,682]等耦合求解。

在众多理论建模工作中, 有几项里程碑工作值得关注。Choi 等首次完整考虑了液液界面可能的自发吸附带电和非均衡分配带电行为, 其界面连接条件成为后来绝大多数工作的标准处理^[668]。Huang 等注意到油水界面溶剂混合层厚度与双电层厚度的尺度关系, 首次引入液液界面的扩散特征与有限厚度效应, 如图 2.10 (a) 所示^[92]。该研究创造性地提出修正自由能方案用于在扩散界面模型中统一描述界面自发吸附分配带电效应, 并将离子和溶剂的具体物理化学性质与其自由能行为相关联。研究发现, 当离子分配效应占据主导时, 介电常数与动力粘度等物性的插值函数需要谨慎选取, 间断界面模型也需要纳入溶剂混合层电势进行修正, 而油水两相的流量分配关系也将随 pH 值增加而呈现出非单调效应。Pascall 和 Squires 为研究导电介电液滴和金属液滴等可极化界面在外电场条件下的电泳行为, 首次引入了浸没在固壁内的有限长液体条带作为模型系统展开分析^[41]。该研究基于极弱外电场和线性叠加假设, 系统讨论了具有不同导电介电性质液体条带的电动滑移效应, 重点关注了表面电导效应对液液两相电渗流动的影响。研究指出, 液液界面的滑移特征可以强化电渗速度, 并延后高 Du_w 数对电渗流动的抑制效应。然而, 在高表面电导条件下的流动诱导条带侧的离子浓度极化效应仍有待研究, 后者对应于 Du_o 对油侧流动电势显著性的影响。

两相平行流动电势的研究最早可追溯到 Bull 和 Gortner 对电解质溶液向空气或油相自由空间射流的实验研究, 其研究展示出流动电势与上下游压降之间非常好的线性关系^[32]。然而, 由于当时的液液界面电动多相流动理论仍不完善, 该研究中沿用了具有无滑移边界特征的固液界面流动电势理论, 因而其关于气液或油水界面带电的定量结果需存疑, 相关的初步理论建模研究主要集中在地质领域。近年来, 随着微纳流控技术的蓬勃发展, 液液两相流动电势重新进入了人们的视野。Ding 等关注纳米尺度通道内叠层式构型平行两相流的流动电势, 基于 Onsager 的不可逆热力学理论, 系统研究了这一体系的从机械能到电能的能量转换效率, 发

现该体系中存在的薄油层将同时增加输出功率和能量转换效率^[473]。Xie 等则进一步考虑了纳米尺度通道内固液界面的滑移效应对两相流动电势能量转换效率的影响^[683-684]。考虑到两相流动电势体系中的界面通常为平直形态,其理论建模相比于液滴电泳得到了极大的简化,这也为其在液液界面带电性质测量上的应用提供了可能。Alizadeh 和 Huang 等通过在微流控芯片中设计 Y-Y 型通道构建了形状较为稳定的液液界面,并采用两相流动电势方案成功测得了不同溶液浓度和 pH 条件的流动电势^[447]。为进一步得到液液界面带电量,该研究通过聚合物涂层处理的方式有效降低了固液界面带电,从而提高了近似关联式的准确性。

2.5.2.2 三维微通道内和浸液滑移表面的两相电渗和流动电势

在上述两相电渗和流动电势系统中,系统的几何构型均为准二维微通道内的低维平行剪切流。后边将要提到,随着液液界面长度的增加,界面扰动可能逐渐被放大从而使其可能面临各类界面流动不稳定性问题。因此在实际应用中,通常采用含有特殊几何约束的系统以稳定液液界面,其中具有代表性的包括三维微通道内的气泡或液滴以及含周期性微结构的浸液滑移表面或超疏水表面两类。

在三维微通道中,圆形截面的毛细管形式最为简单且应用广泛,而矩形截面微通道则在微流控系统中常用。Takhistov 等人系统研究了毛细管中的气泡电泳运动,开展了微流控实验和基于 Bretherton 型润滑分析 (lubrication analysis) 的理论建模^[685]。该研究注意到了毛细管中气泡驱动的一种抑制机制,包括气泡表面的易流动性,以及液膜内的电场强度和液体流量均与液膜厚度成正比,二者均使得液膜区域和气泡前后缘难以形成足够的压力差以驱动气泡运动。因此,该研究应用与圆管固壁带相反电荷的离子型表面活性剂负载气液界面,并采用适当的支撑电解质浓度以同时调控 $\Sigma_{s,w}$ 和 Du_w 。通过这种方式,既通过 Marangoni 效应抑制气泡表面的易流动性,又通过增加表面电导和液液与固液界面的相对滑移抑制液膜内的电场强度与液体净流量,由此实现了气泡迁移率的大幅增加。Sherwood 则进一步研究了毛细管内浸没在电解质溶液中的气泡或液滴在压力驱动下运动形成的流动电势效应^[522-523,686]。其特别关注了液滴半径显著小于管径和长度显著长于管径的两种极限情形,发现带电液液界面的对流能够显著增加对流电流从而增强流动电势效应,而长液滴情形的对流电流与压降的非线性关系也将导致流动电势对后者非线性依赖。该研究后来被推广至任意尺寸液滴以及含角落流动的微通道气泡流动情形^[406,520,524],并于近年来被用于生化信号的定性检测(如图 1.4 (j) 所示)^[314]。

浸液滑移表面是一类典型的非均质表面,其由周期性排列的注液凹槽构成,在一定程度上相当于液体版本的超疏水表面。自疏水表面的有效滑移效应被发现以来,由于其滑移长度与德拜长度在量级上的相似性,其表面的电渗滑移速度可能

被放大。Squires 最早关注到非均匀滑移界面可能带来的电动流动现象, 采用薄双电层假设给出了表面的有效电渗滑移速度与界面带电量、粗糙度与德拜长度之间的关联, 并基于流量关系讨论了电渗泵的可能应用^[117]。特别地, 该体系在界面带电量较大时还会表现出显著的表面电导效应 Du_w , 尤其是有限长带电液液界面上的电荷对流将导致其向下游积累进而呈现非均匀分布, 这也将进一步使得扩散层离子呈现非均匀输运并诱导法向电流。尽管该效应在物理图像层面较为清晰直观, 且在 ITIES 情形将呈现出更为丰富的双侧离子浓度耦合效应, 但目前仍鲜有研究关注这一现象^[41]。实际上, 后续大部分研究将关注重点转向了各向异性条带方向和非均匀滑移长度对电动流动行为的影响, 如超疏水表面^[309,351-352,687]或浸液滑移表面^[312,402-403], 如图 1.4 (e/h) 以及图 2.10 (b) 所示。值得指出的是, 已有研究通过实验证明了上述理论预测的正确性, 这也为液液或气液界面带电量的测量提供了潜在方案, 尽管对实验系统滑移长度的估计方案仍然有待完善^[309,312,402-403]。

2.5.2.3 带电液液界面的电对流与流动不稳定性

液液界面的可变形和易流动特征使其在受到切向或法向应力作用时可能发生各类界面流动不稳定性现象^[214]。例如, 在平行剪切流中, 若界面附近存在速度扰动, 则可能诱导界面速度间断从而出现切向面涡使得粘性耗散的稳定机制难以抗衡, 进而出现 *Kelvin-Helmholtz* 不稳定性^[688], 若界面两侧存在粘度间断, 则可能因界面速度扰动诱导界面产生切向涡量间断使得粘性耗散的稳定机制难以抗衡, 进而出现 *Yih* 不稳定性^[689-690]。又如, 对于液膜流动, 若界面吸附表面活性剂浓度梯度, 则可能因界面强对流诱导界面剪切使得界面张力梯度的稳定机制难以抗衡, 进而出现 *Marangoni* 不稳定性^[378,691]; 对于射流, 若存在半径方向的界面形状扰动使得轴向表面张力的稳定机制难以抗衡周向表面张力, 进而出现毛细作用导致的 *Rayleigh-Plateau* 不稳定性^[692]。再如, 对于重力场中的密度分层液液界面, 若密度大的流体位于密度小的流体之上, 则可能因界面形状扰动诱导界面法向压力跳跃使得表面张力的稳定机制难以抗衡而出现 *Rayleigh-Taylor* 不稳定性^[693]; 而对于 Hele-Shaw 低维结构的两相驱替, 若低粘度流体驱替高粘度流体, 则也可能因界面形状扰动诱导界面法向压力跳跃使得表面张力的稳定机制难以抗衡而出现 *Saffman-Taylor* 不稳定性^[694]。

对于带电液液界面, 由于存在界面净电荷层, 以外加电场为代表的外加非平衡势的作用将在界面附近直接引入额外的 Maxwell 应力并带来切向粘性应力或法向压力差扰动, 其作为扰动源将由此显著影响界面的流动稳定性。实际上, 在电动多相流动中, 确实存在与上述三类情形相对应的电对流诱导多相界面流动不稳定性, 包括与平行剪切流对应的两相平行流动不稳定性、与液膜流动和射流对应

的射流和液膜不稳定性、与界面法向压差对应的法拉第波不稳定性及电动驱替不稳定性等。此外,在电耦合流体力学领域还存在两类经典的电对流失稳现象,一个是电流体力学领域的泰勒锥(Taylor cone),即介电液体界面在法向强外场作用下诱导电荷进而产生锥状射流,又称 Frenkiel 不稳定性^[66,70,217,695]。另一个则是电动流体力学领域的第二类电渗(second-kind electroosmosis),即离子选择性膜、反应电极或可极化金属表面附近电解质溶液在法向强电场作用下诱导强电流进而产生与 Rayleigh-Benard 类似的涡状对流并进一步诱发超过极限电流的法向电流^[119,121,329]。已有电动多相流动的实验研究表明,气泡或 ITIES 系统在法向强电场作用下也可产生相应的电喷雾与电化学不稳定性,这与上述两类行为有一定类似之处。不过,由于耦合了界面离子动力学输运行为,上述现象存在界面物理化学动力学相关的组分输运与界面流动稳定性的耦合^[372-373,696-701],相关失稳机理将更为丰富,而目前对相关现象的机理和理论认识仍处于初步阶段。这里将对电动多相流动体系中涉及的上述界面不稳定性进行简要介绍,为未来可能的后续研究提供线索。

两相平行电渗和流动电势、电解质溶液射流与液膜流动等电动多相流动体系均涉及导电介电液体的准平直界面,其机理探索在很大程度上是经典电流体力学领域对界面流动稳定性已有研究的进一步深入。两相平行流动电势主要可能由于溶质离子吸附而带来界面张力梯度进而导致有限长界面条件下扰动不断向界面下游积累进而导致界面的周期振荡行为甚至失稳,这在很大程度上是由于溶质离子的表面活性而非界面的自发吸附带电引起的^[613,702-704]。与此不同,两相平行电渗流动的不稳定性通常与界面带电密切相关而不依赖于溶质离子的表面活性,因而可广泛存在于各类 ITIES 系统中。其稳定性最早由 Brask 等人开展了初步研究^[348,705]并在随后被不断完善^[656,706-708],并且在近年来陆续出现了若干实验定量对比的工作^[655-656,709],如图 2.10(c)所示。射流不稳定性研究通常关注不带电的情形或假定流体为完美导体, Lopez-Herrera 等较早将弱导电介电体模型应用于射流不稳定性的研究,其采用准一维的理论模型成功预测了实验中发现的射流末端失稳破碎形成的液滴尺寸,并发现边界电荷守恒与体相等势约束可给出几乎一致的预测结果^[538,710]。作为射流的退化情形之一,加载电极的液滴之间 Armstrong 液桥的稳定性机制也引起了学者的广泛关注,而近年来有研究关注到其动力学失稳与液滴之间的有效长度密切相关,其基于带电射流的线性稳定性分析与实验吻合较好^[711-712]。此外,对于表面活性剂负载界面的电解质溶液液膜,界面带电导致的电渗流动效应对电磁场作用下的界面稳定性也有重要影响^[713-714]。

与重力场中密度分层流体界面类似,电导率分层的流体界面也可能在外电场

作用下诱导出界面不稳定性, 而不可极化界面的法向电流也可能对低维结构内两相驱替的稳定性有重要影响。Taylor 和 McEwan 最早研究了电导率分层流体界面在法向直流电场下的稳定性行为^[69], Yih 随后将其拓展到交流条件^[71], 而直到近年来才出现了对该系统界面波动及电对流行为的空间结构特征及调制方法的系统研究^[715-717]。类似现象最早由 Faraday 在振动平板上的水平液面体系观察到并被后人称作法拉第波 (Faraday wave), 因此其在电动流动场景中的对应物 (counterpart) 也被称为电致法拉第波^[715,718]。对于先进制造和生命科学中常见的聚合物电成型和细胞膜电穿孔等场景, Gambhire 和 Thaokar 较早考虑了电解质溶液的电导率和扩散层 (diffuse layer) 对界面稳定性的影响^[719-720], 而以 Kumaran 为代表的系列研究则关注了液液界面处存在弹性薄膜时的电致界面失稳效应^[332,721-724]。值得注意的是, 在 Hele-Shaw 结构中, 法向电场和跨界面电流也有可能反而成为增强两相驱替稳定性的有效途径。Mirzadeh 和 Bazant 基于对液液界面的不可极化假设, 采用线性稳定性分析的方法研究了界面法向电场对电动驱替稳定性的影响, 如图 1.4 (c) 和图 2.11 (a) 所示。该研究发现, 不可极化界面的法向电场其可使界面前后缘流体粘度比小于 1 (unfavorable viscosity ratio) 时的失稳临界波数后移, 而穿过界面的法向电流强度及界面两侧的单相电渗迁移率将共同影响界面的稳定性条件^[307]。该研究思路后来被拓展到对漏电介电液体界面在法向外加电场下粘性指进行为的研究中^[725]。

在电喷雾制备微液滴、ITIES 伏安特性测试、碱性溶液电解制氢等场景中, 常涉及在电解质溶液界面上沿法向施加较强的外加电场。已有实验研究观察到, 在这些场景中将产生类似前面提到曾在不同领域被广泛研究的泰勒锥、电对流和界面湍流等各类界面流动不稳定性现象。Dehe 等在油水界面的两侧布置电极, 关注电解质溶液界面在针状电极施加法向电场作用下诱发的界面失稳行为, 包括泰勒锥形成、电喷雾和反向挠度等复杂界面演化行为, 如图 1.4 (b) 和图 2.10 (d) 所示^[657]。该研究指出油水界面破碎并向油相喷射微液滴对界面演化有着重要影响, 其通过数值模拟系统研究了界面水动力学应力和 Maxwell 应力的交互对界面演化过程的影响, 发现电喷雾形成的微液滴电荷浓度与油相粘度呈现一定的依赖关系, 进而将微液滴撞击针状电极削弱电场的行为纳入考量为反向挠度行为提供了定量解释。

考虑到 ITIES 系统中的液液界面属于具有离子选择透过性的软界面, 其在理论上可能存在类似电对流和界面湍流的类似效应, 前者主要指强场诱导电对流进而呈现超过极限电流的输运, 而后者则指跨界面传质诱导 Marangoni 流动和界面涡状湍流促进界面混合和乳化。实际上, 上述行为已在电化学领域对 ITIES 开展

的伏安特性测试实验中被广泛发现, 但呈现出许多新奇行为。例如, 在法向强电场极限条件下, 不同 ITIES 系统呈现出跨界面传质增强或减弱等不同行为^[726]。又如, 对于含表面活性剂吸附的 ITIES 界面系统, 水相电势和 pH 值在伏安特性扫描过程中会在基底曲线上伴随周期性振荡特征^[302,727-729]。需要指出的是, 尽管界面电化学失稳的上述现象已被广泛观察到, 但至今仍缺乏坚实的电动多相流体力学理论支撑, 目前已有的初步工作包括 Aogaki 等对跨界面传质诱导异常极限电流的研究^[185-186] 以及 Kakiuchi 和 Krylov 等研究组对非均匀电毛细效应诱导界面电化学失稳^[730-732] 与界面湍流^[228,230] 的研究, 如图 1.4 (a) 所示。

Eckert 等和 Lohse 等在微电极电解制氢的物理化学两相流体力学机理研究领域深耕多年, 先后对电解制得氢气泡 (electrogenerated hydrogen bubbles) 的溶质和温度 Marangoni 界面对流^[338-340]、不同电解电压下氢气泡的演化动力学行为相区^[304,342,733]、界面力平衡关系对氢气泡动力学新奇行为的影响机理^[303,337,344] 开展了深入研究。近年来, Bashkatov 等在实验中意外发现氢气泡的上浮与生长过程伴随着气泡内部微液滴的迁移^[306]。该研究通过实验观察、数据处理与数值模拟表明, 卫星气泡与主气泡的融合过程形成的 Worthington 射流是导致电解质溶液电喷雾和气泡内微液滴形成的主要机制。这项研究的重要性在于, 微液滴可以通过后续与上浮气泡的合并效应对其与电极表面的脱附动力学过程产生重要影响, 同时也可能作为研究电解制得氢气泡界面自发吸附带电和 Marangoni 流动原位表征的重要手段。值得注意的是, 现有研究中对电解质溶液中氢气泡表面自发吸附带电均采用了均匀给定带电量的假设, 这表明外电场诱导界面带电效应以及 Marangoni 对流与表面电导耦合等机制对氢气泡演化动力学的影响仍然有待进一步评估。

2.5.3 表界面相互作用耦合的固壁润湿动力学

三相接触线与纳米厚度液膜的存在是电动多相流动区别于传统固液壁面附近的单相电动流动的重要特征, 此时电解质溶液中的带电固液界面与带电液液界面将通过复杂的表界面作用相互耦合, 进而影响平衡态接触角以及接触线 (含纳米厚度液膜) 的动力学行为。对于这类场景, 平衡态接触角及接触线动力学行为与液膜分离压分布以及界面张力密切相关^[242,472,734], 前者描述了液液界面所受的因与固液界面间存在纳米尺度相互作用而附加的局部额外有效压强, 而后者将液液界面两侧压差与界面局部形状相关联。由此可在多相界面变形流动常用的毛管数 $Ca_g = \eta u A_g / \gamma$ (其中 A_g 为与界面几何形状有关的形状因子) 的基础上, 采用如表 2.9 所示的 Π_γ 和 Π_∇ 分别描述带电液液界面相关的界面相互作用调整效应以及液膜分离压非均匀性效应。

本节将关注带电液液界面与固体壁面纳米尺度相互作用耦合的电动多相流动

机理研究,如图 2.11 所示。其中,电动运输的来源既包括离子运输和固壁非均质性诱导界面张力和润湿性动态变化或润湿性非均匀分布进而耦合两相流动,即离子改变界面性质及非均匀润湿性耦合两相电动驱替^[611-612,735-736];也包括外加电场诱导的界面张力及接触角改变进而耦合两相电动驱替,即电润湿和电渗流动耦合两相电动驱替^[86,196,364]。下面将从系统几何构成及界面演化行为角度,将相关的电动多相流动体系分为液滴运移或液膜铺展动力学、微通道或多孔介质中的电动两相驱替、非饱和多孔介质中准稳态界面的电动运输等三类,依次简要介绍对其运输机理的已有研究。

作为离子改变润湿性耦合液滴润湿动力学行为的基础,溶液离子组分浓度改变液膜分离压及平衡态接触角的研究自上世纪后半叶起便被关注,这主要来源于石油领域对基于离子改变润湿性机理实现残余油膜剥离的现实需求,如油膜稳定性^[738-744]和润湿性调控^[541,745-747]等。值得关注的是,在残余油滴动用的过程中,离子运输将诱导固体壁面润湿性的动态变化和非均匀分布。尽管在非均匀润湿性条件下的接触线动力学已有不少研究^[389,748-750],但将离子运输耦合进液滴润湿动力学过程的研究直到近年来才逐渐受到关注,如残余油滴脱离^[311,396-397]和液膜稳定性^[751]等,如图 1.4 (g) 和图 2.11 (b) 所示。然而,目前对离子运输诱导润湿性变化的弛豫时间及非均匀分布效应的影响仍然认识较少,有待后续进一步研究。

与离子改变润湿性相比,外加法向电场引发的电毛细效应对平衡态接触角的影响更加显著,这种被称作电润湿 (electrowetting) 的现象实际上还涉及三相接触线附近复杂的多尺度物理过程^[87]。强电解质溶液的电润湿与传统介电或漏电液体环境下的电润湿存在重要区别,如电荷诱导极化效应^[532]、界面电荷调整效应^[752]以及强非平衡条件下的电对流和扩散边界层现象^[302]等。值得注意的是,目前对电解质溶液构成的导电介电液滴电润湿认识仍然有限,部分数值模拟研究仍然采用电流体力学的经典处理方式^[753-757],因此未能充分考虑界面双电层的重要影响^[365-366,598,758]。对于 ITIES 体系,界面的不可极化特征还意味着其允许法向电流通过从而可能进一步影响界面的非平衡输运行为,而界面的离子选择透过性将导致其可能出现在外加电场方向意义上的对称性破缺。由此,ITIES 丰富的界面物理化学动力学行为为电润湿行为和蒸腾发电的主动调控提供了新的途径,如图 1.4 (i) 所示。

除了固体壁面附近的液滴润湿和液膜铺展动力学以外,微通道内或多孔介质中的两相流动还常伴随有驱替行为,而这种两相电动驱替可与上述类似地分为离子改性耦合和外场作用驱动两种情况,此时微通道或多孔介质的几何约束作用往往与界面效应相耦合而影响多相渗流行为。实际上,微通道内两相驱替行为调控

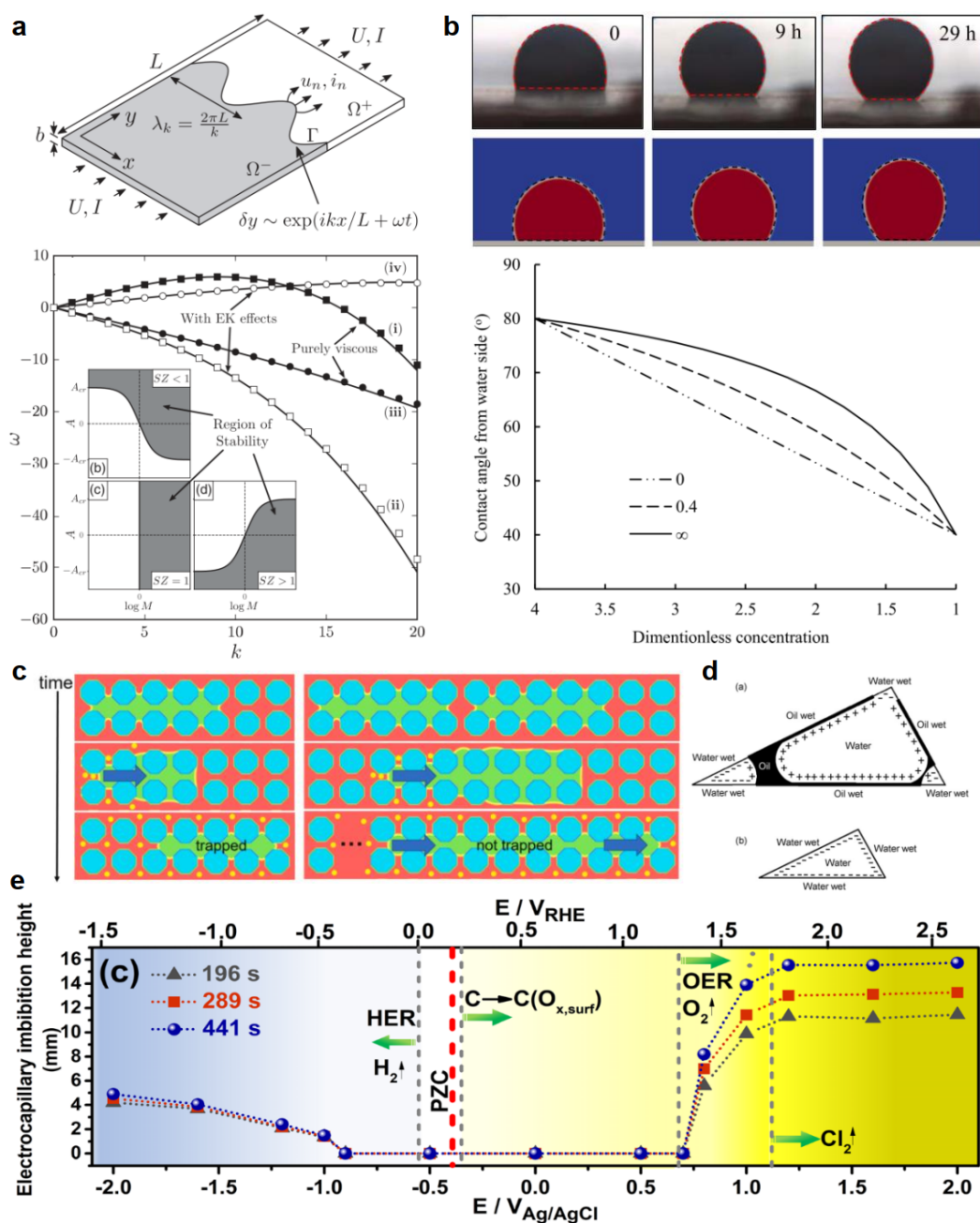


图 2.11 表界面相互作用耦合的多界面电动流动典型现象。(a) 在 Hele-Shaw 结构中通过向不可极化界面注入电流抑制粘性指进效应^[307]。(b) 离子改变润湿性模型及其介导的液滴润湿动力学^[311]。(c) 离子改变润湿性介导的剩余油团动用机理^[398]。(d) 两相驱替过程中不同界面相分布构型引发的两相流动电势效应^[441,737]。(e) 导电纳孔碳多孔介质内电毛细效应诱发的电渗吸^[308]。

在传统上常采用具有表面活性的双亲分子或纳米颗粒体系, 基于界面张力动态变化^[759]、界面流变行为调整^[448]、润湿性动态变化或前述因素的组合^[736]实现。溶质离子的存在首先为外电场的主动调控提供了可能, 如借由电毛细效应与电渗耦合效应的直通道两相驱替稳定性调控^[307,356,725,760]、导电纳孔介质中的电化学反应耦合电渗吸^[308]等, 如图 1.4 (d) 和图 2.11 (e) 所示。而对离子输运与润湿动力学耦合作用机理的研究则很大程度上来源于地质领域在近年来的新发展, 即低盐度水驱 (low-salinity waterflooding) 有效性 (effectiveness) 相关的毛细填充调控^[761]、残余运动油膜剥离^[762]、围困油团动用^[398]等可能机制, 如图 2.11 (c) 所示。

事实上, 低盐度水驱作为一种低成本且环境友好的强化采油手段, 在倡导低碳绿色发展的当代社会受到了地质领域越来越广泛的关注和重视^[97,763]。其中, 离子改变润湿性机理被认为发挥了重要作用^[764-769], 而强极性油带来的离子分配效应可能提供润湿性改变的新机理^[770-772], 尽管对后者目前仍然缺乏足够充分的研究。考虑到润湿性对驱替行为发挥作用通常强烈依赖于系统的几何尺寸 (见 Ca_g 和 Π_γ 的定义), 多孔介质的孔隙尺寸及其非均质性可能对两相驱替中的协同填充 (cooperative filling)、海恩斯跳跃 (Haiens jump) 和水膜流动 (film flow) 等孔隙事件产生重要影响, 这将可能导致含优势流动微通道结构中两相驱替的长期行为对润湿性存在非单调依赖关系^[773-775]。而又由于离子改变润湿性同时依赖于纳米尺度界面相互作用和离子输运过程, 多孔介质的非均质性将导致润湿性在不同孔隙中的动态变化和非均匀分布, 从而使两相驱替行为呈现更复杂的非单调特征^[396,540,776]。

地质领域常用的自然电位 (self-potential) 方法测量也属于多孔介质中的电动多相流动现象, 其主要利用了非饱和和多孔介质内准稳态液液界面两相流动的流动电势效应^[444]。前文已经提到, 两相平行流、三维通道液滴、浸液滑移表面等系统中的两相流动电势均显著高于单相流动电势, 实际上类似现象的理论建模在 20 世纪 90 年代前后便已相继出现在 Morgan 等人^[421,777]、Sprunt 等人^[778]和 Revil 等人^[779-780]对多孔介质两相流动电势的理论建模并影响至今^[438,440,781-783], 而 Jackson 和 Vinogradov 还较早关注了润湿性对多孔介质两相流动电势的影响^[441], 如图 2.11 (d) 所示。值得注意的是 Wurmstich 和 Morgan^[784]以及 Revil 等人^[737,779-780]较早将 Onsager 互易原理引入多孔介质内多物理输运建模^[79], 这在一定程度上启发了后续用于地质探测的两相电导率方法的发展^[785]。

2.5.4 电动多相流动特征机理的研究现状小结

- (1) ITIES 双侧耦合电动, LKD 适用范围, 即第 4 章第二小节前半;
- (2) 液滴电泳固化, 气泡电泳非线性效应, 即第 4 章第二小节中间;

- (3) 射流与离子选择性软界面电动不稳定性, 即第4章第二小节后半;
- (4) 两相电动驱替和润湿动力学的主被动调控, 即第4章第三小节。

第3章 (方法梳理) 电动多相流的研究手段与方法局限

本章结构 本章重点关注研究方法。对于电动多相流动的研究而言，以离子吸附分配行为为代表的界面带电特征实验测量与机理建模是基础，以液滴电泳为代表的电动多相流动理论求解与数值模拟是核心。本章将依次关注界面带电性质实验测量、界面带电机理建模、电动多相流动理论与模拟三方面研究方法，体现液液界面电动的复杂性与研究方法挑战，特别关注近年来的技术变革引领的新认识和可能。本章的梳理将有助于提炼关键科学问题并展望未来技术发展方向。

本文摘要 不混溶液液界面的带电效应和电动流动现象已有百余年的研究历史。与固液界面相比，液液多相软界面引入的新的物理尺度和理论层次使电动多相流动系统表现出十分与众不同的电动流动行为。本系列综述将细致梳理液液界面电动涉及的各类定量研究方法，系统综述电动多相流动的物理图像、特征机理、研究方法前沿与挑战，为多相界面流动系统电动输运行行为的主动调控提供基础性参考。本文是系列综述的最后一篇，将综合采用定性分类和定量评估的视角，依次关注液液界面带电量实验测量、液液界面带电机理建模、电动多相流动理论与模拟等研究方法，以更好地突出当前的研究挑战和未来的发展方向。特别地，考虑到导电介电泳被广泛应用于液液界面的带电量测量中，然而该现象的定量建模和机理认识仍然存在不少局限，而近年来也涌现出了基于微流控中两相流动电势等其他电动多相流动构型的替代性测量方案。而在机理研究方面，对于电动多相流动的多物理非线性界面输运和跨尺度建模特征，分子动力学模拟和谱方法实验技术为原位揭示液液界面带电机理带来了新的可能，相场模型、摄动展开理论和介观模拟方法的新发展则为电动多相流动物理建模和机理研究开辟了新的道路。考虑到电动多相流动具备的交叉学科特征，本文对带电与电动建模和带电量实验测量的全景式回顾或将有助于启发相关领域在物理机理和测量技术上的研究革新。

本文引言概要 见第3.1节，突出液液界面带电量的电动测量对电动多相流动定量预测的重要性，进而由测量需求引出跨尺度建模和模拟的定量描述需求。

本文展望概要 本文突出了液液界面独特性对构建研究方法提出的新挑战和近年来技术手段带来的新可能，尤其强调了微观界面带电与宏观电动流动的物理图像相结合、扩散界面直接数值模拟和渐近匹配有效界面条件的建模手段相结合、理论模拟求解与物理实验测量的研究方法相结合的综合研究视角。液液界面带电量

的定量表征是后续胶体稳定性和电动流动定量描述和预测的基础, 而如何嵌入复杂界面带电机理和处理多物理非线性跨尺度效应则是电动多相流动定量建模和求解的核心。对于前者, 本文重点关注了电动类测量的挑战。无论是液滴电泳中的尺寸均一性控制以及界面电荷密度均匀性假设的合理性, 还是两相电渗/流动电势方法中的液液界面稳定性控制和电势-压差-流场原位测量, 均存在较大的挑战。特别地, 前人的数据处理过程中常对此未给予充分关注, 因此实验研究中的表观 ζ 电势测量结果是否能够代表真实的 ζ 电势需要仔细谨慎考察。液滴电泳的局限包括实验技术(系统稳定性、均一性、纯度等)和定量建模(外场诱导液液界面非均匀带电等)两方面, 本文也由此提出了微流控芯片的加工封装检测技术发展为开发流动电势实验测量方法带来了新可能, 但也指出其仍存在原理设计优化、界面稳定性、原位电势测量等技术瓶颈^[447]。对于后者, 本文重点关注了复杂带电机理表征解析和电动多相流动描述求解的挑战。由于其导电介电性质和界面可极化性的差异性, 非极性油和极性油的带电机理存在较大差异, 本文由此指出二者分别面临惰性界面带电机理确证和分配吸附带电机理建模的挑战, 并提出了近年来分子动力学模拟、谱表征和粗粒化相场模型的新发展为其深入认识带来了新可能。电动多相流动的界面跨尺度非平衡输运无法由液液界面复杂带电特征的平衡态机理的准确刻画直接得出, 而需要将物理化学动力学嵌入基于非平衡热力学的相场模型描述^[92,479]。不仅如此, 由于界面多物理和非线性输运带来的溶剂混合层厚度、扩散层厚度、系统特征尺度等尺度分离效应, 电动多相流动的准确建模极度依赖于跨尺度建模, 本文由此指出目前对扩散界面溶剂混合层、界面条件、有效界面条件之间的升尺度逐层粗粒化描述和关键机理揭示仍不充分, 并提出了近年来宏观摄动理论求解和介观数值模拟方法等新机遇, 前者以匹配渐近展开的奇异摄动为代表^[90-92,107], 而后者以格子玻尔兹曼和相场模型求解器为代表^[92,556]。未来发展方向已述, 亦见第 3.5 节的研究小结。

3.1 电动多相流动的定量描述与预测手段

电动多相流动研究的历史悠久、与众不同，但其交叉学科特征使研究方法相关文献较为分散。本文重点关注电动多相流动研究方法的前沿与挑战。

液液界面带电量是将电动多相流动的定量理论建模真正与物理世界相关联的关键参数。其中，液滴电泳是胶体与界面科学领域常见的界面带电测量方法，这一现象也是界面带电实验测量和机理建模、界面电动流动理论求解与数值模拟等诸多研究方法的一个显著交汇点。

然而，当前对导电介液滴电泳的求解方案和机理认识仍然知之甚少，许多研究甚至轻易地将颗粒电泳的相关结论直接沿用至液滴电泳中。为此，本章将关注液液界面与固液界面相比在界面带电和电动流动等方面的独特性，突出微观界面带电与宏观电动流动的物理图像相结合、扩散界面直接数值模拟和渐近匹配有效界面条件的建模手段相结合、理论模拟求解与物理实验测量的研究方法相结合的综合研究视角。

本章将首先从带电实验测量方法的梳理入手（第3.2节），然后深入探讨物理建模、理论和数值求解等各类研究方法的细节（第3.3-3.4节）。本章将聚焦各类研究方法是如何处理固液和液液界面电动流动差异的，以及这些具体方案将会带来哪些挑战。本章还将特别关注近年来的技术变革引领的新认识和新可能，由此勾勒其未来可能的发展方向（第3.5节）。

3.2 油水界面带电的实验测量方法研究

液液界面带电性质的准确测量为电动多相流动系统的定量建模提供关键基础参数，是将理论建构真正与物理世界相关联的关键参数，其重点关注界面相和附近扩散层带电量随溶液局部化学环境参数的变化规律。界面带电性质的实验测量主要基于不同化学环境参数下的平衡态性质或对外界不同强度激励下的输运行为响应，我们分别称二者为静态方法和动态方法。不同测量方法的原理差别主要在于，对于不同实验场景会引入不同的理论模型形式，同时存在相应的额外独立参数标定过程，这两者也是限制实验测量方法的准确性和适用性的主要来源，这也暗示了不同的独立实验测量系统之间结果的交叉验证的重要性。本节将概述油水界面带电的各类实验测量方法，并在此基础上指出电动类测量的重要性并着重介绍其中的液滴电泳类和平直界面类方法，突出其当前发展的瓶颈与未来可能方向。需要指出的是，本节将重点关注实验测量技术，关于电动类测量方法的具体理论求解见3.4.2节。

特别地，自本世纪初，微流控芯片技术已陆续被广泛用于界面电动现象的研

究^[115-116], 详见微流控单相流^[786-789]和多相流^[192,790-792]的综述文章。两相平行流动电势系统的平直界面与液滴电泳的弯曲界面相比在理论建构、基础机理和实验操作的简洁性方面具有巨大优势, 因此基于微流控的两相平行流动电势有望为液液界面带电性质的电动类测量提供替代方案。

3.2.1 传统宏观电耦合力学测量方法概述

近年来, 关于以固液界面为主的界面带电实验测量方法已有不少综述^[7,96,793]。考虑到本文着重关注液液界面系统的电动流动行为这一应用场景, 这里将在概述一般界面带电量的实验测量方法的基础上, 重点介绍与液液界面紧密相关的两类宏观电耦合力学方法的理论模型, 包括准静态测量的界面张力类方法和动态测量的电动方法两类。

3.2.1.1 界面带电实验测量方法概述

静态测量方法包括电位滴定 (potentiometric titration)^[7,794]、界面谱表征 (spectrometry)^[795-797]、接触电势 (contact potential)^[616]、界面张力 (interfacial tension)^[798-804]、电毛细 (electro-capillarity)^[19,21,355,805]、薄膜分离压 (disjoining pressure)^[267,739,806-810]、电润湿 (electro-wetting)^[811]等, 如表 3.1 所示。

具体而言, 电位滴定法、薄膜分离压、电润湿等方法简单易行, 但由于需要额外信息如界面吸附组分类型、界面相互作用能参数或界面电荷调整规律等, 难以用于界面带电机理未知的情形^[95]。接触电势对于特定的带电液液界面系统 (如溶质为 TPATPB 的不混溶强电解质溶液界面) 是可测量量, 有助于作物理图像的定性判断, 但难以推广到更广泛的液液界面系统^[39,616]。而对电位滴定法、界面谱表征等直接测量或表征的方法, 由于界面附近的离子量极少使得其准确性存疑^[7]。特别地, 界面谱表征作为近年来发展的一类新方法, 一般能够给出距吉布斯分割面 1 nm 附近的结果, 但不同实验结果差异较大, 这主要因为界面离子浓度过低导致信噪比较低、实验系统吸收系数及纯净度要求苛刻、实验实际探测深度不确定、实验原理各类参数关联公式复杂不清等^[7,795,812]。界面张力类方法包括界面张力法和电毛细法, 因只需测量系统的几何特征而具有简单易行的特点, 但考虑到界面张力往往对简单离子浓度不敏感, 因此对实验仪器的分辨率和精度要求均较高。

表 3.1 液液界面带电性质的静态测量方法比较

方法	简称	激励	响应	评述
电位滴定	Chem	浓度变化	电压	直接定量测量, 需要预知界面吸附组分类型, 依赖于对界面电势决定组分浓度的较为成熟的探测方案
谱表征	Char	光/粒子射线	光谱/能谱	直接组分表征, 对系统纯度较为敏感, 存在信噪比、吸收系数、探测深度、实验原理等难点
接触电势	ContP	浓度变化	电压	直接定量测量, 液液界面与固液界面相比特有的测量方法, 只适用于特定的离子-液液界面系统且易受电极电势影响, 通常只用于界面带电的定性估计
界面张力	IFT	浓度变化	界面张力	间接定量测量、广泛应用, 液液界面与固液界面相比特有的测量方法, 需要对界面离子分布做额外建模; 典型例子是 Jones-Ray 效应
电毛细	ECap	法向电压	界面张力	间接定量测量、广泛应用, 液液界面与固液界面相比特有的测量方法, 需要对界面离子分布做额外建模
薄膜分离压	DisjP	带电表面	界面相互作用	间接定量测量, 需要预知界面电荷调整规律并对静电力和结构力额外建模; 典型例子是 Hofmeister 效应

(接续下页)

表 3.1 液液界面带电性质的静态测量方法比较 (续表)

方法	简称	激励	响应	评述
电润湿	EWet	法向电压	接触角	间接定量测量, 三相接触线附近包括电化学耦合在内的复杂相互作用建模困难

动态测量方法包括相间电阻抗 (electric impedance)^[813-815]、液滴电泳 (electrophoresis)^[274,650,652,816-819]、液滴沉降电位 (sedimentation potential)^[603-604]、两相电渗流动 (electroosmotic flow, 或称 electroosmosis)^[658-660]、两相流动电势或流动电流 (分别为 streaming potential 和 streaming current)^[32,447]、液滴电声和声致电势 (分别为 electroacoustics 和 ultrasonic vibration potential)^[11,608,651,653,820-821] 等, 如表 3.2 所示。

具体而言, 法向阻抗法因对双电层内离子法向分布有较大扰动且涉及交变电压下界面层离子非平衡运输的复杂行为^[815], 因此近年来较少用于界面带电性质测量和界面带电机理推断, 反而更常见于界面电化学特性的伏安特征曲线测量。电动类方法^[7,13,15] 是界面科学领域应用最为广泛的界面带电性质测量方法, 一般能够给出距吉布斯分割面约 0.3-6 nm 的滑移平面处的界面有效电势/滑移平面内的界面有效电荷量, 具体包括液滴电泳、液滴沉降电位、两相电渗流动、两相流动电势和流动电流、液滴电声和声致电势等。其中, 电泳、沉降电位、电渗流动、流动电势四种方法的基本原理已在第 1 章第 1.2 节中提及并可参考已有专著^[1,4], 而电声和声致电势方法本质上是交流条件下的电泳和沉降电位, 主要利用不同界面带电量条件下声学信号与电学信号的强度和相位映射关系。

实际上, 界面电耦合流体力学现象实际上还包括介电泳 (dielectrophoresis)^[822]、交流电渗 (alternative-current electroosmosis)^[822]、电热流动 (electrothermal flow)^[822]、诱导电荷电动 (induced-charge electrokinetics)^[125]、电对流 (electroconvection)^[121,145] 等。然而, 其通常局限于特定界面性质和外场条件的胶体运输系统, 且缺少易测的物理量或简单的理论模型, 因此常用于微流控系统的流体或颗粒驱动而较少用于界面带电的定量测量中。

表 3.2 液液界面带电性质的动态测量方法比较

方法	简称	激励	响应	评述
电阻抗	EImp	法向交变电压	电阻抗	不常用于液液界面带电测量, 对两相流体界面形状和离子法向分布扰动较大, 且需要对双电层内离子的复杂非平衡输运建模, 常采用简化模型作定性估计
电泳	EP	恒定电压	电泳迁移率	应用最为广泛的方法之一, 但液滴电泳在技术实现和理论建模上均存在局限, 一般认为仅能测出平均意义上的界面电荷密度
沉降电位	SedP	重力/浮力	沉降速度	不常用于测量, 理论建模必须考虑双电层内电荷弛豫, 对于粘度和界面张力较低的可变形液滴或可压缩气泡则更加复杂
电声	EA	交变电压	动态电泳迁移率	应用最为广泛的方法之一, 但液滴电声在理论建模层面是否能沿用传统固液理论仍存疑, 一般认为仅能测出平均意义上的界面电荷密度
声致电势	UVP	声波	电势差	不常用于测量, 理论建模必须考虑双电层内电荷弛豫, 对于可变形液滴或可压缩气泡则更加复杂
电渗	EO	切向恒定电场	流动速度/流量	不常用于液液界面带电测量, 需要克服液液界面不稳定性并建立合理的界面条件提法, 流场测量也是主要难点

(接续下页)

表 3.2 液液界面带电性质的动态测量方法比较 (续表)

方法	简称	激励	响应	评述
流动电势 / 流动电流	StrP / StrC	切向静水压 差	无外部负载 的开路电势 差 / 有外部 负载的封闭 回路电流	不常用于液液界面带电测量, 需要克服液液界面不稳定性 和固液界面带电干扰, 并建 立合理的界面条件提法

近年来, 还呈现出了**多方法综合分析**的新近发展趋势, 其通常具有结合多实验工况和跨尺度机理的特征。具体而言, 有部分学者建议结合不同实验方法的具体特点, 如测量过程中关注界面的静态还是动态特征、测量结果为界面有效带电量还是界面有效电势, 综合不同类型实验方法的测量结果共同用于确定特定界面的带电定量规律和推断其带电机理^[823-824]。例如, 对于靠近吉布斯分割面的离子特异性吸附行为的识别, 存在直接和间接两种方案。其中, 直接方法利用光谱、能谱等表征手段, 能够较准确地识别组分类型, 但对于组分的具体分布位置以及绝对浓度则不够准确^[7,793]。间接方法则综合电动类方法和界面张力类/电位滴定方法, 通过二者分别得到滑移平面内的界面有效电荷密度 σ_d 及带电界面电荷密度 σ_0 , 作差即得 Helmholtz 内层特异性吸附离子的表面电荷密度 σ_β ^[453,475,825]。这里界面电荷密度的具体含义见 3.3.1 节中的 GEL 模型。

此外, 随着计算能力的不断提升, 以分子动力学模拟为代表的高时空分辨率的粒子类仿真方法得到了长足的发展, 并陆续用于各类界面带电^[276,795,812]和润湿机理^[543-544]等界面物理化学性质的预测和液滴电泳等电动流动现象^[826-828]的捕捉。然而, 由于其可模拟时空尺度有限且离子浓度偏高、界面化学反应模拟方法仍不完善、相互作用势及化学反应可调微观参数过多, 对分子动力学模拟得到的界面带电或电泳等现象的计算结果与机理分析需要谨慎对待^[795,826-827], 个别工作甚至对宏观概念的应用有误^[812]。

3.2.1.2 界面张力类和电动类方法

界面张力类主要基于两相界面张力随化学环境参数或外加电压的变化曲线, 结合界面热力学关系及界面电荷分布模型得到界面带电规律。具体包括界面张力法和电毛细方法两种, 二者均利用了带电界面离子的吸附可降低界面张力的基本原理, 由此结合界面离子浓度分布可以直接反推得到界面带电量的信息。二者的不同之处在于采用了不同方法调整界面离子吸附量, 其中界面张力法通过改变体

相离子浓度(化学势变化), 而电毛细方法则通过施加法向电场(电势变化)。由于与固液界面相比, 液液界面的界面张力容易测得, 因此这是液液界面所特有的一种可以较为直接地获得界面带电量的方法。然而, 由于液液界面张力在不存在外电场条件下对简单无机离子吸附不敏感, 因此定量测量对实验仪器的分辨率和精度要求均较高。

这里重点关注无外加电压的情形, 液液界面热力学关系的微分和积分形式如下所示^[7]

$$d\gamma = - \sum_i \Gamma_i d\mu_i, \quad \Gamma_i = \int_0^\infty [c_i^\infty - c_i(z)] dz,$$

$$\Delta\gamma = -k_B T \sum_i \Gamma_i - \int_0^\infty \frac{\varepsilon}{2} \left(\frac{d\varphi}{dz} \right)^2 dz.$$

其中, c_i 为组分 i 的物质的量浓度, 界面张力变化由电化学势 $d\mu_i$ 包含的过剩化学能和静电能两部分组成, 这里组分 i 的界面吸附量 Γ_i 与静电能均依赖于界面电势的具体分布 $\varphi(z)$ 。其中, 前者还与界面附近反映镜像力、结构力、分子间作用力、去水合作用、氢键相互作用、双亲结构、化学反应等带电机理影响的界面附加势 $W_i(z)$ 有关。关于电势分布 $\varphi(z)$ 和组分浓度分布 $c_i(z)$ 的具体处理方案, 见第 3.3.1 节的 MPB 模型。

相比之下, 电动类方法则主要基于恒定或交变电压下的界面流动阻力系数和颗粒运动迁移率, 包括液滴电泳、液滴沉降电位、两相电渗流动、两相流动电势、液滴电声等方法。我们重点考虑除液滴电声以外的直流方法, 其基本原理均是流动特征量与界面带电量成一定的依赖关系, 后者可用更常见且与之正相关的物理量 ζ 电势描述。在双电层厚度远小于流动尺度 $\lambda_D \ll a$ 且界面带电量不大 $\zeta \ll V_T$ 时, 二者近似成正比, 其中 a 为系统的特征尺度, $V_T \equiv k_B T / e$ 为热电势。如, 对于颗粒电泳, 其基本原理是颗粒运动速度随有效界面滑移速度增加而增加, 而双电层外缘的有效速度滑移在 $\zeta \lesssim V_T$ 时与界面 ζ 电势成正比。又如, 对于固液流动电势, 给定上下游静水压差条件下, 双电层内净电荷在对流作用和开路条件下在下游积累, 由此形成的上下游电势差即流动电势在 $\zeta \lesssim V_T$ 时与界面 ζ 电势成正比。

为明确起见, 这里给出三类基础的固液界面电动现象的一般理论公式^[4,7]

$$\zeta_{EO} = -\frac{\eta}{\varepsilon} \left(\frac{u_\infty}{E_\parallel} \right)_{\nabla p=0} F(\kappa h, \zeta/V_T),$$

$$\zeta_{StP} = -\frac{\eta K_\infty}{\varepsilon} \left(\frac{\nabla \varphi}{\nabla p} \right)_{I=0} \frac{1}{G(\kappa h, \zeta/V_T, \Omega^2 \eta \kappa^2 / K_\infty)},$$

$$\zeta_{EP} = \frac{\eta}{\varepsilon} \frac{3u_\infty}{2E_\infty} \frac{1}{H(\kappa R, \zeta/V_T, \lambda_+/\lambda_-)}.$$

其中, $\kappa = 1/\lambda_D$, 颗粒半径 R 和通道宽度 h 为对应系统的特征尺度 a , 其余物理量定义见 Masliyah 的专著^[4]。当界面带电量较小 $\zeta \ll V_T$ 且系统特征尺度与溶液德拜长度差别较大 (即 $\kappa a \gg 1$ 或 $\kappa a \ll 1$) 时, F 、 G 和 H 可以约化为已知常数, 即界面带电 ζ 与电渗/电泳迁移率或流动电势成正比, 此时对应于电动流动系统的低阶理论解。

然而, 当系统特征尺度与溶液德拜长度可比即 $\kappa a \sim 1$ 时, 或高 ζ 电位条件 ζ/V_T 成立时, 固体颗粒电泳和固液流动电势都可能呈现非单调特征 (如图 3.1 所示)。如第 1 章第 1.3 节所述, 由于此时双电层内的表面电导对外电场的屏蔽不可忽略, 同时双电层的中心对称性难以维持而呈现出双电层弛豫现象, 离子非平衡输运和浓度极化效应将十分明显, 前述低阶理论的简化结论将不再成立。此时, 电泳迁移率和流动电势的测量结果可能无法对应唯一的界面 ζ 电势, 需要互相参考或结合其他测量方案以确定真实的 ζ 电位。实际上, 上述讨论也意味着对基于低阶理论的 ζ 电位电动测量方法提出了系统尺度要求。由图 3.1 可知, 颗粒电泳低阶理论的适用范围约为 $\kappa R \notin (0.025, 250)$ 和 $\zeta/V_T \lesssim 3$, 而流动电势的具体适用范围与之接近。特别地, 对于电泳测量过程中颗粒数密度较大的情形, 双电层重叠效应将引发与单颗粒不同的电泳行为^[4], 这也对系统测量原理的适用范围提出了额外要求。

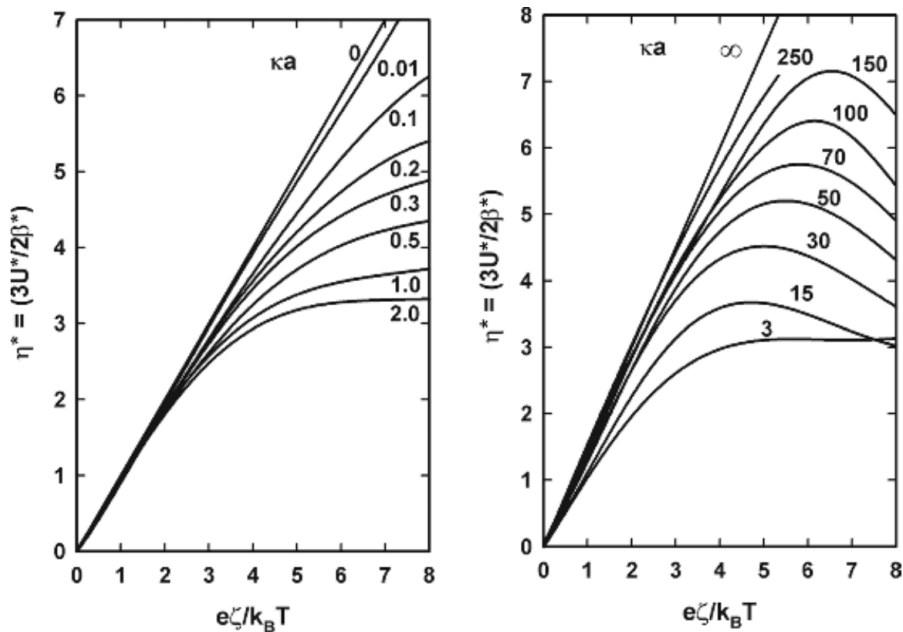


图 3.1 固体颗粒电泳无量纲迁移率与无量纲界面 ζ 电位的非单调关系^[1,4,624]。图中, $\kappa a \equiv R/\lambda_D$ 为无量纲双电层厚度, $e\zeta/k_B T \equiv \zeta/V_T$ 为无量纲界面带电量, $\eta^* \equiv M^* = (3\eta e/2\epsilon k_B T)(u_\infty/E_\infty)$ 为无量纲电泳迁移率。

考虑到电动类方法与电动多相流的实际应用场景紧密相关、已有固液界面电

动测量方案较为成熟, 同时定量测量对实验仪器的分辨率和精度要求均适中、与界面张力类方法相比具有优势, 因此这里着重关注这类方法。从电动流动系统几何构型和建模复杂度的角度, 可将其分为液滴电泳类和平直界面类两种方法。

3.2.2 液滴电泳类: 建模与技术局限

液液界面电动测量的液滴电泳类包括沉降电位和电泳两类方法, 后者又可分为自由条件下的恒定电场电泳(即自由直流电泳)、约束条件下的恒定电场电泳(即约束直流电泳)以及交变电场电泳(即交流电泳、电声法), 如图 3.2 和表 3.3 所示。由于可以直接沿用固液颗粒电泳类方法的测量装置, 因此这一类方法被广泛用于液液界面带电性质的测量中。

在表 3.3 中的四种典型液滴电泳类方法中, 沉降电位法和约束直流电泳法在液液界面带电测量中较少采用。一方面, 沉降电位法测量多基于固体颗粒忽略双电层电荷弛豫的简化模型, 但对于液滴或气泡而言弛豫效应造成的界面张力梯度是关键^[57]。目前, 仍然缺乏可重复性较好的定量准确建模, 因此难以用于界面带电的测量。另一方面, 由于气体密度一般远小于水溶液, 气泡电泳测量往往难以避免浮力影响, 因此 Sherwood 等人提出旋转圆管约束的直流电泳测量方案用于稳定气泡^[519], 并在后续逐渐商业化并广泛用于气液界面带电测量。然而, Sherwood 理论中假定了气泡/液滴表面由于富集表面活性剂而呈现无滑移条件^[57], 这在纯净油水界面条件下难以满足。同时, 由于气泡可压缩且更易变形, 测量结果可能还与液滴尺寸、电场条件和腔体转速有关^[601,829], 而这在 Sherwood 理论中均未予以考虑。由此可见, 约束直流电泳的定量准确建模目前仍然面临较大困难, 难以直接沿用至液液界面带电的测量。

表 3.3 液液界面电动测量的液滴电泳类方法比较

	沉降电位	自由直流电泳	约束直流电泳	电声(交流电泳)
代表理论	固体颗粒 ^[4,57,830]	固体颗粒 ^[130,518,624] 或液滴 ^[58-59,78]	气泡 ^[519]	固体颗粒 ^[11,820,831-835] 或液滴 ^[630]
代表实验	气泡 ^[603-604]	液滴 ^[817-819]	气泡 ^[608]	液滴 ^[608,651,836]

(接续下页)

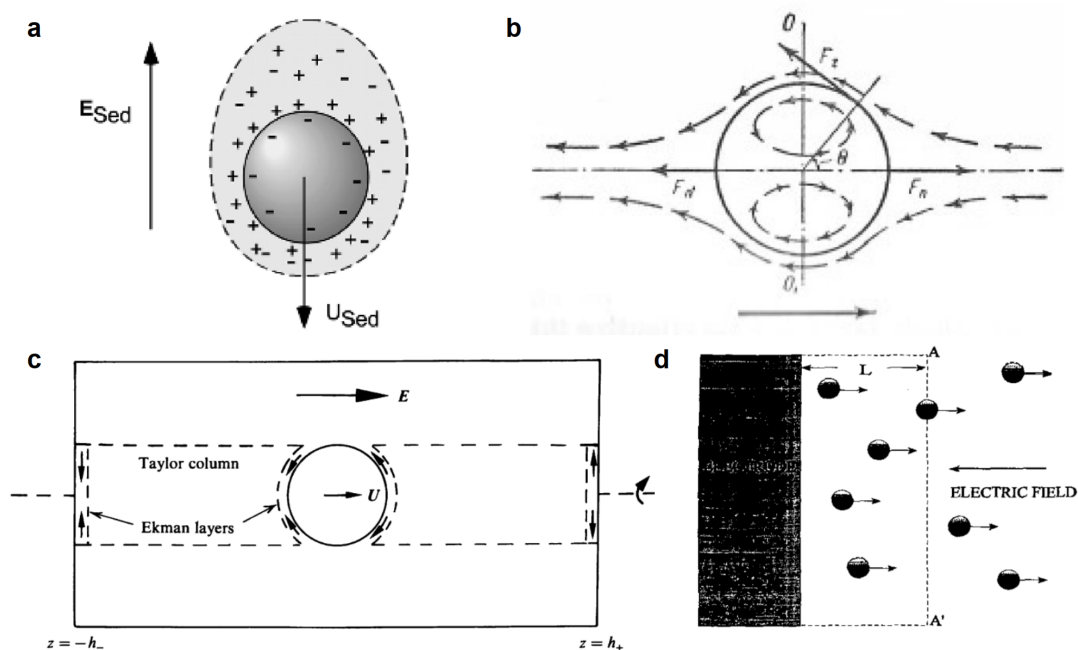


图 3.2 液液界面电动测量的液滴电泳类方法示意。(a) 沉降电位^[4]；(b) 自由直流电泳^[57]；(c) 约束直流电泳^[519]；(d) 电声，即交流电泳^[11]。

表 3.3 液液界面电动测量的液滴电泳类方法比较 (续表)

	沉降电位	自由直流电泳	约束直流电泳	电声 (交流电泳)
基本原理	沉降诱导电场形成沉降平衡	恒定电场激励液滴电泳运动	旋转圆管约束气泡/液滴电泳运动	交流电场激励颗粒/液滴振动
建模准确性	基于固体颗粒的简化模型，理论仍然很不完善	早期测量基于早期液滴电泳理论，近期多直接搬用固体颗粒理论	基于旋转圆管约束气泡电泳的专门理论，理论对装置要求复杂、常限于气泡应用	多直接搬用固体颗粒理论，液滴行为与固体颗粒是否类似仍有争议
应用广泛性	较少用于界面带电测量	应用最为广泛	主要用于气液界面	应用较为广泛

弱电场下的自由直流电泳和电声（即交流电泳）已有广泛的应用，下面将重点关注其在弱电场下的流动机理与实验证据；这里所谓“弱电场”，主要考虑离子分配吸附自发带电相比外电场诱导带电占主导的情形。下面的讨论将表明，液滴

电泳仍然在理论探索和实验验证的初步发展阶段, 基于该原理的液液界面带电定量测量仍然面临不小的原理和技术挑战。

在建模层面, 目前二者多基于固体颗粒或早期液滴理论, 对液液界面电动流动特点考虑仍不充分^[11,59,61,274,651-653,837]。特别地, 结合对导电介电液滴电泳特点的分析, 其迁移率应当介于液态金属和完美介电体之间, 具体量级取决于粘性应力和 Maxwell 应力的界面匹配关系, 而具体关联式则应当与带电界面可极化性和带电量、液滴粘性与导电介电特征等性质有关^[41,78,90,106-107]。实际上, 无论是理论求解还是数值模拟方面, 目前都缺乏对于液滴电泳行为合理有效的机理描述与定量预测^[90-91,93,96,548,629]。由单液滴电泳的理论分析(见第 2.5.1 和 3.4.2 小节)可知, 作为应用极为广泛的对液液界面带电性质的测量方法, 目前对其中的重要作用机理认识、形式化参数规律及定量行为预测仍不清晰, 尤其是带电液液界面电动流动中的界面非均匀带电和离子浓度极化行为在理论求解和数值模拟层面为其增加了显著的复杂性。

除上述建模层面的局限性外, 液滴电泳类方法也存在固有的技术局限, 其核心难点在于需要制备由单分散液滴构成的纯净稳定的乳液体系。这一操作环节的潜在问题包括, (1) 杂质难以排除, 液滴分散过程极易引入可溶性气体、有机溶剂等杂质, 因此需要额外处理环节^[274], 这增加了实验过程的复杂性并降低了可重复性, 并进一步为界面连续性和应力连接条件的理论建模增加了不确定性; (2) 尺寸难以均一, 分散液滴构成的乳液体系一般难以保证液滴的尺寸均一性(即所谓的“单分散性”), 而是呈现出一定的粒径分布, 对结果应用采用基于单一粒径的理论模型只能获得粒径平均意义上的“当量”界面带电量, 这为本就非均匀带电的液滴电泳引入了进一步的误差, 难以用于后续的定量建模和预测^[838]; (3) 参数范围受限, 为保证液滴分散体系的稳定性, 液滴界面带电量不能太低, 这对于化学环境参数范围有较大的限制, 难以测得准确的等电点数据(即界面电荷为零时对应的化学环境参数)^[608]; 有前人研究中曾采用表面活性剂抑制乳液聚并, 但此时测得的已经并非界面的本征带电量^[651,836]。

3.2.3 平直界面类: 原理优势与技术挑战

液液界面电动测量的平直界面类方法包括两相电渗和两相流动电势两大类, 后者又包括射流型、旁路型和叠层型等多种类型, 如表 3.4 和图 3.3 所示。由于与液滴电泳类方法相比, 需要开发新的测量装置且已有方法也存在各种技术和建模局限, 因此这一类方法目前较少用于液液界面带电性质的测量。

不过, 值得注意的是, 与液滴电泳类方法相比, 平直界面类方法也具有其独特的优势。首先, 其电动建模更加简单直接准确, 很大程度上避免了双电层内电荷

弛豫影响^[138]；其次，其测量系统环境参数可行域更大，可以独立控制液液界面两侧的化学环境参数；再次，测量系统准备过程不受液滴分散环节限制，从而避免了杂质、多分散性、稳定性等因素影响。与此同时，这类方法也将不可避免地存在相应的技术难点，这主要来源于液液界面易变形易流动带来的界面流动不稳定性，以及难以完全排除固壁影响的独特特征。下面简要讨论其可能的应对方案及近年来的新进展新机遇。

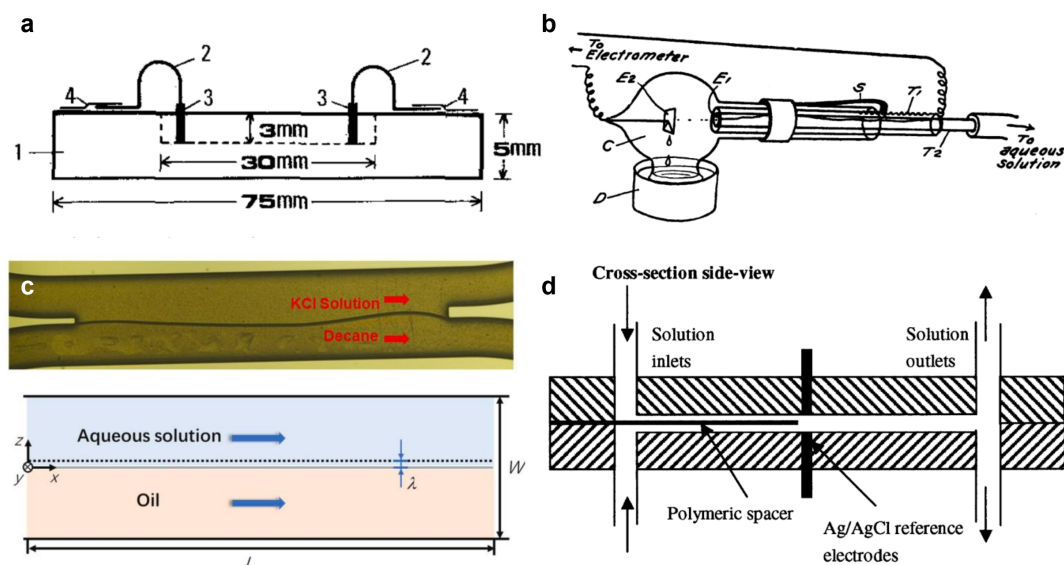


图 3.3 液液界面电动测量的平直界面类方法示意。(a) 两相平行电渗流动^[603]；(b-d) 两相平行流动电势，分为 (b) 射流式^[32]、(c) 旁路式^[447]和 (d) 叠层式^[839]。

表 3.4 液液界面电动测量的平直界面类方法比较

	电渗	流动电势-射流	流动电势-旁路	流动电势-叠层
代表理论	液液滑移 ^[142]	固液无滑移 ^[142]	液液滑移 ^[447]	-
代表实验	气液界面 ^[658-660,663]	气液/液液界面 ^[32]	液液界面 ^[447]	液液界面(仅传质) ^[839]
电极布置	金属板-金属板	金属丝-金属板	带盐桥 Ag/AgCl 电极	金属板-金属板
测量方案	流场-颗粒 PIV	压力-汞柱；电势-电极/电表	压力-压力泵；电势-电极/电表	
界面稳定性	较好	较差	相对较好	较好

(接续下页)

表 3.4 液液界面电动测量的平直界面类方法比较 (续表)

	电渗	流动电势-射流	流动电势-旁路	流动电势-叠层
建模准确性	简单	边界条件提法 复杂	简单直接	简单
技术评价	流场测量误差 较大	测量装置相对 简单	原位压力电势测量存在挑战	

液液平直界面的构建需要抑制液液界面的各类流动不稳定性^[840]。其中,以 Kelvin-Helmholtz、Yih 和 Marangoni 不稳定性为主(其具体含义见第 2.5 节),但现有电动测量研究均未充分考虑液液界面流动不稳定性因素的影响^[32,142,663,839]。随着系统尺度的减小,流动现象逐渐由体积力主导转变为表面/界面力主导,其中一个显著结果是惯性效应等不稳定因素减弱而表面张力等稳定因素增强,有助于抑制扰动发展从而削弱液液界面不稳定性。两相平行电渗体系是最早在微流控系统中实现的电动多相流动系统, Lee 等先后实现了含气液界面的两相平行电渗系统的 PIV 实验平台搭建和定量理论建模,但其中并未充分讨论颗粒带电对电渗流动剖面测量结果的影响^[663-664]。该思路后来被拓展到液液界面体系两相流量比定量调控的微流控系统中,但其定量理论建模并未考虑液液界面自发带电的影响^[662]。

液液平直界面带电测量装置还不可避免会引入固液界面电动的影响。早期研究中,通常不加讨论地忽略固壁带电对电动多相流动的影响^[348,661],或基于聚合物涂层直接假设其影响可以忽略^[447]。而对于用于流场显示的示踪颗粒表面带电,则认为其电泳行为对界面附近流场影响可以忽略^[658-660,663]。这意味着现有研究仍然未能准确识别该影响的重要性。实际上,为准确测量微流控系统内的油水两相流动电势,既要求芯片材料可有效避免与油相的吸油溶胀,又需要优化芯片结构设计以实现静水压力、电势或流场的高精度原位测量。

受用于液液两相萃取的微流控系统启发^[233,839,841],近期 Alizadeh 和 Huang 等提出了在微流控系统中基于平面型流动电势测量液液界面带电量的设想^[447]。具体而言,采用 Y-Y 型微通道形成了相对平坦稳定的液-液界面,并通过聚合物涂层抑制固液界面的干扰。实验装置首先通过重新考察水溶液-硅表面电荷进行了验证,然后研究了不含表面活性剂的癸烷-KCl 溶液界面电荷,证实了癸烷-KCl 溶液界面带负电且随着 pH 的增加而增加,这可以由氢氧根离子吸附的带电机理所解释。本文为液-液界面双侧扩散层的带电机理研究提供了简单灵活的实验方案,并为液滴电泳等重要场景的定量宏观界面建模提供了启发。

总体而言,采用金属电极配合纯 PDMS 或 PDMS-树脂/硅基(如二氧化硅、硅

单质、玻璃等) 芯片材料在设计和封装上较为简单, 因此在目前的研究中广为采用。相比之下, 金属电极配合均质硅基微流控芯片封装的工作则较为少见, 仍需要结合具体的原位压力和电势测量手段, 在刻蚀和封装策略等方面进一步完善系统构建方案。在原位压力测量方面, 需要将静水压力信号转换为其他容易测量的光电信号, 有反射/折射/干涉等光波长方案、压电电阻/压电电荷/电容等压电方案、有效电阻/光强等压敏方案以及界面位移/空气柱体积等机械方案^[842-844]; 而在原位电势测量方面, 不仅需要在实验操作技术上同时实现测量单元的电磁屏蔽和减震功能, 还需要保证芯片材料选取方面保证固壁材质单侧一致性的基础, 后者可具体分为芯片/流道处于同侧和处于异侧两种方案^[845-848]。

近年来, 陆续出现了含注液凹槽界面的浸液滑移表面流动电势^[312,402-403]、超疏水表面的两相电渗^[309,351-352]、微流控系统内多流态两相流动电势(如柱塞流、泡状流、平行流)^[406,447]等场景, 这都为从固液界面到液液界面带电测量的拓展性方案设计提供了新思路, 其理论建模见第3.4.2节。不过, 上述方案也面临液液界面稳定构建等有待克服的技术难点^[349,353-354,849-850], 如对于两相平行流可能需要通过固壁表面选择性改性、通道引导结构设计等方法缓解^[233,851-853]。

3.3 油水界面平衡态带电的机理建模研究

电动多相流动的准确刻画依赖于油水界面带电行为和油-盐水-固壁三相接触角的定量预测, 而液液界面带电机理的准确解析也将为电动多相流动定量建模中的界面非平衡动理学行为奠定基础。界面带电机理的解析主要包括两方面, 即捕捉界面特异带电机理(electrification mechanism)和解析界面离子分布结构(charge distribution structure)。本文重点关注自发带电的情形, 首先概述界面带电与润湿机理建模的一般方法, 然后按照与固液界面带电的相似程度依次具体阐述非极性油和极性油带电机理建模的最新进展与局限。

油相可根据其界面带电与体相介电导电特征, 分为极性油和非极性油两类。其中, 前者带有亲水极性基团、介电常数小于水但相比不可忽略; 后者通常具有疏水特征、介电常数远小于水。根据目前共识^[7,95], 极性油通常以界面吸附带电为主导, 包括羧基或氨基基团水解及与电解质离子的化合反应等。其表面表现为亲水性质, 通常极性较强并可解离出自由电荷从而使界面附近水分子取向固定而难以发生电荷传递, 包括含氧/氮等极性基团小分子有机物或聚电解质表面等^[7]。相比之下, 非极性油的介电常数较小、其体相分配效应几乎可忽略, 从而主要以界面吸附带电为主导。其表面具有疏水性质, 即通常为惰性且极性较弱从而允许界面附近水分子间一定程度的电荷自由交换与结构取向重排, 包括极性较弱的众多烃类

有机物、带极性基团的长链分子等^[268]。需要注意的是,这里所言的物质亲疏水性与三相接触角意义下的含义不完全相同,详见 Israelachvili 专著^[472]。

然而,已有研究主要关注以原油 (crude oil) 和简单离子溶液为主的典型地质条件,此时常沿用固液界面的建模手段,从而分配效应通常被忽略^[854]。不过,考虑到极性油的介电常数可能并不低,且其通常可能溶有各类有机杂质离子,因此其在界面附近包括分配在内的复杂界面物理化学行为可能对液液界面带电产生不可忽略的影响。这一点近年来鲜有研究关注,而早期的电化学领域对 ITIES 系统带电机理的研究可能有助于增加相关认识。另一方面,考虑到惰性疏水有机界面在微纳流控中广泛应用^[266,594],且在生物膜等生命科学场景中广泛存在^[272-273],但非极性油作为典型的惰性疏水物质,其带电机理仍然存在争议。近年来分子动力学模拟和谱表征实验等先进技术的不断发展,为进一步揭示其带电机理带来了可能。

3.3.1 界面带电与润湿的机理建模概述

为了刻画不同环境下的界面带电行为和双电层内的离子浓度分布,需超越传统电动力学中诱导界面电荷密度的界面条件,综合考虑特异性机制和电荷分布特征的影响,此即物理化学动力学因素。这要求界面带电机理模型应当具备两个特征,一是捕捉界面特异带电机理、即反映界面特异带电效应,如分布电势或吸附动力学模型,二是解析界面离子分布结构、即反映熵效应与粒子效应,如电层结构模型或平均场理论(后者允许关联函数描述)。结合离子浓度分布图像,特异带电机理用于给出“相间势差来源”,离子分布结构则用于描述“电势曲线形状”,二者互为表里、缺一不可;O. Langmuir 以及 P.J.W. Debye 与 L. Onsager 分别在上述两者的物理图像层面做出了基础性贡献。表 3.5 对比了刻画界面带电机理的三种主要理论模型^[468,855],这里分别加以简要介绍。

表 3.5 刻画界面带电机理的三类理论模型对比

	广义双电层模型	平均力修正模型	粒子统计模型
物理直观	层状分布假设	平均力场近似	粒子间静电力作用
静电结构	Boltzmann 分布的扩散层与离子紧密排布层	界面非静电力修正的 Boltzmann 分布	格子气模型,或复杂关联函数模型

(接续下页)

表 3.5 刻画界面带电机理的三类理论模型对比 (续表)

	广义双电层模型	平均力修正模型	粒子统计模型
带电机理	非均衡分配和/或杂化反应/吸附等温线模型	非均衡分配和/或离子非零界面亲合能	通常界面带电量事先已给定
适用范围	分配与吸附带电均可	分配与吸附带电均可	一般为吸附带电
局限性	离子层状分布划分以及滞止带电层(缓冲层)厚度仍需额外人为假设	离子在界面附近所受非静电力仍需额外模型, 且难以添加化学反应吸附带电机理	模型形式较为复杂, 且很难考虑界面吸附带电机理, 通常应用于粒子类模拟

广义双电层模型, 即 *generalized electrical layer model* (简称 GEL), 其核心思想在于基于物理直觉将带电界面附近的离子分布唯象地近似划分为层状结构, 并采用物理化学吸附和静电方程建立各层离子分布间的联系。最早的单侧双电层模型将反号溶质离子分布近似为一个平面, 由此与吉布斯分界面所在的带电界面本身形成了平板电容结构, 这是最早的一类双电层模型, 称为 Helmholtz 模型 (图 3.4 (a))。后来 Gouy 和 Chapman 考虑了离子热运动与静电场迁移平衡形成连续分布的扩散层 (*diffuse layer*), 称为 Gouy-Chapman 模型 (图 3.4 (b))。Stern 则进一步考虑了带电界面附近电场强度较高因而在溶液浓度较大时会吸附一层紧密层 (*compact layer*, 也称为 Stern layer), 此时称为三电层模型 (*electrical triple layer model*, 简称 ETL 模型), 又称 Stern 模型 (图 3.4 (c))^[793,825,856]。该类模型既能捕捉分配和吸附等多种特异带电机理, 又可以解析界面离子分布结构 (但忽略离子关联作用), 同时还能十分方便地抽象为电路模型用于升尺度粗粒化约化建模中。特别地, 若存在离子水合作用如溶液中含有高价阳离子, 紧密层还可分为特异性吸附内层和非特异性吸附外层, 此即 ETL 模型的一种特殊情形, 称为 Grahame 模型 (图 3.4 (d))。此时, 通常记吉布斯分界面所在的带电平面本身为 0-平面, 特异性吸附离子所在平面称为内 Helmholtz 平面并记为 β -平面, 而扩散层内缘称为外 Helmholtz 平面并记为 d -平面。

平均场修正模型, 即 *modified mean-field model* (主要基于修正泊松-玻尔兹曼方程, 故简称 MPB), 其核心思想在于修正静电泊松方程和离子 Boltzmann 浓度分布律的模型形式, 将带电界面对附近离子的特异性吸附以及离子在界面附近的关

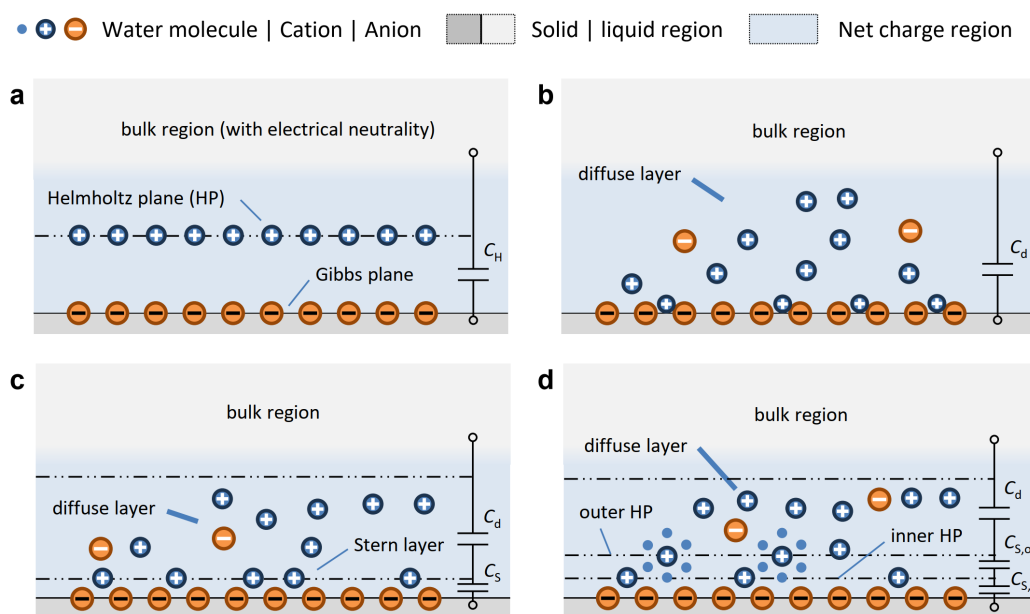


图 3.4 固液界面单侧双电层模型的演变历史。(a) Helmholtz 模型；(b) Gouy-Chapman 模型^[19-20]；(c) Stern 模型^[857]；(d) Grahame 模型^[21]。

联作用等效为唯象的界面附加势作用或多粒子关联效应的形式修正^[113,858-859]。由于此时溶质离子并不总是以忽略相互关联的点粒子形式参与界面相互作用，如镜像力、氢键相互作用、结构力等，因此这里的界面附加势仅为等效唯象的以平均力语言表达的平均场有效描述。其具体形式的确定，对于特异性吸附的情形依赖于具体的物理化学吸附动力学平衡，而对于关联作用的情形则可来自微观/介观粒子的模拟结果或被平均场自由能泛函模型代替。需要说明的是，尽管非局域静电理论考虑了界面极性溶剂的极化关联作用对介电常数分布的影响^[206]，但因对离子其仍采用忽略相互关联的点粒子观点而仍属平均场 Boltzmann 分布的范畴。

粒子统计模型，即 particle statistics model (简称 STAT)，其根据模型复杂度的不同逐步考虑溶质离子的点电荷/有限体积效应以及背景溶剂的连续介电体/离散电偶极描述，进而求解刻画多体静电相互作用的关联函数形式的泊松方程，能够得到界面附近更精细的电荷分布行为^[560,858]。然而，该模型难以考虑化学反应造成的特异性吸附，因而通常难以捕捉一大部分界面特异带电机理。不仅如此，尽管其能够解析界面离子分布结构但过分复杂，使其通常仅用于密度泛函理论 (density functional theory, 简称 DFT) /蒙特卡洛 (Monte Carlo, 简称 MC) /分子动力学 (molecular dynamics, 简称 MD) 的粒子模拟。此外，该模型通常也仅用于描述界面的平衡态行为，难以拓展到用于一般界面电动流动情形的描述。在应用中，该类模型一般仅作为上述两类模型的适用性验证与参数拟合标定。

综合上述对比可知，GEL 模型和 MPB 模型能够同时考虑特异带电机理和离子

分布结构, 但二者采用了不同策略描述特异带电和离子分布。其中, GEL 模型方便处理界面特异带电但需要人为给紧密层吸附离子分层, 而 MPB 模型容易处理离子分布但依赖于粒子在界面附近纳米尺度范围内附加势的准确分布或关联作用的有效修正。上述策略差异使得二者在处理和识别液液界面溶剂混合层附近自由能分布的具体方式上呈现出较大差别, 这对后续升尺度并扩展到宏观输运行为的粗粒化理论建模有重要影响。对于油水界面带电的机理建模, 我们将重点关注这两类模型, 这里简述单侧双电层情形下这两类典型模型的具体描述, 其容易推广到双侧双电层情形。

对于 GEL 模型, 考虑一般的三电层情形, 其紧密层可采用表面杂化反应 (surface complexation) 模型或吸附等温线 (adsorption isotherm) 模型用于刻画吸附带电机理^[95,114], 扩散层则通过 Boltzmann 分布及静电泊松方程与体相电中性溶液相互关联^[95,97]。具体而言, 将 0-平面上、 β -平面上、扩散层内的电荷面密度和电势分别记为 (σ_0, φ_0) 、 $(\sigma_\beta, \varphi_\beta)$ 、 (σ_d, φ_d) 。各层电荷间采用电容模型描述

$$\varphi_0 - \varphi_\beta = \frac{\sigma_0}{C_1}, \quad \varphi_d - \varphi_\beta = \frac{\sigma_d}{C_2}.$$

系统整体满足电中性条件

$$\sigma_0 + \sigma_\beta + \sigma_d = 0.$$

采用单位点单反应的界面杂化模型 $>S + M^+ \leftrightarrow SM^+$, 假定 M^+ 位于 0-平面, 则

$$K_m = \frac{\Gamma_S c_{M^+}^\infty}{\Gamma_{SM^+}} \exp\left(-\frac{e\varphi_\beta}{k_B T}\right).$$

由界面的 $>S$ 基团数恒定, 有

$$\Gamma_0 = \Gamma_S + \Gamma_{SM^+}.$$

再结合 σ_0 和 σ_β 的定义, 有

$$\sigma_0 = e\Gamma_{SM^+}, \quad \sigma_\beta = 0.$$

上述七式隐含了 σ_d 和 φ_d 的一个约束。通过 Boltzmann 分布及静电泊松方程将界面离子浓度与体相电中性溶液相关联, 可得静电平衡方程 (称为 Grahame 方程)

$$\sigma_d = -\text{sign}(\varphi_d) \sqrt{2N_A \epsilon k_B T \sum_i c_i^\infty \left[\exp\left(-\frac{z_i \varphi_d}{k_B T}\right) - 1 \right]}.$$

联立即得单个独立双电层的 σ_d 和 $\varphi_d \simeq \zeta$ ^[95,97]。其中, c_i^∞ 为组分 i 在电解质溶液电中性区域的物质的量浓度 (molar concentration), z_i 为该组分的电荷数。注意在这里选取的界面杂化模型中, β -平面上的电荷量为 0, 此时的三电层模型实际上退化成了狭义的双电层模型。除界面杂化模型外, 吸附等温线模型也可用于特异

性吸附带电机理建模, 例如 Stern 吸附等温线模型, 即界面吸附离子密度为

$$\frac{\Gamma_{s_0}}{\Gamma_{s_0,\max}} = \frac{x_{s_0}^\infty \exp\left[-(e\varphi_s + \Delta g_{a,s_0})/k_B T\right]}{1 + x_{s_0}^\infty \exp\left[-(e\varphi_s + \Delta g_{a,s_0})/k_B T\right]}.$$

这里假定了带电组分的饱和吸附密度为 $\Gamma_{s_0,\max}$, 且吸附反应对应于组分的有效吸附自由能 $\Delta g_{a,s_0}$, $x_{s_0}^\infty$ 是界面吸附组分 s_0 在电解质溶液电中性区域的摩尔分数 (mole fraction)。由此可见, GEL 模型将净电荷分为紧密层与扩散层并采用集总参数描述, 其灵活性主要在于各类特异性吸附机制的描述。该模型通常用于以简单吸附带电为主的非极性油界面。

对于 MPB 模型, 电势和溶质离子浓度分布可以由静电 Poisson 方程结合由界面带电机理模型确定的界面附加势和静电边界条件综合求解得到。其中, 溶质离子 i 的界面附加势 W_i 可采用平均场自由能泛函理论或粒子模拟给出, 而静电边界条件可包含界面零电荷面密度的惰性界面假设、给定界面离子吸附密度的吸附等温线模型等方案。下面以惰性界面静电边界为例, 给出了针对理想可极化界面带电的一种典型物理模型^[7],

$$-\nabla \cdot (\varepsilon \nabla \varphi) = \rho_e(y) \equiv \sum_i z_i e n_i(y),$$

$$n_i(y) = n_i^\infty \exp\left[-e z_i \varphi(y)/k_B T - W_i(y)\right].$$

这里采用了简单台阶势模型, 其界面附加势 W_i 具有分段函数形式且对组分 i 的作用范围为 y_i^* , 即

$$W_i = \alpha_i \theta(y - y_i^*), \quad \sigma_0 \equiv -\frac{d\varphi}{dz} = 0.$$

由此, 还可进一步求解界面特异性吸附电荷量为 $\sigma_\beta = \int_0^{y_i^*} \rho_e(y) dy$, 这里假定 $y_i^* \equiv y^*$ 。由此可见, MPB 模型采用界面附加势修正 Boltzmann 分布律, 其灵活性主要在于将各类分配吸附和离子关联效应嵌入统一形式。该模型通常用于以界面分配带电和复杂界面相互作用不可忽略的气水界面和极性油界面。

为准确捕捉离子改变润湿性, 可基于目前已经发展得较为成熟的扩展 DLVO 理论 (extended DLVO theory), 结合油相和固壁材料的界面带电模型开展建模。经典 DLVO 理论最初由 Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek 等人创立 (前两位是前苏联学者, 后两位是荷兰学者), 主要用于定量估计带电界面之间包括分子间作用力和静电相互作用在内的相互作用, 曾成功解释了胶体体系的稳定性问题。当界面间距降低到纳米甚至亚纳米量级时, 需要增加结构力项以纳入体积排斥、熵作用、疏水相互作用等因素的贡献, 由此即形成了如今广为使用的扩展 DLVO 理论。需要注意的是, 在前人研究中通常对界面带电做恒定电势或恒定电荷密度假设, 这

在纳米尺度水膜条件下通常不再适用, 而需要代之以依赖于局部化学环境的电荷调整边界, 相关细节处理详见前人已有综述^[95,97]。

3.3.2 非极性油: 界面带电机理及其建模

非极性油的带电机理是界面科学领域中一个重要的基础性问题。例如, 在表面水分子/水合离子排列方式^[812,836,860-861]、疏水效应与油水溶解度及水动力学滑移^[271,594,862-863]、疏水相互作用与自组装行为^[266-267,864]等现象中, 界面附近离子分布发挥了重要作用^[809,865-867]。实际上, 对非极性油界面附近的水分子及相关离子分布结构的问题, 早年即有著名学者从转移自由能和非均匀折射系数平均场有效描述、界面物理化学性质分子机理模型等角度做出了初步综述^[270,862,868-870]。2008年前后, 惰性疏水有机界面带电行为的研究在界面物理化学和胶体电动科学领域曾出现过热潮并陆续有相关专刊或综述刊出^[594,619,865,871-873]。近年来, 随着粒子模拟和机器学习技术发展, 这一基础问题再次引起学界关注^[7,260,272-273,620,812]。

对于非极性油界面的带电符号, 目前学界已有带负电的广泛共识。具体而言, 目前学界对疏水界面带电有带负电和带正电两种观点, 前者由油滴电泳实验、酸碱滴定实验、部分分子动力学模拟、ESI-MS 表征实验等支持, 后者的证据则包括浓盐溶液油界面张力测量、部分分子动力学模拟、界面 SFG 谱表征等。另外, 水滴电泳实验表明油侧表面带正电(无论水滴的原始 pH 是多少), 这与前者的机理是一致的, 但上述现象也可能来源于历史依赖的移液器头接触带电^[435-436]或电泳建模不准确^[629]。综合来看, 考虑到界面张力测量实验目前仍然较少、谱表征探测平面深度不确定、分子动力学模拟系统局限性仍较大、接触带电机理具有偶然性, 学界通常广泛支持惰性疏水界面带负电的普遍共识^[7,274,447]。这不仅由以液滴电泳为代表的众多电动实验所支持^[32,59,61,274,608,615,651,653,660,797,816,821,838,874-884], 且对于惰性疏水的有机固体和气体界面也具有类似行为^[30-31,49,251,594,600-602,604-608,619,658-660,873]。

然而, 对于非极性油的带电机理, 目前仍然没有统一认识^[7,620,882,885], 如氢氧根吸附或氢离子排空^[274,886-887]、简单阴离子特殊吸附^[888]、杂质影响^[838,889]等。值得注意的是, 对于不同类型的固液气惰性疏水界面, 以液滴电泳为代表的大量电动实验表明, 其界面有效电势对 pH 的依赖性呈现类似的定性变化趋势, 且等电点与最大的界面有效电势十分接近。因此, 水分子、氢氧根和水合氢离子等粒子很可能是引起带电的普遍原因^[7,594,608,619-620,878,885]。这里着重关注水分子及相关离子在非极性油界面附近的分布结构, 并对已有文献中提及的两种主流且相互呈现递进关系的可能带电机理进行如下分析。

氢氧根离子特异性吸附。这类观点认为, 非极性油带负电直接来源于其界面对氢氧根离子的特异性吸附, 具体来源于离子和惰性疏水界面间的各种物理相互

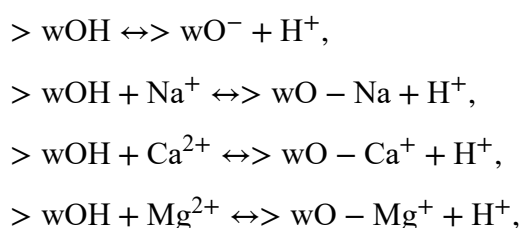
作用(如镜像力、色散力、溶剂化力、氢键相互作用等),并与离子附近水分子偶极矩波动的减少有关^[890]。该观点主要基于界面附近与体相不同的介电行为这一微观观察,早期谱方法表征和分子动力学模拟均曾捕捉到类似氢键网络的界面水分子定向排列行为^[869],上述实验和模拟证据部分解释了常介电常数模型中溶质离子应当被疏水界面排斥从而形成离子耗尽层的矛盾^[871],也因此使得氢氧根离子特异性吸附的机理在惰性疏水界面带电早期被广泛认同并用于各类机理模型的建立^[274,891-892]。然而,该观点的主要缺陷在于,氢氧根离子特异性吸附的原因不清晰,如果仅仅为由于静电力相关的物理吸附则难以与通常简单阴离子相互区分^[888]。另外,谱方法表征得到的结果由于距吉布斯分割面的位置不准确,因此往往难以采信^[7,795,812];早期的分子动力学模拟研究大多难以反映界面真实带电机理,而只能近似复现宏观的电动力学表象。如有的模拟研究只添加单个氢氧根离子而非离子对,无法确定氢离子对界面的特异性吸附行为,且界面离子浓度反常偏大^[893];也有的模拟体系中不添加离子且无电荷转移而仅关注定向电泳迁移结果,尽管能够表明介电泳行为的存在以及水分子电偶极介电效应在其中的重要作用,但难以与真实界面建立联系^[826-827]。

带负电氢键网络中间层。这类观点部分继承了上述观点中界面水分子定向排列的机理解释并涉及复杂氢键网络的形成,具体认为非极性油界面会优先吸附少量氢离子,然后静电吸引异号氢氧根离子并通过氢键网络富集形成氢氧根离子负电层,最终使得紧密层由吉布斯分割面附近的氢离子和紧接着的带负电氢键网络层组成^[271,608,812,882]。该观点主要基于近年来分子动力学模拟技术的新发现,氢离子和氢氧根离子的这种交叠振荡分布特征容易从传统分子动力学模拟在惰性壁面附近的密度曲线结果上直观理解^[894],而氢氧根离子的特异性吸附行为则由其氢键相互作用所解释^[472]。值得注意的是,与只添加氢氧根离子的模拟结果不同,已有同时或分别添加水合氢离子和氢氧根离子的界面带电模拟发现,Gibbs分割面层更易吸附氢离子从而带正电^[860,871,895]。这一发现与众多液滴/气泡电泳实验中观测到的界面带负电的结论相矛盾并一度引发剧烈争议,直到更大规模的模拟表明界面附近的水合氢离子和氢氧根离子均倾向于吸附到界面,但二者浓度分布均呈现振荡分布特征且氢氧根吸附量更大^[276,795,812]。需要留意的是,上述涉及的分子动力学模拟具体分为添加离子和不添加离子的惰性疏水界面模拟,前者通过粒子间相互作用引发的刚体运动(如质子跳跃)实现电荷传递^[812,860,871,895],而后者则通过电子云移动(如电子跳跃)实现电荷传递^[276,795]。在添加离子的模拟中,由于模拟计算量所限常常仅添加一种离子,体系的pH往往不是强酸就是强碱性,因此其结论难以严谨地拓展到pH呈中性情形;而在不添加离子的模拟中,电子无透过

的气水界面和电子能够透过的油水界面的带电机理和净电荷分布呈现出一定差异,尤其是不同工作得到的油水界面附近带电情况可能完全相反,因此对其结果应当谨慎怀疑。另外,考虑到电子弛豫时间一般远小于离子弛豫时间,尽管两种模拟方法得到的净电荷分布可能类似,但其对应带电机理的特征尺度是存在本质差异的。

非极性油界面层的水分子及相关离子分布结构仍是前沿问题,可基于上述微观实验表征和模拟仿真结果得到的带电机理启发建立界面带电模型。值得注意的是,以非极性油-水界面为代表的惰性疏水界面的带电机理和定量建模仍然不完善,其现有机理模型大多借鉴固液界面基于简单吸附的带电机理描述,采用 GEL 模型或 MPB 模型刻画其物理机理。

GEL 模型常用于描述非极性油界面带电^[274,887]、一般惰性疏水界面带电^[891-892]、离子型表面活性剂的界面吸附^[659-660,896]等。从模型形式上看,主要包括双电层模型、三电层模型和四电层模型等,其中双电层模型还可细分为单位点单反应(与 Stern 吸附等温线等价)^[274,659-660]和单位点结合镜像力修正^[892]两类,三电层模型则主要考虑了部分离子的非特异性吸附效应^[887,896],而四电层模型则进一步滞止带电层效应^[891]。为明确起见,这里仅给出弱位点含特异性吸附的三电层模型的界面杂化反应^[887]



其中, $> \text{wOH}$ 为用于描述惰性界面附近氢氧根离子 OH^- 吸附行为的弱位点。相对应地,MPB 模型则常用于界面张力对离子浓度依赖性的理论建模,较多用于气水界面^[739,803,897-898]、少数用于油水界面^[899]。这主要是由于气水界面混合层内溶质离子的作用势较为复杂,因此其界面带电常用 MPB 模型描述^[453,468,560,739,868,897,900-904],近年来该模型在气水界面带电和界面张力^[7,803,889-890,892,898-899,905-912]、空气中液膜分离压^[253,739-744]的建模中被广泛使用。特别地,Schechter 等采用氢离子与氢氧根离子的分配系数差异解释了气水界面的带电效应,这在一定程度上也属于平均力修正的退化情形^[913]。

值得注意的是,在离子改变界面张力、电毛细现象、液滴电泳、离子调控电动流动等不同场景下,非极性油目前已有界面带电模型均与界面有效电势的实验结果相对偏差较大^[803,887,891-892],氢氧根离子的饱和吸附位点密度也仍有争议(如表 3.6 所示)。这主要源于对其特异性吸附的具体机制认识仍不清晰,且结合上述分析可知,界面层氢键网络结构和疏水界面吸附能差异的机理模型仍然有待建立,

进而为非极性油润湿模型提供静电相互作用方面的基本参考。

表 3.6 惰性疏水界面氢氧根离子的饱和吸附密度

文献	Marinova ^[274]	Karraker ^[739]	Manciu ^[897]	Creux ^[608]	Leroy ^[892]
疏水相	二甲苯	空气	空气	非极性油 及空气	空气
$\Gamma_{\text{OH}^-,\text{max}}$ (nm ⁻²)	1/17	1/65	1/200	1/3	0.363 – 0.398

3.3.3 极性油：界面带电机理模型

对于极性油的吸附带电机理，其建模多见于地质领域且基于单侧吸附带电机理，以较为成熟的多位点含特异性吸附的三电层模型为主^[541]。主要考虑物理吸附和化学吸附反应两类作用，前者可分为氢氧根/水合氢离子、卤素/碱金属离子、高价离子、有机（杂质）离子的影响，后者则主要指硅酸根/羧酸根/铵根离子与氢氧根/氢离子/高价金属/碳酸（氢）根离子之间的化合或离子交换反应。然而前文已提到，极性油水界面常常表现为 ITIES 系统的行为，此时溶质离子在界面附近的分配效应与特异性吸附相比常常同样不可忽略，下面按照 GEL 和 MPB 两类模型的顺序概述机理模型的现有研究。

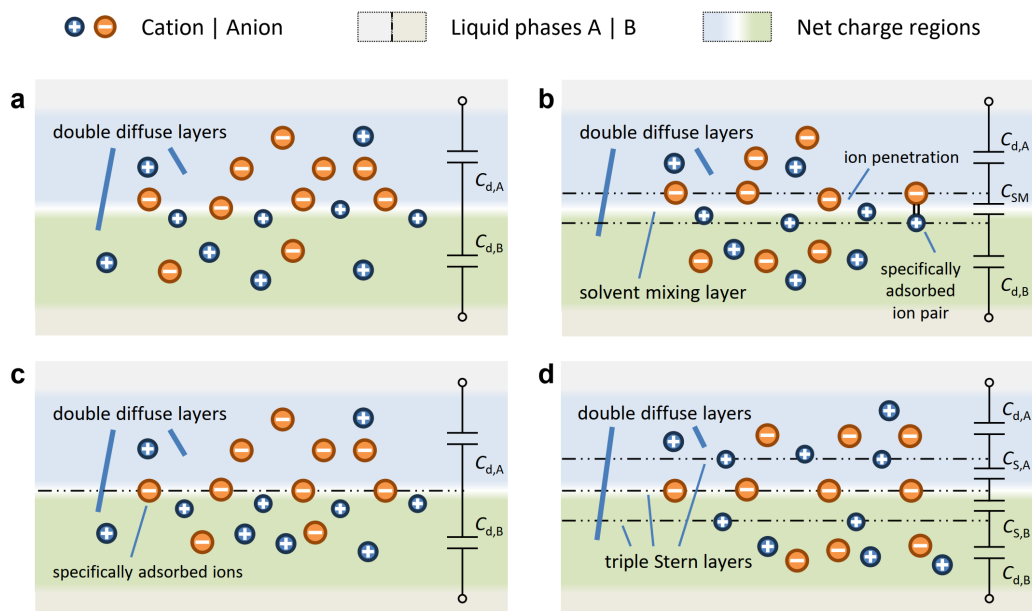


图 3.5 液液界面双侧扩散层模型的演化历史。(a) Verwey-Niessen 模型^[33,914]；(b) Gavach-Samec 模型^[470,813,915-917]；(c) Verwey-van den Tempel 模型^[34,918]；(d) Krylov-Kakiuchi 模型^[39,468,919]。

图 3.5 概括了油水界面的非均衡分配和特异性吸附两种自发带电的典型 GEL 模型。与固液界面相比,液液界面因存在溶剂混合层而使其离子可能分布形式的可能性更多,并且由于界面两侧均存在扩散层而引发的双侧带电耦合行为。Verwey-Niessen 模型^[33,914]和 Verwey-van den Tempel 模型^[34,918]均考虑了不同离子的分配系数差异,给出了类似 Gouy-Chapman 模型的双侧扩散层,后者还考虑了界面特异性吸附离子的贡献。上述模型允许存在除水和能外的额外分配效应,例如 Ohshima 曾研究了含给定体电荷密度的聚合物薄膜界面带电的场景,发现简单分配的 Donnan 模型在特定条件下可退化为简单吸附的双电层模型^[37,564]。然而,对于带有特异性吸附或化学反应的双侧扩散层^[565-566],二者的等价性仍然未知。Gavach-Samec 模型^[456,470,474,813-814,915-916,920]则进一步考虑了溶剂混合层偶极子贡献的界面电势跳跃,并允许界面穿透离子、也可能有特殊吸附的离子对,其对界面电容可能产生额外的有效贡献。Krylov-Kakiuchi 模型^[730-732,919,921]则进一步考虑了界面吸附离子以及溶质离子有限体积效应贡献的双侧 Stern 层。

GEL 模型在现有极性油的润湿性建模中被广泛应用,在实验数据拟合中已将各种可以纳入的效应,例如多离子交换效应、温度依赖效应等^[541-542,747,817-818,922-932]。然而需要指出的是,由于其考虑的原油体系组分根据其来源不同而可能呈现较大变化,因此这类润湿性模型主要具有工程意义。值得注意的是,近年来有研究在考虑界面特异性吸附及可能的紧密层贡献时,将扩散层近似为凝胶层考虑^[819],这与早期的扩散层 Donnan 模型十分类似^[933],而与上文提到的离子选择性膜两侧 Donnan 模型有所不同。实际上,历史上存在两种 Donnan 模型,一种用于刻画电荷在体相与近似为表面相均匀分布的扩散层之间的分配,即非极性油一节提到 Davies 和 Rideal 采用的用于描述简单吸附带电的 Donnan 模型^[933];另一种则用于刻画电荷在体相与体相之间的分配行为,即这里 Ohshima 采用的用于描述简单分配带电的 Donnan 模型^[37]。前一种模型仅在早年的双电层模型中常见,后被拓展到地球物理化学领域并被嵌入相关计算软件;而后一种模型后来被拓展到固体颗粒表面带电凝胶层的描述中以近似刻画细胞行为^[567-568,573,576,578-579,934-936],这类颗粒被称为软颗粒 (soft particle)。当本文提到 Donnan 模型时,默认均指的是后者。

GEL 模型的主要优势在于物理意义清晰,通过对界面附近电荷的层状分布假设和各层带电量关联性的电化本构假设,基于电荷层和物理化学动理学等简单假定实现了界面带电的定量建模。然而,其缺陷也是十分明显的,即其对界面离子的分布结构采用了具有直觉性的先验假定,因此难以用于解析溶质离子在界面附近复杂作用行为。相比于 GEL 模型,MPB 模型既能捕捉分配和吸附等多种特异带

电机制, 又可以通过引入溶质离子在界面附近平均场意义下的单粒子有效作用势或多粒子关联效应, 从而更为精确地刻画溶质离子在界面附近的分布结构。由上述 GEL 模型, 容易写出对应的 MPB 模型表达式。其中, 溶质离子的单粒子作用势或多粒子关联效应作为界面附近溶质离子和溶剂分子流体背景复杂相互作用在平均场假设下的简化表述, 可用于描述溶质离子向溶剂混合层内的部分穿透效应^[39,937]、溶质离子在界面附近的有效吸附(如解水合效应)或溶剂极化效应^[295,450]、溶质离子在介电常数间断面附近的镜像势效应^[453,468,859]、溶质离子关联引发的有限体积和弱关联效应^[113,124,509,938]等。需要说明的是, 离子分配的描述基于允许物质交换的两个体相的电化学势平衡, 也应将相应的转移自由能纳入离子浓度平衡分布律并用于刻画界面两侧的体相分布电势^[37,564]。值得注意的是, Bier 等在近年来的建模工作表明, 为了捕捉液液界面张力随盐度变化, 必须将其当作双侧扩散层处理并考虑离子分配系数差异^[859], 这在一定程度上说明了将离子分配行为纳入液液界面带电机制的必要性。

需要指出的是, MPB 模型的准确性强烈依赖于对溶质离子有效作用势的剖面假设或多粒子关联效应的修正形式, 这一方面相对于 GEL 模型确实大幅增加了界面溶质溶剂相互作用描述的自由度, 而另一方面仍然遗留有相互作用势细节的确定以及单粒子有效势简化合理性的诠释等问题。这需要以离子电浆的多体静电相互作用为基础, 具体解析溶质离子间有效关联效应或溶质离子诱导溶剂极化效应, 为单粒子作用势或多粒子关联修正描述的提炼提供基准结果。从模型建构上讲, 既可以基于粒子关联函数图像考虑溶质离子电浆与溶剂电偶极分子相互作用的粒子统计模型处理, 电化学领域对此已有研究评述^[858,917,939]或综述总结^[39,468]; 又可以采用平均场图像下考虑静电相互作用的系统自由能泛函模型处理, 将界面系统平衡态自由能刻画为静电势、化学势、镜像关联势等贡献之和^[296,560,940-942]。其中, Ginzburg-Landau 自由能形式得到了广泛应用^[526-527,559], 其将不互溶溶剂界面建模为介电常数非均匀的介电背景并将介电常数与局部电场诱导溶剂极化效应相关联, 为解释复杂溶质离子与溶剂分子的相互作用以及溶质离子之间的关联作用提供了有力理论工具, 如电致相分离^[205,943]、离子型表面活性剂吸附^[526-527]等。

由此, 可以归纳得到现有极性油水界面带电机理建模研究的两个核心问题。一方面, 分配行为影响程度需进一步明确。对于极性较大的油相(如原油), 油水界面附近的离子可能存在显著的双侧分配行为, 这与传统的固液界面带电机理有显著差别。然而, 目前仍有许多研究采用与固液界面带电类似甚至更加简化的简单吸附双电层模型描述液液界面的带电机理^[815,817-819,887], 对于工程问题其有效性容易满足要求, 而在科学层面其物理图像在液液界面情况下的适用性仍不清晰, 有

必要仔细考察不同模型在油水界面条件下的适用性^[39,94]。另一方面,分配吸附行为仍缺少有效模型。对于极性油为代表的 ITIES 体系,其最常见的离子分布形式是分配吸附。然而,各领域现有界面带电模型通常仅能描述简单吸附和简单分配两种情形。而对于溶剂混合层附近溶质离子与溶剂分子间存在更加复杂相互作用机制的情形,例如实际中十分常见的含弱电解质电离从而同时存在物理和化学作用机制的体系,目前认识仍然不清晰。考虑到界面带电机理的定量描述是后续电动流动研究的基础,上述局限也极大限制了后续电动多相流动研究的可靠性。因此,有必要提炼现有机理模型的核心思想以实现模型间的衔接和统一^[33,39,545,858-859]。值得注意的是,MPB 模型为吸附和分配带电行为的统一描述提供了可能,其还具有易于耦合进界面电动流动和离子输运等动力学描述的优势,因此可能是未来衔接液液界面带电机理和电动流动建模的重要桥梁,这在近年来已被 Rotenberg 等和 Huang 等应用于电动多相流动的简单情形研究^[92,479]。

3.4 油水界面电动流动的理论及模拟研究

为定量捕捉电动多相流动的典型特征及典型应用场景的流动机理,需要建立理论求解与数值模拟的有效技术手段,其核心是液液界面输运行为的准确解析。这包括界面物理化学离子输运动理学和离子输运耦合多相界面电动流动两方面,前者主要指解析界面分配吸附带电机理与界面可极化特征的界面离子输运动理学,而后者则主要指解析多相界面变形运动受力与界面附近离子流体耦合电动输运,以及三相接触线附近离子改变润湿性的吸附平衡和动态演化等特征。本节将首先概述多相流动传质的物理模型,然后介绍电动多相流动的已有理论求解与数值模拟研究,并归纳其研究现状与局限。这里我们将以发展脉络较为清晰的液滴电泳与流动电势为例,叙述电动多相流动宏观理论模型的理论求解方案,接着简要介绍数值模型的数值模拟方法。特别地,关于金属液滴的宏观理论与数值模拟,也可参考其他综述^[196-197]。

目前,电动多相流动的理论建构和数值模拟研究均相对较少,其原因很大程度上在于溶质离子带电引入的多物理、非线性、跨尺度等难点。具体而言,多物理是指液液界面自发带电和离子与流体存在界面耦合输运行为、通常难以直接简化,非线性是指流体受电场力以及界面电荷对流弛豫过程存在非线性输运、理论求解和数值稳定性存在挑战,跨尺度则是指溶剂混合层厚度、双电层厚度与系统流动特征尺度常存在尺度分离、数值计算成本较高。值得指出的是,随着物理化学两相流体力学和电耦合两相流体力学等领域研究兴趣的增加和数值模拟技术的进步,相关研究方式可以逐步拓展到电动多相流体力学的研究中。

3.4.1 液液界面多相流动传质的物理建模概述

按照相界面的刻画方式, 可将液液多相流动的典型物理模型分为混合物模型^[944-947]、相界面演化模型和粒子类模型三类, 如图 3.6 所示。其中, 相界面演化模型可按具体方式进一步分为界面追踪类 (interface tracking) 和界面捕捉类 (interface capturing) 两类。其中, 界面追踪类模型需要显式地追踪、装配和演化界面, 有时也称界面装配方法, 属于间断界面类模型; 界面捕捉类模型则采用相参数分布的控制方程描述有限厚度界面的演化, 根据是否关注和选择性重构界面具体位置可进一步分为偏向间断类和偏向扩散类的两类方法。其中, 偏向间断类的界面捕捉类方法包括流体体积模型 (volume-of-fluid model, 简称 VoF 模型) 和水平集模型 (level set model, 简称 LS 模型) 及相应的连续力模型 (continuous surface force model, 简称 CSF 模型) 修正形式, 偏向扩散类的界面捕捉类方法则包括 Korteweg 模型 (Korteweg stress model) 和相场模型 (phase field model), 二者在单组分多相态的特殊情形又称作自由能模型 (free energy model)。此外需要注意的是, 图 3.6 的 MP 和 PIC 严格来讲属于 Lagrangian-Eulerian 方法, 不是严格意义上的无网格法。这里将其归于无网格法, 主要考虑到了其信息存储在 Lagrangian 粒子上, 而后的运动未被约束在网格上。

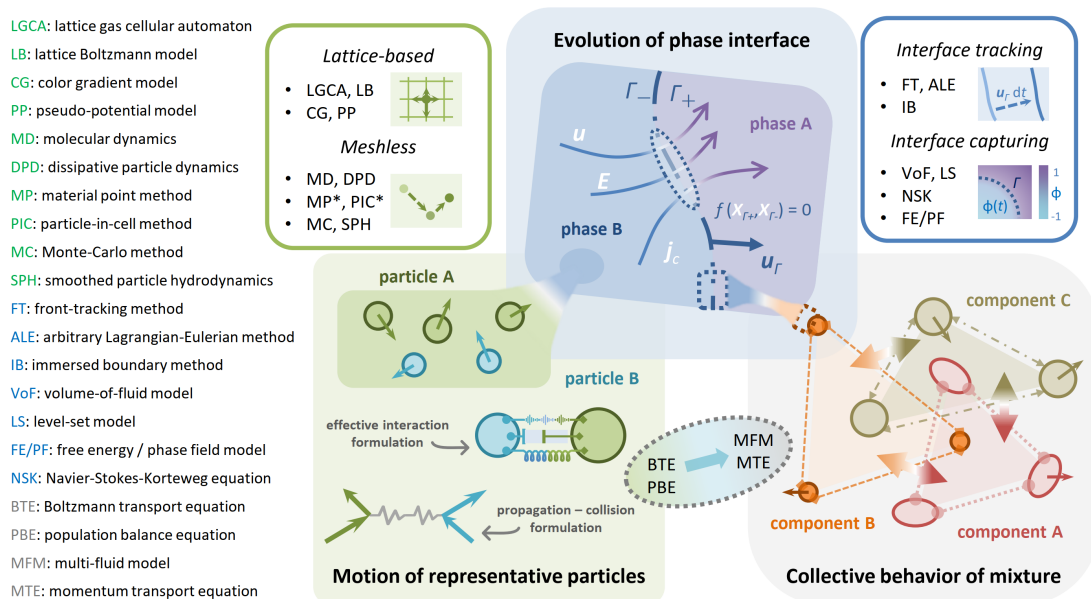


图 3.6 液液多相流动的典型物理模型。根据描述视角, 可分为相界面演化、代表粒子运动和混合物集体运动三类。其中, 相界面演化可进一步细分为界面追踪和界面捕捉模型, 而代表粒子运动可进一步细分为依赖于网格的和无网格模型。

如第 2 章所述, 间断界面类模型视界面为零厚度的几何面, 核心是给出各个物理场的界面连接条件, 多用于理论分析以获取形式化理论与直观物理图像, 但

宏观方程往往只能获得特定极限条件下的理论近似解, 其界面条件的适用性往往依赖于介观数值模拟的检验; 后者则允许界面扩散为有限厚度薄层, 核心是相分离和界面张力的实现方式, 具有坚实的热力学物理基础并容易耦合复杂界面动理学行为, 尽管更加难以获得理论近似解与宏观形式化理论, 但适用于多相复杂界面传质机理研究的数值模拟。然而, 随着数值模型和算法的进一步发展, 界面捕捉类模型中偏向间断类和偏向扩散类的两个分支的差别在逐渐缩小, 其都具有一定带电扩散界面特征。与此同时, 由于粒子类模型的描述本身也带有一定的扩散界面特征, 故也可以看作某种程度上的扩散界面类模型。因此, 在后文中如无特别指出, 将把界面捕捉类模型和粒子类模型统称为扩散界面类模型。需要指出的是, 扩散界面类模型也常常仅为数值意义上的有限厚度, 并不必要代表真实的物理厚度; 在实际模拟中, 保证该厚度不大于输运过程中的最小特征尺度即可, 这对于电动多相流动这类存在较小界面特征长度的问题尤为重要。

由此, 根据界面输运描述视角的不同, 电动多相流动的理论模型可分为间断界面类宏观理论模型和扩散界面类介观数值模型两类。前者重唯象描述, 具体包括电流体力学模型^[72,75]、吸附带电电动模型^[90,106-107]、分配带电电动模型等^[80,91], 通常用于理论求解、少数用于数值模拟; 而后者则重机理解析, 根据介观数值方法的类型分为相场模型^[479]、伪势模型^[548]、染色模型^[545]等, 通常主要用于数值模拟。为简便起见我们分别称二者为宏观模型和介观模型, 其基本物理图像和理论模型在第2章第2.3节已有提及, 而本节的第3.4.2和3.4.3小节将进一步介绍其理论求解和数值模拟等定量计算方法。作为引子, 这里先通过考察两类模型在多相界面流动传质数值模拟研究中的应用, 以及评述其在电动多相流动问题中的适用性, 为下面两节讨论理论求解和数值模拟方法构建基础的物理图像。

对于宏观模型, 其优势在于界面流动传质的数学形式相对简单, 但其通常难以准确刻画传质动理学行为, 常见于基于宏观理论的数值模拟^[485-486,491]。其或基于动网格方法, 但难以处理大变形和拓扑变化剧烈的液液界面输运问题^[84], 或基于如流体体积法和水平集方法等界面捕捉模型、可处理大变形问题, 但需要较复杂的界面重构与通量计算方案^[490,948-953]。后者主要基于准平衡的 Henry 定律描述电中性组分的传递, 先后经历了一系列修正与拓展并得到广泛应用^[483-484,954-957]。而对于带电组分的情形, 已有部分研究将前述界面组分输运模型拓展到电动多相流动界面组分输运的描述^[77-78,80,90-91], 但相关数值模拟研究则仍然处于初步阶段, 其主要困难可能在于存在界面小特征尺度而需要额外的界面多重网格技术和多物理输运匹配格式。因此, 目前的数值模拟研究或关注弱导电介电溶液系统降低界面解析要求^[74,514,530,537-538,557,958-965], 或假定界面张力足够大以至于可保证液液界面

形状不变从而降低动态网格划分的要求^[532,598,633-635,637,650,654,672,966]。近年来,已有部分基于匹配渐近展开的升尺度粗粒化理论研究,或可为这些宏观有效模型的数值模拟应用提供可能方向^[80,90-91],详见第3.4.2小节对理论求解研究的叙述。

与此相对应地,介观模型物理意义清晰、多物理可扩展性好、算法实施简便直接,因此更适于电动多相流动等复杂界面流动传质的基础物理建模和数值模拟方法开发。概括来说,介观模型在描述界面流动传质问题时,根据界面传质动力学与界面多相流动耦合程度的不同,可大致划分为将溶质溶剂行为分别描述且依次依赖的单向弱耦合和将溶质溶剂行为共同描述且互相依赖的双向强耦合;前者常见于颜色模型和相场模型,而后者则常见于伪势模型和相场模型。具体而言,颜色模型采用再染色算子定义所需的界面溶质分布,如电中性组分的界面吸附或分配行为^[545],或弱导电介电溶液的多相流动传质^[967]。其中,前者的典型形式为惰性耗尽 $c(\phi_\alpha) \sim 1 - \phi_\alpha$ 、简单分配 $c(\phi_\alpha) \sim \sqrt{\phi_\alpha(1 - \phi_\alpha)}(1 - \phi_\alpha)$ 、简单吸附 $c(\phi_\alpha) \sim e^{-\phi_\alpha}$,这里 ϕ_α 为相 α 的体积分数。伪势模型则采用溶质或溶剂粒子间的有效作用势定义所需的溶剂界面相分离行为和溶质界面行为,如多组分溶液中的有效扩散^[839,968]、含双亲分子溶液的相分离和界面吸附^[559,969]、弱导电介电溶液或介电液体界面的多相流动传质和电润湿^[531,539,555-556,970-971]、强电解质溶液界面的离子分配和电润湿^[548,972]等。相比之下,相场模型由于采用热力学一致的方式(即系统的自由能泛函)描述复杂界面体系的溶剂相分离、溶质动力学和外电场作用等机制,因此应用最为广泛,如多相界面表面活性剂吸附和跨界面传质^[546,973-975,975-977]、弱导电介电溶液或介电液体界面的多相流动传质和电润湿^[318,753,978-982]。近年来,相场模型也被 Rotenberg 等和 Huang 等逐步拓展到电动多相体系的研究中^[92,479,649,983],详见第3.4.3小节对数值模拟研究的叙述。

3.4.2 理论求解:量级分析与摄动展开

电动多相流动宏观模型的具体形式已在第2章第2.3.3节给出,容易看出其一般呈现非线性特征,且系统几何一般不具有高对称性。实际上,对于一般的电动流动问题,理论处理的主要难点通常在于界面带电量 ζ/V_T 较大、外加电场强度 β_E 较强或双电层厚度 $\lambda_D/a \equiv 1/\kappa a$ 较厚引发的强非线性输运行为,其中 ζ 为界面的 ζ 电位、 $V_T \equiv k_B T/e$ 为热电势、 $\beta_E \equiv Ea/V_T$ 为外电场强度、 λ_D 为德拜长度、 a 为系统特征尺度。在小参数渐近分析的近似求解方法中,根据选取参数的不同将获得不同的首阶理论形式和适用范围。这意味着其宏观理论求解往往需要抓住物理过程的主要矛盾,在适当选取特定无量纲控制参数的量级假设基础上,综合采用量级分析、量纲分析和渐近分析等方法进行求解,其中摄动渐近分析因其清晰的物理意义和显式的结果形式在近年来受到了越来越广泛的关注。

下面将在回顾介电颗粒电泳理论发展和归纳摄动方法一般特征的基础上, 介绍液滴电泳理论求解方法的发展历程和新近方向, 并简要介绍多界面电动流动在近年来发展的理论方法^[117,242,984]。特别地, 对于本节涉及的电动多相流动理论结果, 在难以采用实验验证的大部分情形下, 均有必要建立介观数值模型开展数值模拟研究以评估其适用范围, 这也是下一小节即第 3.4.3 节将关注的主要内容。

3.4.2.1 颗粒电泳理论回顾和摄动方法特征概述

这里首先回顾颗粒电泳理论求解的发展历程, 由此归纳摄动方法的一般特征, 从而为阐述液滴电泳的理论发展做物理图像和方法概念上的铺垫。

最早的颗粒电泳理论模型于 20 世纪初提出, 包括 Helmholtz-Smoluchowski 模型 ($\kappa R \gg 1$) 和 Debye-Hückel-Onsager 模型 ($\kappa R \ll 1$), 二者分别针对薄/厚双电层两种极限情形做了几何边界和静电泊松方程的线性化近似, 仅适用于电荷对流弛豫可忽略及表面电势小于热电势即 $\zeta/V_T \ll 1$ 等情形。值得注意的是, 这两种模型在一定程度上分别引领了后续的理论发展。具体而言, Henry-Overbeek-Booth 和 O'Brien-White 方法 (分别简称 HOB 方法和 OBW 方法) 代表了对电泳的经典处理方法和理论发展的早期阶段, 在某种意义上与 Debye-Hückel-Onsager 理论的思路类似, 其中 OBW 方法的线性化处理直接诱导了颗粒电泳数值求解方法的蓬勃发展。而 Frumkin-Levich-Dukhin 方法 (简称 FLD 方法) 则把握住了薄双电层情形下电荷弛豫效应中的主要矛盾, 最早由 Frumkin 和 Levich 在求解金属液滴电泳时便已结合平板双电层模型和电毛细理论提出。该方法在很大程度上继承了 Helmholtz-Smoluchowski 模型的理论假设, 深刻影响了胶体颗粒输运理论的后续一系列发展, 尤其是经 Dukhin 和 Derjaguin 等人拓展到非线性非平衡胶体输运现象的研究中并影响至今^[105,110,118-119,121,985]。

HOB 方法和 OBW 方法基于小参数 ζ/V_T (即低表面电势极限) 和/或 β_E (即弱外电场极限) 的正则摄动。对于有限厚度双电层 ($\kappa R \sim 1$), 电荷对流弛豫效应不可忽略, Henry、Overbeek 和 Booth 等人相继在 30-60 年代发展的理论采用表面电势量级对经典方程逐级展开的方式, 逐渐纳入了扩散层内电荷的扩散和对流弛豫效应。由此, 放宽了双电层厚度的要求从而能够在 $\kappa R \sim 1$ 附近表现出较高的准确度, 但其理论仍然仅适用于低表面电势 $e\zeta/k_B T \lesssim 2$ 的导电介电颗粒情况, 并且其对导电颗粒表面所作界面不可极化假设的局限性较强, 难以适用于金属颗粒的情形^[62,986-987]。随着计算机技术与数值计算算法的发展, Wiersema 等人以及 O'Brien 和 White 相继在 60-70 年代发展了考虑扩散层电荷弛豫和表面电导效应的小参数摄动问题的数值解法, 其中后者在 1978 年构造的数值方案有效提高了高表面电势条件下的数值稳定性^[624], 该方法后被 Zukoski 和 Saville 在 80 年代用于进一步研

究 Stern 层表面电导的影响^[134,988]。对于介电颗粒, O'Brien 和 White 工作的主要结论是^[624]: (1) 当外界电场强度不高时, 双电层弛豫效应可以忽略不计, 但具体临界值依赖于 κR 和 ζ 的量级 (如图 3.1); (2) 当 $\kappa R \sim 1$ 时, 双电层厚度不可忽略, 其对称性破缺将导致离子分布显著偏离初始平衡态, 即呈现显著的双电层弛豫效应, 电泳迁移率与电场可能呈现非线性行为; (3) 高 ζ 电位时, 双电层内电荷密度与体相的差异不可忽略, 对流和电迁移引发的表面电导效应将导致局部有效电场将显著小于体相电场, 从而降低无量纲电泳迁移率。

FLD 方法基于小参数 λ_D/R 的奇异摄动 (即薄双电层极限), 其最初关注的是诱导极化带电不可忽略的金属表面和表面自发带电量较大的介电表面。此时, 表面电导造成的电荷弛豫效应往往不可忽略, 但通过假设其中离子与邻近电中性区域离子沿法向保持局部电化学平衡 (相当于忽略了电荷对流弛豫), 即认为在双电层薄层内的离子切向输运非均匀性可由与电中性区的离子交换所维持, 可给出双电层外缘与远场区域的内外解渐近匹配条件并进而求得相应的摄动近似解^[989]。该方法最早由 Dukhin 和 Derjaguin 等人在 20 世纪 50 年代最早应用于介电和金属颗粒电泳的求解中, 被称为“边界层通量修正”方法^[57,516,622,990-992,992-996]。特别地, 对于介电颗粒有

$$\beta_E = \frac{3\tilde{\zeta}}{2} - 6 \left(\frac{\tilde{\zeta} M \sinh^2 Z + [2z^{-1} M \sinh 2Z - 3m\tilde{\zeta}] \ln \cosh Z}{\kappa R + 8M \sinh^2 Z - (24m/z^2) \ln \cosh Z} \right)$$

其中, β_E 和 $M = 1 + 3m/z^2$ 分别为无量纲外场强度和离子的无量纲等效迁移率, $Z = ze\zeta/k_B T$ 为界面的无量纲 ζ 电势, 其余参数的定义见 Hunter 的专著^[1]。由于采用了薄双电层假设与双电层内的准电化学平衡假设, 尤其是在内外解渐近匹配过程中只保留了关于 κR 的低阶项, 上述公式仅当 $\kappa R > 50$ 时与数值精确解误差很小, 而在 $\kappa R \approx 30$ 时只适用于 $e\zeta/k_B T \lesssim 4$ 的情形。

尽管对双电层厚度与表面自发带电量的假设较强, FLD 方法抓住了电泳物理机理的主要矛盾, 其提供了双电层内离子输运贡献的摄动近似处理方案以及表面电导相对强度的完整直观表述 (即后来的 Du 数), 被后来的学者广为借鉴和继承发展。在 80 年代初, 该理论被 O'Brien 和 Hunter^[130], Ohshima、Healy 和 White^[517], O'Brien^[518] 等人继续发展并采用更精确的内外解渐近匹配方案, 通过考虑高阶效应和叠加 Henry 线性相区解的方式, 使其在和更厚双电层厚度 ($\kappa R \gtrsim 10$) 和更大表面自发带电量 ($e\zeta/k_B T \lesssim 8$) 条件下表现出较高的准确度, 并拓展到了更一般的溶液离子组成条件。在 80 年代末, 被 Anderson 用于研究以浓度梯度和温度梯度等驱动颗粒运动为代表的胶体多物理界面输运^[105], 后又由 Chang、Miloh 以及 Yariv 等人分别拓展到具有离子选择性的导电颗粒电泳和金属颗粒在电解质溶液的电泳和介电泳理论中^[139,997-999]。

值得提及的是, Dukhin 和 Lyklema 在世纪之交结合新近的实验结果综述了表面电导理论的重要性^[111,131-132]。其类比电渗和流动电势中的电粘性理论,认为对于界面带电量较大的介电颗粒,其表面 Stern 层和扩散层内富集的异号离子贡献的表面电导不可忽略。这一观点尽管本质上与 Dukhin 和 Derjaguin 以及后来的 Zukoski 和 Saville 的理论无异,不过由此引发了学界对此的关注。然而,该结论只在薄双电层条件下成立,因此近年工作中通常未能充分考虑双电层有限厚度带来的电荷弛豫效应从而应当存疑^[892,1000]。

近年来, Bazant、Yariv 和 Schnitzer 等人将颗粒电泳的匹配渐近展开方法推广到瞬态诱导带电、强外场和带电量较大的情形^[1001]。此时,双电层内离子输运处于强非平衡状态^[110],常诱导出扩散边界层以及非线性电动流动行为,如界面带电量较大引发离子有限体积效应诱导非线性流动^[113,126,509,1002]、强外电场诱导介电或金属颗粒非线性电动流动或其修正^[119-120,158-159,561,1003]、高 Pe 电动引发电粘性与非平衡扩散边界层^[137-138,140-141,610]等机理。

总结来看,根据采取的小参数摄动策略不同,摄动近似求解方法可分为基于界面带电量 ζ/V_T 和/或外电场量级 β_E 参数展开的正则摄动展开和基于电荷分布尺度 λ_D/a 分区匹配的奇异摄动展开两类。对于选取 ζ/V_T 为小参数的方案(即上述 HOB 方法),对应于界面带电量充分小的极限情形,其首阶近似理论为线化泊松-玻尔兹曼方程和双电层内建电场与外加电场诱导电势直接相加的线性叠加形式,但通常仅适用于 $\zeta/V_T \lesssim 1$ 并且 $\beta_E \lesssim 1$ 的情形。对于选取 β_E 为小参数的方案(即上述 OBW 方法),对应于外场强度不大的极限情形,其首阶近似理论为物理场扰动(如 $\delta\varphi$ 、 $\delta\mu_i(c_i)$ 、 $\delta\mathbf{u}$ 、 δp 等)的线性微分方程组,但通常仅适用于 $\beta_E \ll 1$ 的情形。对于选取 λ_D/a 为小参数的方案(即上述 FLD 方法),对应于薄双电层近似的极限情形,其首阶近似理论为带电界面附近物理量(如 φ_s 、 c_s 、 \mathbf{j}_s 、 \mathbf{u}_s 、 $\boldsymbol{\tau}_s$ 等)的界面有效连接条件,但其通常仅适用于 $\lambda_D/a \ll 1$ 的情形。

从适用范围来看,基于小参数 β_E (及可能的额外小参数 ζ/V_T) 的正则摄动展开方法适用于外电场不是太强且外场诱导极化效应仍为线性的情形,优势在于其一般形式可推广至任意界面自发带电量 and 双电层厚度的情形,但通常需要数值计算而难以获得通用的解析解形式,且难以考虑强外电场下的非线性极化及有效迁移率对电场的非线性依赖行为。而基于小参数 λ_D/R 分区匹配的奇异摄动展开方法则适用于薄双电层情形,优势在于可以推广到任意界面自发带电量 and 强外电场诱导极化的情形,低阶条件下可给出较为清晰的物理图像并获得较为通用的解析解形式,但难以考虑任意双电层厚度下的电荷弛豫行为。因此,在实际应用中常常需要根据问题特点和主要需求选取合适方法进行求解,并结合已有理论解和实验

或模拟结果开展综合评估, 并尝试获得更广泛参数条件下易用的近似解^[76,215,517]。

从应用场景来看, HOB 方法和 OBW 方法在早期的胶体与界面科学研究中十分常用, 而 HOB 方法和 FLD 方法则逐渐被拓展至物理化学流体力学领域的研究中。其中, HOB 方法的首阶理论形式通常简洁明了且应用方便, 但其高阶理论与 OBW 方法类似, 通常不具有封闭解的结果形式且对外电场强度 β_E 的适用性十分受限, 因此在实际应用中鲜见于实验结果的解释。而 FLD 方法基于薄双电层近似的假设, 其界面有效连接条件可反映出清晰的物理图像, 并且薄双电层近似对于许多液液界面体系而言并不过分。不过, 目前仍然缺乏对该模型在电动多相流动研究中描述准确性的数值和物理实验评估。

3.4.2.2 独立液滴或气泡电泳的理论求解

与颗粒电泳类似地, 液滴电泳理论也存在不同的摄动方法。这里主要将其分为基于外场量级 β_X 或界面带电量 ζ/V_T 等参数展开的正则摄动方法和基于电荷分布尺度 λ_D/R 分区匹配的奇异摄动方法两类分别加以介绍^[214,1004-1005]。

对于基于小参数 ζ/V_T 和/或 β_X 参数展开的正则摄动展开, 其对应的 HOB 和 OBW 方法的发展与颗粒电泳类似。早期阶段, HOB 方法主要由 Booth 借鉴自 Henry 用于处理颗粒电泳的线性叠加方法, 其主要关注界面运动和离子分配效应(也可拓展到诱导极化效应), 可以等效地部分纳入扩散和电迁移带来的电荷弛豫效应。该方法后来逐渐发展成为弱电场下线性摄动的规范方法, 相关工作主要继承了 O'Brien 和 White 的介电颗粒电泳半解析半数值解中的处理手法。Ohshima、Healy 和 White 给出了金属液滴电泳在弱外电场下含极化场修正的半解析半数值结果, 并对 Frumkin-Levich 理论做了定量评估^[76,215], 尽管二者本身的适用范围可能十分不同^[106]。Baygents 和 Saville 基于弱场摄动理论给出了介电液滴/气泡扩散泳和电泳的半解析半数值结果, 但并未给出其具体的成立范围及相关的封闭形式化理论解^[77-78]。近年来, Wu 等^[627,631,641-643,643,646]、Ohshima 等^[628,630,632,632,644-645,648]对液滴扩散泳的研究和 Zholkovskij 等^[525]、Wang 等^[626]对液滴变形的研究中也广泛采用了 OBW 方法。不过, 对于(唯象)吸附带电的宏观理论解, 目前仅 Ohshima-Healy-White 方案和 Baygents-Saville 方案对此做了全面的半解析半数值解^[76,78], 但其不具有形式封闭的近似解析形式且鲜见于实验结果的解释。而对于考虑吸附或分配带电机理的宏观理论解, 也仍然缺乏对模型准确性基于物理实验或数值模拟的充分评估^[80,90-91]。

近年来, HOB 方法作为一种最基本的正则摄动展开处理方案, 基于界面带电量 $\zeta/V_T \ll 1$ 充分小的假设, 其通常是基于参数 β_X 摄动方法进一步的退化形式。这种方法由于其简便性而被用于一系列介电和金属液滴的电泳和扩散泳的近似解

计算, 并用于电荷分布特征对液滴电泳的影响以及液滴电泳与含水动力学滑移界面的软颗粒电泳相似性的研究。例如, Pascall 和 Squires 等关注液态金属和导电介电液体的差异, 通过弱外电场下的线性叠加纳入了诱导极化场及其对液液界面电势的影响, 重新审视了上述两类可极化界面在弱场下的电动流动行为。然而, 其对于自发和诱导表面电势量级的限制条件仍然过强, 并且相关讨论主要限制在界面可极化和导电介电体等电势假设的基础上, 难以直接用于理解近年来界面化学反应带电的 Ga 和 Ge 等液态金属的电动行为^[41,598] 以及导电介电液滴带电量较大从而内电场力不可忽略的情形^[78,90-91]。另外, Jordan 等对介电液滴电泳的研究^[59,61]、Levine 等对金属液滴电泳的研究^[213]、Kelsall 等对气泡电泳的研究^[600]、Li 等对固定介电液滴界面流动的研究^[532]、Uematsu 等对带净电水滴电泳带电研究^[629]均采用了类似方法。

对于基于小参数 λ_D/R 分区匹配的奇异渐近展开的 FLD 方法, 其在液液界面电动流动领域的早期代表人物主要为 Frumkin 和 Levich 等人。二人在 20 世纪 40-60 年代陆续提出了水银液滴电泳理论, 也是将奇异摄动方法引入电动流动研究的先驱人物。该理论来源于对金属颗粒和液滴诱导极化行为的观察, 并采用了 Helmholtz 薄双电层做边界层有效近似并结合 Lippmann 理论的建模, 考虑了外场诱导界面极化引发界面电荷重分布带来的界面 Maxwell 应力梯度, 其在外场强度 β_E 较小时得到的修正系数同时和界面带电量与无量纲表面电导有关^[56]。这一方法后来被 Levich 等和 Fedosov 拓展至金属液滴的沉降电位和沉降速度、不可极化金属液滴的电泳和双侧扩散层的导电介电液滴电泳的研究中^[57]。

近年来, FLD 方法被广泛应用于强外电场或浓度梯度场中的液滴电泳和扩散泳求解, 以及考虑复杂带电机理和中等强度外场条件下经典电流体力学同电动流体力学的理论衔接。具体而言, Baygents 等基于界面线性吸附动力学纳入了界面自发吸附带电和跨界面离子运输的影响, 其指出可退化为经典漏电介电体模型, 但存在因界面过余法向离子通量导致的扩散边界层 (diffusive boundary layer), 如图 3.7 (a) 所示^[98]。Schnitzer 和 Yariv 在近年来将已有弱场摄动理论进一步拓展到强外电场, 关注自发吸附带电的金属液滴在中等强度外电场下的双电层内离子运输对其电泳行为的影响, 发现其与 Levich 的预测相近而同 Ohshima 的预测存在差别^[106,521], 其随后还研究了气泡电泳在弱场下对界面带电以及强场下对电场强度的非线性依赖行为^[107]。Ma 等则在理想可极化和部分不可极化界面假设下, 分别给出了液滴和囊泡在强外场下界面离子运输和电势分布的有效界面条件^[80], 但其研究中的外区强对流假设使得其存在理论失效的可能性, 这可能意味着强外场下发生界面失稳的情形^[91]。

实际上, 针对双电层厚度的奇异摄动可以与针对外场强度的正则摄动联合实施 (或至少在等效处理的意义上)。例如, Levine 和 O'Brien 通过在 Booth 经典理论添加诱导极化场的方案, 在薄双电层假设成立条件下获得了与 Frumkin-Levich 理论类似的结果, 并给出了界面电荷守恒的边界层近似处理方式的一种成立条件——表面自发带电量很小且各离子组分粘滞阻力系数相当^[213]。又如, Ohshima、Healy 和 White 借助弱外电场线性摄动的理论形式, 进一步在薄双电层假设下通过匹配渐近展开的方法给出了金属液滴电泳的理论近似解, 该结论后被 Ohshima 在后续文章中进一步简化, 获得了误差在 1% 以内的近似解^[76,215]。再如, Yang 和 Stone 研究了介电液滴扩散泳行为, 给出了界面有效边界条件, 并确认了液滴扩散泳方向与界面 Maxwell 切应力之间的关联性^[216]。此外, 该方法也先后被 Sherwood 和 Harper 用于气泡电泳的分析中, 尽管后者在文章中采用的摄动近似假设叙述不清、难以分析^[519,599]。值得注意的是, Schnitzer 在其研究气泡电泳的理论文章中指出, 正则摄动和奇异摄动的实施顺序可能对结果的有效性与适用范围带来较大影响, 这可能对应于具体不同的实验流程和条件^[107]。

特别地, 这里对导电介电液滴电泳的理论研究作以对比^[41,57-59,78,90-91], 其中有代表性的方法如图 3.7 所示。Booth 以及 Jordan 和 Taylor 等人几乎同时研究了介电液滴的电泳行为, 分别获得了多种液滴内部电荷分布情况下的结果, 其中界面滑移对电泳迁移率的典型的修正系数为 $[3\eta_{\text{ex}}(1 - \lambda) + 2\eta_{\text{in}}(1 - 2\lambda)] / (2\eta_{\text{ex}} + 3\eta_{\text{in}})$ ^[58-59]。然而, 二者的 λ 具有不同的物理含义, 这与 Booth 和 Jordan 两个研究中对液液界面可极化性所作的不同假设有关。其中, Booth 假设界面完全不可极化, λ 与内外流体的电导率比有关; 而 Jordan 并未写明界面可极化及 λ 的具体假设和定义, 但从结果可反推出界面部分可极化假设且 λ 应当与内外流体的介电常数比有关。Schnitzer 等基于热力学可极化界面假设, 通过线性吸附动力学本构纳入了界面自发吸附带电的影响并假定存在跨界面离子输运和非均匀带电, 在中等强度外场下成功给出了内外解的渐近匹配条件, 并指出界面双侧吸附在对称电解质情况下将可能导致电导率不再是良定义的物性, 如图 3.7 (b-c) 所示^[90,93]。Mori 等同样基于热力学可极化界面假设, 基于界面分配系数纳入了界面自发分配带电的影响并假定存在跨界面离子输运, 发现电动多相流体力学理论在弱电解质条件下退化为经典漏电介电体模型; 其还给出了包含界面电荷对流的有效界面条件, 并给出了几何奇点存在与界面失稳的可能条件, 如图 3.7 (d-e) 所示。

下面简要对比讨论 Schnitzer 和 Mori 的两篇里程碑文章^[90-91]。前者采用的是强电解质溶液的自发吸附带电机理假设, 此时在最低阶情况下电荷被扩散层 (diffuse layer) 完全屏蔽; 而后者采用的是弱电解质溶液的自发分配带电机理假设, 此时即

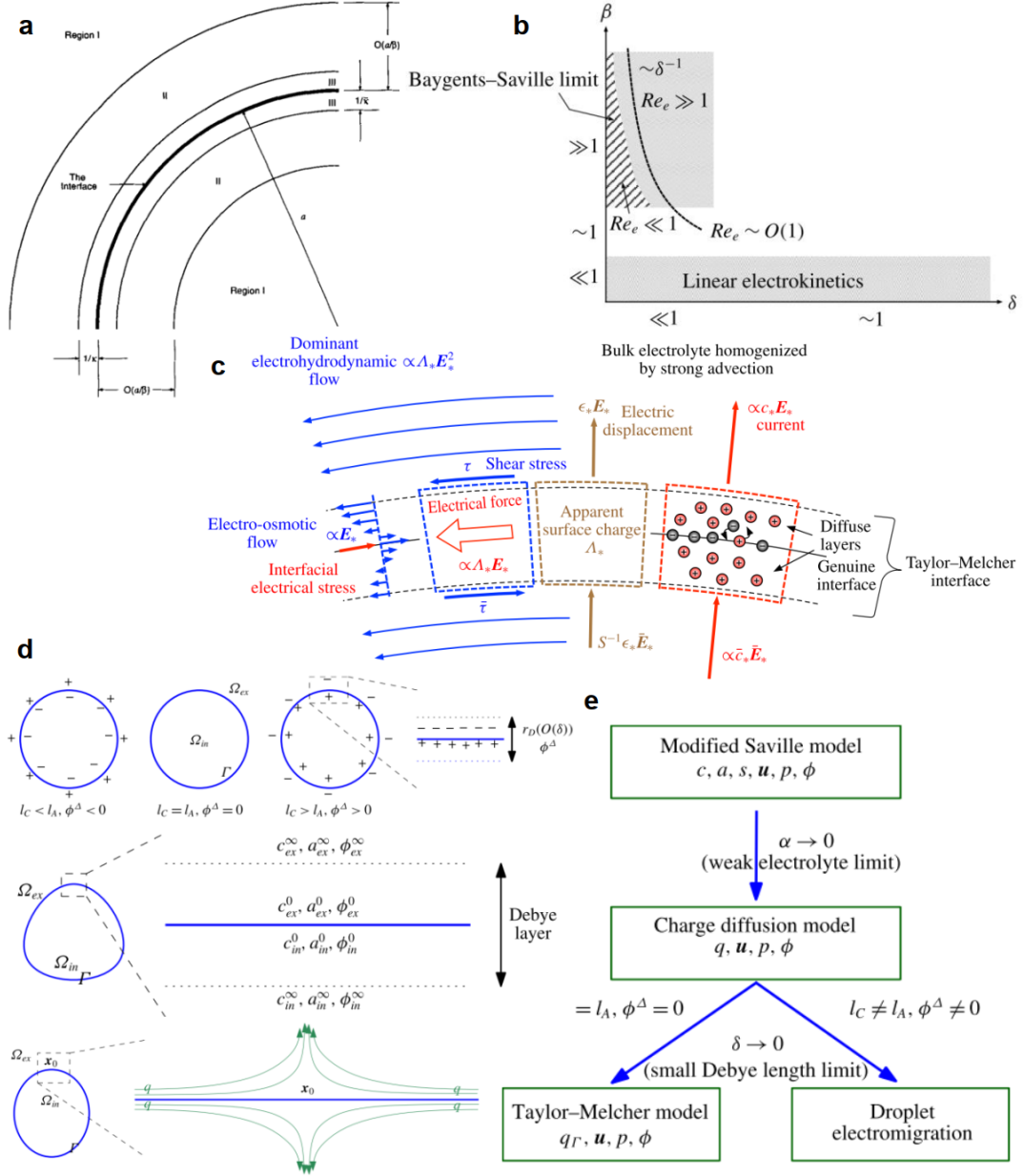


图 3.7 导电介电液滴界面电动多相流动的典型理论研究。(a) Baygents 和 Saville^[98], (b-c) Schnitzer 和 Yariv^[90], 以及 (d-e) Mori 和 Young^[91] 关于液液两相界面电耦合力学行为的物理图像。其中, $\delta \equiv \lambda_D/a$ 为双电层特征厚度, $\beta \equiv \beta_E := E_{\infty} a/V_T$ 为外电场特征强度, $\alpha \equiv c/s$ 为弱电解质电离平衡程度, $\phi^{\Delta} \equiv \Delta_{\infty} \phi := \phi_{in, \infty} - \phi_{ex, \infty}$ 为自发分配带电强度。

使在最低阶情况下仍然存在扩散层外的空间电荷层 (space charge layer)。这表明, 分配带电的离子分布状态与吸附带电相比可能更容易受外场诱导电荷影响, 这可能是使得二者表现出十分不同的电泳迁移率量级的重要原因。不过正如 Bazant 在其评论性文章中所指出的, Schnitzer 的内外解直接匹配可能来源于单一对称电解质及 Walden 规则假设。在更一般条件下, 这些假设的违背也可能导致内外解无法直接匹配而存在空间电荷过渡层, 此时自发吸附带电液液界面的电动流动行为可能将有所不同^[93,98]。

3.4.2.3 多界面电动流动的理论求解

含固液界面约束的多界面电动多相流动的理论求解方法通常依赖于具体的几何条件和流动工况。这里主要关注典型系统的解析解求解方法, 而电对流不稳定性体系中广泛采用的线性稳定性分析和量级分析的理论研究将不作为本文重点, 如两相平行流动不稳定性^[348,655-656,706-708,1006]、液膜或液桥不稳定性^[711,713-714]、电动驱替不稳定性^[307]、弹性半透膜不稳定性^[332,721-723]、两相不可极化界面电化学反应不稳定性^[185-186,228,230,730-732]与气泡上浮动力学振荡效应^[303,305]等。

两相平行电渗与流动电势作为最简单的准一维电动流动现象, 其求解通常依赖于问题的线性特征, 因此常基于 *Debye-Hückel* 假设将原问题简化为线性泊松-玻尔兹曼方程进行求解^[668]。近年来, Huang 等将溶剂混合层电势阶跃效应纳入两相平行电渗流动的宏观界面连接条件, 并基于扩散界面数值模拟给出了界面电势阶跃的半经验修正, 有望为电动多相流动基于宏观理论的数值模拟提供升尺度粗粒化的基本思路^[92]。此外, 该工作广泛采用了无量纲化的处理手法, 因此有效识别出了关键控制参数的物理意义, 将有助于对两相电渗流动的物理机理理解与定量调控方法开发。特别地, Ganichenko 和 Demekhin 等将两相电渗流动通过变量代换转化为了单一的稳态 *Ginzburg-Landau* 方程, 进而求得了不依赖于低带电量假设的解析解^[655-656]。

对于复杂几何和混合边界条件下的电动流动问题, 最常见的处理方式是基于薄双电层近似, 对外区流动采用 Smoluchowski 滑移速度边界, 此即电动流体力学中传统的边界层方法。例如, 在旋转圆管内气泡电泳的研究中, Sherwood 基于气泡界面的无滑移条件假设并采用边界层方法给出了气泡电泳迁移率的定量表达^[519]。而对于非均匀滑移表面的电动流动现象, Squires 采用了 *Lorentz* 能量互易定理 (*Lorentz reciprocal theorem*) 的方式将其简化为两个简化边界条件下的线性流动问题实现求解^[117], 该方法在具有线性流动特征的 Stokes 蠕流相区被广泛使用^[984]。对于浸液滑移表面电渗或流动电势这类流体流动与电荷输运耦合的情形, 通常采用非平衡热力学的线性本构研究其中的输运系数^[4,309,312,402,473,687], 其

有效滑移长度在各向异性表面情形还将具有张量形式^[351-352,403]。特别地,对于界面非均匀带电、非均匀滑移或有限曲率情形,非均匀电渗带来的表面电导效应在界面带电量较大时通常难以忽略,此时需要对此作考虑滑移对流效应的表面电导修正^[41,892],但目前对双侧离子浓度极化效应的机理理解和理论处理仍尚未成熟。

固壁附近的薄膜流动通常涉及多界面的水动力学耦合和表界面相互作用耦合等复杂效应。此时,根据问题复杂性的不同,通常采取标度律修正或控制方程修正两种策略^[984]。例如,对于毛细管内的气泡流动电势,若气泡特征尺寸远小于或远大于毛细管径,则气泡有限曲率段与平直液膜段的通常只有一方占据主导,此时可以采用通常的计算方案,即先求解两相流动的流场分布再通过对流电流和传导电流平衡计算上下游流动电势^[406,522-524,686]。然而,若气泡特征尺寸与毛细管径相当,则气泡的有限曲率段和平直液膜段的流动行为将深度耦合,直接求解流场将十分复杂。此时,通常先综合采用量级分析(scaling analysis)及量纲分析(dimensional analysis)给出气泡界面流动可能的标度律行为,然后采用数值求解定量确认相关标度律并给出具体的无量纲指前系数,进而基于类似的方法给出流动电势的标度律和定量指前参数^[520,1007]。

然而,对于毛细管内的气泡或液滴电泳,由于流体流动将由外电场驱动离子输运拖曳形成,此时二者的求解将呈现强耦合行为。为给出气泡迁移率与离子浓度的定量关联式,Takhistov采用长液膜近似并纳入了气液和固液界面的相对滑移影响,得到了考虑界面带电修正的Bretherton薄膜方程。这种薄膜近似利用不同方向上的尺度量级差异使控制方程得到了极大简化,还可以耦合更为复杂的纳米尺度表界面相互作用^[242]。该研究基于该方程考察了高浓度和低浓度条件下的极限情形,发现前者将类似于不带电气泡的行为,而后者则将由于屏蔽效应减弱而使带相反电荷的气液界面与固液界面间薄膜厚度不断减小直至纳米尺度^[685]。这一方法还被用于电解质溶液液膜的界面稳定性和润湿动力学研究中^[751,762]。

3.4.3 数值模拟:介观数值模型与方法

电动多相流动问题的多物理、非线性、跨尺度特征为其数值模拟方法的构建提出了诸多挑战,包括界面层多物理运输的物理建模精度、界面多物理非线性耦合的数值稳定性、界面薄双电层的解析精度和计算成本等。尽管目前网格技术已经有了长足的发展,但运动带电液液界面将导致待解析的界面双电层在系统演化过程中的扫掠区域范围较大,对自适应细化的多重网格技术的计算精度、稳定性和计算成本都提出了相当高的要求^[92]。本节将重点关注界面层运输多物理特征的准确捕捉问题,这是数值模型能够有效描述和准确求解电动多相流动过程的必要条件。

对于基于间断界面类模型的数值模拟方法, 其通常依赖于宏观理论中带有间断物理量的界面连接条件, 或需要匹配渐近展开方法给出合理的有效边界条件。这意味着其难以捕捉一般条件下的界面非平衡输运行为, 且难以自底而上给出液液界面的溶剂混合效应和复杂动理学输运行为。相比而言, 扩散界面类模型对界面附近的物性和物理场量采用连续分布的跨界面描述, 因此有可能通过将界面物理化学性质与溶剂相分数相关联的形式, 将溶质离子和溶剂分子流体背景的相互作用自底而上地纳入描述。这对于解析复杂带电机理和强非平衡输运条件下电动多相流动行为是十分必要的, 也有助于给出间断界面类模型的有效修正关联式(见第2.1节的图2.1)。为此, 本节主要关注基于扩散界面类模型的电动多相流动数值模拟方法研究。其中, 将重点关注电学匹配条件中界面层电荷分布与输运行为的解析, 以及当前数值模拟研究的局限。

3.4.3.1 电动多相流动的数值模拟方法概述

电动多相流动作为典型的多物理场多相输运问题, 其数值模拟方法可按照所基于的多相界面模型的不同, 分为格子玻尔兹曼方法(lattice Boltzmann method, 简称LB方法或LBM)及基于流体体积的有限体积法(volume-of-fluid-model-based finite volume method, 简称VoF-FVM)和有限元方法(finite element method, 简称FE方法或FEM)等三类。

VoF-FVM包括原始方法、代数方法、几何方法等, 被广泛用于跨液液界面传质问题, 有OpenFOAM和ANSYS Fluent等开源或商业软件中可用。其中, 原始方法采用离散守恒性方程的有限体积法直接离散VoF模型, 界面张力则通常采用基于连续力模型描述^[1008-1009], 但在非结构网格条件下界面易扩散、难以捕捉尖锐界面。相比之下, 几何方法和代数方法(或称伪VoF方法)进行了有针对性的改进, 前者采用显式重构界面, 后者则对相分布演化采用包括构造特殊面插值和增加人工对流项(阻碍相扩散)等处理方案, 二者从实施过程上有一定的相似之处^[483-484]。相关研究主要关注不带电组分的多相界面输运格式的构造, 其单标量形式通过变量代换实现界面间断的消除, 双标量形式则需要分析界面守恒方程实施显式重构, 这一模型已被推广至可压缩介质中^[483-484,957]。然而, 其中单标量形式的界面守恒性较差, 而双标量形式的界面重构成本较高。目前电动多相流动研究均较少采用VoF方法, 即使应用也均对界面运动或电荷输运行为做了不同程度的简化, 可能对结果产生较大影响, 例如假定液滴界面可变形滑移但界面电势均匀分布^[633]。另外, 已有少量两相电流体力学的数值模拟研究采用VoF-FVM方法, 其考虑了离子扩散行为并系统讨论了界面离子可极化性的影响^[184,534,964]。然而, 这些研究均难以适用于更广泛参数条件下电荷弛豫不可忽略和界面非均匀带

电的情形, 因此难以用于液滴电泳理论和两相流动电势等现象在一般条件下的直观验证。

目前电动多相流动数值模拟研究的绝大多数工作集中在 PF-FE 方法和 LB 方法上。FE 方法采用有限元方法作为求解器、便于网格自适应加密迭代, 基于水平集或相场模型描述界面演化、扩散界面的基础较好, 已有 COMSOL 等商业软件可用。其中, 水平集模型的守恒性相对较差, 界面解析为数值设置、不具有坚实的热力学物理基础; 相比之下, 相场模型的平衡/非平衡热力学物理基础较好, 但界面分辨所需计算量通常较大。另外, 由于多相流动输运通常为对流占优问题, 有必要对传统有限元格式做人工迎风扩散改造以增强其稳定性; 与此同时, 有限元方法需要隐式地迭代求解全场多物理场耦合方程, 对内存要求通常较高。LB 方法则采用具有介观基础的分布函数描述并遵循介观玻尔兹曼方程演化, 已有 PowerFLOW、OpenLB 和 Palabos 等商业或开源软件可用, 但更多通常为自编程序。该方法具有准粒子图像易于自然捕捉复杂界面、介观基础易于耦合多物理场、局域显式迭代易于并行等优势。不过, 对于多物理多相流动过程, 由于所需分布函数数量更多, 其相应的内存成本也相对较高。

与 VoF-FVM 相比, 尽管 FVM 的通量守恒性更好, 但 PF-FE 方法和 LB 方法无需对界面网格做特殊处理, 且具有较好的热力学和介观基础, 对带电界面传质的多物理耦合复杂过程的处理更加灵活简洁。这里, 我们着重 PF-FE 和 LB 方法涉及的相场模型和 LB 模型作以说明, 二者作为扩散界面介观数值模型, 相对而言较为适于电动多相行为的定量准确描述。下面简要介绍相场模型和 LB 模型描述多相界面流动的基本思路。

相场类模型基于平均场的连续观点, 一般采用自顶而下的构造方案, 包括 Allen-Cahn 模型和 Cahn-Hilliard 模型等。该类模型通常以由 Rayleigh 和 van der Waals 相继提出、由 Cahn 和 Hilliard 再发现的梯度理论为基础^[1010-1014], 用相参数描述相分布, 并采用厚度参数代表有限厚度的相界面, 同时需要保证各组份在不同相间的化学势相等以确保相平衡^[208-209]。这类模型的关键在于相分离行为的捕捉和界面张力的刻画, 其中相分离描述常采用在守恒方程组中增加状态方程或另对相场建立演化方程等方案, 而界面张力的刻画则通常采用在动量方程中增加基于梯度理论的界面梯度应力或借用一般扩散界面类模型的连续力形式^[105,1015]。

值得注意的是, 基于热力学理论的自由能模型与稠密流体的平均场动理论可导出一致的压力张量^[1016]。其中, 单组分多相流 (one-component two-phase flow) 和不混溶多组分多相流 (binary immiscible fluid flow, 属于 two-component two-phase flow) 在理论描述层面有一定相似之处, 分别由自由能模型和相场模型描述 (如表

3.7 所示)。其中,自由能模型基于单组分密度的自由能泛函并捕捉状态方程,而相场模型则基于相参数的自由能泛函并捕捉相分离效应,二者具有共同的理论框架。首先,确定系统的自由能形式,包括范德瓦尔斯理论、朗道理论等;其次,确定化学势、平衡界面剖面、界面张力等物理量的具体表达形式;最后,构建包含相参数的应力张量和热力学压力,必要时补充序参数演化方程。接触角和润湿边界条件可进而从固液界面自由能的泛函变分得到^[558,1017]。

表 3.7 单组分多相流和不混溶多相多组分流动模型对比

类别	相参数	物理模型	界面张力
单组分多相流	密度 ρ	自由能模型	$\kappa\rho\nabla\Delta\rho$
不混溶多组分多相流	序参数 $\phi = \frac{\rho_A - \rho_B}{\rho_A + \rho_B}$	连续力 + 相场模型	$\kappa\phi\nabla\Delta\phi$

LB 模型则基于粒子观点,一般采用自底而上的方案,由此设法与平均场模型吻合或诱导全新的集体涌现现象^[558,1016,1018]。其一般采用介观粒子的分布函数,通过不同方式实现相分离和界面张力的效果,包括染色模型、伪势模型、自由能/相场模型等,且在多相界面传质方面已有不少应用^[311,398,545-546,969,976,1019]。LB 模型通过人为引入粒子间势能函数(称为伪势, pseudo-potential)或人为增加分布函数演化步骤(称为再染色算法, re-coloring algorithm)及碰撞算子(称为扰动算子, perturbation operator)的方式。前者对应于伪势模型(pseudo-potential model),也称单-陈模型(Shan-Chen model),最早由华人学者单肖文和陈湖东提出^[1020],由于在模拟中实现简便而得到广泛应用;后者对应于染色模型(coloring model),又称颜色梯度模型(color gradient model),最早由 Rothman 和 Keller 等人在格子气自动机中提出并被 Gunstensen 引入 LB 模型^[1021-1022],由于相分离行为捕捉较好而同样在模拟中得到广泛应用^[1023-1024]。此外,前述自由能模型和相场模型作为典型的平均场模型,也有相应格点粒子模型的介观描述对应。

表 3.8 概括了 LB 相关早期模型特点的对比^[547,558,636,1025]。近年来,随着 LB 方法的不断发展,各类方法针对抑制相界面虚假速度、适应大粘度比和大密度比、拓展三相-非牛顿-双流体场景等需求,存在着互相取长补短、融合互补发展的趋势,详见 LB 方法的相关综述^[547,636,1023,1025-1027]。

表 3.8 多相流动格子玻尔兹曼模型的特征对比

	染色模型	伪势模型	自由能模型	相场模型
提出	Gunstensen ^[1022]	Shan 和 Chen ^[1020]	Swift 等 ^[1028]	He 等 ^[1029]
方案	通过再染色实现相分离, 采用相参数梯度引入界面张力	通过伪势引入与密度梯度有关的力, 实现相分离和界面张力	基于单组分密度相关的自由能泛函, 采用状态方程实现相分离和界面张力	基于相参数相关的自由能泛函引入界面张力, 通过相场方程控制界面演化
优点	相分离行为描述较好, 可计算大密度比、大粘度比	热力学基础较好、可反演状态方程, 编程简单	热力学基础较好、有明确的状态方程	热力学基础较好, 相分离描述较好
缺点	状态方程缺少明确的热力学基础, 编程复杂	密度比和粘度比不能同时存在, 相混和虚假速度较显著	难以计算大密度比, 虚假速度较大	虚假速度较大、质量耗散严重、需要高阶格式, 编程复杂

值得注意的是, 已有部分粒子类微观/介观数值模型被应用于电动多相流动模拟, 如分子动力学 (molecular dynamics, 简称 MD)^[366,543-544,766,826-827,1030-1036]、耗散粒子动力学 (dissipative particle dynamics, 简称 DPD)^[960,1037]、光滑粒子流体动力学 (smoothed particle hydrodynamics, 简称 SPH)^[1038] 等。与上述粒子模拟方法相比, PF-FE 方法和 LB 方法能够计算更接近实际系统的计算域尺寸, 因此能够真正用于电动多相流动的机理研究。不仅如此, PF-FE 和 LB 方法在固体界面附近的动量计算误差相比 SPH 方法更小, 且无需像 MD 和 DPD 方法一样处理可能引入额外误差和人为假设的势函数标定问题。

3.4.3.2 电动多相流动的介观数值模拟研究进展

为描述液液界面附近离子的界面吸附和分配行为, 不仅需要应用 Nernst-Planck 方程描述界面双电层内包含扩散在内的离子通量, 还需要刻画溶质离子与两侧溶剂分子的相互作用和界面溶质离子的产生或消耗速率, 对应于不同可极化特征界面的带电机理和离子输运行为。对界面离子平衡态分布和非平衡输运选取的不同处理方案便划分出了不同类型的介观数值模型, 如表 3.9 所示。其中, 伪势模型给出

显式构造两相溶剂分子与溶质离子相互作用的直接刻画^[548], 相场模型和染色模型均根据界面的倾向可极化或不可极化特征, 对 Nernst-Planck 方程或 Maxwell-Stefan 增加相应的修正自由能约束和界面附近的反应源项。相场与染色模型的不同点在于, 前者显式构造含有浓度梯度并反映组分跨界面特征的自由能形式^[92,479], 而后者则针对平衡状态下的界面溶质分布指定相应的活度系数拟合表达式^[545], 但目前仍未拓展到多相界面的电动输运刻画中。值得注意的是, Huang 等通过引入离子 i 的参考化学势 $\mu_i^0(\phi)$ 和溶剂混合层附近的势能分布 $\Delta g_i(\phi)$, 给出了溶质离子与溶剂的特异性物理化学相互作用 (包括非均衡分配和特异性吸附两种带电机理) 的定量有效描述, 并降低了原相场模型中对界面溶剂混合层多物理场非线性作用解析的复杂度, 因此是刻画热力学可极化界面的带电机理 (离子平衡态分布) 和物理化学动力学 (离子非平衡输运) 的重要途径^[92,479]。

实际上, 将粒子与溶剂背景或固体界面的相互作用势嵌入粒子输运方程的做法并不鲜见。近年来在中性组分的微纳尺度单相流动中已有部分文章采用, 而在胶体颗粒系统和电解质溶液系统等输运建模中的广泛应用也早已有之, 不过其通常限于单一溶剂背景体系。在液液多相界面的情形, 修正相互作用势曾经被引入中性组分的跨界面输运行为^[545], 而 ITIES 系统平衡态带电机理建模中也有将复杂相互作用势纳入泊松-玻尔兹曼方程的做法, 但后者仅限于界面附近的平衡态离子分布结构建模^[526-527,559], 含离子的液液界面电动输运体系仍然缺乏基于介观视角的扩散界面建模^[479]。Huang 等的工作将离子在界面两侧的分配和内部向界面的吸附行为同时纳入考虑, 并进一步引入带电组分在 (部分不可极化的) 液液界面附近非平衡输运的研究。这一描述可看作是更完整的 Poisson-Maxwell-Stefan 方程在弱外场条件下的正则摄动形式, 这类贴合物理而非机械唯象的做法能够十分方便地拓展到各种复杂的微纳尺度液液界面电动输运机理的研究中, 如界面非均匀带电、限域表界面作用、电化学非准平衡输运、强外电场非微扰等^[92]。

表 3.9 电动多相流动界面输运的介观数值模型对比

	相场模型	伪势模型	染色模型
代表工作	Rotenberg ^[479] ; Huang ^[92]	Rivas ^[548]	Riaud (传质) ^[545]
基本特征	基于假定平均场能量	基于假定离子相互作用	基于给定离子分布
带电机理	简单分配; 分配吸附	唯象守恒; 简单分配	灵活适应给定分布

(接续下页)

表 3.9 电动多相流动界面输运的介观数值模型对比 (续表)

	相场模型	伪势模型	染色模型
已有应用	离子分布; 两相电渗	液滴电泳; 离子分布, 液滴变形运动	各类界面传质

然而, 尽管近年来在电动多相流的物理模型上已有前述突破, 但基于针对具体系统的模拟研究仍然大多局限于介电或漏电液滴的变形流动^[531,539,555-556,967,970-971,980,982]和电润湿^[753-754,756-757,972]等场景。然而, 只有部分研究考虑了离子扩散行为的影响^[479,514,539,548,555-556,649,983], 其中有代表性的数值模拟研究如图 3.8 所示。对于最常见的液滴电泳行为, 目前仍然缺乏定量准确模拟, 各种简化近似处理方法的准确性有待评估, 难以用于液滴电泳理论在一般条件下的直观验证。下面结合已有的数值模拟研究工作, 讨论分析其可能面临的难点挑战。

一方面, 液液界面自发带电和界面离子非平衡输运等多物理行为难以同时刻画, 尤其是自发吸附带电和允许离子沿界面输运的描述目前十分缺乏。对于带电液液界面而言, 其具有两个值得关注的突出特征。一是两相溶剂混合层厚度可能与双电层厚度相当, 将对双电层电容充电以及粘性剪切应力带来调整效应, 因此扩散界面效应可能对双电层内的带电和电动行为有重要影响。二是除了与固液界面类似的吸附带电外, 不混溶电解质溶液界面还会产生在两相溶剂内部产生离子分配效应, 后者与所谓“软颗粒”因为存在聚电解质凝胶层而呈现分配带电行为类似, 但显然液液界面的净电荷层在 Maxwell 切应力下会产生剪切应变率而导致流动, 这与固体通过弹性变形抵抗剪切的行为十分不同。尽管液液界面带电和电动的溶剂混合与离子分配行为可能十分关键, 但目前研究仍然鲜有研究关注。这可能来源于当前扩散界面模型中仍然缺乏两种带电机理的统一描述, 也可能由于电动多相流体力学所具有的交叉学科特征带来的文献梳理困难。

在电流体力学的数值模拟中, 曾有研究对比不同的界面带电机理, 常采用界面电荷守恒模型的定性描述自发带电液滴的运动^[530-531,981]。然而, 由于双电层内电动输运带来切应力的缺失, 其引发的液滴运动仍属经典电流体力学范畴, 与电动多相流动范畴存在电泳迟滞效应的液滴电泳仍然存在本质差别, 难以定量准确描述界面自发带电动理学行为。对于部分不可极化界面或热力学可极化界面的诱导带电情形, Luo 等和 Liu 等提出了基于相场模型的 LB 数值模拟方案, 但其中并未充分考虑界面自发带电效应, 如图 3.8 (a) 所示^[539,556,964]。对于热力学可极化界面的自发吸附带电情形, 也有研究直接基于电化学平衡假设给定电解质溶液内

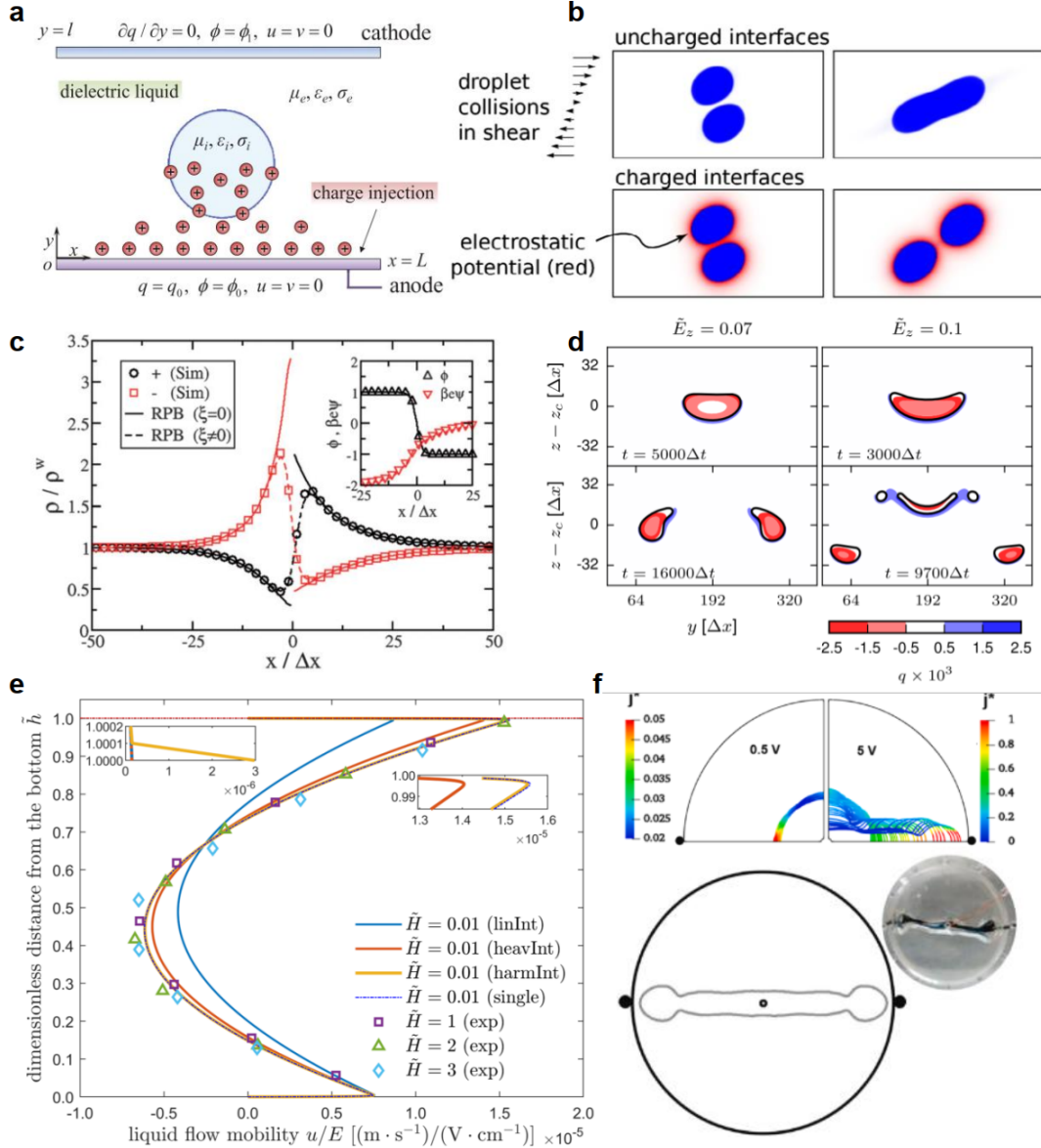


图 3.8 电动多相流的典型数值模拟研究。(a) 单极电荷注入情形下两相电流体力学的 LB 建模系统^[539,556,964]。(b) 带电油滴在剪切背景流动中相互作用的 LB 模拟结果^[649]。(c) 油水两相界面附近溶质离子与两侧溶剂相互作用导致离子跨界面分布行为的 LB 模拟结果^[479]。(d) 自发带电液滴在强外场作用下变形破碎的 LB 模拟结果^[548]。(e) 大粘度比和介电常数比的两相平行电渗的相场模拟结果^[92]。(f) 碱性溶液中金属液滴的 electrochemical Marangoni 流动的 VoF 模拟结果^[598]。

的电势分布并假定油相为介电液体, 将界面有效电势直接赋在相参数的等值面上, 如图 3.8 (b) 所示^[649,983]。然而, 其仅能定性捕捉液滴电泳行为而难以给出准确的定量预测结果, 且无法捕捉电荷在外场下沿界面存在切向极化的行为。而对于自发分配带电液滴, 目前仅有少量工作给出了相应的相场或伪势模型刻画 (如图 3.8 (c-d) 所示)^[479,548], 而对于离子分配带电机理对电动流动特征的影响仍然缺乏定量验证和机理研究。

在上述研究中, 界面带电机理 (涉及界面物理化学) 和界面电动流动 (涉及电耦合流体力学) 被解耦处理, 因此难于用于讨论对带电液液界面系统基于真实物性和带电机理的吸附与分配带电相互耦合影响。值得注意的是, 近期 Huang 等采用准平衡热力学的视角给出了对分配和吸附带电的统一描述模型框架, 考虑了实际 ITIES 体系中溶质溶剂相互作用的真实附加自由能参数, 并通过微通道内两相平行电渗流动初步讨论了液液界面迥异带电特征引发的新奇电动行为^[92], 如图 3.8 (e) 所示。另外, 也有相场模型采用适用于多物理多组分非稀溶液的 Maxwell-Stefan 方程描述, 并将其与体现界面离子吸附分配特征的界面附加自由能相关的活度系数与源项相结合^[545]。上述研究也为 LB 模型的进一步修正提供了启发。例如, 相场模型和染色模型易与平均力修正相衔接来描述非均衡分配和特异性吸附等多种带电机理, 适于描述倾向不可极化或倾向可极化等多种带电液液界面的电动行为; 而目前已有的伪势模型则主要适用于自底而上描述非均衡分配带电, 仅适于描述倾向不可极化界面系统的电动行为, 若要拓展至特异性吸附带电行为还需类比相场模型而改进伪势的设计。

另一方面, 液液界面变形移动与离子运输的跨尺度非线性耦合不易捕捉, 跨量级的尺度分离多物理过程计算成本仍然较高, 缺少对非线性运输的有效粗粒化描述或跨尺度模拟方案。目前仅有少数模拟研究完整考虑了界面运动和电荷非平衡运输^[530-531,539,548,556,964,981], 而其中对于液滴电泳 (而非电流体力学范畴内的电迁移) 的模拟仍然局限于现象定性捕捉而缺乏定量验证^[548]。前面已经指出, 界面变形运动和非线性多物理运输是数值模拟的主要难点来源。为此, 有不少研究采用界面位置固定及界面吸附离子近平衡态的假设模拟了简单的电动多相流动系统, 但其方法难以推广到一般情形^[634-635,637,650,966]。也有研究采用完美导体近似并纳入电毛细效应, 研究了金属液滴电润湿过程中的电学 Marangoni 流效应, 但其难以直接拓展到导电介电液滴的电润湿机理研究, 如图 3.8 (f) 所示^[598]。

实际上, 对于尺度分离的多尺度系统, 通常采用的做法是通过时空分区的多尺度展开, 在界面双电层附近的内流区域求解获得有效界面条件, 再耦合到外流区域实现计算成本的大幅降低。电动多相流动问题的独特难点在于, 其界面双电

层附近的电势和离子分布具有强非线性，双电层厚度作为摄动参数的影响具有奇异性，因此需要较为特殊的匹配渐近展开等奇异摄动展开方法。目前已有部分工作在这方面做出尝试，但其在一般场景的适用性仍然未知且鲜有基于该类宏观有效理论的数值求解应用^[80,90-91,106-107,216]。

另外，对于强电解质溶液界面的润湿动力学行为，目前工作集中在离子诱导润湿性动态变化的描述上。除瞬时响应的准平衡唯象线性^[397,540]和非线性模型^[311,398]外（见第 2.3.3 小节）。相关数值模拟方法方面，当前研究大多采用局部润湿性对浓度的瞬时响应，对实验中发现的离子非平衡输运带来的弛豫效应考虑不充分^[311,397-398,540,1039]。目前仅有少量工作针对界面吸附动力学开展建模，采用在不同时间步人为控制润湿性变化速率的方式开展了定性模拟研究^[1019]。然而，其无论在模拟准确性还是机理认识方面仍然存在较大局限，并且目前研究主要局限于单个液滴润湿动力学的局部简单场景，对离子输运诱导润湿性变化对多孔介质内多相驱替的影响机理仍不清晰^[397-398,540]。

3.5 油水界面电动多相流动的研究方法现状小结

油水界面带电的实验定量测量方面，液液界面带电的电动测量方法高度依赖准确的理论建模。而油水界面带电机理的定量建模以及电动流动的理论及模拟求解方面，前者需要解析液液界面双电层内包括界面带电机理和电荷分布结构在内的带电机理，后者则需要针对典型场景构建理论求解和数值模拟方法。

- 液滴电泳类和平直界面类电动测量，微流控芯片的加工、封装、检测技术；
- 两类油的带电机理和建模，分子动力学模拟和谱表征，即第 4 章第一小节；
- 多相软界面多物理非线性输运的相场模型理论建模，即第 4 章后两小节；
- 多相软界面跨尺度输运的奇异摄动求解和介观模拟，即第 4 章后两小节。

第4章 （问题提炼）电动多相流动的典型问题

（2024.10 已停止更新）

4.1 界面带电机理-从非极性油到极性油

- 非极性油界面：吸附带电机理研究与润湿的定量理论建模
- 极性油界面：分配吸附带电机制及相关润湿模型的比较研究

...

4.2 界面电动机理-独立液液界面与水动力学耦合

- 两相电渗流/流动电势/滑移表面：扩散界面与双侧耦合效应
- 液滴电泳与扩散泳：界面张力梯度与电极化-表面电导效应
- 射流稳定性的电动调控：界面流动稳定性的多物理场效应
- 两相界面失稳与电对流：离子选择性与诱导浓度极化效应

...

4.3 界面电动机理-表界面相互作用耦合

- 外场作用驱动两相电渗流驱替：相界面演化的主动调控
- 离子输运耦合两相电动驱替：界面张力与润湿性的电动调控

...

第 5 章 （过程补充）研究方案及其可行性与创新性

作为过程性补充，本章将给出本论文的研究方案、论文结构及研究计划，并提出可能技术挑战及阐述已有相关支撑、突出可行性，进而基于已有研究，凝练工作特色和创新点、指出预期成果、突出创新性。（2023.10 已停止更新）

5.1 论文研究内容、技术路线与工作计划

本文的关键科学问题、核心局限与研究内容框架如图 5.1 所示，研究技术路线与阶段性进展如图 5.2 所示，表 5.1 则显示了本文的工作计划与时间安排。

图 5.1 关键科学问题、核心局限与研究内容

图 5.2 研究方案、技术路线与时间安排

表 5.1 本论文的工作计划与初步时间安排（续表）

5.2 本研究的对策、挑战、可行性与创新性

基于已有探索，针对各研究内容给出具体对策、分析可能挑战、给出解决思路。

第一，液液界面微观带电机理的准确解析是宏观电动多相流动定量建模的微观基础。根据前文调研与剖析，针对前文提到的关于油水界面微观界面带电机理研究的三个局限，我们提出如下研究对策并分析其挑战：

- a. 带电机理模型：两相分配吸附离子分布模型仍空白。对策是先用三电层模型给出界面微观带电定量规律，再通过离子分配等模型衔接升尺度。可能面临的挑战是带化学反应的吸附与分配等价性缺少研究，尤其是分配吸附情形的离子分布处理仍空白。
- b. 带电定量建模：非极性油带电定量建模不完善，模型有效性和机理合理性均存疑。对策是基于已有电动理论评估实验结果并建立带电模型提取参数。可

能面临的挑战是如何结合 ETL/MPB 等不同模型优势, 刻画杂质及疏水效应影响并总结提炼定量规律。

- c. 润湿定量建模: 非极性油润湿唯象模型未能反映真实情况, 唯象模型不适用且定量规律不清晰。对策是先基于微观模型获得定量规律, 然后提炼升尺度有效模型。可能面临的挑战是如何从微观带电机理获得的离子改变润湿性定量规律, 将其抽象成升尺度模拟的一般可用模型。

具体而言, 我们将先采用现有电动理论和三电层模型给出界面微观带电定量规律并考察杂质和疏水效应等因素影响, 再通过离子分配等模型衔接升尺度。

第二, 作为界面流动的跨尺度多物理现象, 多相界面流动的准确捕捉是基础。针对前文提到的关于油水界面宏观电动多相流动机理研究的三个局限, 我们提出如下研究对策并分析其挑战, 并将在后续研究中逐步给出解决思路:

- a. 两相建模: 经典宏观模型难以解析界面自发吸附带电和双电层离子输运。对策是采用衔接微观机理的扩散界面类模型, 并开展数值模拟研究, 同时兼顾简化理论模型的验证。可能面临的挑战包括两点, 一是扩散类模型中植入溶液离子扩散模型, 二是以及界面组分分配模型的升尺度衔接。
- b. 两相模拟与应用: 电动多相流动的准确模拟面临机理和算法两个层面的困难。对策是采用 LBM 并重点关注颜色梯度/伪势模型, 并结合给定界面离子分布或界面总电荷量的两类方法。可能面临的挑战包括三点, 即多物理-自发吸附带电的离子边界条件需合理抽象、跨尺度-尺度分离计算成本高, 非线性-界面流动与电荷输运非线性耦合为算法稳定性带来挑战。应用层面, 重点关注带电性质测量实验中常用的液滴电泳和液液两相和多相流动电势, 难点在于如何归纳合理有效的实验关联式和标度律关系;
- c. 三相模拟与应用: 当前的离子改变润湿性模型和润湿动力学模拟方法难以准确捕捉离子对局部润湿性的动态影响。对策是将弛豫效应充分纳入润湿动力学的数值模拟, 考察其对实际各类应用场景的影响。可能面临的挑战是, 三相界面附近带界面反应的电动流动模拟较困难, 需选取合理近似模型。应用层面, 重点关注工程实践中常见的离子诱导润湿性变化影响电动驱替, 难点在于如何定性捕捉和定量分析动态弛豫效应的影响。

具体而言, 我们开展多相流动的机理建模与模拟算法开发, 采用衔接微观机理的扩散界面类模型, 开展数值模拟与理论验证, 关注给定界面离子分布升尺度衔接或界面总电荷量唯象的两类方法, 主要关注与实验相关的液滴电泳/液液流动电势以及实践中的离子改变润湿性等应用场景。

第三, 液液界面带电性质的准确测量为宏观电动多相流动系统的定量建模提

供关键基础参数, 重点关注界面吸附带电量随溶液局部化学环境参数的变化规律。针对前文提到的关于油水界面带电实验测量方法研究的两个局限, 我们提出如下研究对策并分析其挑战, 并将在后续研究中逐步给出解决思路:

- a. 实验技术: 液滴分散将带来纯度、单分散性、稳定性等固有参数限制与技术难点。平直界面类方法有效规避了局限, 具有建模准确性高、环境参数可行域大等优势, 但相关方法仍不成熟。对策是重点关注前景广阔的采用旁路设计的流动电势方案, 发展新的电动实验测量方法。可能面临的挑战包括两点, 一是压力的准确施加以及压力和电势的准确测量, 二是如何抑制液液不稳定性和固液界面带电。
- b. 理论建模: 封闭液液界面的变形滑移、张力梯度、对流弛豫等机理描述仍不完善。对策是重点关注实验中涉及的两相流动电势和液滴电泳与变形, 开展建模探索并归纳合理的理论模型从而为实验测量服务。可能面临的挑战分别是, 两相流动电势建模如何估计三维流动剖面/固液界面带电/界面流动不稳定性/界面非极性效应等因素的影响, 液滴电泳与变形建模如何定量刻画界面带电机理与界面非均匀带电和离子浓度极化等电动机理。

具体而言, 我们将选取前景广阔的采用旁路设计的液液两相流动电势方案, 开展对原有微流控系统的评估建模, 并提出实验方案的优化设计。

本研究涉及建模模拟和物理实验两方面的技术难点。

(1) 数值模拟方面, 作为多物理多相的复杂流动建模, 主要面临多物理(真实性)、跨尺度(计算量)、非线性(稳定性)等的挑战, 既包括如何在处理非单一溶剂离子输运中植入溶液离子扩散模型、在溶剂界面和双电层厚度远小于系统尺度条件下升尺度衔接界面组分分配模型的理论建模问题, 也包括跨尺度和非线性条件下提高计算效率、增强算法稳定性等数值模拟算法层面的挑战。这里主要涉及液液两相流动电势和离子改变润湿性与外电场调控电动驱替的应用场景。特别地, 在离子改变润湿性的迟滞效应模拟中需合理抽象润湿动力学机理以规避耦合界面化学反应的润湿动力学的模拟困难, 如何综合考虑相关物理实验中疏水或微结构表面(如界面粘度改变、表面微结构、表面纳米气泡等)和离子耦合电润湿(如界面电荷调整、化学反应动力学耦合等)的建模也是模拟验证时可能面临的难点。

(2) 物理实验方面, 作为新发展的电动实验测量方法, 主要面临压力的准确施加和压力和电势的准确原位测量、液液不稳定性和固液界面带电抑制两大实验技术挑战, 同时也面临三维流动剖面、固液界面带电、界面流动不稳定性、界面非极性效应等理论建模挑战。这里主要涉及液液平直两相电动流和液滴电泳等应用场景。特别地, 在液滴电泳实验测量结果的理论评估上, 面临如何定量描述界面非均

匀带电和离子浓度极化行为机理的理论建模困难, 例如溶液化学参数、空气杂质溶解、系统尺度、电极布置方式、电极电势等带来的实验设置和理论建模的差异, 又如油相作为弱电解质溶液其电动流动行为的刻画、硅基芯片材料导电和氧化对电动流动行为的影响等。

对此, 一方面, 课题组已有相关研究基础支撑分别见图 5.3(a) 和图 5.3(b), 包括物性测试、多相微流控、两相流动电势初代装置等物理实验技术与多相 LBM、多物理 LBM、GPU 加速等数值模拟技术, 这为研究方案的可行性提供坚实的基础技术支持; 另一方面, 本人前述研究方案的形成过程中也开展了诸多前期探索, 为研究方案的可行性提供鲜活的实践经验支持。其中, 在前期探索方面, 主要相关工作包括微流控两相流动电势平台的验证与建模分析、电动多相流动相关基础数值模拟算法的开发验证等技术积累, 以及油水界面的带电特征建模及其与电动流动宏观模型的升尺度衔接(见本章研究现状与局限部分)等理论铺垫。相关主要学术成果包括: 已发表带电性质测量期刊论文 1 篇、申请液液两相流动电势测量平台专利 1 项(已通过实质审查), 正撰写油水界面带电机理研究期刊论文 1 篇, 正撰写油水界面带电机理建模、油水界面电动实验测量方法、电动多相渗流机理与应用等综述论文 3 篇。

下面对于理论建模和数值模拟两方面的技术难点作如下回应。

(1) 对于理论建模, 电动多相流动涉及界面带电组分的多相界面输运, 难点在于如何处理界面流体混合层与界面电荷区域的混淆问题。对于数值模拟用的扩散界面类模型, 将主要采用相场模型描述多相界面流动, 并耦合多相离子分布/输运方程描述电动多相行为, 其中多相离子分布将采用修正的 Poisson-Boltzmann 方程或 Poisson-Nernst-Planck 方程描述; 为重点捕捉非均匀界面电荷带来的界面张力梯度并引入 Maxwell 应力, 界面的物理化学带电将先采用界面电荷唯象守恒模型的定性描述, 再通过界面附加势或引入界面反应离子通量描述。对于理论研究用的间断界面类模型, 将主要参考前人已有工作并纳入广义带电机理, 讨论不同带电机理模型对界面离子输运与电动流动的影响。

(2) 对于数值模拟, 将优先基于商业软件 COMSOL 采用有限单元法求解相场模型等方程并可能还需要网格动态自适应技术, 再考虑基于开源软件 OpenFOAM 采用有限体积法求解相场模型等方程, 或自研开发格子玻尔兹曼算法求解染色、伪势等模型。其中, 对于格子玻尔兹曼方法, 考虑到本文关注油水界面这类小粘度比系统, 为尽可能限制相界面的虚假速度, 在多相流动模拟中将重点考虑染色方法, 并兼顾在实现方面较为简便的伪势方法; 在液液多相界面离子分布方面, 为准确刻画界面离子分布特征及多相界面的电荷积累, 可借鉴界面传质的染色方法,

并结合伪势方法对比验证。相关基本模拟算法的初步验证如图 5.4 所示。

本文的工作特色与可能创新点如下。

- A. 特色 1: 非极性油带电润湿定量规律与液液界面分配吸附带电机理
- ✓ 可能的创新点为突破现有非极性油带电和润湿模型在物理机理和实验刻画上的局限, 基于广泛实验结果和新近物理图像开展建模研究, 供升尺度理论建模和数值模拟采用; 探索澄清前人简化近似的吸附模型和分配模型的等价性, 建立充分考虑液液界面分配吸附机理的新带电模型。
 - ✓ 预期成果: 1-2 篇期刊论文, 关注复杂带电机理。
- B. 特色 2: 宏微观衔接的电动多相流动理论模型与数值模拟方法
- ✓ 可能的创新点为基于两相电渗流和两相流动电势涉及的分配吸附机理的新带电模型, 建立更贴合真实带电机理的宏观新理论模型; 建立植入离子扩散和分配模型的微观数值模型并纳入弛豫效应的润湿动力学模拟, 克服多物理、跨尺度、非线性挑战, 实现电动多相流动的准确模拟。
 - ✓ 预期成果: 2 篇期刊论文, 关注电动多相基础模型。
- C. 特色 3: 贴合实验与实践的典型油水界面系统电动多相流动机理
- ✓ 可能的创新点为采用电动多相数值模拟算法研究两相电对流、异质表面流动电势和离子改变润湿性机理等重要应用场景, 澄清前人注液异质表面两相流动电势能量转换效率, 并阐释离子改变润湿性与多孔介质多相驱替耦合作用机理; 同时基于真实微观带电机理探索液滴电泳的准确理论建模, 定量评估前人液滴电泳实验的测量结果。
 - ✓ 预期成果: 2 篇期刊论文, 关注复杂电动机理。
- D. 特色 4: 基于微流控两相流动电势的液液界面带电性质实验测量技术
- ✓ 可能的创新点为开发基于微流控液液两相流动电势的液液界面带电测量新技术, 突破前人广泛应用但存在诸多技术和建模问题的液滴电泳方案的思路局限, 开拓基于平直界面两相电动的新思路新方案, 实现微流控内压力和电势的原位测量与液液两相流动电势系统的准确建模。
 - ✓ 预期成果: 1-2 篇期刊论文及 2 项发明专利, 关注带电测量方法。

(a) 物性测试、多相微流控、两相流动电势初代装置

(b) 多相 LBM、多物理 LBM、GPU 加速性能展示

图 5.3 研究基础：课题组已有物理实验与数值模拟储备

(a) 单相电动流动的格子 Poisson-Boltzmann 算法

(b) 多相平衡和流动的颜色梯度算法

图 5.4 前期准备：电动多相流动数值模拟的基础算法

参考文献

- [1] Hunter R J, Ottewill R H, Rowell R L. Zeta potential in colloid science. principles and applications[M]. Academic Press, 1981.
- [2] Probstein R F. Physicochemical hydrodynamics[M]. New York: John Wiley & Sons, 1994.
- [3] Lyklema J. Fundamentals of interface and colloid science: Ii solid-liquid interfaces[M]. Academic Press, 1995.
- [4] Jacob H. Masliyah S B. Electrokinetic and colloid transport phenomena[M]. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2006.
- [5] Bockris J O, Conway B E, Yeager E. Comprehensive treatise of electrochemistry: The double layer[M]. New York: Springer, 1985.
- [6] Bockris J O, Reddy A K N, Gamboa-Aldeco M. Modern electrochemistry 2a: Fundamentals of electrochemistry[M]. New York: Springer, 2000.
- [7] Uematsu Y. Electrification of water interface[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2021, 33(42): 423001.
- [8] Onsager L, Fuoss R M. Irreversible processes in electrolytes. diffusion, conductance and viscous flow in arbitrary mixtures of strong electrolytes[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1931, 36: 2689-2778.
- [9] Onsager L. Theories and problems of liquid diffusion[J]. Annals of the New York Academy of Sciences, 1945, 46(5): 241-265.
- [10] Saville D. Electrokinetic effects with small particles[J]. Annual Review of Fluid Mechanics, 1977, 9(1): 321-337.
- [11] Hunter R J. Recent developments in the electroacoustic characterisation of colloidal suspensions and emulsions[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1998, 141(1): 37-66.
- [12] Lyklema J. Electrokinetics after smoluchowski[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2003, 222(1): 5-14.
- [13] Kirby B J, Hasselbrink Jr E F. Zeta potential of microfluidic substrates: 1. theory, experimental techniques, and effects on separations[J]. ELECTROPHORESIS, 2004, 25(2): 187-202.
- [14] Ghosal S. Electrokinetic flow and dispersion in capillary electrophoresis[J]. Annual Review of Fluid Mechanics, 2006, 38(1): 309-338.
- [15] Tandon V, Bhagavatula S K, Nelson W C, et al. Zeta potential and electroosmotic mobility in microfluidic devices fabricated from hydrophobic polymers: 1. the origins of charge[J]. ELECTROPHORESIS, 2008, 29(5): 1092-1101.
- [16] Alizadeh A, Hsu W L, Wang M, et al. Electroosmotic flow: From microfluidics to nanofluidics [J]. ELECTROPHORESIS, 2021, 42(7-8): 834-868.
- [17] Quincke G. Ueber die fortführung materieller theilchen durch strömende elektricität[J]. Annalen der Physik, 1861, 189(8): 513-598.

-
- [18] Lippmann G. Relations entre les phénomènes électriques et capillaires[J]. *Ann. Chim. Phys.*, 1875, 5(11): 494-549.
- [19] Chapman D L. Li. a contribution to the theory of electrocapillarity[J]. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 1913, 25(148): 475-481.
- [20] Gouy M. Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte[J]. *J. Phys. Theor. Appl.*, 1910, 9(1): 457-468.
- [21] Grahame D C. The electrical double layer and the theory of electrocapillarity[J]. *Chemical Reviews*, 1947, 41(3): 441-501.
- [22] Senter G. General and physical chemistry[J]. *Annual Reports on the Progress of Chemistry*, 1912, 9(0): 1-35.
- [23] Ellis R. A neutral oil emulsion as a model of a suspension colloid[J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1913, 9: 14-25.
- [24] Lewis W. Note on the electric charge on an oil droplet in an emulsion[J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1932, 28: 597-607.
- [25] Lewis W. On adherence and coalescence in emulsions[J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1934, 30: 958-967.
- [26] Lewis W. The electric charge at an oil-water interface[J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1937, 33: 708-713.
- [27] Dean R. Potentials at oil-water interfaces[J]. *Nature*, 1939, 144(3635): 32.
- [28] Dean R. Adsorption potentials. part ii. oil-water potentials[J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1940, 35: 166-173.
- [29] Dean R, Gatty O. Adsorption potentials. part iii. air-water potentials[J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1940, 35: 173-179.
- [30] McTaggart H. Xlv. electrification at liquid gas-surfaces[J]. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 1914, 28(165): 367-378.
- [31] McTaggart H A. Xxxviii. on the electrification at the boundary between a liquid and a gas[J]. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 1922, 44(260): 386-395.
- [32] Bull H B, Gortner R A. Studies on electrokinetic potentials: Ix. the electrical field of force at liquid-liquid interfaces[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 1931, 17(5): 288-294.
- [33] Verwey E J W, Niessen K F. Xl. the electrical double layer at the interface of two liquids[J]. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 1939, 28(189): 435-446.
- [34] Verwey E. Theory of the electric double layer of stabilized emulsion[J]. *Proc. Konink. Nederland. Akad. Wetenschap*, 1950, 53: 375.
- [35] Donnan F. The osmotic pressure of colloidal salts[J]. *Nature*, 1911, 87(2176): 45-45.
- [36] Vanysek P. *Electrochemistry on liquid-liquid interfaces*[M]. Springer Berlin, Heidelberg, 1985.

- [37] Ohshima H, Ohki S. Donnan potential and surface potential of a charged membrane[J]. *Bio-physical Journal*, 1985, 47(5): 673-678.
- [38] Markin V S, Volkov A G. The phase boundary potentials at the interface between two immiscible electrolyte solutions[J]. *Russian Chemical Reviews*, 1988, 57(12): 1124-1141.
- [39] Samec Z. Electrical double layer at the interface between two immiscible electrolyte solutions [J]. *Chemical Reviews*, 1988, 88(4): 617-632.
- [40] Koryta J, Vanýsek P, Březina M. Electrolysis with an electrolyte dropping electrode[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1976, 67(2): 263-266.
- [41] Pascall A J, Squires T M. Electrokinetics at liquid/liquid interfaces[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 2011, 684: 163-191.
- [42] Shao Y. *Electroanalytical chemistry at liquid/liquid interfaces*[M]. Beijing: Peking University Press, 2022.
- [43] Laforge F O, Carpino J, Rotenberg S A, et al. Electrochemical attosyringe[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2007, 104(29): 11895-11900.
- [44] Shao Y. *Electrochemistry at liquid-liquid interfaces*[M]. Amsterdam: Elsevier, 2007: 785-809.
- [45] Liu S, Li Q, Shao Y. Electrochemistry at micro- and nanoscopic liquid/liquid interfaces[J]. *Chemical Society Reviews*, 2011, 40(5): 2236-2253.
- [46] Pan R, Xu M, Jiang D, et al. Nanokit for single-cell electrochemical analyses[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2016, 113(41): 11436-11440.
- [47] Chen C C, Cang C, Fenske S, et al. Patch-clamp technique to characterize ion channels in enlarged individual endolysosomes[J]. *Nature Protocols*, 2017, 12(8): 1639-1658.
- [48] Zhang S, Li M, Su B, et al. Fabrication and use of nanopipettes in chemical analysis[J]. *Annual Review of Analytical Chemistry*, 2018, 11(Volume 11, 2018): 265-286.
- [49] Alty T. The cataphoresis of gas bubbles in water[J]. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 1924, 106 (737): 315-340.
- [50] Mooney M. Variations in the cataphoretic mobilities of oil drops in water[J]. *Physical Review*, 1924, 23(3): 396-411.
- [51] Jensen L B. Electrical measurements of oil droplets[J]. *Oil and Soap*, 1932, 9(4): 80-83.
- [52] Frumkin A, Levich B. The motion of solid and liquid metallic bodies in solutions of electrolytes [J]. *Acta Physicochim. URSS*, 1945, 20: 769-808.
- [53] Frumkin A, Levich V. The motion of solid and liquid metal particles in electrolyte solutions. i: The motion in electric field[J]. *Zh. Fiz. Khim*, 1945, 19: 573-600.
- [54] Frumkin A. New electrocapillary phenomena[J]. *Journal of Colloid Science*, 1946, 1(3): 277-291.
- [55] Frumkin A, Levich V. Motion of solid and liquid metal particles in electric field[J]. *Zhurn. Fiz. Khim*, 1947, 21: 953.
- [56] Frumkin A, Bagotskaja J. The potentials of falling drops[J]. *The Journal of Physical and Colloid Chemistry*, 1948, 52(1): 1-11.

-
- [57] Levich V. Physicochemical hydrodynamics[M]. Russia: Fizmatgiz Moscow, 1959.
- [58] Booth F. The cataphoresis of spherical fluid droplets in electrolytes[J]. The Journal of Chemical Physics, 1951, 19(11): 1331-1336.
- [59] Jordan D, Taylor A J. The electrophoretic mobilities of hydrocarbon droplets in water and dilute solutions of ethyl alcohol[J]. Transactions of the Faraday Society, 1952, 48: 346-355.
- [60] Fedosov A. [J]. Zhurn. Fiz. Khim, 1955, 29: 822.
- [61] Taylor A J, Wood F W. The electrophoresis of hydrocarbon droplets in dilute solutions of electrolytes[J]. Transactions of the Faraday Society, 1957, 53: 523-529.
- [62] Henry D. The cataphoresis of suspended particles. part i.—the equation of cataphoresis[J]. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, 1931, 133(821): 106-129.
- [63] Millikan R A. The isolation of an ion, a precision measurement of its charge, and the correction of stokes's law[J]. Physical Review (Series I), 1911, 32(4): 349-397.
- [64] Millikan R A. On the elementary electrical charge and the avogadro constant[J]. Physical Review, 1913, 2(2): 109-143.
- [65] Gill E W B, Alfrey G F. Electrification of liquid drops[J]. Nature, 1949, 164(4180): 1003-1003.
- [66] Zeleny J. The electrical discharge from liquid points, and a hydrostatic method of measuring the electric intensity at their surfaces[J]. Physical Review, 1914, 3(2): 69-91.
- [67] Allan R S, Mason S G, Marion L E. Particle behaviour in shear and electric fields i. deformation and burst of fluid drops[J]. Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences, 1962, 267(1328): 45-61.
- [68] Taylor G I. Disintegration of water drops in an electric field[J]. Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences, 1964, 280(1382): 383-397.
- [69] Taylor G I, McEwan A D. The stability of a horizontal fluid interface in a vertical electric field [J]. Journal of Fluid Mechanics, 1965, 22(1): 1-15.
- [70] Taylor G I, McEwan A D, de Jong L N J. Studies in electrohydrodynamics. i. the circulation produced in a drop by an electric field[J]. Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences, 1966, 291(1425): 159-166.
- [71] Yih C S. Stability of a horizontal fluid interface in a periodic vertical electric field[J]. The Physics of Fluids, 1968, 11(7): 1447-1449.
- [72] Melcher J R, Taylor G I. Electrohydrodynamics: A review of the role of interfacial shear stresses [J]. Annual Review of Fluid Mechanics, 1969, 1(1): 111-146.
- [73] Melcher J R. Electric fields and moving media[J]. IEEE Transactions on Education, 1974, 17 (2): 100-110.
- [74] Sherwood J D. Breakup of fluid droplets in electric and magnetic fields[J]. Journal of Fluid Mechanics, 1988, 188: 133-146.
- [75] Saville D A. Electrohydrodynamics: The taylor-melcher leaky dielectric model[J]. Annual Review of Fluid Mechanics, 1997, 29(1): 27-64.

-
- [76] Ohshima H, Healy T W, White L R. Electrokinetic phenomena in a dilute suspension of charged mercury drops[J]. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, 1984, 80(12): 1643-1667.
- [77] Baygents J, Saville D. The migration of charged drops and bubbles in electrolyte gradients: diffusiophoresis[J]. *Physico-Chemical Hydrodynamics*, 1988, 10: 543-560.
- [78] Baygents J C, Saville D. Electrophoresis of drops and bubbles[J]. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1991, 87(12): 1883-1898.
- [79] Marbach S, Bocquet L. Osmosis, from molecular insights to large-scale applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2019, 48(11): 3102-3144.
- [80] Ma M, Booty M R, Siegel M. A model for the electric field-driven flow and deformation of a drop or vesicle in strong electrolyte solutions[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 2022, 943: A47.
- [81] Dukhin S S, Deryagin B V. The thermodynamics of irreversible processes, as applied to the theory of capillary osmosis and diffusiophoresis[C]//*Doklady Akademii Nauk: volume 159. Russian Academy of Sciences*, 1964: 401-404.
- [82] Nadim A, Borhan A. Effects of surfactants on the motion and deformation of a droplet in thermocapillary migration[J]. *PCH. Physicochemical hydrodynamics*, 1989, 11(5-6): 753-764.
- [83] Schlüter M, Herres-Pawlis S, Nieken U, et al. Small-scale phenomena in reactive bubbly flows: Experiments, numerical modeling, and applications[J]. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 2021, 12(1): 625-643.
- [84] Dwivedi P, Pillai D, Mangal R. Self-propelled swimming droplets[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2022, 61: 101614.
- [85] Choi K, Ng A H C, Fobel R, et al. Digital microfluidics[J]. *Annual Review of Analytical Chemistry*, 2012, 5(1): 413-440.
- [86] Mugele F, Baret J C. Electrowetting: from basics to applications[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2005, 17(28): R705-R774.
- [87] Mugele F, Heikenfeld J. *Electrowetting: fundamental principles and practical applications*[M]. John Wiley & Sons, 2019.
- [88] Vlahovska P M. Electrohydrodynamics of drops and vesicles[J]. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 2019, 51(1): 305-330.
- [89] Papageorgiou D T. Film flows in the presence of electric fields[J]. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 2019, 51(1): 155-187.
- [90] Schnitzer O, Yariv E. The Taylor-Melcher leaky dielectric model as a macroscale electrokinetic description[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 2015, 773: 1-33.
- [91] Mori Y, Young Y N. From electrodiffusion theory to the electrohydrodynamics of leaky dielectrics through the weak electrolyte limit[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 2018, 855: 67-130.
- [92] Huang Y, Wang M. Solvent mixing and ion partitioning effects in spontaneous charging and electrokinetic flow of immiscible liquid-liquid interface[J]. *Physical Review Fluids*, 2024, 9(10): 103701.
- [93] Bazant M Z. Electrokinetics meets electrohydrodynamics[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 2015, 782: 1-4.

-
- [94] Volkov A G, Markin V S. Chapter 4 electric properties of oil/water interfaces: volume 4[M]. Elsevier, 2004: 91-182.
- [95] Tian H, Wang M. Electrokinetic mechanism of wettability alternation at oil-water-rock interface [J]. *Surface Science Reports*, 2017, 72(6): 369-391.
- [96] Rashidi M, Zargartalebi M, Benneker A M. Mechanistic studies of droplet electrophoresis: A review[J]. *ELECTROPHORESIS*, 2021, 42(7-8): 869-880.
- [97] Liu F, Wang M. Review of low salinity waterflooding mechanisms: Wettability alteration and its impact on oil recovery[J]. *Fuel*, 2020, 267: 117112.
- [98] Baygents J C, Saville D A. The circulation produced in a drop by an electric field: A high field strength electrokinetic model[J]. *AIP Conference Proceedings*, 1990, 197(1): 7-17.
- [99] Berg H C. Chemotaxis in bacteria[J]. *Annual Review of Biophysics and Bioengineering*, 1975, 4(1): 119-136.
- [100] Brennen C, Winet H. Fluid mechanics of propulsion by cilia and flagella[J]. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 1977, 9(Volume 9, 1977): 339-398.
- [101] Snyderman R, Goetzl E J. Molecular and cellular mechanisms of leukocyte chemotaxis[J]. *Science*, 1981, 213(4510): 830-837.
- [102] Iglesias P A, Devreotes P N. Navigating through models of chemotaxis[J]. *Current Opinion in Cell Biology*, 2008, 20(1): 35-40.
- [103] Roussos E T, Condeelis J S, Patsialou A. Chemotaxis in cancer[J]. *Nature Reviews Cancer*, 2011, 11(8): 573-587.
- [104] Phuong Le A, Kim J, Koehler K R. The mechanical forces that shape our senses[J]. *Development*, 2022, 149(7): dev197947.
- [105] Anderson J L. Colloid transport by interfacial forces[J]. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 1989, 21(1): 61-99.
- [106] Schnitzer O, Frankel I, Yariv E. Electrokinetic flows about conducting drops[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 2013, 722: 394-423.
- [107] Schnitzer O, Frankel I, Yariv E. Electrophoresis of bubbles[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 2014, 753: 49-79.
- [108] Landau L D, Lifshitz E. *Statistical physics, part i: volume 5*[M]. Elsevier, 1980.
- [109] Landau L D, Bell J S, Kearsley M, et al. *Electrodynamics of continuous media: volume 8*[M]. elsevier, 2013.
- [110] Dukhin S S. Non-equilibrium electric surface phenomena[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 1993, 44: 1-134.
- [111] Dukhin S S. Electrochemical characterization of the surface of a small particle and nonequilibrium electric surface phenomena[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 1995, 61: 17-49.
- [112] Squires T M, Bazant M Z. Breaking symmetries in induced-charge electro-osmosis and electrophoresis[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 2006, 560: 65-101.

-
- [113] Bazant M Z, Kilic M S, Storey B D, et al. Towards an understanding of induced-charge electrokinetics at large applied voltages in concentrated solutions[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2009, 152(1): 48-88.
- [114] Petsev D N, van Swol F, Frink L J D. *Molecular theory of electric double layers*[M]. IOP Publishing, 2021.
- [115] 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(1): 381-411.
- [116] Squires T M, Quake S R. Microfluidics: Fluid physics at the nanoliter scale[J]. *Reviews of Modern Physics*, 2005, 77(3): 977-1026.
- [117] Squires T M. Electrokinetic flows over inhomogeneously slipping surfaces[J]. *Physics of Fluids*, 2008, 20(9): 092105.
- [118] Dukhin S S. Electrokinetic phenomena of the second kind and their applications[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 1991, 35: 173-196.
- [119] Bazant M Z, Squires T M. Induced-charge electrokinetic phenomena: Theory and microfluidic applications[J]. *Physical Review Letters*, 2004, 92(6): 066101.
- [120] Bazant M Z, Thornton K, Ajdari A. Diffuse-charge dynamics in electrochemical systems[J]. *Physical Review E*, 2004, 70(2): 021506.
- [121] Mani A, Wang K M. Electroconvection near electrochemical interfaces: Experiments, modeling, and computation[J]. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 2020, 52(1): 509-529.
- [122] Onsager L. Reciprocal relations in irreversible processes. i[J]. *Physical Review*, 1931, 37(4): 405-426.
- [123] Onsager L. Reciprocal relations in irreversible processes. ii[J]. *Physical Review*, 1931, 38: 2265-2279.
- [124] Onsager L, Samaras N N T. The surface tension of debye-hückel electrolytes[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1934, 2(8): 528-536.
- [125] Bazant M Z, Squires T M. Induced-charge electrokinetic phenomena[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2010, 15(3): 203-213.
- [126] Schnitzer O, Yariv E. Macroscale description of electrokinetic flows at large zeta potentials: Nonlinear surface conduction[J]. *Physical Review E*, 2012, 86(2): 021503.
- [127] Onsager L. The motion of ions: Principles and concepts[J]. *Science*, 1969, 166(3911): 1359-1364.
- [128] Onsager L, Machlup S. Fluctuations and irreversible processes[J]. *Physical Review*, 1953, 91(6): 1505-1512.
- [129] Machlup S, Onsager L. Fluctuations and irreversible process. ii. systems with kinetic energy [J]. *Physical Review*, 1953, 91(6): 1512-1515.
- [130] O'Brien R W, Hunter R J. The electrophoretic mobility of large colloidal particles[J]. *Canadian Journal of Chemistry*, 1981, 59(13): 1878-1887.
- [131] Lyklema J, Minor M. On surface conduction and its role in electrokinetics[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1998, 140(1-3): 33-41.

- [132] Lyklema J. Surface conduction[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2001, 13(21): 5027.
- [133] Zhang L. Multiphysicochemical ion transport in microporous media[D]. 2018.
- [134] Zukoski C F, Saville D A. The interpretation of electrokinetic measurements using a dynamic model of the stern layer: I. the dynamic model[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1986, 114(1): 32-44.
- [135] Khair A S, Squires T M. The influence of hydrodynamic slip on the electrophoretic mobility of a spherical colloidal particle[J]. *Physics of Fluids*, 2009, 21(4): 042001.
- [136] Khair A S, Squires T M. Ion steric effects on electrophoresis of a colloidal particle[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 2009, 640: 343-356.
- [137] Schnitzer O, Yariv E. Strong-field electrophoresis[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 2012, 701: 333-351.
- [138] Schnitzer O, Frankel I, Yariv E. Streaming-potential phenomena in the thin-debye-layer limit. part 2. moderate pécelet numbers[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 2012, 704: 109-136.
- [139] Yariv E. Migration of ion-exchange particles driven by a uniform electric field[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 2010, 655: 105-121.
- [140] Yariv E, Schnitzer O, Frankel I. Streaming-potential phenomena in the thin-debye-layer limit. part 1. general theory[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 2011, 685: 306-334.
- [141] Schnitzer O, Yariv E. Streaming-potential phenomena in the thin-debye-layer limit. part 3. shear-induced electroviscous repulsion[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 2016, 786: 84-109.
- [142] Smoluchowski M v. Contribution to the theory of electro-osmosis and related phenomena[J]. *Bull. Int. Acad. Sci. Cracovie*, 1903, 3: 184-199.
- [143] Ajdari A. Transverse electrokinetic and microfluidic effects in micropatterned channels: Lubrication analysis for slab geometries[J]. *Physical Review E*, 2001, 65(1): 016301.
- [144] Ren L, Li D. Electroosmotic flow in heterogeneous microchannels[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2001, 243(1): 255-261.
- [145] Zangle T A, Mani A, Santiago J G. Theory and experiments of concentration polarization and ion focusing at microchannel and nanochannel interfaces[J]. *Chemical Society Reviews*, 2010, 39(3): 1014-1035.
- [146] Messinger R J, Squires T M. Suppression of electro-osmotic flow by surface roughness[J]. *Physical Review Letters*, 2010, 105(14): 144503.
- [147] Wang G, Brown W, Kvetny M. Structure and dynamics of nanoscale electrical double layer[J]. *Current Opinion in Electrochemistry*, 2019, 13: 112-118.
- [148] Dewangan M K, Ghosh U, Le Borgne T, et al. Coupled electrohydrodynamic transport in rough fractures: a generalized lubrication theory[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 2022, 942: A11.
- [149] Anderson J L, Keith Idol W. Electroosmosis through pores with nonuniformly charged walls [J]. *Chemical Engineering Communications*, 1985, 38(3-6): 93-106.
- [150] Ajdari A. Electro-osmosis on inhomogeneously charged surfaces[J]. *Physical Review Letters*, 1995, 75(4): 755-758.

- [151] Ajdari A. Generation of transverse fluid currents and forces by an electric field: Electro-osmosis on charge-modulated and undulated surfaces[J]. *Physical Review E*, 1996, 53(5): 4996-5005.
- [152] Zembala M. Electrokinetics of heterogeneous interfaces[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2004, 112(1): 59-92.
- [153] Yariv E. Electro-osmotic flow near a surface charge discontinuity[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 2004, 521: 181-189.
- [154] Khair A S, Squires T M. Surprising consequences of ion conservation in electro-osmosis over a surface charge discontinuity[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 2008, 615: 323-334.
- [155] Khair A S, Squires T M. Fundamental aspects of concentration polarization arising from nonuniform electrokinetic transport[J]. *Physics of Fluids*, 2008, 20(8): 087102.
- [156] Xie Y, Fu L, Niehaus T, et al. Liquid-solid slip on charged walls: The dramatic impact of charge distribution[J]. *Physical Review Letters*, 2020, 125(1): 014501.
- [157] Squires T M, Bazant M Z. Induced-charge electro-osmosis[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 2004, 509: 217-252.
- [158] Schnitzer O, Yariv E. Induced-charge electro-osmosis beyond weak fields[J]. *Physical Review E*, 2012, 86(6): 061506.
- [159] Schnitzer O, Yariv E. Strong electro-osmotic flows about dielectric surfaces of zero surface charge[J]. *Physical Review E*, 2014, 89(4): 043005.
- [160] Pandey D, Bhattacharyya S, Hardt S. Net flow of charge-asymmetric electrolytes through uncharged channels and over uncharged spheres due to direct-current electroosmosis[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 2024, 997: A28.
- [161] Moran J L, Posner J D. Phoretic self-propulsion[J]. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 2017, 49(1): 511-540.
- [162] Liu T, Xie L, Price C A H, et al. Controlled propulsion of micro/nanomotors: operational mechanisms, motion manipulation and potential biomedical applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2022, 51(24): 10083-10119.
- [163] Curk T, Leyva S G, Pagonabarraga I. Discontinuous transition in electrolyte flow through charge-patterned nanochannels[J]. *Physical Review Letters*, 2024, 133(7): 078201.
- [164] Alizadeh A, Wang M. Direct simulation of electroosmosis around a spherical particle with inhomogeneously acquired surface charge[J]. *ELECTROPHORESIS*, 2017, 38(5): 580-595.
- [165] Zhang L, McNeece C J, Hesse M A, et al. Reactive transport of protons in electro-osmotic displacements with electrolyte concentration difference in a microcapillary[J]. *Analytical Chemistry*, 2018, 90(20): 11802-11811.
- [166] Alizadeh A. Electrokinetic transport phenomena in inhomogeneously charged media[D]. 2019.
- [167] Yang Y. Multiscale simulation and analysis for multiphysicochemical ion diffusion in tight porous media[D]. 2019.
- [168] Ren L, Escobedo C, Li D. Electroosmotic flow in a microcapillary with one solution displacing another solution[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2001, 242(1): 264-271.
- [169] Kang Q, Zhang D, Chen S. Simulation of dissolution and precipitation in porous media[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 2003, 108(B10).

-
- [170] Di Palma P R, Huber C, Viotti P. A new lattice boltzmann model for interface reactions between immiscible fluids[J]. *Advances in Water Resources*, 2015, 82: 139-149.
- [171] Moran J L, Wheat P M, Posner J D. Locomotion of electrocatalytic nanomotors due to reaction induced charge autoelectrophoresis[J]. *Physical Review E*, 2010, 81(6): 065302.
- [172] Zhang L, Wang M. Modeling of electrokinetic reactive transport in micropore using a coupled lattice boltzmann method[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 2015, 120(5): 2877-2890.
- [173] Duval J F L, van Leeuwen H P. Coupling between electrokinetics and electrode kinetics by bipolar faradaic depolarisation processes in microfluidic channels[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2020, 275: 102074.
- [174] Schnitzer O. Weakly nonlinear dynamics of a chemically active particle near the threshold for spontaneous motion. i. adjoint method[J]. *Physical Review Fluids*, 2023, 8(3): 034201.
- [175] Peng G G, Schnitzer O. Weakly nonlinear dynamics of a chemically active particle near the threshold for spontaneous motion. ii. history-dependent motion[J]. *Physical Review Fluids*, 2023, 8(3): 033602.
- [176] De Wit A. Chemo-hydrodynamic patterns and instabilities[J]. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 2020, 52(1): 531-555.
- [177] Gu Z, Xu B, Huo P, et al. Electroconvection instability and shocks in complex geometries[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2022, 60: 101604.
- [178] Liu W, Zhou Y, Shi P. Critical selection of shear sheltering in electroconvective flow from chaotic to steady state[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 2022, 946: A3.
- [179] Alizadeh A, Warkiani M E, Wang M. Manipulating electrokinetic conductance of nanofluidic channel by varying inlet ph of solution[J]. *Microfluidics and Nanofluidics*, 2017, 21(3): 52.
- [180] Alizadeh A, Wang M. Reverse electrodialysis through nanochannels with inhomogeneously charged surfaces and overlapped electric double layers[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 529: 214-223.
- [181] Alizadeh A, Jin X, Wang M. Pore-scale study of ion transport mechanisms in inhomogeneously charged nanoporous rocks: Impacts of interface properties on macroscopic transport[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 2019, 124(6): 5387-5407.
- [182] Alizadeh A, Hsu W L, Daiguji H, et al. Temperature-regulated surface charge manipulates ionic current rectification in tapered nanofluidic channel[J]. *International Journal of Mechanical Sciences*, 2021, 210: 106754.
- [183] Tian H. Electrokinetic mechanisms of ion-tuned wettability in oil-brine-rock systems[Z]. 2018.
- [184] Liu F. Studies on mechanisms of ion-tuned waterflooding: Wettability alteration and its impact [D]. 2022.
- [185] Aogaki R, Kitazawa K, Fueki K, et al. Theory of polarographic maximum current—i. conditions for the onset of hydrodynamic instability in a liquid metal electrode system[J]. *Electrochimica Acta*, 1978, 23(9): 867-874.

- [186] Aogaki R, Kitazawa K, Fueki K, et al. Theory of polarographic maximum current–ii. growth or decay rate of the electrochemical and hydrodynamic instability[J]. *Electrochimica Acta*, 1978, 23(9): 875-880.
- [187] Xiang W, Lu Y, Wang H, et al. Liquid-metal-based magnetic fluids[J]. *Nature Reviews Materials*, 2024, 9(6): 433-449.
- [188] Qiu Z, Texter J. Ionic liquids in microemulsions[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2008, 13(4): 252-262.
- [189] Santos C S, Baldelli S. Gas-liquid interface of room-temperature ionic liquids[J]. *Chemical Society Reviews*, 2010, 39(6): 2136-2145.
- [190] Rotenberg B, Pagonabarraga I. Electrokinetics: insights from simulation on the microscopic scale[J]. *Molecular Physics*, 2013, 111(7): 827-842.
- [191] Lu Y, Xia Y, Luo G. Phase separation of parallel laminar flow for aqueous two phase systems in branched microchannel[J]. *Microfluidics and Nanofluidics*, 2011, 10(5): 1079-1086.
- [192] Hardt S, Hahn T. Microfluidics with aqueous two-phase systems[J]. *Lab on a Chip*, 2012, 12(3): 434-442.
- [193] Chao Y, Shum H C. Emerging aqueous two-phase systems: from fundamentals of interfaces to biomedical applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2020, 49(1): 114-142.
- [194] Chao Y, Ramírez-Soto O, Bahr C, et al. How liquid-liquid phase separation induces active spreading[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2022, 119(30): e2203510119.
- [195] Hester E W, Carney S, Shah V, et al. Fluid dynamics alters liquid-liquid phase separation in confined aqueous two-phase systems[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2023, 120(49): e2306467120.
- [196] Zhang X D, Sun Y, Chen S, et al. Unconventional hydrodynamics of hybrid fluid made of liquid metals and aqueous solution under applied fields[J]. *Frontiers in Energy*, 2018, 12(2): 276-296.
- [197] Zhang X D. Flow dynamics of liquid metal[M]. Singapore: Springer Nature Singapore, 2024: 1-47.
- [198] Mutschke G, Weier T. Directed transfer of liquid metal droplets between electrodes[J]. *Nature Chemical Engineering*, 2024, 1(4): 275-276.
- [199] Hapiot P, Lagrost C. Electrochemical reactivity in room-temperature ionic liquids[J]. *Chemical Reviews*, 2008, 108(7): 2238-2264.
- [200] Lauw Y, Horne M D, Rodopoulos T, et al. Room-temperature ionic liquids: Excluded volume and ion polarizability effects in the electrical double-layer structure and capacitance[J]. *Physical Review Letters*, 2009, 103(11): 117801.
- [201] Budkov Y A, Kolesnikov A L. Electric double layer theory for room temperature ionic liquids on charged electrodes: Milestones and prospects[J]. *Current Opinion in Electrochemistry*, 2022, 33: 100931.
- [202] Zhang X, Goodwin Z A H, Hoane A G, et al. Long-range surface forces in salt-in-ionic liquids [J]. *ACS Nano*, 2024.
- [203] Li M, Li D. Bidirectional transfer of particles across liquid-liquid interface under electric pulse [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 560: 436-446.

-
- [204] Li M, Li D, Song Y, et al. Tunable particle/cell separation across aqueous two-phase system interface by electric pulse in microfluidics[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 612: 23-34.
- [205] Dai Y, Wang Z G, Zare R N. Unlocking the electrochemical functions of biomolecular condensates[J]. *Nature Chemical Biology*, 2024, 20(11): 1420-1433.
- [206] Markin V S, Volkov A G. The gibbs free energy of ion transfer between two immiscible liquids [J]. *Electrochimica Acta*, 1989, 34(2): 93-107.
- [207] Dryfe R A W. The electrified liquid-liquid interface[J]. *Advances in Chemical Physics*, 2009, 141: 153-215.
- [208] Anderson D M, McFadden G B, Wheeler A A. Diffuse-interface methods in fluid mechanics [J]. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 1998, 30(1): 139-165.
- [209] Zhao Y. *Physical mechanics of surfaces and interfaces*[M]. Beijing: Science Press, 2012.
- [210] Donnan F G. The theory of membrane equilibria[J]. *Chemical Reviews*, 1924, 1(1): 73-90.
- [211] Teorell T. 9 - transport processes and electrical phenomena in ionic membranes[J]. *Progress in Biophysics and Biophysical Chemistry*, 1953, 3: 305-369.
- [212] Teorell T. Transport phenomena in membranes eighth spiens memorial lecture[J]. *Discussions of the Faraday Society*, 1956, 21(0): 9-26.
- [213] Levine S, O'Brien R N. A theory of electrophoresis of charged mercury drops in aqueous electrolyte solution[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1973, 43(3): 616-629.
- [214] Leal L G. *Advanced transport phenomena: fluid mechanics and convective transport processes: volume 7*[M]. Cambridge university press, 2007.
- [215] Ohshima H. A simple expression for the electrophoretic mobility of charged mercury drops[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1997, 189(2): 376-378.
- [216] Yang F, Shin S, Stone H A. Diffusiophoresis of a charged drop[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 2018, 852: 37-59.
- [217] Fernández de la Mora J. The fluid dynamics of taylor cones[J]. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 2006, 39(1): 217-243.
- [218] Gañán Calvo A M, López-Herrera J M, Herrada M A, et al. Review on the physics of electro-spray: From electrokinetics to the operating conditions of single and coaxial taylor cone-jets, and ac electro-spray[J]. *Journal of Aerosol Science*, 2018, 125: 32-56.
- [219] Lauricella M, Succi S, Zussman E, et al. Models of polymer solutions in electrified jets and solution blowing[J]. *Reviews of Modern Physics*, 2020, 92(3): 035004.
- [220] Melcher J R, Woodson H H. *Electromechanical dynamics*[M]. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc, 1968.
- [221] Castellanos A. *Electrohydrodynamics: volume 380*[M]. Springer Science & Business Media, 1998.
- [222] Ramos A. *Electrokinetics and electrohydrodynamics in microsystems: volume 530*[M]. Springer Science & Business Media, 2011.

- [223] Maass C C, Krüger C, Herminghaus S, et al. Swimming droplets[J]. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, 2016, 7(1): 171-193.
- [224] Birrer S, Cheon S I, Zarzar L D. We the droplets: A constitutional approach to active and self-propelled emulsions[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2022, 61: 101623.
- [225] Michelin S. Self-propulsion of chemically active droplets[J]. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 2023, 55(1): 77-101.
- [226] Sternling C V, Scriven L E. Interfacial turbulence: Hydrodynamic instability and the marangoni effect[J]. *AIChE Journal*, 1959, 5(4): 514-523.
- [227] Levich V, Krylov V. Surface-tension-driven phenomena[J]. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 1969, 1(1): 293-316.
- [228] Krylov V S. Hydrodynamics and mass exchange at the phase boundaries with regular dissipative structures[M]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1987: 47-75.
- [229] Sawistowski H. Physical aspects of liquid-liquid extraction[M]. Dordrecht: Springer Netherlands, 1983: 613-635.
- [230] Kovalchuk N M, Vollhardt D. Marangoni instability and spontaneous non-linear oscillations produced at liquid interfaces by surfactant transfer[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2006, 120(1): 1-31.
- [231] Morozov M, Michelin S. Nonlinear dynamics of a chemically-active drop: From steady to chaotic self-propulsion[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2019, 150(4): 044110.
- [232] Lohse D, Zhang X. Physicochemical hydrodynamics of droplets out of equilibrium[J]. *Nature Reviews Physics*, 2020, 2(8): 426-443.
- [233] Maurice A, Theisen J, Gabriel J C P. Microfluidic lab-on-chip advances for liquid-liquid extraction process studies[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2020, 46: 20-35.
- [234] Wang F, Chen L, Li Y, et al. Self-lifting droplet driven by the solidification-induced solutal marangoni flow[J]. *Physical Review Letters*, 2024, 132(1): 014002.
- [235] Carena L N, Biferale L, Gonnella G. Multiscale control of active emulsion dynamics[J]. *Physical Review Fluids*, 2020, 5(1): 011302.
- [236] Adkins R, Kolvin I, You Z, et al. Dynamics of active liquid interfaces[J]. *Science*, 2022, 377(6607): 768-772.
- [237] Marchetti M C, Joanny J F, Ramaswamy S, et al. Hydrodynamics of soft active matter[J]. *Reviews of Modern Physics*, 2013, 85(3): 1143-1189.
- [238] Stenhammar J, Tiribocchi A, Allen R J, et al. Continuum theory of phase separation kinetics for active brownian particles[J]. *Physical Review Letters*, 2013, 111(14): 145702.
- [239] Bell S, Lin S Z, Rupprecht J F, et al. Active nematic flows over curved surfaces[J]. *Physical Review Letters*, 2022, 129(11): 118001.
- [240] Palacci J. A soft active matter that can climb walls[J]. *Science*, 2022, 377(6607): 710-711.
- [241] Schoch R B, Han J Y, Renaud P. Transport phenomena in nanofluidics[J]. *Reviews of Modern Physics*, 2008, 80(3): 839-883.

- [242] de Gennes P G. Wetting: statics and dynamics[J]. *Reviews of Modern Physics*, 1985, 57(3): 827-863.
- [243] Li M, Ma X, Eisener J, et al. How bulk nanobubbles are stable over a wide range of temperatures [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 596: 184-198.
- [244] Ma X, Li M, Pfeiffer P, et al. Ion adsorption stabilizes bulk nanobubbles[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 606: 1380-1394.
- [245] Ma X, Li M, Sun C. Effect of ionic environment in aqueous solution on nucleation and stabilization of bulk nanobubbles[J]. *Applied Surface Science*, 2024, 656: 159726.
- [246] Gupta A, Eral H B, Hatton T A, et al. Nanoemulsions: formation, properties and applications [J]. *Soft Matter*, 2016, 12(11): 2826-2841.
- [247] Torbati M, Mozaffari K, Liu L, et al. Coupling of mechanical deformation and electromagnetic fields in biological cells[J]. *Reviews of Modern Physics*, 2022, 94(2): 025003.
- [248] Suma A, Sigg D, Gallagher S, et al. Ion channels in critical membranes: Clustering, cooperativity, and memory effects[J]. *PRX Life*, 2024, 2(1): 013007.
- [249] Li P, Liu J, Yuan J H, et al. Artificial funnel nanochannel device emulates synaptic behavior[J]. *Nano Letters*, 2024.
- [250] Lohse D, Zhang X. Surface nanobubbles and nanodroplets[J]. *Reviews of Modern Physics*, 2015, 87(3): 981-1035.
- [251] Calgaroto S, Wilberg K Q, Rubio J. On the nanobubbles interfacial properties and future applications in flotation[J]. *Minerals Engineering*, 2014, 60: 33-40.
- [252] Ralston J, Dukhin S S, Mishchuk N A. Wetting film stability and flotation kinetics[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2002, 95(2): 145-236.
- [253] Lima E R A, Boström M, Sernelius B E, et al. Forces between air-bubbles in electrolyte solution [J]. *Chemical Physics Letters*, 2008, 458(4): 299-302.
- [254] Feng M, Ma X, Zhang Z, et al. How sodium chloride extends lifetime of bulk nanobubbles in water[J]. *Soft Matter*, 2022, 18(15): 2968-2978.
- [255] Ma X, Li M, Xu X, et al. Coupling effects of ionic surfactants and electrolytes on the stability of bulk nanobubbles: volume 12[Z]. 2022.
- [256] Ma X, Li M, Xu X, et al. On the role of surface charge and surface tension tuned by surfactant in stabilizing bulk nanobubbles[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 608: 155232.
- [257] Chen Y, Hu Y, Wang B, et al. Interfacial thermal fluctuations stabilize bulk nanobubbles[J]. *Physical Review Letters*, 2024, 133(10): 104001.
- [258] Li M, Gao Y, Ma X, et al. How bulk nanobubbles respond to elevated external pressures[J]. *Physics of Fluids*, 2024, 36(9): 092003.
- [259] Ma Y, Huang M, Mutschke G, et al. Nucleation of surface nanobubbles in electrochemistry: Analysis with nucleation theorem[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, 654: 859-867.
- [260] Zhang P, Chen C, Feng M, et al. Hydroxide and hydronium ions modulate the dynamic evolution of nitrogen nanobubbles in water[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146(28): 19537-19546.

- [261] Fallah-Araghi A, Meguellati K, Baret J C, et al. Enhanced chemical synthesis at soft interfaces: A universal reaction-adsorption mechanism in microcompartments[J]. *Physical Review Letters*, 2014, 112(2): 028301.
- [262] Wei Z, Li Y, Cooks R G, et al. Accelerated reaction kinetics in microdroplets: Overview and recent developments[J]. *Annual Review of Physical Chemistry*, 2020, 71(Volume 71, 2020): 31-51.
- [263] Onsager L. *Life in the early days*[M]. Boston, MA: Springer US, 1974: 1-14.
- [264] Christenson H K, Claesson P M. Cavitation and the interaction between macroscopic hydrophobic surfaces[J]. *Science*, 1988, 239(4838): 390-392.
- [265] Israelachvili J, Wennerström H. Role of hydration and water structure in biological and colloidal interactions[J]. *Nature*, 1996, 379(6562): 219-225.
- [266] Chandler D. Interfaces and the driving force of hydrophobic assembly[J]. *Nature*, 2005, 437(7059): 640-647.
- [267] Meyer E E, Rosenberg K J, Israelachvili J. Recent progress in understanding hydrophobic interactions[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2006, 103(43): 15739-15746.
- [268] Bjořneholm O, Hansen M H, Hodgson A, et al. Water at interfaces[J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(13): 7698-7726.
- [269] Bergfreund J, Bertsch P, Fischer P. Effect of the hydrophobic phase on interfacial phenomena of surfactants, proteins, and particles at fluid interfaces[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2021, 56: 101509.
- [270] Widom B, Bhimalapuram P, Koga K. The hydrophobic effect[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2003, 5(15): 3085-3093.
- [271] Kronberg B. The hydrophobic effect[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2016, 22: 14-22.
- [272] Monroe J, Barry M, DeStefano A, et al. Water structure and properties at hydrophilic and hydrophobic surfaces[J]. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 2020, 11(1): 523-557.
- [273] Rego N B, Patel A J. Understanding hydrophobic effects: Insights from water density fluctuations[J]. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, 2022, 13(1): 303-324.
- [274] Marinova K G, Alargova R G, Denkov N D, et al. Charging of oil-water interfaces due to spontaneous adsorption of hydroxyl ions[J]. *Langmuir*, 1996, 12: 2045-2051.
- [275] Bastos-González D, Pérez-Fuentes L, Drummond C, et al. Ions at interfaces: the central role of hydration and hydrophobicity[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2016, 23: 19-28.
- [276] Poli E, Jong K H, Hassanali A. Charge transfer as a ubiquitous mechanism in determining the negative charge at hydrophobic interfaces[J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 901.
- [277] Boymelgreen A, Schiffbauer J, Khusid B, et al. Synthetic electrically driven colloids: A platform for understanding collective behavior in soft matter[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2022, 60: 101603.

- [278] Chen C, Gao Y, Li M, et al. Unraveling the phase behavior and stability of surfactant-free microemulsions: From molecular interactions to macroscopic properties[J]. *Langmuir*, 2024.
- [279] Li M, Yi L, Sun C. Spontaneously formed multiscale nano-domains in monophasic region of ternary solution[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 628: 223-235.
- [280] Sandu T, Vrinceanu D, Gheorghiu E. Linear dielectric response of clustered living cells[J]. *Physical Review E*, 2010, 81(2): 021913.
- [281] Sheng P, Wen W. Electrorheological fluids: Mechanisms, dynamics, and microfluidics applications[J]. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 2011, 44(1): 143-174.
- [282] Montelongo Y, Sikdar D, Ma Y, et al. Electrotunable nanoplasmonic liquid mirror[J]. *Nature Materials*, 2017, 16(11): 1127-1135.
- [283] Ewoldt R H, Saengow C. Designing complex fluids[J]. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 2022, 54(1): 413-441.
- [284] Semwal S, Clowe-Coish C, Saika-Voivod I, et al. Tunable colloids with dipolar and depletion interactions: Toward field-switchable crystals and gels[J]. *Physical Review X*, 2022, 12(4): 041021.
- [285] Hodgkin A L, Huxley A F. A quantitative description of membrane current and its application to conduction and excitation in nerve[J]. *The Journal of physiology*, 1952, 117(4): 500.
- [286] Hille B, Armstrong C M, MacKinnon R. Ion channels: From idea to reality[J]. *Nature Medicine*, 1999, 5(10): 1105-1109.
- [287] Kopec W, Rothberg B S, de Groot B L. Molecular mechanism of a potassium channel gating through activation gate-selectivity filter coupling[J]. *Nature communications*, 2019, 10(1): 1-15.
- [288] Noy A, Darling S B. Nanofluidic computing makes a splash[J]. *Science*, 2023, 379(6628): 143-144.
- [289] Robin P, Emmerich T, Ismail A, et al. Long-term memory and synapse-like dynamics in two-dimensional nanofluidic channels[J]. *Science*, 2023, 379(6628): 161-167.
- [290] Maraj J J, Haughn K P T, Inman D J, et al. Sensory adaptation in biomolecular memristors improves reservoir computing performance[J]. *Advanced Intelligent Systems*, 2023, 5(8): 2300049.
- [291] Chen W, Zhai L, Zhang S, et al. Cascade-heterogated biphasic gel iontronics for electronic-to-multi-ionic signal transmission[J]. *Science*, 2023, 382(6670): 559-565.
- [292] Han S H, Oh M A, Chung T D. Iontronics: Aqueous ion-based engineering for bioinspired functionalities and applications[J]. *Chemical Physics Reviews*, 2022, 3(3): 031302.
- [293] Xiong T, Li C, He X, et al. Neuromorphic functions with a polyelectrolyte-confined fluidic memristor[J]. *Science*, 2023, 379(6628): 156-161.
- [294] Hou Y, Ling Y, Wang Y, et al. Learning from the brain: Bioinspired nanofluidics[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2023, 14(11): 2891-2900.
- [295] Luo G, Malkova S, Yoon J, et al. Ion distributions near a liquid-liquid interface[J]. *Science*, 2006, 311(5758): 216-218.

- [296] Laanait N, Mihaylov M, Hou B, et al. Tuning ion correlations at an electrified soft interface[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2012, 109(50): 20326-20331.
- [297] Liang Z, Bu W, Schweighofer K J, et al. Nanoscale view of assisted ion transport across the liquid-liquid interface[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2019, 116(37): 18227.
- [298] Corran J W, Lewis W C M. Lecithin and cholesterol in relation to the physical nature of cell membranes[J]. *Biochemical Journal*, 1924, 18(6): 1364.
- [299] Koner S, Najem J S, Hasan M S, et al. Memristive plasticity in artificial electrical synapses via geometrically reconfigurable, gramicidin-doped biomembranes[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(40): 18640-18652.
- [300] Maraj J J, Najem J S, Ringley J D, et al. Short-term facilitation-then-depression enables adaptive processing of sensory inputs by ion channels in biomolecular synapses[J]. *ACS Applied Electronic Materials*, 2021, 3(10): 4448-4458.
- [301] Laforge F. Electrochemical attosyringe: Application to solution injection into living cells[J]. *The Electrochemical Society Interface*, 2006, 15(4): 52.
- [302] Trojánek A, Mareček V, Samec Z. Visualization of the interfacial turbulence associated with remarkable faradaic current amplification at a polarized water/1,2-dichloroethane interface[J]. *Electrochemistry Communications*, 2017, 80: 1-4.
- [303] Bashkatov A, Hossain S S, Yang X, et al. Oscillating hydrogen bubbles at pt microelectrodes [J]. *Physical Review Letters*, 2019, 123(21): 214503.
- [304] Bashkatov A, Hossain S S, Mutschke G, et al. On the growth regimes of hydrogen bubbles at microelectrodes[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2022, 24(43): 26738-26752.
- [305] Bashkatov A, Babich A, Hossain S S, et al. H₂ bubble motion reversals during water electrolysis [J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 2023, 958: A43.
- [306] Bashkatov A, Bürkle F, Demirkir c, et al. Electrolyte spraying within h₂ bubbles during water electrolysis[A]. 2024.
- [307] Mirzadeh M, Bazant M Z. Electrokinetic control of viscous fingering[J]. *Physical Review Letters*, 2017, 119(17): 174501.
- [308] Pan B, Valappil M O, Rateick R, et al. Hydrophobic nanoporous carbon scaffolds reveal the origin of polarity-dependent electrocapillary imbibition[J]. *Chemical Science*, 2023, 14(6): 1372-1385.
- [309] Dehe S, Rofman B, Bercovici M, et al. Electro-osmotic flow enhancement over superhydrophobic surfaces[J]. *Physical Review Fluids*, 2020, 5(5): 053701.
- [310] Suda S, Suda T, Ohmura T, et al. Straight-to-curvilinear motion transition of a swimming droplet caused by the susceptibility to fluctuations[J]. *Physical Review Letters*, 2021, 127(8): 088005.
- [311] An S, Zhan Y, Mahani H, et al. Kinetics of wettability alteration and droplet detachment from a solid surface by low-salinity: A lattice-boltzmann method[J]. *Fuel*, 2022, 329: 125294.
- [312] Fan B, Bhattacharya A, Bandaru P R. Enhanced voltage generation through electrolyte flow on liquid-filled surfaces[J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 4050.

- [313] Li L, Gao S, Hao M, et al. A novel, flexible dual-mode power generator adapted for wide dynamic range of the aqueous salinity[J]. *Nano Energy*, 2021, 85: 105970.
- [314] Ma Y, Sun M, Duan X, et al. Dimension-reconfigurable bubble film nanochannel for wetting based sensing[J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 814.
- [315] Wehking J. Electrohydrodynamic manipulation of liquid droplet emulsions in a microfluidic channel[D]. 2013.
- [316] Luo X, Yin H, Ren J, et al. Electrocoalescence criterion of conducting droplets suspended in a viscous fluid[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(32): 19588-19595.
- [317] Wang M, Wang L, Zhang T, et al. Migration behavior of oil droplets and oil-water separation of an oil-in-water (o/w) emulsion in a dc electric field[J]. *Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science)*, 2020, 47(5): 24-29.
- [318] Li L. Study on electric field mediated droplet dynamic behavior[D]. 2023.
- [319] Cañizares P, Martínez F, Lobato J, et al. Break-up of oil-in-water emulsions by electrochemical techniques[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 145(1): 233-240.
- [320] Bird J C, Ristenpart W D, Belmonte A, et al. Critical angle for electrically driven coalescence of two conical droplets[J]. *Physical Review Letters*, 2009, 103(16): 164502.
- [321] Ristenpart W D, Bird J C, Belmonte A, et al. Non-coalescence of oppositely charged drops[J]. *Nature*, 2009, 461(7262): 377-380.
- [322] Sengupta R, Khair A S, Walker L M. Electric fields enable tunable surfactant transport to microscale fluid interfaces[J]. *Physical Review E*, 2019, 100(2): 023114.
- [323] Hua C K, Lee D W, Kang I S. Analyses on a charged electrolyte droplet in a dielectric liquid under non-uniform electric fields[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2010, 372(1): 86-97.
- [324] Jaworek A, Sobczyk A T, Krupa A. Electrospray application to powder production and surface coating[J]. *Journal of Aerosol Science*, 2018, 125: 57-92.
- [325] Kavadiya S, Biswas P. Electrospray deposition of biomolecules: Applications, challenges, and recommendations[J]. *Journal of Aerosol Science*, 2018, 125: 182-207.
- [326] Soares R M D, Siqueira N M, Prabhakaram M P, et al. Electrospinning and electrospray of bio-based and natural polymers for biomaterials development[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2018, 92: 969-982.
- [327] Huang S, Mansouri J, Le-Clech P, et al. A comprehensive review of electrospray technique for membrane development: Current status, challenges, and opportunities[J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, 646: 120248.
- [328] Chen N, Gan Y, Luo Y, et al. A review on the technology development and fundamental research of electrospray combustion of liquid fuel at small-scale[J]. *Fuel Processing Technology*, 2022, 234: 107342.
- [329] Rubinstein I, Shtilman L. Voltage against current curves of cation exchange membranes[J]. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, 1979, 75(0): 231-246.

-
- [330] Liu W, Zhou Y, Shi P. Shear electroconvective instability in electro dialysis channel under extreme depletion and its scaling laws[J]. *Physical Review E*, 2020, 101(4).
- [331] Deng D, Aouad W, Braff W A, et al. Water purification by shock electro dialysis: Deionization, filtration, separation, and disinfection[J]. *Desalination*, 2015, 357: 77-83.
- [332] Kumaran V. Instabilities due to charge-density-curvature coupling in charged membranes[J]. *Physical Review Letters*, 2000, 85(23): 4996-4999.
- [333] Schwalbe J T, Vlahovska P M, Miksis M J. Vesicle electrohydrodynamics[J]. *Physical Review E*, 2011, 83(4): 046309.
- [334] Tsong T Y. Electroporation of cell membranes[J]. *Biophysical Journal*, 1991, 60(2): 297-306.
- [335] Nickoloff J A. *Methods in molecular biology: volume 48 animal cell electroporation and electrofusion protocols*[M]. Totowa, New Jersey: Humana Press, 1995.
- [336] Kotnik T, Rems L, Tarek M, et al. Membrane electroporation and electropermeabilization: Mechanisms and models[J]. *Annual Review of Biophysics*, 2019, 48(Volume 48, 2019): 63-91.
- [337] Bashkatov A, Yang X, Mutschke G, et al. Dynamics of single hydrogen bubbles at pt microelectrodes in microgravity[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2021, 23(20): 11818-11830.
- [338] Yang X, Baczyzmski D, Cierpka C, et al. Marangoni convection at electrogenerated hydrogen bubbles[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, 20(17): 11542-11548.
- [339] Massing J, Mutschke G, Baczyzmski D, et al. Thermocapillary convection during hydrogen evolution at microelectrodes[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 297: 929-940.
- [340] Hossain S S, Mutschke G, Bashkatov A, et al. The thermocapillary effect on gas bubbles growing on electrodes of different sizes[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 353: 136461.
- [341] Sepahi F, Verzicco R, Lohse D, et al. Mass transport at gas-evolving electrodes[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 2024, 983: A19.
- [342] Krause L, Skibińska K, Rox H, et al. Hydrogen bubble size distribution on nanostructured ni surfaces: Electrochemically active surface area versus wettability[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(14): 18290-18299.
- [343] Bashkatov A, Park S, Demirkir c, et al. Performance enhancement of electrocatalytic hydrogen evolution through coalescence-induced bubble dynamics[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146(14): 10177-10186.
- [344] Hossain S S, Bashkatov A, Yang X, et al. Force balance of hydrogen bubbles growing and oscillating on a microelectrode[J]. *Physical Review E*, 2022, 106(3): 035105.
- [345] Du Z, Wu J, Huang J, et al. Overview of electrohydrodynamic conduction pumping[J]. *SCIENTIA SINICA Technologica*, 2022, 52(11): 1623-1648.
- [346] Lohse D. Fundamental fluid dynamics challenges in inkjet printing[J]. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 2022, 54(1): 349-382.
- [347] Yang W, Duan Y, Gao J, et al. Addressable electrohydrodynamic jetting via tuning the potential drop of liquid within the printhead[J]. *Physics of Fluids*, 2022, 34(9): 092005.

-
- [348] Brask A, Goranović G, Jensen M J, et al. A novel electro-osmotic pump design for nonconducting liquids: theoretical analysis of flow rate-pressure characteristics and stability[J]. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2005, 15(4): 883.
- [349] Wong T S, Kang S H, Tang S K Y, et al. Bioinspired self-repairing slippery surfaces with pressure-stable omniphobicity[J]. *Nature*, 2011, 477(7365): 443-447.
- [350] Rothstein J P. Slip on superhydrophobic surfaces[J]. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 2009, 42(1): 89-109.
- [351] Bahga S S, Vinogradova O I, Bazant M Z. Anisotropic electro-osmotic flow over superhydrophobic surfaces[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 2010, 644: 245-255.
- [352] Belyaev A V, Vinogradova O I. Electro-osmosis on anisotropic superhydrophobic surfaces[J]. *Physical Review Letters*, 2011, 107(9): 098301.
- [353] Wexler J S, Jacobi I, Stone H A. Shear-driven failure of liquid-infused surfaces[J]. *Physical Review Letters*, 2015, 114(16): 168301.
- [354] Vega-Sánchez C, Neto C. Slightly depleted lubricant-infused surfaces are no longer slippery[J]. *Langmuir*, 2022, 38(34): 10568-10574.
- [355] Kakiuchi T, Senda M. Thermodynamics of the electrocapillarity of oil-water interfaces[J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1983, 56(10): 2912-2918.
- [356] Siddiqui M A Q, Sadeghinezhad E, Regenauer-Lieb K, et al. Electrolytic flow in partially saturated charged micro-channels: Electrocapillarity vs electro-osmosis[J]. *Physics of Fluids*, 2022, 34(11): 112001.
- [357] Dukhin S S. The modern theory of capillarity / moderne kapillaritätstheorie the dynamic adsorption layer and the analogs of the marangoni-gibbs effect[M]. *De Gruyter*, 1981: 83-106.
- [358] Rauscher M, Dietrich S. Wetting phenomena in nanofluidics[J]. *Annual Review of Materials Research*, 2008, 38(Volume 38, 2008): 143-172.
- [359] Bonn D, Eggers J, Indekeu J, et al. Wetting and spreading[J]. *Reviews of Modern Physics*, 2009, 81(2): 739-805.
- [360] Craster R V, Matar O K. Dynamics and stability of thin liquid films[J]. *Reviews of Modern Physics*, 2009, 81(3): 1131-1198.
- [361] van Honschoten J W, Brunets N, Tas N R. Capillarity at the nanoscale[J]. *Chemical Society Reviews*, 2010, 39(3): 1096-1114.
- [362] Liu C, Sun Y, Huang J, et al. External-field-induced directional droplet transport: A review [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2021, 295: 102502.
- [363] Hartmann J, Schür M T, Hardt S. Manipulation and control of droplets on surfaces in a homogeneous electric field[J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 289.
- [364] Chen L, Bonaccorso E. Electrowetting – from statics to dynamics[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2014, 210: 2-12.
- [365] Monroe C W, Daikhin L I, Urbakh M, et al. Electrowetting with electrolytes[J]. *Physical Review Letters*, 2006, 97(13): 136102.
- [366] Liu J, Wang M, Chen S, et al. Uncovering molecular mechanisms of electrowetting and saturation with simulations[J]. *Physical Review Letters*, 2012, 108(21): 216101.

- [367] Shim S. Diffusiophoresis, diffusioosmosis, and microfluidics: Surface-flow-driven phenomena in the presence of flow[J]. *Chemical Reviews*, 2022, 122(7): 6986-7009.
- [368] Dukhin S S, Miller R, Loglio G. Physico-chemical hydrodynamics of rising bubble: volume 6 [M]. Elsevier, 1998: 367-432.
- [369] Ruckenstein E, Berbente C. The occurrence of interfacial turbulence in the case of diffusion accompanied by chemical reaction[J]. *Chemical Engineering Science*, 1964, 19(5): 329-347.
- [370] Ruckenstein E. Mass transfer in the case of interfacial turbulence induced by the marangoni effect[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 1968, 11(12): 1753-1760.
- [371] Nakaike Y, Tadenuma Y, Satō T, et al. An optical study of interfacial turbulence in a liquid-liquid system[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 1971, 14(12): 1951-1961.
- [372] Dupeyrat M, Nakache E. 205 - direct conversion of chemical energy into mechanical energy at an oil water interface[J]. *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*, 1978, 5(1): 134-141.
- [373] Sawistowski H. Interfacial convection[J]. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 1981, 85(10): 905-909.
- [374] Golovin A A. Mass transfer under interfacial turbulence: kinetic regulaties[J]. *Chemical Engineering Science*, 1992, 47(8): 2069-2080.
- [375] Rudin J, Wasan D T. Interfacial turbulence and spontaneous emulsification in alkali-acidic oil systems[J]. *Chemical Engineering Science*, 1993, 48(12): 2225-2238.
- [376] Stone H. A simple derivation of the time-dependent convective-diffusion equation for surfactant transport along a deforming interface[J]. *Physics of Fluids A: Fluid Dynamics*, 1990, 2(1): 111-112.
- [377] Eggleton C D, Stebe K J. An adsorption-desorption-controlled surfactant on a deforming droplet [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1998, 208(1): 68-80.
- [378] Stone H A, Leal L G. The effects of surfactants on drop deformation and breakup[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 1990, 220: 161-186.
- [379] Ristenpart W D, Kim P G, Domingues C, et al. Influence of substrate conductivity on circulation reversal in evaporating drops[J]. *Physical Review Letters*, 2007, 99(23): 234502.
- [380] Abkarian M, Subramaniam A B, Kim S H, et al. Dissolution arrest and stability of particle-covered bubbles[J]. *Physical Review Letters*, 2007, 99(18): 188301.
- [381] Bandi M M. Tension grips the flow[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 2018, 846: 1-4.
- [382] Voigt A. Fluid deformable surfaces[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 2019, 878: 1-4.
- [383] Labib M E, Dukhin S, Murawski J, et al. Surfactant influence on rivulet droplet flow in minitubes and capillaries and its downstream evolution[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2011, 166(1): 60-86.
- [384] Dukhin S S, Kovalchuk V I, Aksenenko E V, et al. Surfactant accumulation within the top foam layer due to rupture of external foam films[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2008, 137(1): 45-56.
- [385] Dukhin S S, Kovalchuk V I, Gochev G G, et al. Dynamics of rear stagnant cap formation at the surface of spherical bubbles rising in surfactant solutions at large reynolds numbers under conditions of small marangoni number and slow sorption kinetics[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2015, 222: 260-274.

- [386] Wang Z, Orejon D, Takata Y, et al. Wetting and evaporation of multicomponent droplets[J]. *Physics Reports*, 2022, 960: 1-37.
- [387] Wang S, Yang X, Wu F, et al. Inner surface design of functional microchannels for microscale flow control[J]. *Small*, 2020, 16(9): 1905318.
- [388] Guo Z, Boylan D, Shan L, et al. Hydrophilic reentrant slips enabled flow separation for rapid water harvesting[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2022, 119(36): e2209662119.
- [389] Wasan D T, Nikolov A D. Spreading of nanofluids on solids[J]. *Nature*, 2003, 423(6936): 156-159.
- [390] Mukhopadhyay R D, Vedhanarayanan B, Ajayaghosh A. Creation of “rose petal” and “lotus leaf” effects on alumina by surface functionalization and metal-ion coordination[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(50): 16018-16022.
- [391] Dai H, Dong Z, Jiang L. Directional liquid dynamics of interfaces with superwettability[J]. *Science Advances*, 2020, 6(37): eabb5528.
- [392] Ramadan B S, Sari G L, Rosmalina R T, et al. An overview of electrokinetic soil flushing and its effect on bioremediation of hydrocarbon contaminated soil[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 218: 309-321.
- [393] Cameselle C, Gouveia S. Electrokinetic remediation for the removal of organic contaminants in soils[J]. *Current Opinion in Electrochemistry*, 2018, 11: 41-47.
- [394] Saini A, Bekele D N, Chadalavada S, et al. A review of electrokinetically enhanced bioremediation technologies for phs[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2020, 88: 31-45.
- [395] Hauer L, Cai Z, Skabeev A, et al. Phase separation in wetting ridges of sliding drops on soft and swollen surfaces[J]. *Physical Review Letters*, 2023, 130(5): 058205.
- [396] Maes J, Geiger S. Direct pore-scale reactive transport modelling of dynamic wettability changes induced by surface complexation[J]. *Advances in Water Resources*, 2018, 111: 6-19.
- [397] Aziz R, Niasar V, Erfani H, et al. Impact of pore morphology on two-phase flow dynamics under wettability alteration[J]. *Fuel*, 2020, 268: 117315.
- [398] Liu F, Wang M. Wettability effects on mobilization of ganglia during displacement[J]. *International Journal of Mechanical Sciences*, 2022, 215: 106933.
- [399] Sheng J J. Critical review of low-salinity waterflooding[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2014, 120: 216-224.
- [400] Tetteh J T, Brady P V, Barati Ghahfarokhi R. Review of low salinity waterflooding in carbonate rocks: mechanisms, investigation techniques, and future directions[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2020, 284: 102253.
- [401] Mathijssen A J T M, Lisicki M, Prakash V N, et al. Culinary fluid mechanics and other currents in food science[J]. *Reviews of Modern Physics*, 2023, 95(2): 025004.
- [402] Fan B, Bandaru P R. Modulation of the streaming potential and slip characteristics in electrolyte flow over liquid-filled surfaces[J]. *Langmuir*, 2019, 35(18): 6203-6210.
- [403] Fan B, Bandaru P R. Tensorial modulation of electrokinetic streaming potentials on air and liquid filled surfaces[J]. *Langmuir*, 2019, 35(46): 14812-14817.

- [404] Zhang J, Zhan K, Wang S, et al. Soft interface design for electrokinetic energy conversion[J]. *Soft Matter*, 2020, 16(12): 2915-2927.
- [405] Zhang J, Zhan K, Zhang S, et al. Discontinuous streaming potential via liquid gate[J]. *eScience*, 2022.
- [406] Sherwood J D, Xie Y, van den Berg A, et al. Theoretical aspects of electrical power generation from two-phase flow streaming potentials[J]. *Microfluidics and Nanofluidics*, 2013, 15(3): 347-359.
- [407] Borno R T, Steinmeyer J D, Maharbiz M M. Charge-pumping in a synthetic leaf for harvesting energy from evaporation-driven flows[J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 95(1): 013705.
- [408] Zhang Z, Li X, Yin J, et al. Emerging hydrovoltaic technology[J]. *Nature Nanotechnology*, 2018, 13(12): 1109-1119.
- [409] Yin J, Zhou J, Fang S, et al. Hydrovoltaic energy on the way[J]. *Joule*, 2020, 4(9): 1852-1855.
- [410] Wang X, Lin F, Wang X, et al. Hydrovoltaic technology: from mechanism to applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2022, 51(12): 4902-4927.
- [411] Zhao X, Shen D, Duley W W, et al. Water-enabled electricity generation: A perspective[J]. *Advanced Energy and Sustainability Research*, 2022, 3(4): 2100196.
- [412] Zheng C, Chu W, Fang S, et al. Materials for evaporation-driven hydrovoltaic technology[J]. *Interdisciplinary Materials*, 2022, 1(4): 449-470.
- [413] Liu Z, Liu C, Chen Z, et al. Recent advances in two-dimensional materials for hydrovoltaic energy technology[J]. *Exploration*, 2023, 3(2): 20220061.
- [414] Yin J, Zhang Z, Li X, et al. Harvesting energy from water flow over graphene?[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(3): 1736-1741.
- [415] Coquinot B, Bocquet L, Kavokine N. Hydroelectric energy conversion of waste flows through hydroelectronic drag[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2024, 121(43): e2411613121.
- [416] Song D, Zhao C, Chen B, et al. Conveyor mode enabling continuous ionic thermoelectric conversion[J]. *Joule*, 2024.
- [417] Wu D, Zhao Z, Lin B, et al. Probing structural superlubricity of two-dimensional water transport with atomic resolution[J]. *Science*, 2024, 384(6701): 1254-1259.
- [418] Xue G, Xu Y, Ding T, et al. Water-evaporation-induced electricity with nanostructured carbon materials[J]. *Nature Nanotechnology*, 2017, 12(4): 317-321.
- [419] Dao V D, Vu N H, Dang H L T, et al. Recent advances and challenges for water evaporation-induced electricity toward applications[J]. *Nano Energy*, 2021, 85: 105979.
- [420] Zhou J, Gu Y, Liu P, et al. Development and evolution of the system structure for highly efficient solar steam generation from zero to three dimensions[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(50): 1903255.
- [421] Antraygues P, Aubert M. Self potential generated by two-phase flow in a porous medium: Experimental study and volcanological applications[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 1993, 98(B12): 22273-22281.

- [422] Shen D, Duley W W, Peng P, et al. Moisture-enabled electricity generation: from physics and materials to self-powered applications[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(52): 2003722.
- [423] Guan P, Zhu R, Hu G, et al. Recent development of moisture-enabled-electric nanogenerators [J]. *Small*, 2022, 18(46): 2204603.
- [424] Tan J, Fang S, Zhang Z, et al. Self-sustained electricity generator driven by the compatible integration of ambient moisture adsorption and evaporation[J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 3643.
- [425] Yan H, Liu Z, Qi R. A review of humidity gradient-based power generator: Devices, materials and mechanisms[J]. *Nano Energy*, 2022, 101: 107591.
- [426] Xu T, Ding X, Cheng H, et al. Moisture-enabled electricity from hygroscopic materials: A new type of clean energy[J]. *Advanced Materials*, 2023, n/a(n/a): 2209661.
- [427] Stroock A D, Pagay V V, Zwieniecki M A, et al. The physicochemical hydrodynamics of vascular plants[J]. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 2014, 46(Volume 46, 2014): 615-642.
- [428] Wang Z L. Triboelectric nanogenerators as new energy technology for self-powered systems and as active mechanical and chemical sensors[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(11): 9533-9557.
- [429] Lu Y, Jiang L, Yu Y, et al. Liquid-liquid triboelectric nanogenerator based on the immiscible interface of an aqueous two-phase system[J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 5316.
- [430] Yin J, Li X, Yu J, et al. Generating electricity by moving a droplet of ionic liquid along graphene [J]. *Nature Nanotechnology*, 2014, 9(5): 378-383.
- [431] Zhang H, Zhang Z, Guo W. Mechanistic insight into electricity generation from moving ionic droplets on graphene[J]. *Science China Materials*, 2021, 64(9): 2242-2250.
- [432] Wang X, Fang S, Tan J, et al. Dynamics for droplet-based electricity generators[J]. *Nano Energy*, 2021, 80: 105558.
- [433] Li L, Li X, Deng W, et al. Sparking potential over 1200 v by a falling water droplet[J]. *Science Advances*, 2023, 9(46): eadi2993.
- [434] Tang W, Chen B D, Wang Z L. Recent progress in power generation from water/liquid droplet interaction with solid surfaces[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(41): 1901069.
- [435] Schoeler A M, Josephides D N, Sajjadi S, et al. Charge of water droplets in non-polar oils[J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, 114(14): 144903.
- [436] Yang S H, Im D J. Electrostatic origins of the positive and negative charging difference in the contact charge electrophoresis of a water droplet[J]. *Langmuir*, 2017, 33(48): 13740-13748.
- [437] Dubey A, Bewley G P, Gustavsson K, et al. Critical charges for droplet collisions[J]. *Physical Review Fluids*, 2024, 9(7): 074302.
- [438] Revil A, Linde N, Cerepi A, et al. Electrokinetic coupling in unsaturated porous media[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 313(1): 315-327.
- [439] Glover P W, Jackson M D. Borehole electrokinetics[J]. *The Leading Edge*, 2010, 29(6): 724-728.
- [440] Jackson M D. Multiphase electrokinetic coupling: Insights into the impact of fluid and charge distribution at the pore scale from a bundle of capillary tubes model[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 2010, 115(B7).

- [441] Jackson M D, Vinogradov J. Impact of wettability on laboratory measurements of streaming potential in carbonates[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2012, 393: 86-95.
- [442] Kemna A, Binley A, Cassiani G, et al. An overview of the spectral induced polarization method for near-surface applications: Near surface geophysics[J]. *Near Surface Geophysics*, 2012(10): 453-468.
- [443] Revil A. Spectral induced polarization of shaly sands: Influence of the electrical double layer [J]. *Water Resources Research*, 2012, 48(2).
- [444] Revil A, Jardani A. The self-potential method: Theory and applications in environmental geosciences[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2013: iii-iii.
- [445] Revil A, Finizola A, Gresse M. Self-potential as a tool to assess groundwater flow in hydrothermal systems: A review[J]. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 2023, 437: 107788.
- [446] Yao Y, Bennett R K A, Xu Y, et al. Wettability-based ultrasensitive detection of amphiphiles through directed concentration at disordered regions in self-assembled monolayers[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2022, 119(43): e2211042119.
- [447] Alizadeh A, Huang Y, Liu F, et al. A streaming-potential-based microfluidic measurement of surface charge at immiscible liquid-liquid interface[J]. *International Journal of Mechanical Sciences*, 2023, 247: 108200.
- [448] Manikantan H, Squires T M. Surfactant dynamics: hidden variables controlling fluid flows[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 2020, 892: P1.
- [449] Anderson P W. More is different[J]. *Science*, 1972, 177(4047): 393-396.
- [450] Luo G, Malkova S, Yoon J, et al. Ion distributions at the nitrobenzene-water interface electrified by a common ion[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2006, 593(1): 142-158.
- [451] Markin V S, Volkov A G. Interfacial potentials at the interface between two immiscible electrolyte solutions: Some problems in definitions and interpretation[J]. *Journal of Colloid And Interface Science*, 1989, 131(2): 382-392.
- [452] Markin V S, Volkov A G. Potentials at the interface between two immiscible electrolyte solutions[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 1990, 31(1-2): 111-152.
- [453] Volkov A G, Markin V S. Electrochemical double layers: Liquid-liquid interfaces[J]. *Encyclopedia of Electrochemistry: Online*, 2007.
- [454] Marcus Y. Single ion gibbs free energies of transfer from water to organic and mixed solvents [J]. *Reviews in Analytical Chemistry*, 1980, 5(1-2): 53-137.
- [455] Marcus Y. Thermodynamic functions of transfer of single ions from water to nonaqueous and mixed solvents: Part i - gibbs free energies of transfer to nonaqueous solvents[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 1983, 55(6): 977-1021.
- [456] Reid J D, Melroy O R, Buck R P. Double layer charge and potential profiles at immiscible liquid/liquid electrolyte interfaces[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1983, 147(1): 71-82.

- [457] Collins K D, Washabaugh M W. The hofmeister effect and the behaviour of water at interfaces [J]. Quarterly Reviews of Biophysics, 1985, 18(4): 323-422.
- [458] Marcus Y, Kamlet M, Taft R. Linear solvation energy relationships: standard molar gibbs free energies and enthalpies of transfer of ions from water into nonaqueous solvents[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1988, 92(12): 3613-3622.
- [459] Mareček V, Samec Z, Koryta J. Charge transfer across the interface of two immiscible electrolyte solutions[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 1988, 29(1): 1-78.
- [460] Krishtalik L I, Alpatova N M, Ovsyannikova E V. Electrostatic ion-solvent interaction[J]. Electrochimica Acta, 1991, 36(3): 435-445.
- [461] Marcus Y. Thermodynamics of solvation of ions. part 5.-gibbs free energy of hydration at 298.15 k[J]. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 1991, 87(18): 2995-2999.
- [462] Bard A J, Faulkner L R, White H S. Electrochemical methods: fundamentals and applications [M]. John Wiley & Sons, 2022.
- [463] Wang Y, Jia K, Suo Z. Non-faradaic junction sensing[J]. Nature Reviews Materials, 2024.
- [464] Girault H. Charge transfer across liquid-liquid interfaces[M]. Springer, 1993: 1-62.
- [465] Dukhin S S, Kretschmar G, Miller R. Dynamics of adsorption at liquid interfaces: theory, experiment, application[M]. Elsevier, 1995.
- [466] Dutkiewicz E, Parsons R. The adsorption of iodide ion from aqueous $ki + kf$ of constant ionic strength[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry (1959), 1966, 11(2): 100-110.
- [467] Markin V S, Volkov A G. Electrocapillary phenomena at the interface between two immiscible liquids[J]. Progress in Surface Science, 1989, 30(3-4): 233-356.
- [468] Volkov A G, Deamer D W, Tanelian D L, et al. Electrical double layers at the oil/water interface [J]. Progress in Surface Science, 1996, 53(1): 1-134.
- [469] Johansson K, Eriksson J C. γ and dy/dt measurements on aqueous solutions of 1,1-electrolytes [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1974, 49(3): 469-480.
- [470] Gavach C, Seta P, D'Epenoux B. The double layer and ion adsorption at the interface between two non miscible solutions: Part i. interfacial tension measurements for the water-nitrobenzene tetraalkylammonium bromide systems[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1977, 83(2): 225-235.
- [471] Ikeda S. The gibbs adsorption isotherm for aqueous electrolyte solutions[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 1982, 18(1): 93-130.
- [472] Israelachvili J N. Intermolecular and surface forces (third edition)[M]. San Diego: Academic Press, 2011.
- [473] Ding Z, Jian Y, Tan W. Electrokinetic energy conversion of two-layer fluids through nanofluidic channels[J]. Journal of Fluid Mechanics, 2019, 863: 1062-1090.
- [474] Markin V S, Volkov A G. Distribution potential in small liquid-liquid systems[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2004, 108(36): 13807-13812.
- [475] Horányi G. State of art: Present knowledge and understanding[M]. John Wiley & Sons, Ltd, 2007.

- [476] de Vos W M, Lindhoud S. Overcharging and charge inversion: Finding the correct explanation(s)[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2019, 274: 102040.
- [477] Swenson H, Stadie N P. Langmuir's theory of adsorption: A centennial review[J]. *Langmuir*, 2019, 35(16): 5409-5426.
- [478] Koopal L, Tan W, Avena M. Equilibrium mono- and multicomponent adsorption models: From homogeneous ideal to heterogeneous non-ideal binding[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2020, 280: 102138.
- [479] Rotenberg B, Pagonabarraga I, Frenkel D. Coarse-grained simulations of charge, current and flow in heterogeneous media[J]. *Faraday Discussions*, 2010, 144(0): 223-243.
- [480] Krylov V S. Problems of the theory of transport processes in systems with intensive mass exchange[J]. *Russian Chemical Reviews*, 1980, 49(1): 59.
- [481] Ault J T, Shin S. Physicochemical hydrodynamics of particle diffusiophoresis driven by chemical gradients[J]. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 2024.
- [482] Levich V G. Theory of the macroscopic kinetics of heterogeneous and homogeneous-heterogeneous systems[J]. *Russian Chemical Reviews*, 1965, 34(10): 792.
- [483] Maes J, Soulaire C. A new compressive scheme to simulate species transfer across fluid interfaces using the volume-of-fluid method[J]. *Chemical Engineering Science*, 2018, 190: 405-418.
- [484] Maes J, Soulaire C. A unified single-field volume-of-fluid-based formulation for multi-component interfacial transfer with local volume changes[J]. *Journal of Computational Physics*, 2020, 402: 109024.
- [485] Dickinson E. Adsorbed protein layers at fluid interfaces: interactions, structure and surface rheology[J]. *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces*, 1999, 15(2): 161-176.
- [486] He Y, Yazhgur P, Salonen A, et al. Adsorption-desorption kinetics of surfactants at liquid surfaces[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2015, 222: 377-384.
- [487] Krishna R, Wesselingh J A. The maxwell-stefan approach to mass transfer[J]. *Chemical Engineering Science*, 1997, 52(6): 861-911.
- [488] Lowengrub J, Truskinovsky L. Quasi-incompressible cahn-hilliard fluids and topological transitions[J]. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 1998, 454(1978): 2617-2654.
- [489] Schrage R W. A theoretical study of interphase mass transfer[M]. New York: Columbia University Press, 1953.
- [490] Onea A. Numerical simulation of mass transfer with and without first order chemical reaction in two-fluid flows[D]. 2006.
- [491] Chang C H, Franses E I. Adsorption dynamics of surfactants at the air/water interface: a critical review of mathematical models, data, and mechanisms[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1995, 100: 1-45.
- [492] Giustiniani A, Drenckhan W, Poulard C. Interfacial tension of reactive, liquid interfaces and its consequences[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2017, 247: 185-197.
- [493] Vanýsek P, Basáez Ramírez L. Interface between two immiscible liquid electrolytes: A review [J]. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 2008, 53(2).

- [494] Koryta J. Electrochemical polarization phenomena at the interface of two immiscible electrolyte solutions[J]. *Electrochimica Acta*, 1979, 24(3): 293-300.
- [495] Koryta J. Electrochemical polarization phenomena at the interface of two immiscible electrolyte solutions–ii. progress since 1978[J]. *Electrochimica Acta*, 1984, 29(4): 445-452.
- [496] Koryta J. Electrochemical polarization phenomena at the interface of two immiscible electrolyte solutions–iii. progress since 1983[J]. *Electrochimica Acta*, 1988, 33(2): 189-197.
- [497] Nernst W, Riesenfeld E. Ueber elektrolytische erscheinungen an der grenzfläche zweier lösungsmittel[J]. *Annalen der Physik*, 1902, 313(7): 600-608.
- [498] Samec Z. Charge transfer between two immiscible electrolyte solutions: Part i. basic equation for the rate of the charge transfer across the interface[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1979, 99(2): 197-205.
- [499] Arrigan D W M, Herzog G. Theory of electrochemistry at miniaturised interfaces between two immiscible electrolyte solutions[J]. *Current Opinion in Electrochemistry*, 2017, 1(1): 66-72.
- [500] Gschwend G C, Olaya A, Peljo P, et al. Structure and reactivity of the polarised liquid-liquid interface: what we know and what we do not[J]. *Current Opinion in Electrochemistry*, 2020, 19: 137-143.
- [501] Wang T. *Advanced chemical engineering transport processes*[M]. Beijing: Science Press, 2021.
- [502] Melcher J R. *Continuum electromechanics*[M]. MIT press Cambridge, MA, 1981.
- [503] Mills E J. I. on electrostriction[J]. *Proceedings of the Royal Society of London*, 1878, 26 (179-184): 504-512.
- [504] Larmor J. Note on the complete scheme of electrodynamic equations of a moving material medium, and on electrostriction[J]. *Proceedings of the Royal Society of London*, 1898, 63 (389-400): 365-372.
- [505] Kay H F. Electrostriction[J]. *Reports on Progress in Physics*, 1955, 18(1): 230-250.
- [506] Marcus Y. Electrostriction in electrolyte solutions[J]. *Chemical Reviews*, 2011, 111(4): 2761-2783.
- [507] Eringen A C, Maugin G A. *Electrohydrodynamics*[M]. New York, NY: Springer New York, 1990: 551-573.
- [508] Huang Y, Wang M. Nonnegative magnetoresistance in hydrodynamic regime of electron fluid transport in two-dimensional materials[J]. *Physical Review B*, 2021, 104(15): 155408.
- [509] Bazant M Z, Storey B D, Kornyshev A A. Double layer in ionic liquids: Overscreening versus crowding[J]. *Physical Review Letters*, 2011, 106(4): 046102.
- [510] Davidson S M, Andersen M B, Mani A. Chaotic induced-charge electro-osmosis[J]. *Physical Review Letters*, 2014, 112(12): 128302.
- [511] Zhakin A I. Electrohydrodynamics[J]. *Physics-Uspokhi*, 2012, 55(5): 465.
- [512] Zhakin A I. Electrohydrodynamics of charged surfaces[J]. *Physics-Uspokhi*, 2013, 56(2): 141-163.
- [513] Vlahovska P M. Electrohydrodynamic instabilities of viscous drops[J]. *Physical Review Fluids*, 2016, 1(6): 060504.

- [514] Liu Q. Numerical study on gas-liquid two-phase electrohydrodynamic flows[Z]. 2022.
- [515] Squires T M. Electrokinetics over liquid/liquid interfaces[C]//APS Division of Fluid Dynamics Meeting Abstracts: volume 64. 2011: G26. 005.
- [516] Dukhin S. Theory of the polarzation of the double electrical layer of a colloidal particle[J]. *Research in Surface Forces*, 1963, 3: 287.
- [517] Ohshima H, Healy T W, White L R. Approximate analytic expressions for the electrophoretic mobility of spherical colloidal particles and the conductivity of their dilute suspensions[J]. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, 1983, 79(11): 1613-1628.
- [518] O'Brien R. The solution of the electrokinetic equations for colloidal particles with thin double layers[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1983, 92(1): 204-216.
- [519] Sherwood J D. Electrophoresis of gas bubbles in a rotating fluid[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 1986, 162: 129-137.
- [520] Lac E, Sherwood J D. Streaming potential generated by a drop moving along the centreline of a capillary[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 2009, 640: 55-77.
- [521] Schnitzer O, Yariv E. Nonlinear electrokinetic flow about a polarized conducting drop[J]. *Physical Review E*, 2013, 87(4): 041002.
- [522] Sherwood J D. Streaming potential generated by two-phase flow in a capillary[J]. *Physics of Fluids*, 2007, 19(5): 053101.
- [523] Sherwood J D. Streaming potential generated by a small charged drop in poiseuille flow[J]. *Physics of Fluids*, 2009, 21(1): 013101.
- [524] Sherwood J, Lac E. Streaming potential generated by two-phase flow in a polygonal capillary [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 349(1): 417-423.
- [525] Zholkovskij E K, Masliyeh J H, Czarnecki J A N. An electrokinetic model of drop deformation in an electric field[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 2002, 472: 1-27.
- [526] Onuki A. Ginzburg-landau theory of solvation in polar fluids: Ion distribution around an interface[J]. *Physical Review E*, 2006, 73(2): 021506.
- [527] Onuki A, Okamoto R, Araki T. Phase transitions in soft matter induced by selective solvation [J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 2011, 84(6): 569-587.
- [528] Chen C H. *Electrohydrodynamic stability*[M]. Springer, 2011: 177-220.
- [529] Bird R, Stewart W, Lightfoot E. *Transport phenomena*[M]. Wiley, 2006.
- [530] Hua J, Lim L K, Wang C H. Numerical simulation of deformation/motion of a drop suspended in viscous liquids under influence of steady electric fields[J]. *Physics of Fluids*, 2008, 20(11): 113302.
- [531] Li Z T, Li G J, Huang H B, et al. Lattice boltzmann study of electrohydrodynamic drop deformation with large density ratio[J]. *International Journal of Modern Physics C*, 2011, 22(07): 729-744.
- [532] Li M, Li D. Redistribution of mobile surface charges of an oil droplet in water in applied electric field[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2016, 236: 142-151.

- [533] Li Y. Lattice boltzmann simulation of multi-charge transportation in dielectric fluids and heat transfer analysis[Z]. 2017.
- [534] Luo K. Lattice boltzmann simulations of electro-thermo-hydrodynamic flows and its stability analysis[D]. 2019.
- [535] Su Z G. Numerical study on the stability and heat trasfer of electro-thermo-convection in non-newtonian dielectric liquids[D]. 2021.
- [536] Brenner H. Navier-stokes revisited[J]. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 2005, 349(1-2): 60-132.
- [537] Tomar G, Gerlach D, Biswas G, et al. Two-phase electrohydrodynamic simulations using a volume-of-fluid approach[J]. *Journal of Computational Physics*, 2007, 227(2): 1267-1285.
- [538] López-Herrera J M, Popinet S, Herrada M A. A charge-conservative approach for simulating electrohydrodynamic two-phase flows using volume-of-fluid[J]. *Journal of Computational Physics*, 2011, 230(5): 1939-1955.
- [539] Luo K, Wu J, Yi H L, et al. Numerical analysis of two-phase electrohydrodynamic flows in the presence of surface charge convection[J]. *Physics of Fluids*, 2020, 32(12): 123606.
- [540] Aziz R, Joekar-Niasar V, Martínez-Ferrer P J, et al. Novel insights into pore-scale dynamics of wettability alteration during low salinity waterflooding[J]. *Scientific Reports*, 2019, 9(1): 9257.
- [541] Liu F, Wang M. Electrokinetic mechanisms and synergistic effect on ion-tuned wettability in oil-brine-rock systems[J]. *Transport in Porous Media*, 2021, 140(1): 7-26.
- [542] Mahani H, Keya A L, Berg S, et al. Insights into the mechanism of wettability alteration by low-salinity flooding (lsf) in carbonates[J]. *Energy & Fuels*, 2015, 29(3): 1352-1367.
- [543] Cao R, Huang T, Cheng L, et al. Influence of polar substance of crude oil on adsorption and wettability in water flooding reservoir: Molecular simulation[J]. *Chinese Journal of Computational Physics*, 2021, 38(5): 595-602.
- [544] Khosravi V, Mahmood S M, Yeap S P. Unveiling the molecular interactions of surface wetting modification in porous medium: A groundbreaking insight into wettability alteration[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2023.
- [545] Riaud A, Zhao S, Wang K, et al. Lattice-boltzmann method for the simulation of multiphase mass transfer and reaction of dilute species[J]. *Physical Review E*, 2014, 89(5): 053308.
- [546] van der Sman R G M, van der Graaf S. Diffuse interface model of surfactant adsorption onto flat and droplet interfaces[J]. *Rheologica Acta*, 2006, 46(1): 3-11.
- [547] Li Q, Luo K H, Kang Q J, et al. Lattice boltzmann methods for multiphase flow and phase-change heat transfer[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2016, 52: 62-105.
- [548] Rivas N, Frijters S, Pagonabarraga I, et al. Mesoscopic electrohydrodynamic simulations of binary colloidal suspensions[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2018, 148(14): 144101.
- [549] Girault H H J, Schiffrin D J. Theory of the kinetics of ion transfer across liquid/liquid interfaces [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1985, 195(2): 213-227.

- [550] Girault H H. Electrochemistry at the interface between two immiscible electrolyte solutions[J]. *Electrochimica Acta*, 1987, 32(3): 383-385.
- [551] Wandlowski T, Marecek V, Holub K, et al. Ion transfer across liquid-liquid phase boundaries: electrochemical kinetics by faradaic impedance[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1989, 93(25): 8204-8212.
- [552] Senda M, Kakiuchi T, Osakai T. Electrochemistry at the interface between two immiscible electrolyte-solutions[J]. *Electrochimica Acta*, 1991, 36(2): 253-262.
- [553] Wandlowski T, Mareček V, Samec Z, et al. Effect of temperature on the ion transfer across an interface between two immiscible electrolyte solutions: Ion transfer dynamics[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1992, 331(1): 765-782.
- [554] Cao Y, Zhou W, Shen C, et al. Proton coulomb blockade effect involving covalent oxygen-hydrogen bond switching[J]. *Physical Review Letters*, 2024, 132(18): 188401.
- [555] Kupershtokh A L, Medvedev D A. Lattice boltzmann equation method in electrohydrodynamic problems[J]. *Journal of Electrostatics*, 2006, 64(7): 581-585.
- [556] Luo K, Zhang Y, Wu J, et al. Lattice boltzmann modeling of two-phase electrohydrodynamic flows under unipolar charge injection[J]. *Physical Review E*, 2022, 105(6): 065304.
- [557] Feng J Q, Scott T C. A computational analysis of electrohydrodynamics of a leaky dielectric drop in an electric field[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 1996, 311: 289-326.
- [558] Krüger T, Kusumaatmaja H, Kuzmin A, et al. *The lattice boltzmann method: Principles and practice*[M]. Springer, 2017.
- [559] Onuki A. Nonionic and ionic surfactants at an interface[J]. *Europhysics Letters*, 2008, 82(5): 58002.
- [560] Sweeney J B, Scriven L E, Davis H T. Gradient theory of the electric double layer at hydrocarbon-water interfaces[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1987, 87(10): 6120-6127.
- [561] Schnitzer O, Yariv E. Nonlinear electrophoresis at arbitrary field strengths: small-dukhin-number analysis[J]. *Physics of Fluids*, 2014, 26(12): 122002.
- [562] Lyklema J. *Fundamentals of interface and colloid science: Iii liquid-liquid interfaces*[M]. Academic Press, 2000.
- [563] Trasatti S, Parsons R. Interphases in systems of conducting phases: Recommendations 1985 supersedes provisional version published 1983[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1986, 205(1): 359-376.
- [564] Lyklema J. The structure of the electrical double layer on porous surfaces[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1968, 18(4): 341-348.
- [565] Perram J W. Structure of the double layer at the oxide/water interface[J]. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, 1973, 69(0): 993-1003.
- [566] Bergmann E, Voïnov M. Extension of the gouy-chapman double-layer theory to the interface between a liquid and a solid electrolyte[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1976, 67(2): 145-154.
- [567] Ohshima H, Kondo T. On the electrophoretic mobility of biological cells[J]. *Biophysical Chemistry*, 1991, 39(2): 191-198.

- [568] Ohshima H. Electrophoresis of soft particles[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 1995, 62(2): 189-235.
- [569] Dukhin S S, Zimmermann R, Werner C. Electrokinetic phenomena at grafted polyelectrolyte layers[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 286(2): 761-773.
- [570] Dukhin S S, Zimmermann R, Werner C. Electrokinetic fingerprinting of grafted polyelectrolyte layers—a theoretical approach[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2006, 122(1): 93-105.
- [571] Dukhin S S, Zimmermann R, Werner C. Electrophoresis of soft particles at high electrolyte concentrations: An interpretation by the Henry theory[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 313(2): 676-679.
- [572] Dukhin S S, Zimmermann R, Duval J F L, et al. On the applicability of the Brinkman equation in soft surface electrokinetics[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 350(1): 1-4.
- [573] Duval J F L, Gaboriaud F. Progress in electrohydrodynamics of soft microbial particle interphases[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2010, 15(3): 184-195.
- [574] Barbati A C, Kirby B J. Soft diffuse interfaces in electrokinetics - theory and experiment for transport in charged diffuse layers[J]. *Soft Matter*, 2012, 8(41): 10598-10613.
- [575] Zimmermann R, Dukhin S S, Werner C, et al. On the use of electrokinetics for unraveling charging and structure of soft planar polymer films[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2013, 18(2): 83-92.
- [576] Ohshima H. Electrokinetic phenomena of soft particles[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2013, 18(2): 73-82.
- [577] Chen G, Das S. Streaming potential and electroviscous effects in soft nanochannels beyond Debye-Hückel linearization[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, 445: 357-363.
- [578] Duval J F L, Werner C, Zimmermann R. Electrokinetics of soft polymeric interphases with layered distribution of anionic and cationic charges[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2016, 24: 1-12.
- [579] Ohshima H. Gel electrophoresis of a soft particle[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2019, 271: 101977.
- [580] Sadeghi A, Azari M, Hardt S. Electroosmotic flow in soft microchannels at high grafting densities[J]. *Physical Review Fluids*, 2019, 4(6): 063701.
- [581] Schmickler W. Electronic effects in the electric double layer[J]. *Chemical Reviews*, 1996, 96(8): 3177-3200.
- [582] Majumder M, Chopra N, Andrews R, et al. Enhanced flow in carbon nanotubes[J]. *Nature*, 2005, 438(7064): 44-44.
- [583] Holt J K, Park H G, Wang Y, et al. Fast mass transport through sub-2-nanometer carbon nanotubes[J]. *Science*, 2006, 312(5776): 1034.
- [584] Oja S M, Fan Y, Armstrong C M, et al. Nanoscale electrochemistry revisited[J]. *Analytical Chemistry*, 2016, 88(1): 414-430.
- [585] Shin S J, Kim D H, Bae G, et al. On the importance of the electric double layer structure in aqueous electrocatalysis[J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 174.

- [586] Bazant M Z. Unified quantum theory of electrochemical kinetics by coupled ion-electron transfer[J]. *Faraday Discussions*, 2023.
- [587] Coquinot B, Bocquet L, Kavokine N. Quantum feedback at the solid-liquid interface: Flow-induced electronic current and its negative contribution to friction[J]. *Physical Review X*, 2023, 13(1): 011019.
- [588] Kavokine N. When ions break the law[J]. *Nature Nanotechnology*, 2023, 18(2): 102-103.
- [589] Lizée M, Marcotte A, Coquinot B, et al. Strong electronic winds blowing under liquid flows on carbon surfaces[J]. *Physical Review X*, 2023, 13(1): 011020.
- [590] Robert A, Berthoumieux H, Bocquet M L. Coupled interactions at the ionic graphene-water interface[J]. *Physical Review Letters*, 2023, 130(7): 076201.
- [591] Lauga E, Stone H A. Effective slip in pressure-driven stokes flow[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 2003, 489: 55-77.
- [592] Neto C, Evans D R, Bonaccorso E, et al. Boundary slip in newtonian liquids: a review of experimental studies[J]. *Reports on Progress in Physics*, 2005, 68(12): 2859-2897.
- [593] Huang D M, Cottin-Bizonne C, Ybert C, et al. Ion-specific anomalous electrokinetic effects in hydrophobic nanochannels[J]. *Physical Review Letters*, 2007, 98(17): 177801.
- [594] Tandon V, Kirby B J. Zeta potential and electroosmotic mobility in microfluidic devices fabricated from hydrophobic polymers: 2. slip and interfacial water structure[J]. *ELECTROPHORESIS*, 2008, 29(5): 1102-1114.
- [595] Maduar S R, Belyaev A V, Lobaskin V, et al. Electrohydrodynamics near hydrophobic surfaces [J]. *Physical Review Letters*, 2015, 114(11): 118301.
- [596] Hadjiconstantinou N G. Molecular mechanics of liquid and gas slip flow[J]. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 2024, 56(Volume 56, 2024): 435-461.
- [597] Gopmandal P P, Bhattacharyya S, Ohshima H. On the similarity between the electrophoresis of a liquid drop and a spherical hydrophobic particle[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2017, 295 (10): 2077-2082.
- [598] Karimi-Sibaki E, Vakhrushev A, Kadylnykova A, et al. A multiphase model for exploring electrochemical marangoni flow[J]. *Electrochemistry Communications*, 2023, 155: 107567.
- [599] Harper J F. Electrophoresis of surfactant-free bubbles[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 350(1): 361-367.
- [600] Kelsall G H, Tang S, Yurdakul S, et al. Electrophoretic behaviour of bubbles in aqueous electrolytes[J]. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1996, 92(20): 3887-3893.
- [601] Graciaa A, Morel G, Saulner P, et al. The ζ -potential of gas bubbles[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1995, 172(1): 131-136.
- [602] Takahashi M. ζ potential of microbubbles in aqueous solutions: electrical properties of the gas water interface[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(46): 21858-21864.
- [603] Usui S, Sasaki H. Zeta potential measurements of bubbles in aqueous surfactant solutions[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1978, 65(1): 36-45.
- [604] Usui S, Sasaki H, Matsukawa H. The dependence of zeta potential on bubble size as determined by the dorn effect[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1981, 81(1): 80-84.

- [605] Li C, Somasundaran P. Reversal of bubble charge in multivalent inorganic salt solutions—effect of magnesium[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1991, 146(1): 215-218.
- [606] Yang C, Dabros T, Li D, et al. Measurement of the zeta potential of gas bubbles in aqueous solutions by microelectrophoresis method[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2001, 243(1): 128-135.
- [607] Najafi A S, Drelich J, Yeung A, et al. A novel method of measuring electrophoretic mobility of gas bubbles[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 308(2): 344-350.
- [608] Creux P, Lachaise J, Graciaa A, et al. Strong specific hydroxide ion binding at the pristine oil/water and air/water interfaces[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2009, 113(43): 14146-14150.
- [609] Mishchuk N A, Dukhin S S. Electrophoresis of solid particles at large peclet numbers[J]. *ELECTROPHORESIS*, 2002, 23(13): 2012-2022.
- [610] Cox R. Electroviscous forces on a charged particle suspended in a flowing liquid[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 1997, 338: 1-34.
- [611] Popescu M N, Oshanin G, Dietrich S, et al. Precursor films in wetting phenomena[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2012, 24(24): 243102.
- [612] Snoeijer J H, Andreotti B. Moving contact lines: Scales, regimes, and dynamical transitions[J]. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 2013, 45(Volume 45, 2013): 269-292.
- [613] Herrada M A, Ponce-Torres A, Rubio M, et al. Stability and tip streaming of a surfactant-loaded drop in an extensional flow. influence of surface viscosity[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 2022, 934: A26.
- [614] Linton M, Sutherland K. Dynamic surface forces, drop circulation, and liquid-liquid mass transfer: volume 1[Z]. 1957: 494-502.
- [615] Carruthers J C. The electrophoresis of certain hydrocarbons and their simple derivatives as a function of pH[J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1938, 34: 300-.
- [616] Anderson P J. The relation of the electrokinetic potential to adsorption at the oil/water interface [J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1959, 55(0): 1421-1429.
- [617] Lyklema J. 4 - gibbs monolayers: volume 3[M]. Academic Press, 2000: 4.1-4.101.
- [618] Levich V. Motions of drops and bubbles in fluid media[M]. Russia: Fizmatgiz Moscow, 1959: 472-531.
- [619] Kirby B J, Hasselbrink J, E. F. Zeta potential of microfluidic substrates: 2. data for polymers [J]. *ELECTROPHORESIS*, 2004, 25(2): 203-13.
- [620] Agmon N, Bakker H J, Campen R K, et al. Protons and hydroxide ions in aqueous systems[J]. *Chemical reviews*, 2016, 116(13): 7642-7672.
- [621] Bier M. Electrophoresis: Theory, methods, and applications[M]. Elsevier Science, 2013.
- [622] Derjaguin B, Dukhin S. Application of thermodynamics of irreversible processes to the electrodiffusion theory of electrokinetic effects[J]. *Research in Surface Forces* (ed. BV Derjaguin), 1971, 3: 269.
- [623] Davies J T. Interfacial phenomena[M]. Elsevier, 1961.

- [624] O'Brien R W, White L R. Electrophoretic mobility of a spherical colloidal particle[J]. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, 1978, 74(0): 1607-1626.
- [625] Tsai M Y, Fan L, Tseng J, et al. Electrophoresis of a highly charged fluid droplet in dilute electrolyte solutions: Analytical hückel-type solution[J]. *ELECTROPHORESIS*, 2022, 43(15): 1611-1616.
- [626] Wang Q, Ma M, Siegel M. Deformation and stability of a viscous electrolyte drop in a uniform electric field[J]. *Physical Review Fluids*, 2019, 4(5): 053702.
- [627] Wu Y, Fan L, Jian E, et al. Electrophoresis of a highly charged dielectric fluid droplet in electrolyte solutions[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 598: 358-368.
- [628] Mahapatra P, Ohshima H, Gopmandal P P. Electrophoresis of dielectric and hydrophobic spherical fluid droplets possessing uniform surface charge density[J]. *Langmuir*, 2022, 38(37): 11421-11431.
- [629] Uematsu Y, Ohshima H. Electrophoretic mobility of a water-in-oil droplet separately affected by the net charge and surface charge density[J]. *Langmuir*, 2022, 38(14): 4213-4221.
- [630] Chowdhury S, Mahapatra P, Ohshima H, et al. Dynamic electrophoresis of a hydrophobic and dielectric fluid droplet[J]. *Langmuir*, 2023.
- [631] Tseng J, Su J, Chang K, et al. Electrophoresis of a dielectric droplet with constant surface charge density[J]. *ELECTROPHORESIS*, 2023, 44(23): 1810-1817.
- [632] Bharti, Sarkar S, Ohshima H, et al. Electrophoresis of hydrophobic and polarizable liquid droplets in hydrogel medium[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2024, 395: 123810.
- [633] Bhattacharyya S, Majee P S. Nonlinear electrophoresis of a charged polarizable liquid droplet [J]. *Physics of Fluids*, 2018, 30(8): 082008.
- [634] Wang C, Song Y, Pan X, et al. Electrokinetic motion of a submerged oil droplet near an air-water interface[J]. *Chemical Engineering Science*, 2018, 192: 264-272.
- [635] Wang C, Li M, Song Y, et al. Electrokinetic motion of a spherical micro particle at an oilwater interface in microchannel[J]. *ELECTROPHORESIS*, 2018, 39(5-6): 807-815.
- [636] Wang H, Yuan X, Liang H, et al. A brief review of the phase-field-based lattice boltzmann method for multiphase flows[J]. *Capillarity*, 2019, 2(3): 33-52.
- [637] Wang C, Song Y, Pan X, et al. Translational velocity of a charged oil droplet close to a horizontal solid surface under an applied electric field[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2019, 132: 322-330.
- [638] Ohshima H. Electrokinetic phenomena in a dilute suspension of spherical solid colloidal particles with a hydrodynamically slipping surface in an aqueous electrolyte solution[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2019, 272: 101996.
- [639] Mondal B, Bhattacharyya S, Majhi S, et al. Diffusiophoresis of a soft particle incorporating ion partitioning and hydrophobic core[J]. *Physics of Fluids*, 2023, 35(6): 062017.
- [640] Saha S, Adachi Y, Maurya S K, et al. Electrophoresis of soft particles with partially penetrable polymer layer: impact of location of slip plane and hydrodynamic slip length[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2024.

-
- [641] Lou J, Lee E. Diffusiophoresis of concentrated suspensions of liquid drops[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(32): 12455-12462.
- [642] Wu Y, Jian E, Fan L, et al. Diffusiophoresis of a highly charged dielectric fluid droplet[J]. *Physics of Fluids*, 2021, 33(12): 122005.
- [643] Tsai M Y, Wu Y, Fan L, et al. Analytical solution to dielectric droplet diffusiophoresis under debye-hückel approximation[J]. *ELECTROPHORESIS*, 2022, 43(3): 495-500.
- [644] Ohshima H. Diffusiophoresis of a mercury drop[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2022, 300(5): 583-586.
- [645] Ohshima H. Relaxation effect on the diffusiophoretic mobility of a mercury drop[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2022, 300(6): 593-597.
- [646] Fan L, Wu Y, Jian E, et al. Diffusiophoresis of a highly charged dielectric fluid droplet induced by diffusion potential[J]. *Physics of Fluids*, 2022, 34(4): 042003.
- [647] Fan L, Lin J, Yu A, et al. Diffusiophoresis of a weakly charged liquid metal droplet: volume 28 [Z]. 2023.
- [648] Majhi S, Bhattacharyya S. Diffusiophoresis of a charged droplet in asymmetric as well as mixed electrolytes through numerical and semianalytic models[J]. *Langmuir*, 2023, 39(22): 7831-7845.
- [649] Shardt O, Mitra S K, Derksen J J. Simulations of charged droplet collisions in shear flow[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 302: 314-322.
- [650] Rashidi M, Panahi A, Pishavar A, et al. Droplet electrophoresis with internal free ions: Effect of permittivity changes in the electric double layer[J]. *Langmuir*, 2024.
- [651] Beattie J K, Djerdjev A M. The pristine oil/water interface: Surfactant-free hydroxide-charged emulsions[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2004, 43(27): 3568-3571.
- [652] Oliveira C, Rubio J. Zeta potential of single and polymer-coated microbubbles using an adapted microelectrophoresis technique[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2011, 98(1): 118-123.
- [653] Beattie J K, Gray-Weale A. Oil/water interface charged by hydroxide ions and deprotonated fatty acids: A comment[J]. *Angewandte Chemie*, 2012, 124.
- [654] Song C, Tao Y, Liu W, et al. Electrokinetic behavior of an individual liquid metal droplet in a rotating electric field[J]. *Physics of Fluids*, 2024, 36(1): 012116.
- [655] Ganchenko G S, Demekhin E A, Mayur M, et al. Electrokinetic instability of liquid micro- and nanofilms with a mobile charge[J]. *Physics of Fluids*, 2015, 27(6): 062002.
- [656] Demekhin E A, Ganchenko G S, Navarkar A, et al. The stability of two layer dielectric-electrolyte micro-flow subjected to an external electric field[J]. *Physics of Fluids*, 2016, 28(9): 092003.
- [657] Dehe S, Hardt S. Deformation modes of an oil-water interface under a local electric field: From taylor cones to surface dimples[J]. *Physical Review Fluids*, 2021, 6(12): 123702.
- [658] Usui S, Imamura Y, Sasaki H. Measurement of zeta potential at aqueous solution surface by means of plane interface technique[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1987, 118(2): 335-342.

- [659] Sasaki H, Muramatsu A, Arakatsu H, et al. ζ potential measurement by means of the plane interface technique[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1991, 142(1): 266-271.
- [660] Usui S, Healy T W. Zeta potential of insoluble monolayer of long-chain alcohol at the air-aqueous solution interface[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2001, 240(1): 127-132.
- [661] Watanabe M, Shirai H, Hirai T. Liquid-liquid two-layer electrohydrodynamic flow system[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2003, 94(3): 267-270.
- [662] Gao Y, Wang C, Wong T N, et al. Electro-osmotic control of the interface position of two-liquid flow through a microchannel[J]. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2007, 17(2): 358.
- [663] Lee J S H, Li D. Electroosmotic flow at a liquid-air interface[J]. *Microfluidics and Nanofluidics*, 2006, 2(4): 361-365.
- [664] Lee J S H, Barbulovic-Nad I, Wu Z, et al. Electrokinetic flow in a free surface-guided microchannel[J]. *Journal of Applied Physics*, 2006, 99(5): 054905.
- [665] Gao Y, Wong T N, Yang C, et al. Two-fluid electroosmotic flow in microchannels[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 284(1): 306-314.
- [666] Gao Y, Wong T N, Yang C, et al. Transient two-liquid electroosmotic flow with electric charges at the interface[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2005, 266(1): 117-128.
- [667] Choi W, Sharma A, Qian S, et al. Is free surface free in micro-scale electrokinetic flows?[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 347(1): 153-155.
- [668] Choi W, Sharma A, Qian S, et al. On steady two-fluid electroosmotic flow with full interfacial electrostatics[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, 357(2): 521-526.
- [669] Su J, Jian Y J, Chang L, et al. Transient electro-osmotic and pressure driven flows of two-layer fluids through a slit microchannel[J]. *Acta Mechanica Sinica*, 2013, 29(4): 534-542.
- [670] Navarkar A, Amiroudine S, Demekhin E A. On two-liquid ac electroosmotic system for thin films[J]. *ELECTROPHORESIS*, 2016, 37(5-6): 727-735.
- [671] Huang K H, Huang H F. Two-liquid electroosmotic thrusters for micro propulsion applications [J]. *Physics of Fluids*, 2019, 31(12): 122003.
- [672] Wang C, Gao Q, Song Y. Electrokinetic effect of a two-liquid interface within a slit microchannel [J]. *Langmuir*, 2023.
- [673] Liu M, Liu Y, Guo Q, et al. Modeling of electroosmotic pumping of nonconducting liquids and biofluids by a two-phase flow method[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2009, 636(1): 86-92.
- [674] Movahed S, Khani S, Wen J Z, et al. Electroosmotic flow in a water column surrounded by an immiscible liquid[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, 372(1): 207-211.
- [675] Shit G C, Mondal A, Sinha A, et al. Two-layer electro-osmotic flow and heat transfer in a hydrophobic micro-channel with fluid-solid interfacial slip and zeta potential difference[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2016, 506: 535-549.
- [676] Gopmandal P P, Ohshima H. Modulation of electroosmotic flow through electrolyte column surrounded by a dielectric oil layer[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2017, 295(7): 1141-1151.

- [677] Saha S, Gopmandal P P, Ohshima H. Steady/unsteady electroosmotic flow through nanochannel filled with electrolyte solution surrounded by an immiscible liquid[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2017, 295(12): 2287-2297.
- [678] Xie Z Y, Jian Y J. Entropy generation of two-layer magnetohydrodynamic electroosmotic flow through microparallel channels[J]. *Energy*, 2017, 139: 1080-1093.
- [679] Xie Z Y. Analysis of electrokinetic flow and heat transfer characteristic through a two-layer microfluid system[D]. 2019.
- [680] Banerjee D, Pati S, Biswas P. Analytical study of two-layered mixed electro-osmotic and pressure-driven flow and heat transfer in a microchannel with hydrodynamic slippage and asymmetric wall heating[J]. *Physics of Fluids*, 2022, 34(3): 032013.
- [681] Zheng J, Jian Y. Rotating electroosmotic flow of two-layer fluids through a microparallel channel[J]. *International Journal of Mechanical Sciences*, 2018, 136: 293-302.
- [682] Niazi M D K, Xu H. Modelling two-layer nanofluid flow in a micro-channel with electroosmotic effects by means of buongiorno's mode[J]. *Applied Mathematics and Mechanics*, 2020, 41(1): 83-104.
- [683] Xie Z, Jian Y, Tan W. Streaming potential analysis and electrokinetic energy conversion efficiency of two immiscible fluids in a nanochannel[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 273: 1257-1268.
- [684] Xie Z. Electrokinetic energy conversion of core-annular flow in a slippery nanotube[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 642: 128723.
- [685] Takhistov P, Indeikina A, Chang H C. Electrokinetic displacement of air bubbles in microchannels[J]. *Physics of Fluids*, 2002, 14(1): 1-14.
- [686] Sherwood J. Streaming potential generated by a long viscous drop in a capillary[J]. *Langmuir*, 2008, 24(18): 10011-10018.
- [687] Zhao H. Electro-osmotic flow over a charged superhydrophobic surface[J]. *Physical Review E*, 2010, 81(6): 066314.
- [688] Miles J W. On the generation of surface waves by shear flows part 3. kelvin-helmholtz instability [J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 1959, 6(4): 583-598.
- [689] Yih C S. Instability due to viscosity stratification[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 1967, 27(2): 337-352.
- [690] Boomkamp P A M, Miesen R H M. Classification of instabilities in parallel two-phase flow[J]. *International Journal of Multiphase Flow*, 1996, 22: 67-88.
- [691] Li Y, Meijer J G, Lohse D. Marangoni instabilities of drops of different viscosities in stratified liquids[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 2022, 932: A11.
- [692] Rayleigh L. Xvi. on the instability of a cylinder of viscous liquid under capillary force[J]. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 1892, 34(207): 145-154.
- [693] Kull H J. Theory of the rayleigh-taylor instability[J]. *Physics Reports*, 1991, 206(5): 197-325.

- [694] Saffman P G, Taylor G I. The penetration of a fluid into a porous medium or hele-shaw cell containing a more viscous liquid[J]. Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences, 1958, 245(1242): 312-329.
- [695] Rayleigh L. Xx. on the equilibrium of liquid conducting masses charged with electricity[J]. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 1882, 14(87): 184-186.
- [696] Gao P, Lu X Y. Effect of surfactants on the long-wave stability of oscillatory film flow[J]. Journal of Fluid Mechanics, 2006, 562: 345-354.
- [697] Gao P, Lu X Y. Effect of surfactants on the inertialess instability of a two-layer film flow[J]. Journal of Fluid Mechanics, 2007, 591: 495-507.
- [698] Gao P, Lu X Y. Instability of an oscillatory fluid layer with insoluble surfactants[J]. Journal of Fluid Mechanics, 2008, 595: 461-490.
- [699] Kalogirou A, Blyth M G. The role of soluble surfactants in the linear stability of two-layer flow in a channel[J]. Journal of Fluid Mechanics, 2019, 873: 18-48.
- [700] Kalogirou A, Blyth M G. Nonlinear dynamics of two-layer channel flow with soluble surfactant below or above the critical micelle concentration[J]. Journal of Fluid Mechanics, 2020, 900: A7.
- [701] Li S, Chen Y Z, Cheng Z, et al. The role of soluble surfactant in the linear instability of a film coating inside a tube[J]. Journal of Fluid Mechanics, 2023, 973: A46.
- [702] Romanò F, Muradoglu M, Grotberg J B. Effect of surfactant in an airway closure model[J]. Physical Review Fluids, 2022, 7(9): 093103.
- [703] Kaneelil P R, Pahlavan A A, Herrada M A, et al. Symmetry breaking of a parallel two-phase flow in a finite length channel[J]. Physical Review Fluids, 2022, 7(3): 033904.
- [704] Herrada M A, Ponce-Torres A, Kaneelil P R, et al. Effect of a soluble surfactant on the linear stability of two-phase flows in a finite-length channel[J]. Physical Review Fluids, 2022, 7(11): 114003.
- [705] Litster S, Suss M E, Santiago J G. A two-liquid electroosmotic pump using low applied voltage and power[J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2010, 163(1): 311-314.
- [706] Mandal S, Ghosh U, Bandopadhyay A, et al. Electro-osmosis of superimposed fluids in the presence of modulated charged surfaces in narrow confinements[J]. Journal of Fluid Mechanics, 2015, 776: 390-429.
- [707] Navarkar A, Amiroudine S, Mayur M, et al. Long-wave interface instabilities of a two-liquid dc electroosmotic system for thin films[J]. Microfluidics and Nanofluidics, 2015, 19(4): 813-827.
- [708] Qi C, Ng C O. Electroosmotic flow of a two-layer fluid in a slit channel with gradually varying wall shape and zeta potential[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2018, 119: 52-64.
- [709] Li H, Wong T N, Nguyen N T. Electrohydrodynamic and shear-stress interfacial instability of two streaming viscous liquid inside a microchannel for tangential electric fields[J]. Micro and Nanosystems, 2012, 4(1): 14-24.

-
- [710] LÓPEZ-Herrera J M, GaÑÁN-Calvo A M. A note on charged capillary jet breakup of conducting liquids: experimental validation of a viscous one-dimensional model[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 2004, 501: 303-326.
- [711] Pan X, Hu M, Xu B, et al. Armstrong liquid bridge: Formation, evolution and breakup[J]. *Physical Review Fluids*, 2021, 6(9): 093901.
- [712] Sun M, Xie Y. Micro liquid bridge in periodic electric pulses: The impact of frequency[J]. *Physical Review Fluids*, 2024, 9(12): 123701.
- [713] Bonhomme O, Liot O, Biance A L, et al. Soft nanofluidic transport in a soap film[J]. *Physical Review Letters*, 2013, 110(5): 054502.
- [714] Pototsky A, Suslov S A. Electromagnetically driven flow in unsupported electrolyte layers: lubrication theory and linear stability of annular flow[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 2024, 984: A75.
- [715] Dehe S, Hartmann M, Bandopadhyay A, et al. The spatial structure of electrostatically forced faraday waves[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 2022, 939: A6.
- [716] Dehe S, Hartmann M, Bandopadhyay A, et al. Controlling the electrostatic faraday instability using superposed electric fields[J]. *Physical Review Fluids*, 2022, 7(8): L082002.
- [717] Liu Q, Du Z, Wu J. Electrohydrodynamic conduction induced convection in a film with interface charge[J]. *International Journal of Heat and Fluid Flow*, 2022, 98: 109063.
- [718] Faraday M. Xvii. on a peculiar class of acoustical figures; and on certain forms assumed by groups of particles upon vibrating elastic surfaces[J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1831, 121: 299-340.
- [719] Gambhire P, Thaokar R M. Role of conductivity in the electrohydrodynamic patterning of air-liquid interfaces[J]. *Physical Review E*, 2012, 86(3): 036301.
- [720] Gambhire P, Thaokar R. Electrokinetic model for electric-field-induced interfacial instabilities[J]. *Physical Review E*, 2014, 89(3): 032409.
- [721] Kumaran V. Electrohydrodynamic instability of a charged membrane[J]. *Physical Review E*, 2001, 64(1): 011911.
- [722] Lacoste D, Menon G I, Bazant M Z, et al. Electrostatic and electrokinetic contributions to the elastic moduli of a driven membrane[J]. *The European Physical Journal E*, 2009, 28(3): 243-264.
- [723] Ziebert F, Bazant M Z, Lacoste D. Effective zero-thickness model for a conductive membrane driven by an electric field[J]. *Physical Review E*, 2010, 81(3): 031912.
- [724] McClure J E, Li Z. Capturing membrane structure and function in lattice boltzmann models[J]. *Physical Review E*, 2023, 107(2): 024408.
- [725] Zhao J, Wang Z, Gu Y, et al. Electrohydrodynamic viscous fingering of leaky dielectric fluids in a channel[J]. *Physics of Fluids*, 2023, 35(3): 034105.
- [726] Austin L J, Banczyk L, Sawistowski H. Effect of electric field on mass transfer across a plane interface[J]. *Chemical Engineering Science*, 1971, 26(12): 2120-2121.
- [727] Yoshikawa K, Matsubara Y. Spontaneous oscillation of ph and electrical potential in an oil-water system[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1983, 105(19): 5967-5969.

- [728] Trojánek A, Mareček V, Samec Z. Interfacial instability associated with the transfer of non-adsorbing ions across the polarized water/1,2-dichloroethane interface[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2018, 819: 95-100.
- [729] Trojánek A, Mareček V, Samec Z. Mixed electrolyte effect on the stability of the interface between two immiscible electrolyte solutions[J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 399: 139405.
- [730] Kakiuchi T. Electrochemical instability of the liquidliquid interface in the presence of ionic surfactant adsorption[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2002, 536(1): 63-69.
- [731] Kakiuchi T. *Electrochemical instability at liquid/liquid interfaces*[M]. Springer, 2005: 155-170.
- [732] Kitazumi Y, Kakiuchi T. A model of the electrochemical instability at the liquid-liquid interface based on the potential-dependent adsorption and gouy's double layer theory[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2010, 648(1): 8-14.
- [733] Çayan Demirkir, Yang R, Bashkatov A, et al. To jump or not to jump: Adhesion and viscous dissipation dictate the detachment of coalescing wall-attached bubbles[A/OL]. 2025. arXiv: 2501.05532. <https://arxiv.org/abs/2501.05532>.
- [734] Gennes P G, Brochard-Wyart F, Quéré D. *Capillarity and wetting phenomena: drops, bubbles, pearls, waves*[M]. Springer, 2004.
- [735] Si Y, Yu C, Dong Z, et al. Wetting and spreading: Fundamental theories to cutting-edge applications[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2018, 36: 10-19.
- [736] Lei W, Lu X, Wang M. Multiphase displacement manipulated by micro/nanoparticle suspensions in porous media via microfluidic experiments: From interface science to multiphase flow patterns[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2023, 311: 102826.
- [737] Revil A, Cerepi A. Streaming potentials in two-phase flow conditions[J]. *Geophysical Research Letters*, 2004, 31(11).
- [738] Aronson M, Petko M, Princen H. On the stability of aqueous films between oil and silica[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1978, 65(2): 296-306.
- [739] Karraker K A, Radke C J. Disjoining pressures zeta potentials and surface tensions of aqueous non-ionic surfactant/electrolyte solutions: theory and comparison to experiment[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2002, 96(1-3): 231-264.
- [740] Ruckenstein E, Manciu M. Specific ion effects via ion hydration: Ii. double layer interaction [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2003.
- [741] Lima E R A, Horinek D, Netz R R, et al. Specific ion adsorption and surface forces in colloid science[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2008, 112(6): 1580-1585.
- [742] Pushkarova R A, Horn R G. Bubble-solid interactions in water and electrolyte solutions[J]. *Langmuir*, 2008, 24(16): 8726-8734.
- [743] Wang L, Yoon R H. Effect of ph and nacl concentration on the stability of surfactant-free foam films[J]. *Langmuir*, 2009, 25(1): 294-297.
- [744] Iyota H, Krastev R. Equilibrium thickness of foam films and adsorption of ions at surfaces: Water and aqueous solutions of sodium chloride, hydrochloric acid, and sodium hydroxide[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 565: 405-415.

- [745] Morrow N R. Surfactant science series: volume 36 interfacial phenomena in petroleum recovery[M]. New York and Basel: Marcel Dekker, 1990.
- [746] Mahani H, Keya A L, Berg S, et al. The effect of salinity, rock type and ph on the electrokinetics of carbonate-brine interface and surface complexation modeling[Z]. 2015: D031S020R001.
- [747] Yue L, Pu W, Zhao S, et al. Insights into mechanism of low salinity water flooding in sandstone reservoir from interfacial features of oil/brine/rock via intermolecular forces[J]. Journal of Molecular Liquids, 2020, 313: 113435.
- [748] Wang X P, Qian T, Sheng P. Moving contact line on chemically patterned surfaces[J]. Journal of Fluid Mechanics, 2008, 605: 59-78.
- [749] Zhang Z, Xu X. Effective boundary conditions for dynamic contact angle hysteresis on chemically inhomogeneous surfaces[J]. Journal of Fluid Mechanics, 2022, 935: A34.
- [750] Topp L, Haddick L, Mählmann D, et al. Wettability gradient-driven droplets with an applied external force[J]. The Journal of Chemical Physics, 2023, 158(17): 174703.
- [751] Norouzisadeh M, Leroy P, Soulaine C. A lubrication model with slope-dependent disjoining pressure for modeling wettability alteration[J]. Computer Physics Communications, 2024, 298: 109114.
- [752] Bazant M, Bennewitz R, Bocquet L, et al. Electrotunable wetting, and micro- and nanofluidics: general discussion[J]. Faraday Discussions, 2017, 199(0): 195-237.
- [753] Fontelos M A, Grün G, Kindelán U, et al. Numerical simulation of static and dynamic electrowetting[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2012, 26(12-17): 1805-1824.
- [754] He D, Huang H. A contact line dynamic model for a conducting water drop on an electrowetting device[J]. Communications in Computational Physics, 2016, 20(3): 811-834.
- [755] Sinn N, Schür M T, Hardt S. No-contact electrostatic manipulation of droplets on liquid-infused surfaces: Experiments and numerical simulations[J]. Applied Physics Letters, 2019, 114(21): 213704.
- [756] Pillai D S, Sahu K C, Narayanan R. Electrowetting of a leaky dielectric droplet under a time-periodic electric field[J]. Physical Review Fluids, 2021, 6(7): 073701.
- [757] Dwivedi R K, Muralidhar K. Contact line dynamics of a water drop spreading over a textured surface in the electrowetting-on-dielectric configuration[J]. Physical Review E, 2022, 106(4): 045111.
- [758] Quinn A, Sedev R, Ralston J. Influence of the electrical double layer in electrowetting[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2003, 107(5): 1163-1169.
- [759] Labib M, Dukhin S S, Tabani Y. Desorption kinetics during capillary flow[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2010, 354(1): 45-50.
- [760] Gan H Y, Yang C, Wan S Y M, et al. Study of electroosmosis-driven two-liquid displacement flow in a microcapillary[C]//Journal of Physics: Conference Series: volume 34. IOP Publishing, 2006: 283.
- [761] Bandopadhyay A, Mandal S, Chakraborty S. Streaming potential-modulated capillary filling dynamics of immiscible fluids[J]. Soft Matter, 2016, 12(7): 2056-2065.

- [762] Abu-Al-Saud M O, Esmailzadeh S, Riaz A, et al. Pore-scale study of water salinity effect on thin-film stability for a moving oil droplet[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 569: 366-377.
- [763] Shehata A M, Alotaibi M B, Nasr-El-Din H A. Waterflooding in carbonate reservoirs: Does the salinity matter?[J]. *Spe Reservoir Evaluation & Engineering*, 2014, 17(3): 304-313.
- [764] Al Mahrouqi D A, Vinogradov J, Jackson M D. Understanding controlled salinity waterflooding in carbonates using streaming potential measurements[Z]. 2015: D011S004R005.
- [765] Jackson M D, Al-Mahrouqi D, Vinogradov J. Zeta potential in oil-water-carbonate systems and its impact on oil recovery during controlled salinity water-flooding[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6(1): 37363.
- [766] Liu J, Wani O B, Alhassan S M, et al. Wettability alteration and enhanced oil recovery induced by proximal adsorption of Na^+ , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , and SO_4^{2-} ions on calcite[J]. *Physical Review Applied*, 2018, 10(3): 034064.
- [767] Collini H, Li S, Jackson M D, et al. Zeta potential in intact carbonates at reservoir conditions and its impact on oil recovery during controlled salinity waterflooding[J]. *Fuel*, 2020, 266: 116927.
- [768] Molnar I L, Gerhard J I, Willson C S, et al. Wettability effects on primary drainage mechanisms and napl distribution: A pore-scale study[J]. *Water Resources Research*, 2020, 56(1): e2019WR025381.
- [769] Hossein Javadi A, Fatemi M. Impact of salinity on fluid/fluid and rock/fluid interactions in enhanced oil recovery by hybrid low salinity water and surfactant flooding from fractured porous media[J]. *Fuel*, 2022, 329: 125426.
- [770] Graveleau M, Soulaire C, Tchelepi H A. Pore-scale simulation of interphase multicomponent mass transfer for subsurface flow[J]. *Transport in Porous Media*, 2017, 120(2): 287-308.
- [771] Chai R, Liu Y, Wu Y. Effects and mechanisms of smart water-flooding in carbonate reservoir[J]. *Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science)*, 2022, 46: 0129-0139.
- [772] Golmohammadi M, Mohammadi S, Mahani H, et al. The non-linear effect of oil polarity on the efficiency of low salinity waterflooding: A pore-level investigation[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2022, 346.
- [773] Lei W, Lu X, Liu F, et al. Non-monotonic wettability effects on displacement in heterogeneous porous media[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 2022, 942: R5.
- [774] Liu F, Wang M. Trapping patterns during capillary displacements in disordered media[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 2022, 933: A52.
- [775] Liu F, Wang M. Phase diagram for preferential flow in dual permeable media[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 2022, 948: A19.
- [776] Li P, Deng H, Molins S. The effect of pore-scale two-phase flow on mineral reaction rates[J]. *Frontiers in Water*, 2022, 3.
- [777] Morgan F, Williams E, Madden T. Streaming potential properties of westerly granite with applications[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 1989, 94(B9): 12449-12461.

- [778] Sprunt E S, Mercer T B, Djabbarah N F. Streaming potential from multiphase flow[J]. *Geophysics*, 1994, 59(5): 707-711.
- [779] Revil A, Pezard P, Glover P. Streaming potential in porous media - 1. theory of the zeta potential [J]. *Journal of Geophysical Research-Part B-Solid Earth-Printed Edition*, 1999, 104(9): 20021-20032.
- [780] Revil A, Schwaeger H, Cathles III L, et al. Streaming potential in porous media - 2. theory and application to geothermal system[J]. *Journal of Geophysical Research-Part B-Solid Earth-Printed Edition*, 1999, 104(9): 20033-20048.
- [781] Guichet X, Jouniaux L, Pozzi J P. Streaming potential of a sand column in partial saturation conditions[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 2003, 108(B3).
- [782] Saunders J H, Jackson M D, Pain C C. A new numerical model of electrokinetic potential response during hydrocarbon recovery[J]. *Geophysical Research Letters*, 2006, 33(15).
- [783] Linde N, Jougnot D, Revil A, et al. Streaming current generation in two-phase flow conditions [J]. *Geophysical Research Letters*, 2007, 34(3).
- [784] Wurmstich B, Morgan F D. Modeling of streaming potential responses caused by oil well pumping[J]. *Geophysics*, 1994, 59(1): 46-56.
- [785] Qiang S, Shi X, Revil A, et al. Residual napl morphology effects on electrical resistivity: Insights from micromodel displacement experiments and pore network simulations[J]. *Water Resources Research*, 2022, 58(12): e2022WR033233.
- [786] Erickson D, Li D. Integrated microfluidic devices[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2004, 507(1): 11-26.
- [787] Whitesides G M. The origins and the future of microfluidics[J]. *Nature*, 2006, 442(7101): 368-373.
- [788] Bayraktar T, Pidugu S B. Characterization of liquid flows in microfluidic systems[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2006, 49(5): 815-824.
- [789] Sparreboom W, van den Berg A, Eijkel J C T. Transport in nanofluidic systems: a review of theory and applications[J]. *New Journal of Physics*, 2010, 12(1): 015004.
- [790] Garstecki P, Fuerstman M J, Stone H A, et al. Formation of droplets and bubbles in a microfluidic t-junction—scaling and mechanism of break-up[J]. *Lab on a Chip*, 2006, 6(3): 437-446.
- [791] Anna S L. Droplets and bubbles in microfluidic devices[J]. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 2016, 48(1): 285-309.
- [792] Xu C, Xie T. Review of microfluidic liquid-liquid extractors[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56(27): 7593-7622.
- [793] Gonella G, Backus E H G, Nagata Y, et al. Water at charged interfaces[J]. *Nature Reviews Chemistry*, 2021, 5(7): 466-485.
- [794] Lutzenkirchen J. *Interface science and technology: Surface complexation modelling*[M]. Amsterdam: Elsevier, 2006.
- [795] Vacha R, Rick S W, Jungwirth P, et al. The orientation and charge of water at the hydrophobic oil droplet-water interface[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(26): 10204-10210.

- [796] Fang H, Wu W, Sang Y, et al. Evidence of the adsorption of hydroxide ion at hexadecane/water interface from second harmonic generation study[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(30): 23578-23585.
- [797] Gan W, Wu W, Yang F, et al. The behavior of hydroxide and hydronium ions at the hexadecane-water interface studied with second harmonic generation and zeta potential measurements[J]. *Soft Matter*, 2017, 13.
- [798] Jones G, Ray W A. The surface tension of solutions[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1935, 57(5): 957-958.
- [799] Jones G, Ray W A. The surface tension of solutions of electrolytes as a function of the concentration. i. a differential method for measuring relative surface tension[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1937, 59(1): 187-198.
- [800] Jones G, Ray W A. The surface tension of solutions of electrolytes as a function of the concentration ii*[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1941, 63(1): 288-294.
- [801] Jones G, Ray W A. The surface tension of solutions of electrolytes as a function of the concentration. iii. sodium chloride[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1941, 63(12): 3262-3263.
- [802] Jones G, Ray W A. The surface tension of solutions of electrolytes as a function of the concentration. iv. magnesium sulfate[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1942, 64(12): 2744-2745.
- [803] Manciu M, Manciu F S, Ruckenstein E. On the surface tension and zeta potential of electrolyte solutions[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2017, 244: 90-99.
- [804] Okur H I, Chen Y, Wilkins D M, et al. The jones-ray effect reinterpreted: Surface tension minima of low ionic strength electrolyte solutions are caused by electric field induced water-water correlations[J]. *Chemical Physics Letters*, 2017, 684: 433-442.
- [805] Gschwend G C, Girault H H. Discrete helmholtz charge distribution at liquid-liquid interfaces: Electrocapillarity, capacitance and non-linear spectroscopy studies[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2020, 872: 114240.
- [806] Chibowski E, Waksmundzki A. A relationship between the zeta potential and surface free energy changes of the sulfur/n-heptane–water system[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1978, 66(2): 213-219.
- [807] Christenson H K, Claesson P M. Cavitation and the interaction between macroscopic hydrophobic surfaces[J]. *Science*, 1988, 239(4838): 390-392.
- [808] Kunz W, Nostro P L, Ninham B W. The present state of affairs with hofmeister effects[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2004, 9(1-2): 1-18.
- [809] Lo Nostro P, Ninham B W. Hofmeister phenomena: An update on ion specificity in biology[J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112(4): 2286-2322.
- [810] Stubenrauch C, Von Klitzing R. Disjoining pressure in thin liquid foam and emulsion films—new concepts and perspectives[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2003, 15(27): R1197.
- [811] Banpurkar A G, Sawane Y, Wadhai S M, et al. Spontaneous electrification of fluoropolymer-water interfaces probed by electrowetting[J]. *Faraday Discussions*, 2017, 199(0): 29-47.

- [812] Zhang P, Feng M, Xu X. Double-layer distribution of hydronium and hydroxide ions in the air-water interface.[M]. ChemRxiv, 2023.
- [813] Samec Z, Mareček V, Homolka D. The double layer at the interface between two immiscible electrolyte solutions: Part i. capacity of the water/nitrobenzene interface[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1981, 126(1): 121-129.
- [814] Reid J D, Vanýsek P, Buck R P. Potential dependence of capacitance at a polarizable (blocked) liquid/liquid interface[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1984, 161(1): 1-15.
- [815] Gschwend G C, Girault H H. Discrete helmholtz model: a single layer of correlated counterions. metal oxides and silica interfaces, ion-exchange and biological membranes[J]. Chemical Science, 2020, 11(38): 10304-10312.
- [816] Dickinson W. The effect of ph upon the electrophoretic mobility of emulsions of certain hydrocarbons and aliphatic halides[J]. Transactions of the Faraday Society, 1941, 37.
- [817] Takeya M, Shimokawara M, Elakneswaran Y, et al. Effect of acid number on the electrokinetic properties of crude oil during low-salinity waterflooding[J]. Energy & Fuels, 2019, 33(5): 4211-4218.
- [818] Takeya M, Shimokawara M, Elakneswaran Y, et al. Predicting the electrokinetic properties of the crude oil/brine interface for enhanced oil recovery in low salinity water flooding[J]. Fuel, 2019, 235: 822-831.
- [819] Saeed M, Jadhwar P, Zhou Y, et al. Triple-layer surface complexation modelling: Characterization of oil-brine interfacial zeta potential under varying conditions of temperature, ph, oil properties and potential determining ions[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 633: 127903.
- [820] O'Brien R W. Electro-acoustic effects in a dilute suspension of spherical particles[J]. Journal of Fluid Mechanics, 1988, 190: 71-86.
- [821] Djerdjev A M, Beattie J K. Electroacoustic and ultrasonic attenuation measurements of droplet size and ζ -potential of alkane-in-water emulsions: effects of oil solubility and composition[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2008, 10(32): 4843-4852.
- [822] Liu L, Chen K, Xiang N, et al. Dielectrophoretic manipulation of nanomaterials: A review[J]. ELECTROPHORESIS, 2019, 40(6): 873-889.
- [823] Hartkamp R, Biance A L, Fu L, et al. Measuring surface charge: Why experimental characterization and molecular modeling should be coupled[J]. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2018, 37: 101-114.
- [824] Liggieri L, Miller R. Combined surface analysis methods[J]. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2018, 37: A1-A3.
- [825] Schmickler W. Electrical double layers: Theory and simulations[M]. John Wiley & Sons, Ltd, 2007.
- [826] Knecht V, Risselada H J, Mark A E, et al. Electrophoretic mobility does not always reflect the charge on an oil droplet[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2008, 318(2): 477-486.

- [827] Knecht V, Levine Z A, Vernier P T. Electrophoresis of neutral oil in water[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 352(2): 223-231.
- [828] Afrouzi H H, Moshfegh A, Farhadi M, et al. Dissipative particle dynamics: Effects of thermostatting schemes on nano-colloid electrophoresis[J]. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 2018, 497: 285-301.
- [829] Yoon R H, Yordan J L. Zeta-potential measurements on microbubbles generated using various surfactants[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1986, 113(2): 430-438.
- [830] Quist J D, Washburn E R. A study in electrokinetics[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1940, 62(11): 3169-3172.
- [831] O'Brien R W, Midmore B R, Lamb A, et al. Electroacoustic studies of moderately concentrated colloidal suspensions[J]. *Faraday Discussions of the Chemical Society*, 1990, 90(0): 301-312.
- [832] O'Brien R W. The electroacoustic equations for a colloidal suspension[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 1990, 212: 81-93.
- [833] O'Brien R, Cannon D, Rowlands W. Electroacoustic determination of particle size and zeta potential[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1995, 173(2): 406-418.
- [834] Ohshima H. Dynamic electrophoretic mobility of a spherical colloidal particle[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1996, 179(2): 431-438.
- [835] Ohshima H. Dynamic electrophoretic mobility of a cylindrical colloidal particle[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1997, 185(1): 131-139.
- [836] Beattie J K, Djerdjev A M, Gray-Weale A, et al. ρ and the surface tension of water[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2014, 422: 54-57.
- [837] Rashidi M, Benneker A M. ρ -tunable electrokinetic movement of droplets[J]. *Soft Matter*, 2023, 19(17): 3136-3146.
- [838] Roger K, Cabane B. Why are hydrophobic/water interfaces negatively charged?[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2012, 51(23): 5625-5628.
- [839] Josseland J, Lager G, Jensen H, et al. Contact galvanic potential differences at liquid liquid interfaces: Part ii. contact diffusion potentials in microsystems[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2003, 546: 1-13.
- [840] Zhu K, Peng J. *Advanced fluid mechanics*[M]. Beijing: Science Press, 2017.
- [841] Zhao C X, Middelberg A P J. Two-phase microfluidic flows[J]. *Chemical Engineering Science*, 2011, 66(7): 1394-1411.
- [842] Javed Y, Mansoor M, Shah I A. A review of principles of mems pressure sensing with its aerospace applications[J]. *Sensor Review*, 2019, 39(5): 652-664.
- [843] Chang Y, Zuo J, Zhang H, et al. State-of-the-art and recent developments in micro/nanoscale pressure sensors for smart wearable devices and health monitoring systems[J]. *Nanotechnology and Precision Engineering*, 2020, 3(1): 43-52.
- [844] Shen F, Ai M, Li Z, et al. Pressure measurement methods in microchannels: advances and applications[J]. *Microfluidics and Nanofluidics*, 2021, 25(5): 39.

- [845] Fernández-la Villa A, Pozo-Ayuso D F, Castaño Álvarez M. Microfluidics and electrochemistry: an emerging tandem for next-generation analytical microsystems[J]. *Current Opinion in Electrochemistry*, 2019, 15: 175-185.
- [846] Li T, Díaz-Real J A, Holm T. Design of electrochemical microfluidic detectors: A review[J]. *Advanced Materials Technologies*, 2021, 6(12): 2100569.
- [847] Kostiuchenko Z A, Cui J Z, Lemay S G. Electrochemistry in micro- and nanochannels controlled by streaming potentials[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2020, 124(4): 2656-2663.
- [848] Yao J, Zhu G, Zhao T, et al. Microfluidic device embedding electrodes for dielectrophoretic manipulation of cells-a review[J]. *ELECTROPHORESIS*, 2019, 40(8): 1166-1177.
- [849] Hardt S, McHale G. Flow and drop transport along liquid-infused surfaces[J]. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 2022, 54(1): 83-104.
- [850] Li K. Mechanical study of droplets and films on slippery liquid-infused surfaces[D]. 2024.
- [851] Aota A, Hibara A, Kitamori T. Pressure balance at the liquid-liquid interface of micro counter-current flows in microchips[J]. *Analytical Chemistry*, 2007, 79(10): 3919-3924.
- [852] Assmann N, Ładosz A, Rudolf von Rohr P. Continuous micro liquid-liquid extraction[J]. *Chemical Engineering & Technology*, 2013, 36(6): 921-936.
- [853] Ciceri D, Perera J M, Stevens G W. The use of microfluidic devices in solvent extraction[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2014, 89(6): 771-786.
- [854] Collini H, Jackson M D. Zeta potential of crude oil in aqueous solution[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2023, 320: 102962.
- [855] MacDonald J R. Comparison and discussion of some theories of the equilibrium electrical double layer in liquid electrolytes[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1987, 223(1): 1-23.
- [856] Wu J. Understanding the electric double-layer structure, capacitance, and charging dynamics [J]. *Chemical Reviews*, 2022, 122(12): 10821-10859.
- [857] Stern O. Zur theorie der elektrolytischen doppelschicht[J]. *Zeitschrift für Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie*, 1924, 30(21-22): 508-516.
- [858] Torrie G M, Valleau J P. Double layer structure at the interface between two immiscible electrolyte solutions[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1986, 206(1): 69-79.
- [859] Bier M, Zwanikken J, van Roij R. Liquid-liquid interfacial tension of electrolyte solutions[J]. *Physical Review Letters*, 2008, 101(4): 046104.
- [860] Buch V, Milet A, Vacha R, et al. Water surface is acidic[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2007, 104(18): 7342-7347.
- [861] Sugimoto Y. Seeing how ice breaks the rule[J]. *Science*, 2022, 377(6603): 264-265.
- [862] Pratt L R, Pohorille A. Hydrophobic effects and modeling of biophysical aqueous solution interfaces[J]. *Chemical Reviews*, 2002, 102(8): 2671-2692.
- [863] Lyklema J. Simple hofmeister series[J]. *Chemical Physics Letters*, 2009, 467(4-6): 217-222.

- [864] Kékicheff P. The long-range attraction between hydrophobic macroscopic surfaces[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2019, 270: 191-215.
- [865] Jungwirth P. Ions at aqueous interfaces[J]. *Faraday Discussions*, 2009, 141(0): 9-30.
- [866] Jungwirth P, Cremer P S. Beyond hofmeister[J]. *Nature Chemistry*, 2014, 6(4): 261-263.
- [867] Devlin S W, Benjamin I, Saykally R J. On the mechanisms of ion adsorption to aqueous interfaces: air-water vs. oil-water[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2022, 119(42): e2210857119.
- [868] Conway B E. The state of water and hydrated ions at interfaces[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 1977, 8(2): 91-211.
- [869] Benjamin I. Molecular structure and dynamics at liquid-liquid interfaces[J]. *Annual Review of Physical Chemistry*, 1997, 48(1): 407-451.
- [870] Southall N T, Dill K A, Haymet A. A view of the hydrophobic effect[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2002, 106(3): 521-533.
- [871] Vácha R, Buch V, Milet A, et al. Autoionization at the surface of neat water: is the top layer pH neutral, basic, or acidic?[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2007, 9(34): 4736-4747.
- [872] McCoustra M R S. Water at interfaces[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2008, 10(32): 4676-4677.
- [873] Zimmermann R, Freudenberg U, Schweiß R, et al. Hydroxide and hydronium ion adsorption – a survey[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2010, 15(3): 196-202.
- [874] Stachurski J, Michałek M. The zeta potential of emulsion droplets of the aliphatic hydrocarbons in aqueous solutions[J]. *Colloids and Surfaces*, 1985, 15: 255-259.
- [875] Stachurski J, Michalek M. The effect of the zeta potential on the stability of a non-polar oil-in-water emulsion[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1996, 184(2): 433-436.
- [876] Ho C C, Ahmad K. Electrokinetic behavior of palm oil emulsions in dilute electrolyte solutions [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1999, 216(1): 25-33.
- [877] Yang B, Matsumura H, Kise H, et al. Aggregation behavior of hexadecane emulsions induced by egg yolk pc vesicles[J]. *Langmuir*, 2000, 16(7): 3160-3164.
- [878] Chibowski E, Wiacek A. Electrokinetics of n-alkane oil-in-water emulsions[J]. *Surfactant science series*, 2002, 106: 893-931.
- [879] Graciaa A, Creux P, Dicharry C, et al. Measurement of the zeta potential of oil drops with the spinning tube zetameter[J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2002, 23(1-3): 301-307.
- [880] Beattie J K, Djerdjev A M, Franks G V, et al. Dipolar anions are not preferentially attracted to the oil/water interface[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(33): 15675-15676.
- [881] Franks G V, Djerdjev A M, Beattie J K. Absence of specific cation or anion effects at low salt concentrations on the charge at the oil/water interface[J]. *Langmuir*, 2005, 21(19): 8670-4.
- [882] Beattie J K, Djerdjev A M, Warr G G. The surface of neat water is basic[J]. *Faraday Discussions*, 2009, 141(0): 31-39.

- [883] Roger K, Cabane B. Uncontaminated hydrophobic/water interfaces are uncharged: A reply[J]. *Angewandte Chemie*, 2012, 124(52): 13117-13119.
- [884] Yang F, Wu W, Chen S, et al. The ionic strength dependent zeta potential at the surface of hexadecane droplets in water and the corresponding interfacial adsorption of surfactants[J]. *Soft Matter*, 2017, 13(3): 638-646.
- [885] Healy T W, Fuerstenau D W. The isoelectric point/point-of zero-charge of interfaces formed by aqueous solutions and nonpolar solids, liquids, and gases[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 309(1): 183-188.
- [886] Dunstan D E, Saville D. Electrokinetic potential of the alkane/aqueous electrolyte interface[J]. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1993, 89(3): 527-529.
- [887] Bonto M, Eftekhari A A, Nick H M. An overview of the oil-brine interfacial behavior and a new surface complexation model[J]. *Scientific Reports*, 2019, 9(1): 6072.
- [888] Vácha R, Horinek D, Buchner R, et al. Comment on “an explanation for the charge on water’s surface” by a. gray-weale and jk beattie, *phys. chem. chem. phys.*, 2009, 11, 10994[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010, 12(42): 14362-14363.
- [889] Uematsu Y, Bonthuis D J, Netz R R. Nanomolar surface-active charged impurities account for the zeta potential of hydrophobic surfaces[J]. *Langmuir*, 2020, 36(13): 3645-3658.
- [890] Gray-Weale A, Beattie J K. An explanation for the charge on water’s surface[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2009, 11(46): 10994-11005.
- [891] Lützenkirchen J, Preočanin T, Kallay N. A macroscopic water structure based model for describing charging phenomena at inert hydrophobic surfaces in aqueous electrolyte solutions[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2008, 10(32): 4946-4955.
- [892] Leroy P, Jougnot D, Revil A, et al. A double layer model of the gas bubble/water interface[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, 388(1): 243-256.
- [893] Zangi R, Engberts J B F N. Physisorption of hydroxide ions from aqueous solution to a hydrophobic surface[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(7): 2272-2276.
- [894] Karniadakis G, Beskok A, Aluru N. *Microflows and nanoflows: fundamentals and simulation: volume 29*[M]. Springer Science & Business Media, 2006.
- [895] Mucha M, Frigato T, Levering L M, et al. Unified molecular picture of the surfaces of aqueous acid, base, and salt solutions[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(16): 7617-7623.
- [896] Warszynski P, Szyk-Warszynska L, Wilk K A, et al. Adsorption of cationic multicharged surfactants at liquid-gas interface[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2022, 59: 101577.
- [897] Manciu M, Ruckenstein E. Specific ion effects via ion hydration: I. surface tension[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2003, 105(1-3): 63-101.
- [898] Manciu M, Ruckenstein E. Ions near the air/water interface: I. compatibility of zeta potential and surface tension experiments[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2012, 400: 27-35.

- [899] Uematsu Y, Bonthuis D J, Netz R R. Impurity effects at hydrophobic surfaces[J]. *Current Opinion in Electrochemistry*, 2019, 13: 166-173.
- [900] Stillinger F H, Ben-Naim A. Liquid-vapor interface potential for water[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1967, 47(11): 4431-4437.
- [901] Ninham B W, Yaminsky V. Ion binding and ion specificity: the hofmeister effect and onsager and lifshitz theories[J]. *Langmuir*, 1997, 13(7): 2097-2108.
- [902] Boström M, Williams D R M, Ninham B W. Surface tension of electrolytes: specific ion effects explained by dispersion forces[J]. *Langmuir*, 2001, 17(15): 4475-4478.
- [903] Boström M, Williams D R M, Ninham B W. Influence of hofmeister effects on surface ph and binding of peptides to membranes[J]. *Langmuir*, 2002, 18(22): 8609-8615.
- [904] Boström M, Williams D R M, Ninham B W. Ion specificity of micelles explained by ionic dispersion forces[J]. *Langmuir*, 2002, 18(16): 6010-6014.
- [905] Horinek D, Herz A, Vrbka L, et al. Specific ion adsorption at the air/water interface: The role of hydrophobic solvation[J]. *Chemical Physics Letters*, 2009, 479(4): 173-183.
- [906] Gray-Weale A, Beattie J K. Reply to the ‘comment on “an explanation for the charge on water’s surface”’ by r. vácha, d. horinek, r. buchner, b. winter and p. jungwirth, phys. chem. chem. phys., 2010, 12[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010, 12(42): 14364-14366.
- [907] Leroy P, Lassin A, Azaroual M, et al. Predicting the surface tension of aqueous 1:1 electrolyte solutions at high salinity[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(19): 5427-5442.
- [908] Tamashiro M N, Constantino M A. Ions at the water-vapor interface[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2010, 114(10): 3583-3591.
- [909] Manciu M, Ruckenstein E. Ions near the air/water interface. ii: Is the water/air interface acidic or basic? predictions of a simple model[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2012, 404: 93-100.
- [910] Duignan T T, Peng M, Nguyen A V, et al. Detecting the undetectable: The role of trace surfactant in the jones-ray effect[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2018, 149(19): 194702.
- [911] Uematsu Y, Bonthuis D J, Netz R R. Charged surface-active impurities at nanomolar concentration induce jones-ray effect[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2018, 9(1): 189-193.
- [912] Uematsu Y. Physics of the surface tension at the interface of electrolyte solutions[J]. *JSAP Review*, 2024, 2024.
- [913] Schechter R, Graciaa A, Lachaise J. The electrical state of a gas/water interface[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1998, 204(2): 398-399.
- [914] Verwey E. Electrical double layer and stability of emulsions[J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1940, 35: 192-203.
- [915] Samec Z, Mareček V, Homolka D. Double layers at liquid/liquid interfaces[J]. *Faraday Discussions of the Chemical Society*, 1984, 77(0): 197-208.
- [916] Samec Z, Mareček V, Homolka D. The double layer at the interface between two immiscible electrolyte solutions: Part ii. structure of the water/nitrobenzene interface in the presence of 1:1 and 2:2 electrolytes[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1985, 187(1): 31-51.

- [917] Samec Z, Mareček V, Holub K, et al. The double layer at the interface between two immiscible electrolyte solutions: Part iii. capacitance of the water/1,2-dichloroethane interface[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1987, 225(1): 65-78.
- [918] van den Tempel M. Stability of oil-in-water emulsions i: The electrical double layer at the oil-water interface[J]. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, 1953, 72(5): 419-432.
- [919] Kakiuchi T, Kobayashi M, Senda M. The effect of the electrical potential difference on the adsorption of the hexadecyltrimethylammonium ion at the polarized nitrobenzene-water interface [J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1987, 60(9): 3109-3115.
- [920] Koczorowski Z. On the surface and zero charge potentials at the water/nitrobenzene interface [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1985, 190(1): 257-260.
- [921] Volkova-Gugeshashvili M I, Volkov A G, Markin V S. Adsorption at liquid interfaces: The generalized frumkin isotherm and interfacial structure[J]. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2006, 42(10): 1073-1078.
- [922] Hiorth A, Cathles L, Madland M. The impact of pore water chemistry on carbonate surface charge and oil wettability[J]. *Transport in Porous Media*, 2010, 85(1): 1-21.
- [923] Brady P V, Krumhansl J L. A surface complexation model of oil-brine-sandstone interfaces at 100°C: Low salinity waterflooding[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2012, 81: 171-176.
- [924] Brady P V, Morrow N R, Fogden A, et al. Electrostatics and the low salinity effect in sandstone reservoirs[J]. *Energy & Fuels*, 2015, 29(2): 666-677.
- [925] Mahani H, Keya A L, Berg S, et al. Electrokinetics of carbonate/brine interface in low-salinity waterflooding: Effect of brine salinity, composition, rock type, and pH on ζ -potential and a surface-complexation model[J]. *SPE Journal*, 2016, 22(01): 53-68.
- [926] Sadeqi-Moqadam M, Riahi S, Bahramian A. An investigation into the electrical behavior of oil/water/reservoir rock interfaces: The implication for improvement in wettability prediction [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2016, 490: 268-282.
- [927] Mahani H, Menezes R, Berg S, et al. Insights into the impact of temperature on the wettability alteration by low salinity in carbonate rocks[J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(8): 7839-7853.
- [928] Bordeaux Rego F, Mehrabi M, Sanaei A, et al. Improvements on modelling wettability alteration by engineered water injection: Geochemical pore-scale approach[Z]. 2020: D031S044R001.
- [929] Takeya M, Ubaidah A, Shimokawara M, et al. Crude oil/brine/rock interface in low salinity waterflooding: Experiments, triple-layer surface complexation model, and dlvo theory[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2020, 188: 106913.
- [930] Bordeaux-Rego F, Mehrabi M, Sanaei A, et al. Improvements on modelling wettability alteration by engineered water injection: Surface complexation at the oil/brine/rock contact[J]. *Fuel*, 2021, 284: 118991.
- [931] Taheriotaghsara M, Bonto M, Nick H M, et al. Estimation of calcite wettability using surface forces[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2021, 98: 444-457.

- [932] Tetteh J T, Barimah R, Korsah P K. Ionic interactions at the crude oil-brine-rock interfaces using different surface complexation models and dlvo theory: Application to carbonate wettability[J]. ACS Omega, 2022, 7(8): 7199-7212.
- [933] Davies J T, Rideal E K. The distribution of ions at interfaces: The concept of a surface phase [J]. Journal of Colloid Science, 1948, 3(4): 313-322.
- [934] Ohshima H. Electrophoretic mobility of soft particles[J]. Colloids and Surfaces A: Physico-chemical and Engineering Aspects, 1995, 103(3): 249-255.
- [935] Ohshima H. On the general expression for the electrophoretic mobility of a soft particle[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2000, 228(1): 190-193.
- [936] Duval J F L, Ohshima H. Electrophoresis of diffuse soft particles[J]. Langmuir, 2006, 22(8): 3533-3546.
- [937] Monroe C W, Urbakh M, Kornyshev A A. Understanding the anatomy of capacitance at interfaces between two immiscible electrolytic solutions[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2005, 582(1): 28-40.
- [938] Wandlowski T, Holub K, Mareček V, et al. The double layer at the interface between two immiscible electrolyte solutions–iv. solvent effect[J]. Electrochimica Acta, 1995, 40(18): 2887-2895.
- [939] Pereira C M, Schmickler W, Silva F, et al. Ion association at liquid|liquid interfaces[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1997, 436(1): 9-15.
- [940] Daikhin L I, Urbakh M. Double layer capacitance and a microscopic structure of electrified liquid-liquid interfaces[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2003, 560(1): 59-67.
- [941] Zwanikken J, van Roij R. Charged colloidal particles and small mobile ions near the oil-water interface: Destruction of colloidal double layer and ionic charge separation[J]. Physical Review Letters, 2007, 99(17): 178301.
- [942] Laanait N. Ion correlations at electrified soft matter interfaces[D]. 2011.
- [943] Tsori Y, Leibler L. Phase-separation in ion-containing mixtures in electric fields[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2007, 104(18): 7348-7350.
- [944] Sundaresan S, Ozel A, Kolehmainen J. Toward constitutive models for momentum, species, and energy transport in gas-particle flows[J]. Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering, 2018, 9(1): 61-81.
- [945] Dixon A G, Partopour B. Computational fluid dynamics for fixed bed reactor design[J]. Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering, 2020, 11(1): 109-130.
- [946] Shiea M, Buffo A, Vanni M, et al. Numerical methods for the solution of population balance equations coupled with computational fluid dynamics[J]. Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering, 2020, 11(1): 339-366.
- [947] Fries L. Modeling food particle systems: A review of current progress and challenges[J]. Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering, 2021, 12(1): 97-113.
- [948] Yang C, Mao Z S. Numerical simulation of interphase mass transfer with the level set approach [J]. Chemical Engineering Science, 2005, 60(10): 2643-2660.

- [949] Chen J. Numerical simulation of the interphase mass transfer of a deformable drop/bubble and the marangoni effect[D]. 2016.
- [950] Bothe D, Koebe M, Wielage K, et al. Vof-simulations of mass transfer from single bubbles and bubble chains rising in aqueous solutions[C]//ASME/JSME 2003 4th Joint Fluids Summer Engineering Conference: Volume 2: Symposia, Parts A, B, and C. 2003: 423-429.
- [951] Haroun Y, Legendre D, Raynal L. Volume of fluid method for interfacial reactive mass transfer: Application to stable liquid film[J]. *Chemical Engineering Science*, 2010, 65(10): 2896-2909.
- [952] Marschall H, Hinterberger K, Schüler C, et al. Numerical simulation of species transfer across fluid interfaces in free-surface flows using openfoam[J]. *Chemical Engineering Science*, 2012, 78: 111-127.
- [953] Yang L, Nieves-Remacha M J, Jensen K F. Simulations and analysis of multiphase transport and reaction in segmented flow microreactors[J]. *Chemical Engineering Science*, 2017, 169: 106-116.
- [954] Ganguli A, Kenig E. A cfd-based approach to the interfacial mass transfer at free gas-liquid interfaces[J]. *Chemical Engineering Science*, 2011, 66(14): 3301-3308.
- [955] Ganguli A A, Kenig E Y. Prediction of interfacial mass transfer in liquid-liquid systems with moving interfaces[J]. *Chemical Engineering Transactions*, 2011, 24: 1357-1362.
- [956] Kenig E, Ganguli A, Atmakidis T, et al. A novel method to capture mass transfer phenomena at free fluid-fluid interfaces[J]. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2011, 50(1): 68-76.
- [957] Deising D, Marschall H, Bothe D. A unified single-field model framework for volume-of-fluid simulations of interfacial species transfer applied to bubbly flows[J]. *Chemical Engineering Science*, 2016, 139: 173-195.
- [958] Tsukada T, Katayama T, Ito Y, et al. Theoretical and experimental studies of circulations inside and outside a deformed drop under a uniform electric field[J]. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 1993, 26(6): 698-703.
- [959] Tsukada T, Yamamoto Y, Katayama T, et al. Effect of an electric field on the behavior of a drop moving in a quiescent liquid[J]. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 1994, 27: 662-666.
- [960] Nie Q. Study of hydrodynamic stability mechanisms in the electrohydrodynamic ejection[D]. 2022.
- [961] Rohlf s W, Dietze G F, Haustein H D, et al. Two-phase electrohydrodynamic simulations using a volume-of-fluid approach: A comment[J]. *Journal of Computational Physics*, 2012, 231(12): 4454-4463.
- [962] Roghair I, van den Ende D, Mugele F. An openfoam-based electro-hydrodynamic model[C]//8th International Conference on Multiphase Flow (ICMF 2013), May 26-31, 2013, Jeju, Korea. 2013.
- [963] Thirumalaisamy R, Natarajan G, Dalal A. Towards an improved conservative approach for simulating electrohydrodynamic two-phase flows using volume-of-fluid[J]. *Journal of Computational Physics*, 2018, 367: 391-398.

- [964] Liu Q, Zhang J, Wu J. Direct numerical simulations of incompressible multiphase electrohydrodynamic flow with single-phase transportation schemes[A]. 2022.
- [965] Cândido S, Páscoa J C. Dynamics of three-dimensional electrohydrodynamic instabilities on taylor cone jets using a numerical approach[J]. *Physics of Fluids*, 2023, 35(5): 052110.
- [966] Wang C, Song Y, Pan X, et al. Electrokinetic motion of an oil droplet attached to a water-air interface from below[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2018, 122(5): 1738-1746.
- [967] Cui Y, Wang N, Liu H. Numerical study of droplet dynamics in a steady electric field using a hybrid lattice boltzmann and finite volume method[J]. *Physics of Fluids*, 2019, 31(2): 022105.
- [968] Shan X, Doolen G. Diffusion in a multicomponent lattice boltzmann equation model[J]. *Physical Review E*, 1996, 54(4): 3614-3620.
- [969] Chen H, Boghosian B M, Coveney P V, et al. A ternary lattice boltzmann model for amphiphilic fluids[J]. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2000, 456(2000): 2043-2057.
- [970] Zhang J, Kwok D Y. A 2d lattice boltzmann study on electrohydrodynamic drop deformation with the leaky dielectric theory[J]. *Journal of Computational Physics*, 2005, 206(1): 150-161.
- [971] Huang W, Li Y, Liu Q. Application of the lattice boltzmann method to electrohydrodynamics: Deformation and instability of liquid drops in electrostatic fields[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2007, 52(24): 3319-3324.
- [972] Huang J J, Shu C, Feng J J, et al. A phase-field-based hybrid lattice-boltzmann finite-volume method and its application to simulate droplet motion under electrowetting control[J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2012, 26(12-17): 1825-1851.
- [973] Theissen O, Gompper G, Kroll D M. Lattice-boltzmann model of amphiphilic systems[J]. *Europhysics Letters*, 1998, 42(4): 419.
- [974] Lamura A, Gonnella G, Yeomans J M. A lattice boltzmann model of ternary fluid mixtures[J]. *Europhysics Letters*, 1999, 45(3): 314.
- [975] Vorobev A. Dissolution dynamics of miscible liquid/liquid interfaces[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2014, 19(4): 300-308.
- [976] Kian Far E, Gorakifard M, Fattahi E. Multiphase phase-field lattice boltzmann method for simulation of soluble surfactants[J]. *Symmetry*, 2021, 13(6).
- [977] Mittal A, Bhattacharyya S, Marino M, et al. Effect of scale-up on mass transfer and flow patterns in liquid-liquid flows using experiments and computations[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2023, 62(37): 15006-15017.
- [978] Lin Y, Skjetne P, Carlson A. A phase field model for multiphase electro-hydrodynamic flow[J]. *International Journal of Multiphase Flow*, 2012, 45: 1-11.
- [979] Yang Q, Li B Q, Ding Y. 3d phase field modeling of electrohydrodynamic multiphase flows[J]. *International Journal of Multiphase Flow*, 2013, 57: 1-9.
- [980] Bararnia H, Ganji D D. Breakup and deformation of a falling droplet under high voltage electric field[J]. *Advanced Powder Technology*, 2013, 24(6): 992-998.
- [981] Lauricella M, Melchionna S, Montessori A, et al. Entropic lattice boltzmann model for charged leaky dielectric multiphase fluids in electrified jets[J]. *Physical Review E*, 2018, 97(3): 033308.

- [982] Liu X, Chai Z, Shi B. A phase-field-based lattice boltzmann modeling of two-phase electrohydrodynamic flows[J]. *Physics of Fluids*, 2019, 31(9): 092103.
- [983] Xu X, Wang F, Qin Z, et al. Electrowetting lattice boltzmann method for micro- and nanodroplet manipulations[J]. *Physical Review E*, 2023, 107(4): 045305.
- [984] Stone H A. Interfaces: in fluid mechanics and across disciplines[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 2010, 645: 1-25.
- [985] Chang H C, Yossifon G, Demekhin E A. Nanoscale electrokinetics and microvortices: How microhydrodynamics affects nanofluidic ion flux[J]. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 2011, 44(1): 401-426.
- [986] Overbeek J T G. Quantitative interpretation of the electrophoretic velocity of colloids[J]. *Advances in Colloid Science*, 1950, 3: 797-823.
- [987] Booth F, Mott N F. The cataphoresis of spherical, solid non-conducting particles in a symmetrical electrolyte[J]. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 1950, 203(1075): 514-533.
- [988] Mangelsdorf C S, White L R. Effects of stern-layer conductance on electrokinetic transport properties of colloidal particles[J]. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1990, 86(16): 2859-2870.
- [989] Fixman M. Thin double layer approximation for electrophoresis and dielectric response[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1983, 78(3): 1483-1491.
- [990] Dukhin S, Shilov V. Theory of static polarization of diffuse part of thin electric double layer of spherical particles[J]. *Colloid J. USSR*, 1969, 31(5): 564.
- [991] Dukhin S, Semenikhin V. Theory of double layer polarization and its influence on the electrokinetic and electro-optical phenomena and the dielectric permeability of disperse systems[J]. *Colloid J. USSR*, 1970, 32(3): 298-305.
- [992] Dukhin S S. Boundary layer near the surface of a solid body and low-frequency dielectric dispersion[J]. *Special Discussions of the Faraday Society*, 1970, 1(0): 158-163.
- [993] Dukhin S, Semenikhin N. Theory of double layer polarization and its effect on electrophoresis [J]. *Koll. Zhur. USSR*, 1970, 32: 366.
- [994] Dukhin S, Derjaguin B. *Surface and colloid science*[M]. Wiley-Interscience, 1974.
- [995] Derjaguin B, Dukhin S, Matijevic E. Nonequilibrium double layer and electrokinetic phenomena[J]. *Surface and Colloid Science*, 1974, 7: 273-335.
- [996] Derjaguin B V, Dukhin S S, Shilov V N. Kinetic aspects of electrochemistry of disperse systems. part i. introduction[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 1980, 13(1): 141-152.
- [997] Ben Y, Demekhin E A, Chang H C. Nonlinear electrokinetics and “superfast” electrophoresis [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 276(2): 483-497.
- [998] Miloh T. Dipolophoresis of nanoparticles[J]. *Physics of Fluids*, 2008, 20(6): 063303.
- [999] Yariv E. Nonlinear electrophoresis of ideally polarizable particles[J]. *Europhysics Letters*, 2008, 82(5): 54004.
- [1000] Leroy P, Tournassat C, Bizi M. Influence of surface conductivity on the apparent zeta potential of tio2 nanoparticles[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, 356(2): 442-453.

- [1001] Yariv E. An asymptotic deviation of the thin-debye-layer limit for electrokinetic phenomena [J]. *Chemical Engineering Communications*, 2009, 197(1): 3-17.
- [1002] Schnitzer O, Zeyde R, Yavneh I, et al. Weakly nonlinear electrophoresis of a highly charged colloidal particle[J]. *Physics of Fluids*, 2013, 25(5): 052004.
- [1003] Schnitzer O, Yariv E. Dielectric-solid polarization at strong fields: Breakdown of smoluchowski's electrophoresis formula[J]. *Physics of Fluids*, 2012, 24(8): 082005.
- [1004] Van Dyke M. *Perturbation methods in fluid mechanics*[M]. Parabolic Press, 1975.
- [1005] Eckhaus W. *Matched asymptotic expansions and singular perturbations*[M]. Elsevier, 2011.
- [1006] Navarkar A, Amiroudine S, Demekhin E A, et al. Long-wave interface instabilities of a two-layer system under periodic excitation for thin films[J]. *Microfluidics and Nanofluidics*, 2016, 20(11): 149.
- [1007] Lac E, Sherwood J D. Motion of a drop along the centreline of a capillary in a pressure-driven flow[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 2009, 640: 27-54.
- [1008] Brackbill J U, Kothe D B, Zemach C. A continuum method for modeling surface tension[J]. *Journal of Computational Physics*, 1992, 100(2): 335-354.
- [1009] Kim J. A continuous surface tension force formulation for diffuse-interface models[J]. *Journal of Computational Physics*, 2005, 204(2): 784-804.
- [1010] Rayleigh L. Xx. on the theory of surface forces.–ii. compressible fluids[J]. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 1892, 33(201): 209-220.
- [1011] Cahn J W, Hilliard J E. Free energy of a nonuniform system. i. interfacial free energy[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1958, 28(2): 258-267.
- [1012] Cahn J W. Free energy of a nonuniform system. ii. thermodynamic basis[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1959, 30(5): 1121-1124.
- [1013] Cahn J W, Hilliard J E. Free energy of a nonuniform system. iii. nucleation in a two-component incompressible fluid[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1959, 31(3): 688-699.
- [1014] Davis H, Scriven L. Stress and structure in fluid interfaces[J]. *Advances in Chemical Physics*, 1982, 49: 357-454.
- [1015] Korteweg D J. Sur la forme que prennent les équations du mouvements des fluides si l'on tient compte des forces capillaires causées par des variations de densité considérables mais connues et sur la théorie de la capillarité dans l'hypothèse d'une variation continue de la densité[J]. *Archives Néerlandaises des Sciences exactes et naturelles*, 1901, 6: 1-24.
- [1016] He Y L, Wang Y, Li Q. *Lattice boltzmann method theory and applications*[M]. Beijing: Science Press, 2009.
- [1017] Jacqmin D. Calculation of two-phase navier-stokes flows using phase-field modeling[J]. *Journal of Computational Physics*, 1999, 155(1): 96-127.
- [1018] Guo Z, Zheng C. *Theory and applications of lattice boltzmann method*[M]. Beijing: Science Press, 2009.

-
- [1019] Akai T, Blunt M J, Bijeljic B. Pore-scale numerical simulation of low salinity water flooding using the lattice boltzmann method[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 566: 444-453.
- [1020] Shan X, Chen H. Lattice boltzmann model for simulating flows with multiple phases and components[J]. *Physical Review E*, 1993, 47(3): 1815-1819.
- [1021] Rothman D H, Keller J M. Immiscible cellular-automaton fluids[J]. *Journal of Statistical Physics*, 1988, 52: 1119-1127.
- [1022] Gunstensen A K, Rothman D H, Zaleski S, et al. Lattice boltzmann model of immiscible fluids [J]. *Physical Review A*, 1991, 43(8): 4320-4327.
- [1023] Leclaire S, Reggio M, Trépanier J Y. Progress and investigation on lattice boltzmann modeling of multiple immiscible fluids or components with variable density and viscosity ratios[J]. *Journal of Computational Physics*, 2013, 246: 318-342.
- [1024] Leclaire S, Parmigiani A, Malaspinas O, et al. Generalized three-dimensional lattice boltzmann color-gradient method for immiscible two-phase pore-scale imbibition and drainage in porous media[J]. *Physical Review E*, 2017, 95(3): 033306.
- [1025] Liu H, Kang Q, Leonardi C R, et al. Multiphase lattice boltzmann simulations for porous media applications[J]. *Computational Geosciences*, 2016, 20(4): 777-805.
- [1026] Scarbolo L, Molin D, Perlekar P, et al. Unified framework for a side-by-side comparison of different multicomponent algorithms: Lattice boltzmann vs. phase field model[J]. *Journal of Computational Physics*, 2013, 234: 263-279.
- [1027] Chen L, Kang Q, Mu Y, et al. A critical review of the pseudopotential multiphase lattice boltzmann model: Methods and applications[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2014, 76: 210-236.
- [1028] Swift M R, Orlandini E, Osborn W, et al. Lattice boltzmann simulations of liquid-gas and binary fluid systems[J]. *Physical Review E*, 1996, 54(5): 5041.
- [1029] He X, Chen S, Doolen G D. A novel thermal model for the lattice boltzmann method in incompressible limit[J]. *Journal of Computational Physics*, 1998, 146(1): 282-300.
- [1030] Joly L, Detcheverry F, Biance A L. Anomalous ζ potential in foam films[J]. *Physical Review Letters*, 2014, 113(8): 088301.
- [1031] Tian H, Wang M. Molecular dynamics for ion-tuned wettability in oil/brine/rock systems[J]. *AIP Advances*, 2017, 7(12): 125017.
- [1032] Tian H, Liu F, Jin X, et al. Competitive effects of interfacial interactions on ion-tuned wettability by atomic simulations[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 540: 495-500.
- [1033] Bai S, Kubelka J, Piri M. A positively charged calcite surface model for molecular dynamics studies of wettability alteration[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 569: 128-139.
- [1034] Chen Y, Xie Q, Niasar V J. Insights into the nano-structure of oil-brine-kaolinite interfaces: Molecular dynamics and implications for enhanced oil recovery[J]. *Applied Clay Science*, 2021, 211: 106203.

- [1035] Polster J W, Aydin F, de Souza J P, et al. Rectified and salt concentration dependent wetting of hydrophobic nanopores[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022.
- [1036] Pullanchery S, Kulik S, Schönfeldová T, et al. pH drives electron density fluctuations that enhance electric field-induced liquid flow[M]. *ChemRxiv*, 2023.
- [1037] Deguillard E, Pannacci N, Creton B, et al. Interfacial tension in oil-water-surfactant systems: On the role of intra-molecular forces on interfacial tension values using dpd simulations[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2013, 138(14): 144102.
- [1038] Hu L, Fuzhen C, Ping W, et al. Simulating electrohydrodynamics with smoothed particle hydrodynamics based on a charge-conservative approach[J]. *Engineering Analysis with Boundary Elements*, 2021, 124: 41-51.
- [1039] Mahani H, Berg S, Ilic D, et al. Kinetics of low-salinity-flooding effect[J]. *SPE Journal*, 2014, 20(01): 8-20.