

电动多相流体力学: 机理与应用

黄云帆, 王沫然

ELECTROKINETIC MULTIPHASE HYDRODYNAMICS: MECHANISMS AND APPLICATIONS

Huang Yunfan and Wang Moran

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.6052/0459-1879-25-105>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

浅谈流体力学发展——从Batchelor百年诞辰纪念大会谈起

PAST AND FUTURE EVOLUTIONS OF FLUID MECHANICS: THINKING TRIGGERED BY THE BATCHELOR CENTENNIAL EVENT

力学学报. 2023, 55(1): 24-37

激光与成像技术的流体力学应用专题序

Preface of theme articles on applications of laser and imaging techniques to fluid mechanics

力学学报. 2025, 57(2): 315-315

数智流体力学的发展及油气渗流领域应用

DEVELOPMENT OF DIGITAL INTELLIGENCE FLUID DYNAMICS AND APPLICATIONS IN THE OIL & GAS SEEPAGE FIELDS

力学学报. 2023, 55(3): 765-791

水下多级微结构液气界面的稳定性和可恢复性研究

STABILITY AND RECOVERABILITY OF LIQUID-GAS INTERFACES ON SUBMERGED HIERARCHICALLY STRUCTURED SURFACES

力学学报. 2020, 52(2): 451-461

多相流动的光滑粒子流体动力学方法研究综述

A REVIEW OF SMOOTHED PARTICLE HYDRODYNAMICS FAMILY METHODS FOR MULTIPHASE FLOW

力学学报. 2021, 53(9): 2357-2373

气-液界面位置对微凹槽结构内两相流场和减阻特性的影响研究

EFFECTS OF GAS-LIQUID INTERFACE POSITION ON THE TWO-PHASE FLOW FIELDS AND DRAG REDUCTION IN MICRO-GROOVES

力学学报. 2024, 56(9): 2511-2521



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

研究综述

电动多相流体力学: 机理与应用¹⁾黄云帆 王沫然²⁾

(清华大学工程力学系, 北京 100084)

摘要 带电界面附近的电动输运是典型的多物理跨尺度现象。不混溶液液界面的带电效应和电动输运现象已有百年研究历史, 并在近年来逐渐得到广泛关注, 为微纳尺度多相流动传质系统的主动调控提供了基于界面电动输运的新方案, 如界面物理化学诱导的自驱动液滴和电信号调制的数字微流控等。与固液界面相比, 液液界面作为多相软扩散界面, 具有离子分布复杂、易变形不抗剪切、空间尺度多等特点, 其电动输运行为关联了膜科学、电化学、物理化学流体力学和电耦合流体力学等领域, 并逐渐形成了一门交叉学科——电动多相流体力学。本综述将从学科交叉融合发展历史的角度, 简述带电液液界面电动输运的双电层电动基础理论与软扩散界面独特行为, 从自由空间中的液滴电泳、水动力学耦合的多界面电动流动和表界面相互作用耦合的固壁润湿动力学等角度系统梳理典型场景中的电动输运机理, 展现其在多相流动与离子输运联合调控等应用基础研究领域的丰富可能性和广阔前景。

关键词 电动流体力学, 液液界面, 物理化学流体力学, 界面科学, 扩散界面

中图分类号: O357, O359, O361, O363

文献标识码: A

DOI: 10.6052/0459-1879-25-105

CSTR: 32045.14.0459-1879-25-105

ELECTROKINETIC MULTIPHASE HYDRODYNAMICS: MECHANISMS AND APPLICATIONS¹⁾Huang Yunfan Wang Moran²⁾

(Department of Engineering Mechanics, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract Electrokinetic transport near charged interfaces is a typical multi-physical, cross-scale phenomenon. The charging effects and electrokinetic transport phenomena at immiscible liquid-liquid interfaces have been studied for a century and have garnered increasing attention in recent years. These phenomena provide novel electrokinetic-based strategies for the active control of multiphase flow and mass transfer systems at micro/nano scales, such as physicochemical interface-induced self-propelled droplets and electric signal-modulated digital microfluidics. Compared to solid-liquid interfaces, liquid-liquid interfaces, as multiphase soft diffuse interfaces, possess characteristics such as finite thickness, easy mobility, ion adsorption capability, and ion permeability. Their electrokinetic transport behavior is linked to fields such as membrane science, electrochemistry, physical chemical hydrodynamics, and electro-coupled hydrodynamics, gradually forming an interdisciplinary field—electrokinetic multiphase hydrodynamics. From the perspective of interdisciplinary integration and historical development, this review will briefly outline the fundamental electrokinetic theory of the electrical double layer and the unique behaviors²⁾ of soft diffuse interfaces at charged liquid-

2025-03-10 收稿, 2025-10-15 录用, 2025-10-15 网络版发表。

1) 国家自然科学基金(12272207, 12432013)资助。

2) 通讯作者: 王沫然, 教授, 主要研究方向为微纳尺度流动和传热. E-mail: mrwang@tsinghua.edu.cn

引用格式: 黄云帆, 王沫然. 电动多相流体力学: 机理与应用. 力学学报, 2025, 57(11): 2678-2708

Huang Yunfan, Wang Moran. Electrokinetic multiphase hydrodynamics: Mechanisms and applications. *Chinese Journal of Theoretical and Applied Mechanics*, 2025, 57(11): 2678-2708

liquid interfaces. It will systematically summarize the fundamental mechanisms of electrokinetic transport in typical scenarios, covering aspects such as droplet electrophoresis in free space, multi-interface electrokinetic flows coupled with hydrodynamic interaction, and solid-wall wetting dynamics coupled with surface and interfacial interactions. The aim is to showcase the vast potential and broad prospects of this field in applied fundamental research, particularly in the combined regulation of multiphase flows and ion transport.

Key words electrokinetics, liquid-liquid interface, physico-chemical hydrodynamics, interface science, diffuse interface

引言

电动流体力学 (electrokinetic hydrodynamics, 有时也称 electrokinetics) 关注电解质溶液中表面带电吸引易流动净电荷流体薄层导致的溶质离子与溶液流体背景耦合界面输运^[1-4], 是与界面科学、化学物理学、电耦合流体力学等多领域相关的典型交叉学科。作为界面多物理输运现象, 溶液中界面为何带电和净电荷层内离子如何分布, 以及界面附近离子非平衡输运与流体流动如何耦合, 是电动流体力学关注的核心问题^[5-11]。

不混溶液液界面的带电效应广泛存在, 至今已有 150 余年的研究历史。1875 年, Lippmann^[12] 便开始了对电解质溶液中水银界面电毛细效应 (即界面两侧电压改变界面张力) 的实验测量。Chapman^[13] 随后在 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成果, 其基于这一液液界面的实验系统, 几乎与 Gouy^[14] 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。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 Grahame^[15] 在 1947 年对电毛细效应的深入研究等。与之不同, 油水界面自发带电的发现则主要来自胶体科学领域在 1911 年前后对电解质影响乳液系统稳定性的实验研究^[16-17], 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和后续的气泡体系。然而, 由于油滴中可能溶有离子而存在油水界面两侧分配带电的双侧扩散层理论直到 1940 年前后才由 Verwey 等提出^[18-19]。

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界面的分配带电效应对油滴带电的影响并不显著, 其始终未引起胶体科学领域的足够重视。在另一边, 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, 这引发了对人造半透膜跨膜输运机理的研究, 由此成

为人类认识微纳尺度界面输运的一个重要起点^[20-21]。不混溶电解质溶液两相界面 (interface between two immiscible electrolyte solutions, ITIES) 由于与离子选择性膜具有诸多相似性, 其平衡态相间电势差在 20 世纪初便逐渐引起关注^[21-22], 但直到 50 年代才开始有电化学领域的学者关注该系统的跨界面离子电流, 并在 70 年代开展了全面研究。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, Koryta 等^[23] 正式提出了 ITIES 这一概念, 该名词也一直沿用至今^[24-25]。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^[26-27]。

由于电动输运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, 这使得液液界面的电动输运研究与其带电机理的认识发展历程密切相关。回顾历史, 液液界面的电动输运现象最晚在 1914 年就已经被关注到^[28], 如 McTaggart^[29] 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, 这一现象后来也在电解质溶液中的油滴体系被观察到并启发了相关的流动电势测量尝试^[30-32]。然而, 直到 Grahame 提出水银界面电毛细效应与双电层结构的 1950 年前后, Frumkin 等^[33-34] 才建立了水银液滴在外电场下定向迁移等典型电动输运现象的电毛细有效理论, 这很大程度上促成了 Levich^[35] 的重要著作的出现, 并标志着物理化学流体力学这一新的交叉学科领域的诞生。而在 Verwey 等于 1939 年提出油滴界面双侧扩散层理论之后不久, Booth 等^[36-37] 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。另外, Millikan^[38] 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, 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 Melcher 等^[39-40]的推动下形成了电流体力学这一领域。

经历了 60 余年与固液界面电动的同步发展,液液界面的电动输运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^[41-43]。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^[44-45]、物理化学两相流体力学中的自驱动液滴^[46-47]和电耦合两相流体力学中的数字微流控^[48-50]等。值得注意的是,ITIES 体系的自发带电与电动输运机理研究越来越受到学界的关注。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^[51-53]。另一方面,界面两侧的电解质溶液还具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体和以纯介电液体为代表的完美介电体之间的性质^[54]。

本文将重点关注可自发带电的不混溶油水界面系统,系统综述电动多相流动的基本输运特征、代表性输运机理和典型应用背景。其中,水相指强电解质水溶液,油相指可能含电解质的不混溶有机相;后者包括非极性油和极性油两类,其主要差别在于介电常数和电导率的相对量级。非极性油常见于天然存在的疏水生物分子及实验室人工构建的纯净小分子油体系,其分子极性通常较弱且表面惰性疏水、介电常数远小于水(约为水的 1/15)、几乎不导电,表现为近完美介电体,其研究多见于生命科学或胶体与界面科学。极性油则常见于天然存在的含杂质油或实验室人工构建的 ITIES 体系,其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(最高可达水的 1/2)、导电性由溶质离子的性质决定(若存在有机离子则导电性较好,此处约定后文凡提到极性油体系均默认含有有机离子),通常表现为导电介电体,其研究多见于地质科学或电化学领域。为简明起见,本文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)^[25,35,54]。

从电动多相流动多学科交叉(cross-disciplinary)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^[55]、新能源领域关注的离子液体^[56]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^[57]。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^[58-60],因此暂且不作为本文的重点。不过本文不少讨论对于这些系统也是适用的。

1 带电液液界面电动输运的基本特征

电动多相流体力学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。本节首先回顾一般界面电动输运的基础图景,然后聚焦油水界面电动流动的独特物理特征和输运机理,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。

1.1 电动输运基础:离子双电层及其跨尺度建模

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,这使其具有了区别于纯流体黏性流动的多物理和跨尺度两个基本特征。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,由此涉及界面物理化学、流动传质与电场耦合等多物理特征。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,而界面流动则通过黏性将动量输运到毫微米量级的黏性尺度,由此引入了跨尺度特点和建模需求。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。本小节将简要讨论电动输运的核心机理,对于完整基础内容可参考前人文献^[61]。

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)。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。此时,反号溶质离子将在

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, EDL)^[1], 如图 1(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 $10^6 \sim 10^7$ 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. 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. 其满足 $\lambda_D \propto (\epsilon k_B T / I_c)^{1/2}$, 与温度 T 、介电常数 ϵ 和离子强度 $I_c = \frac{1}{2} \sum_i z_i c_i^2$ 均有关, 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 ^[65-67]. 对于室温条件下的水溶液, 当 $I_c = 1$ mmol/L 时, 其德拜长度 $\lambda_D \approx 9.6$ 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 $I_c = 1 \times 10^{-7}$ mol/L 时, 德拜长度 $\lambda_D \approx 0.96$ μ m, 屏蔽效应很弱.

当扩散层内存在切向电化学势梯度时, 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. 具体而言, 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输运; 但由于紧密层内离子的切向输运在固液界面电动输运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. 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与流体流动将呈现出不同的强耦合行为, 如流体电渗流动、颗粒电泳运动、流动电势、沉降电位等^[1].

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. 一般而言, 双电层极化的典型场景如图 1(b) ~ 图 1(f) 所示, 其来源大致可粗略分为 3 类, 即界面物理化学、几何非均匀、外场作用等^[62,68]. 与固体颗粒类似, 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, 其在本质上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等^[35]. 实际上, 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^[69-71]、外加压力梯度场驱动的强表面对流^[72-73]、界面应力失配导致的强表面对流等^[74]. 此时, 通常还会伴随法向的离子浓度甚至净电荷输运、扩散边界层和盐尾迹等强非平衡输运行为^[72-73,75]. 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.

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. 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. 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^[76]. 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

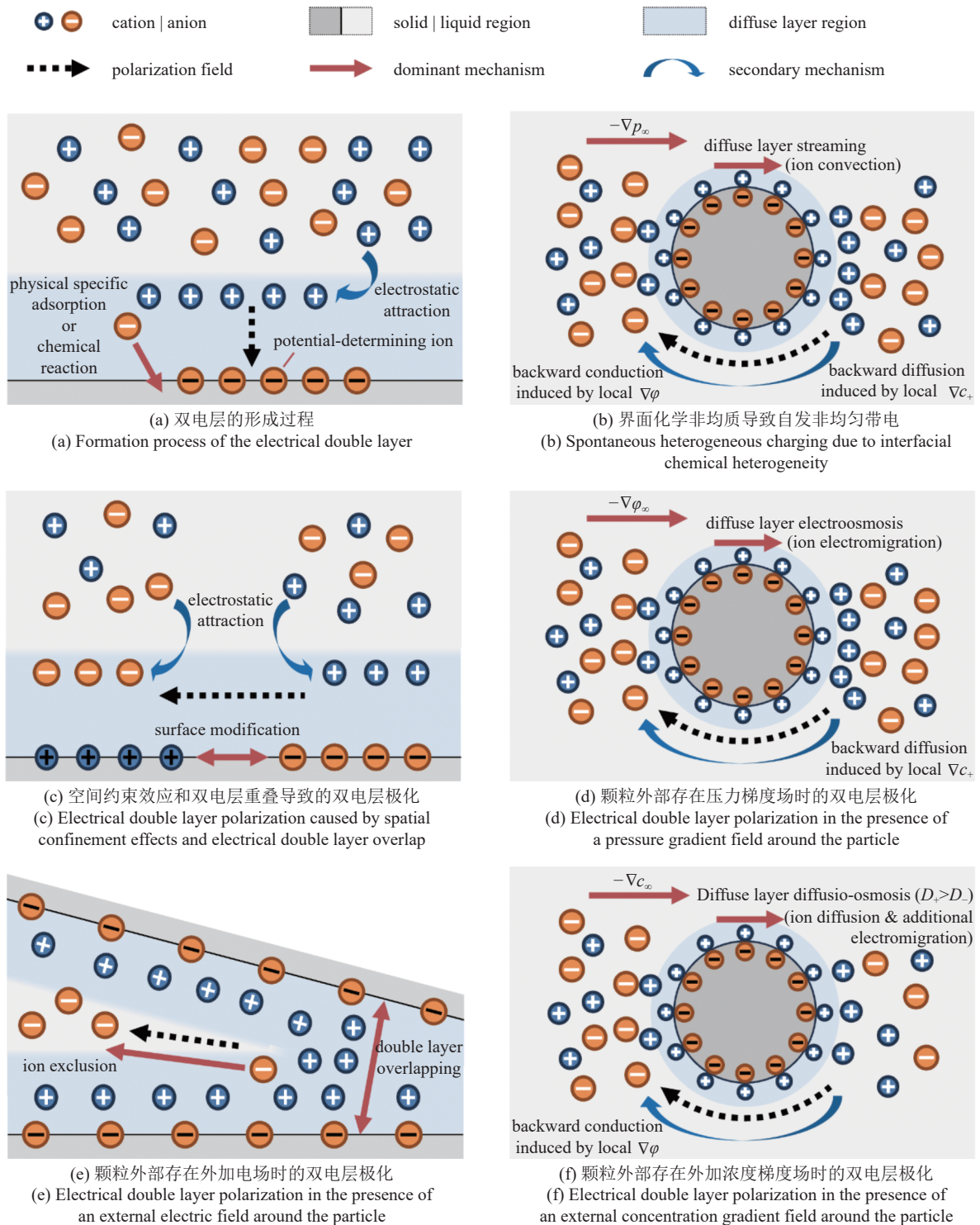


图 1 固液界面电动流体力学涉及的双电层极化现象举例。在电动流体力学中，极化 (polarization) 的概念被拓展至描述电解质溶液中带电界面附近正负电荷中心分离进而诱导内建电场，并在分子热运动或背景流体对流作用下达到新的非平衡热力学稳态的现象。特别地，Dukhin 提出的双电层极化概念是电动流动复杂性的主要来源^[62-63]，其通常与带电界面系统的对称性破缺密切相关^[64]

Fig. 1 Examples of electrical double layer polarization phenomena involved in electrokinetic hydrodynamics at solid-liquid interfaces. In electrokinetic hydrodynamics, the concept of polarization is extended to describe the phenomenon where the separation of positive and negative charge centers near charged interfaces in electrolyte solutions induces a built-in electric field, ultimately reaching a new non-equilibrium thermodynamic steady state under the influence of molecular thermal motion or background fluid convection. In particular, the concept of electrical double layer polarization proposed by Dukhin is a major source of complexity in electrokinetic flows^[62-63], often closely related to symmetry breaking in charged interfacial systems^[64]

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黏性流动。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^[1-2,4-5,35,77]。

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。若上述条件被破坏, 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, 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。实际上, 还存在界面带电与电动流动运输双向强耦合的情形, 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)将与离子运输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。

作为多物理跨尺度现象, 电动流体力学研究强烈依赖于宏观黏性流动毫微米尺度(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, 界面电动运输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黏性流动行为。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黏性流动, 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。

1.2 多相电动输运: 软扩散界面的独特行为

与固液界面不同, 液液界面属于典型的多相软界面。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 3 要素。

(1) 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。

(2) 多相界面流动与润湿: 多相界面流动建模决定了界面传质(离子运输)描述方案的选取, 包括液液两相界面和三相接触线电动力学。

(3) 界面带电与离子运输: 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。

关于电动多相流动的形式化数学表述, 可参考已有文献 [78]。

更完整地讲, 带电液液界面属于典型的可耦合跨界面离子输运的多相软扩散界面。具体而言, 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: (1) 物性场量连续过渡, 即溶剂物性和场量穿越纳尺度溶剂混合层连续变化; (2) 离子可透过易吸附, 即离子在界面两侧纳尺度扩散层呈现分配和吸附行为; (3) 界面可变形易流动, 即界面可沿法向变形或沿切向在剪应力或外场下流动; (4) 离子可滑移易极化, 即界面离子在外场下沿界面滑移积累或跨界面输运。与其他界面电动输运体系相比, 液液界面电动流动的独特性体现如图 2 所示。

一方面, 对于界面物理化学行为, 油水界面的自

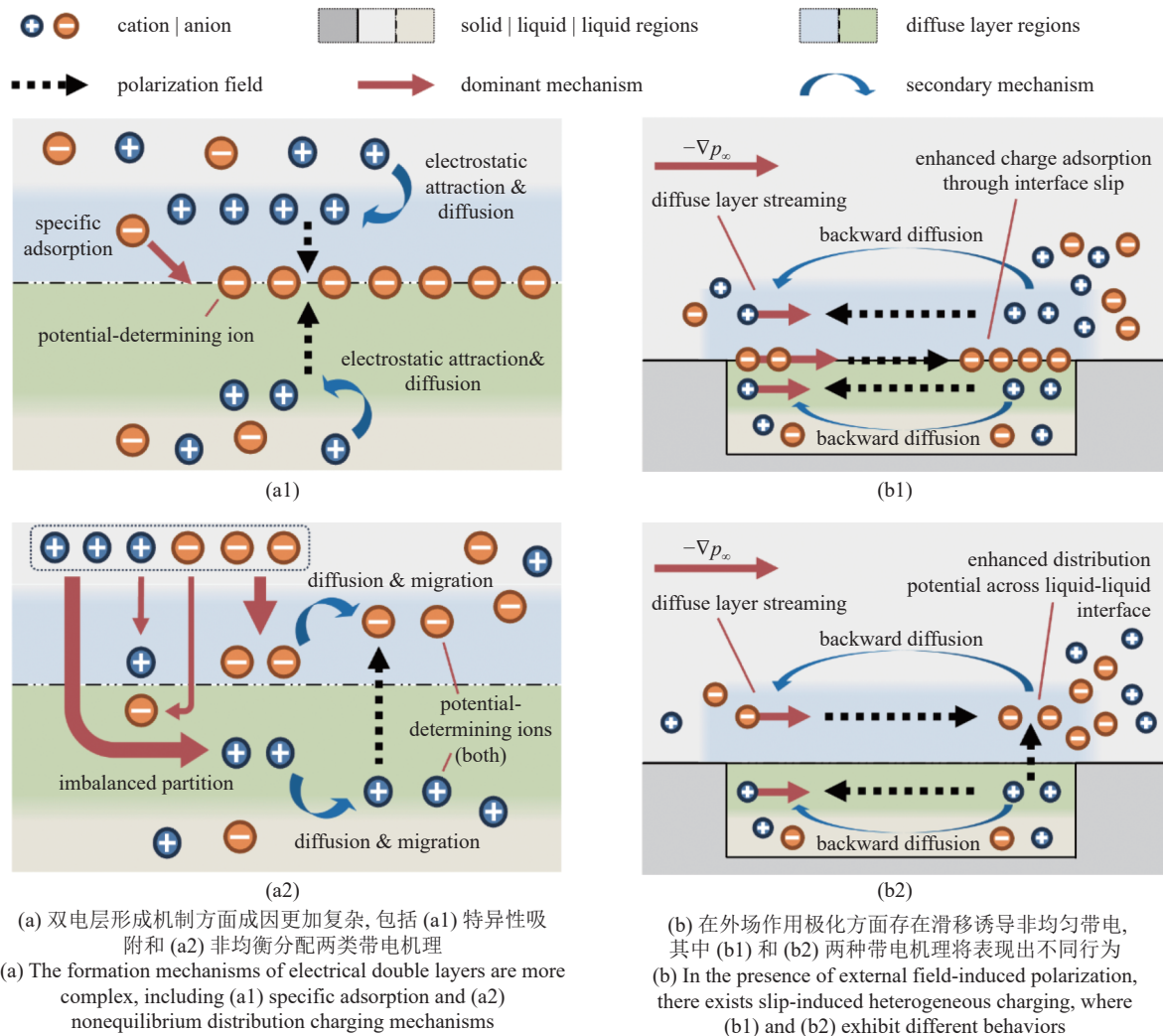


图 2 电动多相流动的独特特征

Fig. 2 Unique features of electrokinetic multiphase flows

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 $100k_B T$ 量级^[79]. 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. 另一方面, 对于电耦合力学行为, 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^[74,80]. 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.

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^[81]. 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^[82-83]. 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^[53]. 如图 3 所示, 应区分扩散界面类模型 (包含物理量连续分布的有限厚度溶剂混合层), 间断界面类模型 (包含液液几何界面两侧的界面连接条件), 以及匹配渐近展开方法 (包含两侧扩散层外缘之间的有效界面条件). 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.

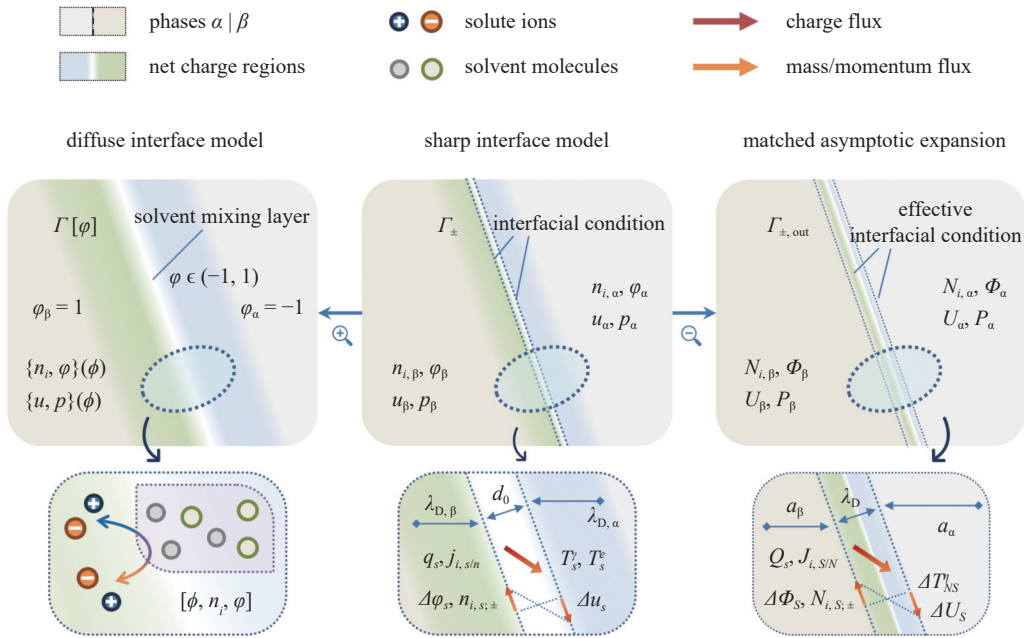


图 3 带电液液界面电动流动和运输的 3 种视角. 从左至右依次为, 扩散类界面描述、间断类界面描述和匹配渐近展开描述. 其中, 第一种属于本文约定的介观模型, 后两种则属于本文约定的宏观模型及其延伸. 本文归纳出液液界面 3 种理论模型的目的, 一方面是为同一物理过程提供不同视角的有效描述及统一的尺度衔接思路, 另一方面则是尝试为不同尺度的实验研究提供相互协调的理论支撑. 例如, 扩散界面模型可为谱实验相关测量提供参数拟合模型, 间断界面模型可用于微流控条件下的流动实验建模, 匹配渐近展开形式则可用于液滴电泳等宏观条件下的测量建模

Fig. 3 Three perspectives on electrokinetic multiphase flows at charged liquid-liquid interfaces. From left to right are diffuse interface description, sharp interface description, and matched asymptotic expansion description. The first belongs to the mesoscopic model defined in this paper, while the latter two belong to the macroscopic model and its extension defined in this paper. The purpose of summarizing the three theoretical models of the liquid-liquid interface in this paper is twofold: on one hand, to provide effective descriptions from different perspectives for the same physical process and a unified approach for scale connection; on the other hand, to attempt to offer coordinated theoretical support for experimental studies at different scales. For instance, the diffuse interface model can serve as a parameter-fitting model for measurements in spectroscopic experiments, the sharp interface model can be applied to flow experiments under microfluidic conditions, and the matched asymptotic expansion form can be used for modeling measurements under macroscopic conditions such as droplet electrophoresis

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.

2 电动多相流动典型场景的运输机理

电动多相流动可归纳为如图 4(a) 和图 4(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, 电动多相流动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输运行为之间的耦合, 或是黏性尺度水动力学耦合, 或是纳米尺度表界面相互作用. 具体而言, 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 4(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

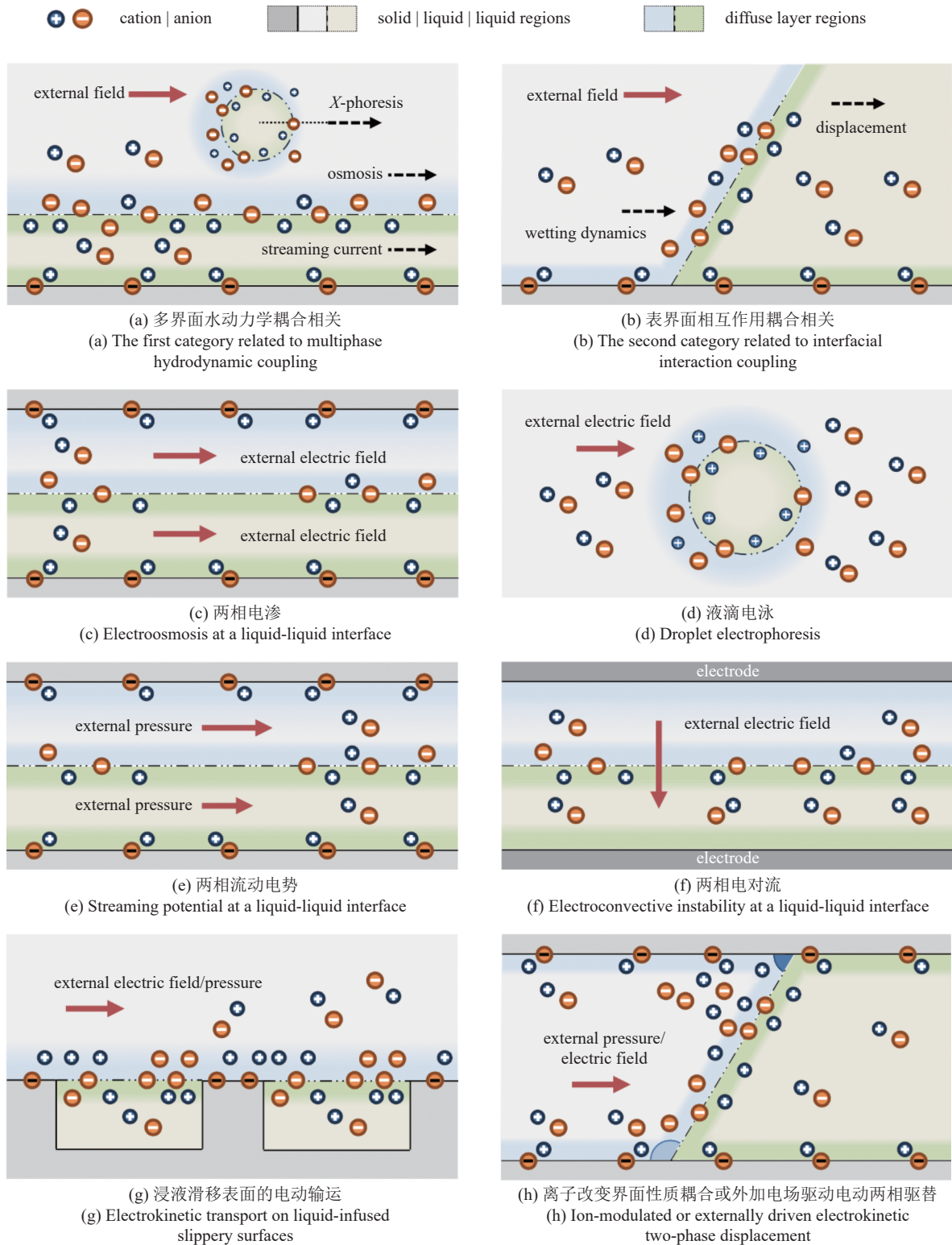


图 4 电动多相流动的基本形式和模型系统

Fig. 4 Basic forms and model systems of electrokinetic multiphase flows

液滑移表面的电动输运等多界面水动力学耦合体系 (如图 4(c) 及图 4(e) ~ 图 4(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面相互作用耦合体系 (如图 4(h) 所示)。

本节将叙述多相电动输运机理研究的重要进展并作简要分析, 关于完整进展与评述请参考已有文献 [78]. 具体而言, 在第一个小节中, 将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. 在后两个小节中, 将关注存在固液界面约束的电动多相流动体系. 其中, 离子改变润湿性耦合和外加电场驱动电动两相驱替等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.

2.1 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, 因此界面黏性切应力匹配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, 这也直接导致了对于电动输运有关键影响的界面 Maxwell 应力匹配效应的认识差异. 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^[5,84]. 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”和“液滴固化效应”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.

如表 1 所示, 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. 其中, 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

输运的影响, 且注意到了液液界面可极化特征以及界面法向电流的重要性^[34-35,85]. 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继而带来界面黏性切应力跳跃, 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^[35]. 然而, 上述研究忽略了电渗效应的影响, 尽管该效应的影响是高阶的^[24]. 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^[24].

而 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的捕捉, 并且假定界面两侧均为导电介电体^[36-37]. 具体而言, Booth 等^[36] 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, 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. 在几乎同一时间, Jordan 等^[37] 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, 从而将诱导极化场与内外流体的介电常数比相关联. 然而, 上述研究均沿用了固体颗粒电泳 Henry 理论的假设^[86], 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 等^[42-43] 推广到允许界面存在特异性吸附离子切向输运的情形.

表 1 液滴电泳的经典理论对比

Table 1 Comparison of classical theories for droplet electrophoresis

Items	Levich's theory	Booth's theory
application	metal droplet in electrochemistry	conductive dielectric droplet in colloid and interface science
scholars	Frumkin, Levich	Booth, Jordan, Taylor
assumption on interface	ideally polarizable	partially non-polarizable
assumption on EDL	thin EDL	finite-thickness EDL
physical mechanism	electro-capillarity, surface conduction	ion partitioning, ion transport along interface
limitation	ignoring electroosmotic effect	ignoring charge convective relaxation

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量级差异.此后,Levine 等^[87]、Ohshima 等^[41]和 Pascall 等^[24]从前一种理论视角出发相继对此展开了研究.其中,Levine 等^[87]和 Ohshima 等^[41]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^[87].而 Pascall 等^[24]则通过金属液滴和导电介电液滴的电泳迁移行为的讨论,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.

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,在从液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^[1,6,88].对于上述简化处理方式背后的机理,前人通常从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液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解释而不加验证地直接使用^[89].通过批判性借鉴前人思路并结合近年来的建模模拟研究进展,借由对“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”机理猜想和实验证据的分析,可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^[78].

这里给出简要的分析.一方面,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黏性而抑制液滴内部环流.实际上,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^[90-92].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黏弹性特征甚至接近固体^[1,6,93-94],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^[89,95-97].另一方面,对于界面难流动抑制电荷重分布的观点,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在理论层面实质上难以忽略.

实际上,Ohshima 等^[41,98]以及 Baygents 等^[43]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.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. Ohshima 等^[41]和 Baygents 等^[43]液滴电泳以及 O'Brien 等^[99]对固体颗粒电泳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^[100]和导电介电液滴电泳^[101-112].

近年来,陆续有学者在 Frumkin-Levich^[33,35,113-114]、Baygents-Saville^[43]和 Pascall-Squires^[24]等的基础上,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^[51-52,74,115]等场景.以细致考察漏电介电体模型的适用性为契机, Schnitzer 等^[51]和 Mori 等^[52]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输运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.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输运影响的应力渐近匹配有效界面条件,由此成功整合了前人分散在各个领域的理论脉络^[54]. Schnitzer 等^[72]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,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^[74,80].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。

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^[116-118], 也鲜有结合带电机理的电动实验研究为其提供足够证据^[37,96,119-121]。特别地, 导电介电液滴电泳的理论繁多, 其中不少理论模型在界面带电机理与跨界面离子运输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^[35-37,43]。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^[24,53]。此外, 关于液滴电泳的复杂自发带电机理、界面大变形与失稳、界面不可极化性等特征, 以及双侧离子浓度极化耦合可能引起的非线性电动输运行为, 目前仍然鲜有研究^[51-52,80]。

2.2 水动力学耦合的多界面电动流动

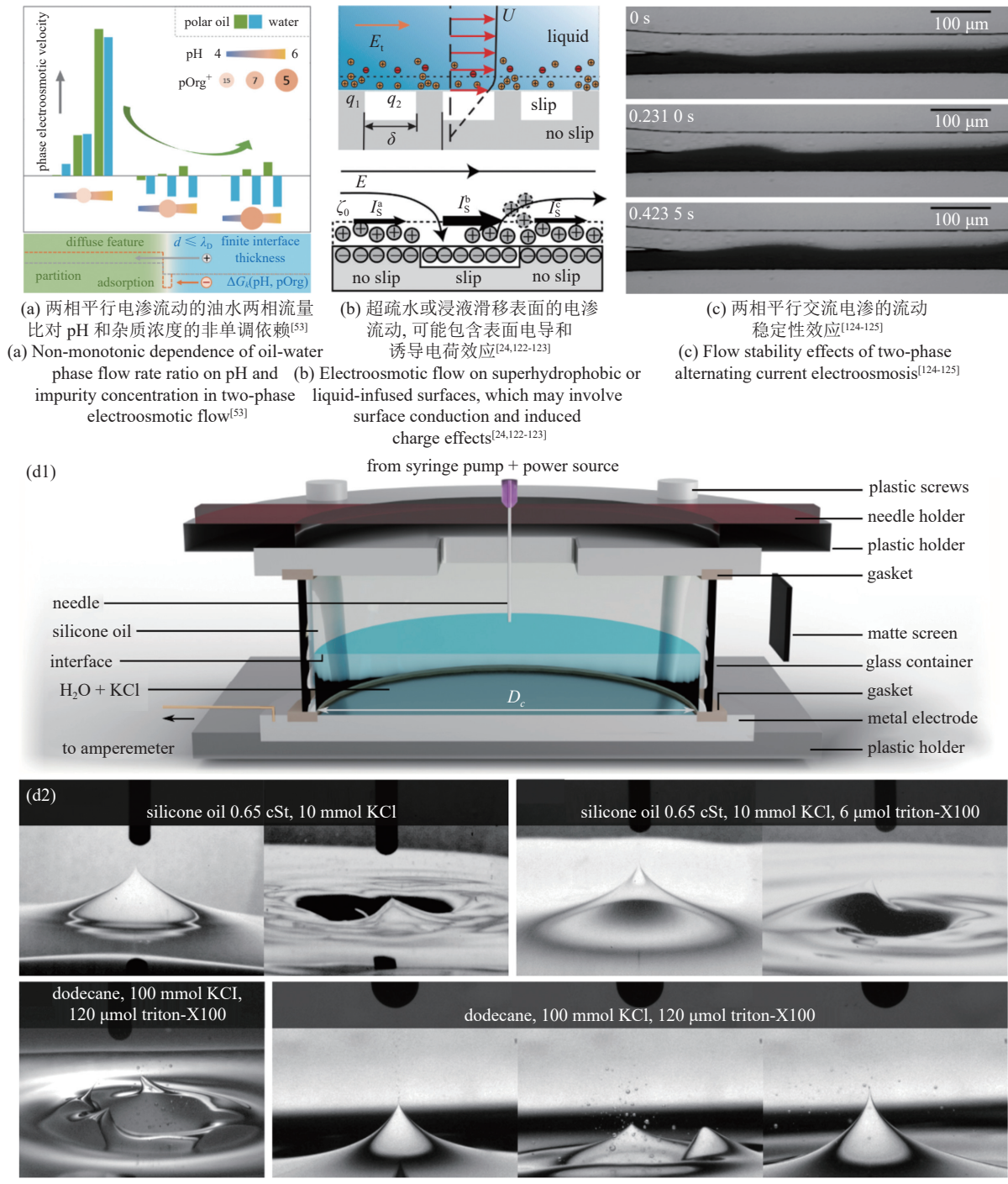
对于含带电固液界面的电动多相流动系统, 从整体而言对其电动输运机理的研究相比液滴电泳要晚许多, 这与微流控系统技术在 20 世纪末前后的突破性发展密切相关。随着几何约束形式的不同, 电动多相流动的特征尺度和机理表现也会有较大差别, 本节主要关注两相电渗、两相流动电势和两相电对流等场景, 如图 5 所示。具体涉及的几何形式包括但不限于, 准二维微通道中的平行液液或气液界面、三维微通道中的气泡或液滴、含周期性微结构的浸液滑移表面或超疏水表面、二维平板间的液膜和液桥、针头出口处形成的液滴或毛细射流等。其中, 在两相电渗和流动电势系统中, 系统的几何构型均为准二维微通道内的低维平行剪切流。随着液液界面长度的增加, 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。

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^[127-129]。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^[130-131]、调控两

相流量比^[132]或气液界面双电层定量建模研究^[133-134]等。在众多理论建模工作中, 有几项里程碑工作值得关注。Choi 等^[135]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。Huang 等^[53]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 5(a) 所示。研究发现, 当离子分配效应占据主导时, 介电常数与动力黏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。

两相平行流动电势的研究最早可追溯到 Bull 等^[32]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。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。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。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 等^[136]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。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。

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^[137]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 型润滑分析的理论建模。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表面电导和界面电导。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^[138-140]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。



(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^[53]
 (a) Non-monotonic dependence of oil-water phase flow rate ratio on pH and impurity concentration in two-phase electroosmotic flow^[53]

(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^[24,122-123]
 (b) Electroosmotic flow on superhydrophobic or liquid-infused surfaces, which may involve surface conduction and induced charge effects^[24,122-123]

(c) 两相平行交流电渗的流动稳定性效应^[124-125]
 (c) Flow stability effects of two-phase alternating current electroosmosis^[124-125]

(d1) from syringe pump + power source
 plastic screws
 needle holder
 plastic holder
 gasket
 needle
 silicone oil
 interface
 H₂O + KCl
 to amperemeter
 D_c
 matte screen
 glass container
 gasket
 metal electrode
 plastic holder

(d2) silicone oil 0.65 cSt, 10 mmol KCl
 silicone oil 0.65 cSt, 10 mmol KCl, 6 μmol triton-X100
 dodecane, 100 mmol KCl, 120 μmol triton-X100
 dodecane, 100 mmol KCl, 120 μmol triton-X100

(d) 油-盐水界面上的泰勒锥和电喷雾效应^[126]
 (d) Taylor cone and electro spray effects on oil-salt water interface^[126]

图 5 水动力学耦合的多界面电动输运典型现象
 Fig. 5 Typical phenomena of hydrodynamic coupling in multiphase electrokinetic transport

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^[141-143], 并于近年来被用于生化信号的定性检测^[144].

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^[123] 最早关注到非均匀滑移界面可能带来的电动输运现象, 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. 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, 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^[24]. 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^[145-146].

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^[147]. 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 应力并带来切向黏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, 在电动多相流动中存在多种电对流诱导的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, 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可产生与泰勒锥^[148-149]和第二类电渗^[150-151]类似的电喷雾与电化学不稳定性. 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^[152-154], 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. 这里将简要介绍其中几种典型的界面不稳定性.

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^[130,155-156], 在近年来陆续出现了若干实验定量对比的工作^[124], 如图 5(c) 所示. 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 等^[157]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. 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. Dehe 等^[126]在水油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 5(d) 所示. 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^[158]. 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^[159-163].

2.3 表界面相互作用耦合的固壁润湿动力学

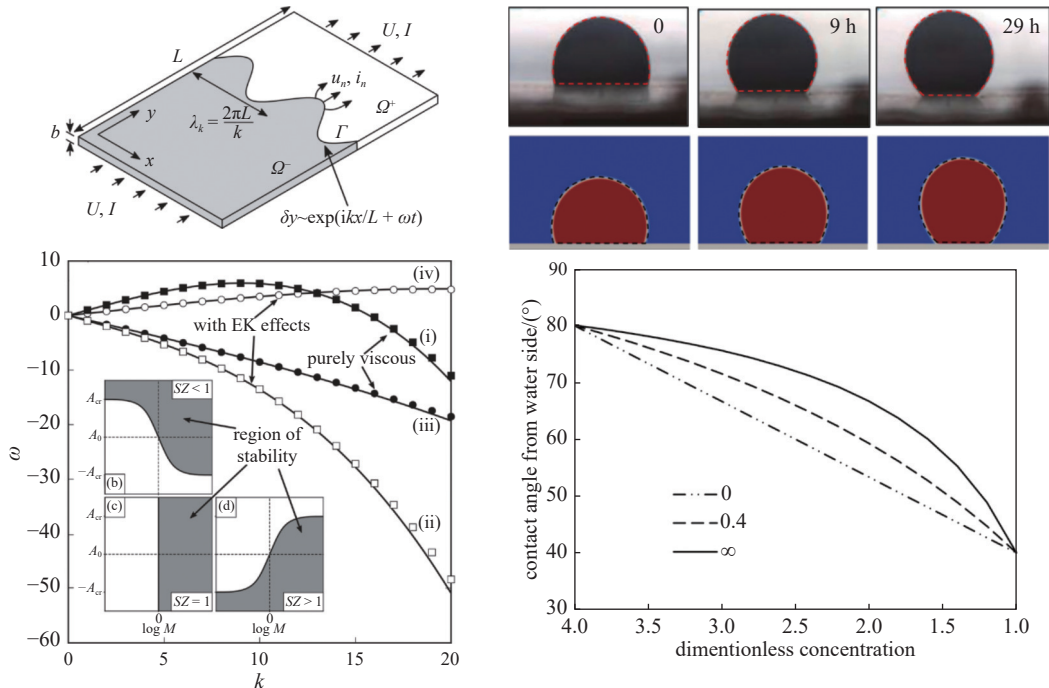
三相接触线与纳米厚度液膜的存在是电动多相流动区别于传统固液壁面附近的单相电动输运的重要特征, 此时电解质溶液中的带电固液界面与带电液液界面将通过复杂的表界面作用相互耦合, 进而影响平衡态接触角以及接触线(含纳米厚度液膜)的动力学行为. 本节将关注带电液液界面与固体壁面纳米尺度相互作用耦合的电动多相流动机理研究, 如图 6 所示. 其中, 电动输运的来源既包括离子输运和固壁非均质性诱导界面张力和润湿性动态变化或润湿性非均匀分布进而耦合两相流动, 即离子改变界面性质及非均匀润湿性耦合两相电动驱替^[164-165]; 也包括外加电场诱导的界面张力及接触角改变进而耦合两相电动驱替, 即电润湿和电渗流动耦合两相电动驱替^[166-168]. 下面将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输运等 3 类体系, 简要介绍相关机理研究.

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 20 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^[174-175]和润湿性调控^[176-177]等. 值得关注的是, 在残余油滴运动的过程中, 离子输运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^[178-180], 但将离子输运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^[169,181-182]和液膜稳定性^[183]等, 如图 6(b) 所示. 然而, 目前对离子输运诱

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。

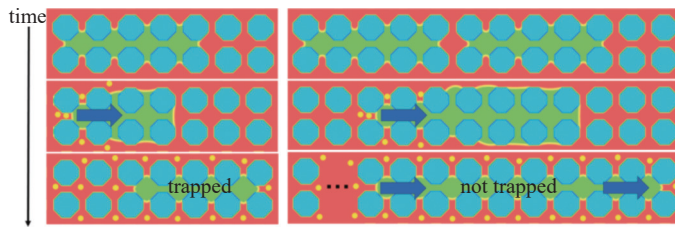
与离子改变润湿性相比,外加法向电场引发的电毛细效应对平衡态接触角的影响更加显著,这种

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^[48]。强电解质溶液的电润湿与传统介电或漏电流液体环境下的电润湿存在重要区别,如电荷诱导极化效应^[184]、界面电荷调整效应^[185]

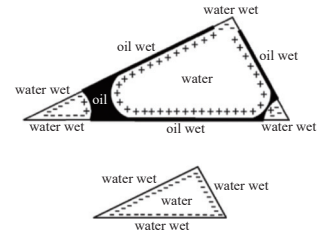


(a) 在 Hele-Shaw 结构中通过向不可极化界面注入电流抑制黏性指进效应^[157]
 (a) Suppression of viscous fingering dynamics by injecting current at an unpolarizable interface in a Hele-Shaw cell^[157]

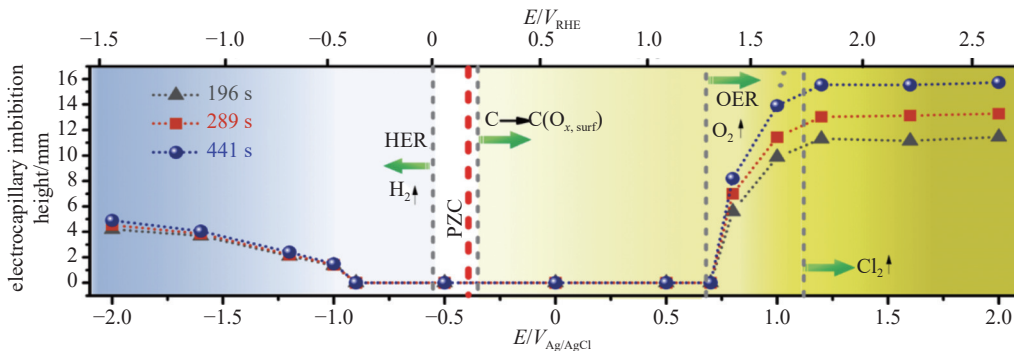
(b) 离子改变润湿性模型及其介导的液滴润湿动力学^[169]
 (b) Ion-modulated wettability model and its mediation of droplet wetting dynamics^[169]



(c) 离子改变润湿性介导的剩余油团动用机理^[170]
 (c) Ion-modulated wettability mediated mechanisms for mobilizing residual oil ganglia^[170]



(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^[171-172]
 (d) Two-phase flow potential effects induced by different interfacial phases distributions during two-phase displacement^[171-172]



(e) 导电纳孔碳多孔介质内电毛细效应诱发的电渗吸^[173]
 (e) Electrocapillary-induced electroosmotic imbibition in conductive nanoporous carbon media^[173]

图 6 表界面相互作用耦合的多界面电动运输典型现象

Fig. 6 Typical phenomena of interface interaction coupling in multiphase electrokinetic transport

以及强非平衡条件下的电对流和扩散边界层现象^[186]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^[187-189], 因此未能充分考虑界面双电层、界面不可极化性、离子选择透过性等重要影响^[190-191]。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。

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^[192]、界面流变行为调整^[193]、润湿性动态变化或前述因素的组合^[165]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^[157,194-195]、导电纳孔介质中的电化学反应耦合电渗吸^[173]等, 如图 6(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, 即低盐度水驱有效性相关的毛细填充调控^[196]、残余运动油膜剥离^[197]、围困油团动用^[170]等可能机制, 如图 6(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, 在倡导绿色低碳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^[198-199]。其中, 离子改变润湿性机理被认为发挥了重要作用^[200-201], 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^[202-204], 尽管对后者目前仍然缺乏足够充分的研究。多孔介质的非均质性也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可能呈现更复杂的非单调特征^[181,205-206]。

此外, 地质领域常用的自然电位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多孔介质内准稳态液液界面两相流动的流动电势效应^[207]。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并影响至今^[208-213], 而 Jackson 等^[172]还较早关注了润湿性对多孔介质两相流动电势的影响, 如图 6(d) 所示。

3 多相电动运输的典型应用背景

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运输耦合行为。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输运作用尤为显著外^[8-10], 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运输的重要特征, 其中后者在本质上也属于微纳尺度现象^[214]。

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。

3.1 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关注^[215,222-223]。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^[224], 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 (如图 7(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^[217,225-227]. 此外, 微纳尺度下的离子限域效应也有望促进化学合成的发展, 以微米液滴为代表的胶体粒子也由此提供了良好的平台^[228-229].

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. 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^[230-231]. 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^[232-233], 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^[234-235](如图 7(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^[236-237].

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 等^[238] 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. 20 世纪末, 结构生物学对

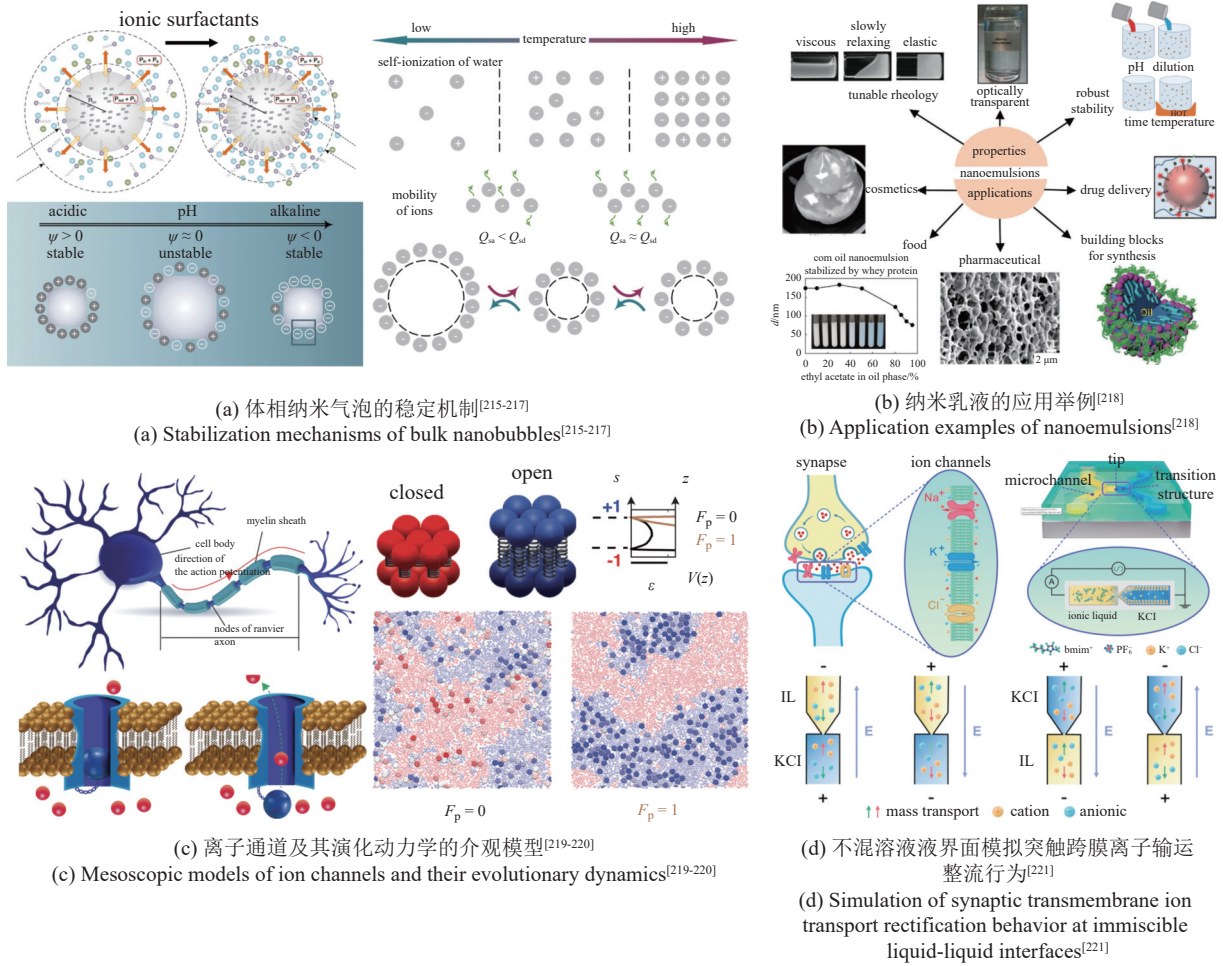


图 7 电动多相流动的典型应用场景: 界面带电与电荷动力学

Fig. 7 Typical application scenarios of electrokinetic multiphase flow: interfacial charging and charge dynamics

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, 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^[219](如图 7(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^[239], 甚至已经用于构建简单的神经网络计算体系^[239]和离子电子耦合运输元件^[240]。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, 采用运输位点固定的离子通道或离子选择性膜^[241]。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, 但难以捕捉离子通道构型转换与分布演化的动力学行为^[220](如图 7(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运输等特征^[45,242], 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^[243]。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^[221](如图 7(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^[244-245]。此外, ITIES 体系在生化系统中还用于构建电化学扫描探针和阿升移液器并获得了广泛应用^[27,246-247]。

3.2 外电场作用驱动的多相界面流动调控

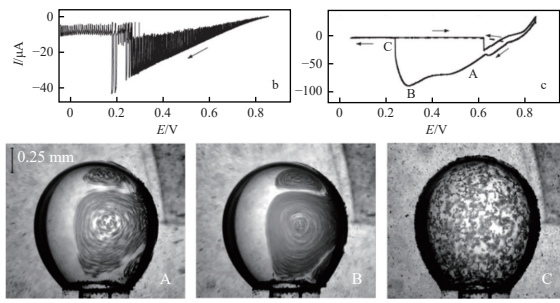
液液界面可自发带电并存在双侧扩散层, 同时也是具离子选择透过性的软界面, 这为机械制造和生物化工领域的诸多场景提供了施加外电场调控的新可能。液滴电泳是获得液液界面带电性质的重要基础性方法^[6], 而乳液在电场作用下的动力学性质在微流控液滴分选中有广泛应用^[255-256]。由于液液界面是具有流动性的软界面, 液滴在电场作用下的变形、破碎与融合行为与胶体领域的电场破乳直接相关^[257-258], 而液液界面失稳引起的盐溶液电喷雾和聚合物电成型现象则在微化工、先进制造、新材料研发等领域有广泛应用^[229,259-260]。

离子选择性表面附近电解质溶液在外加场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^[261-262]。而

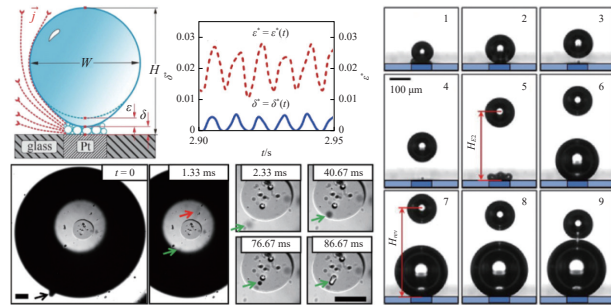
以 ITIES 为代表的液液界面作为典型的离子选择性表面, 也可能呈现电对流现象并可能引起界面失稳。该现象已在电化学领域被广泛观察到, 并被命名为界面湍流^[163,186,263](如图 8(a)), 然而至今仍然鲜有完善的理论解释。值得关注的是, 细胞膜作为具有离子选择性的软界面同样在外界电场激励下做出响应^[219], 其中电穿孔作为研究生物膜流动性、离子跨膜运输与生物电效应的代表性技术, 已有至少 30 余年的历史^[264]。考虑到液液界面的跨界面电荷输运与界面流动存在深度耦合, 这使得对 ITIES 系统电动多相流动行为的研究有可能促进对细胞膜离子运输与力学行为耦合的深入理解, 对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^[249,265](如图 8(b))。例如, 电化学作用下的表面纳米气泡成核^[226], 溶质离子浓度与温度梯度驱动的界面 Marangoni 流动^[266-267], 电喷雾效应与气泡内微液滴积累^[251], 固体壁面微结构与润湿性影响三相接触线动力学^[268]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^[248]和多气泡界面相互作用与合并^[269]等, 然而目前对其认识仍不清晰^[250,270]。

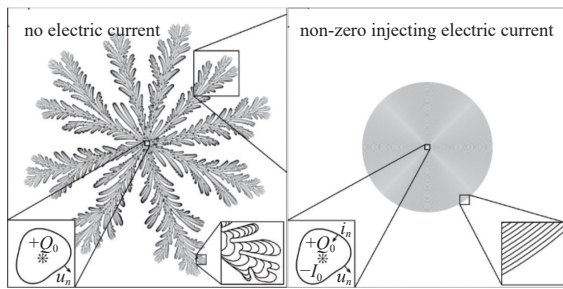
微纳尺度通道中的流体驱动需求在微流控和生物化工领域广泛存在。由于通道的体积-面积比较小, 若采用压力泵驱动, 则所需静水压差过高而将难以实现。此时, 通常可采用电渗泵, 即通过溶液中的支撑盐离子在固壁界面形成净电荷层, 并通过布置电极等方案施加外电场以电渗流动的方式实现驱动。在许多情形下, 某些导电性较差的介电液体体系同样面临微纳驱动的需求, 其由于本身难以导电而不易直接通过外加电场方式驱动。因此, 在传统上可采用电流体泵或电导泵实现, 其通过外部施加较强电场的方式增强其导电性从而实现驱动, 例如向弱导电液体中注入电荷、感应产生非均匀电导率、引入杂质离子或激发弱电解质电离等^[271]。然而, 其所需



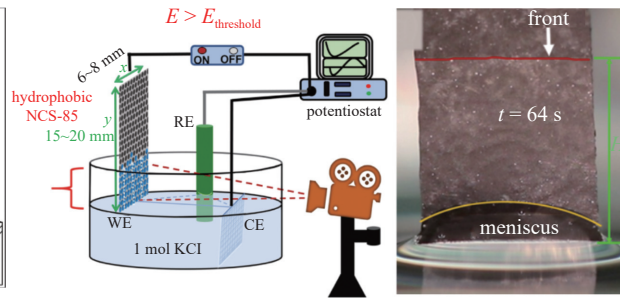
(a) 不混溶电解质溶液液滴在法拉第电流作用下的界面流动可视化^[186]
 (a) Visualization of interfacial flow in immiscible electrolyte solution droplets under Faradaic current^[186]



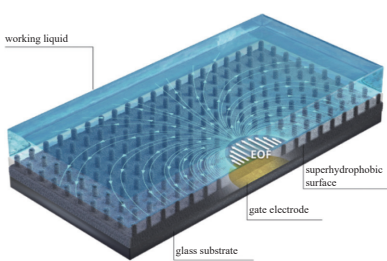
(b) 电解水过程中的氢气气泡动力学, 包括气泡振荡、微气泡聚集、界面微液滴喷射、气泡反向运动等^[248-251]
 (b) Hydrogen bubble dynamics during water electrolysis, including bubble oscillation, microbubble aggregation, interfacial microdroplet ejection, and bubble reverse motion^[248-251]



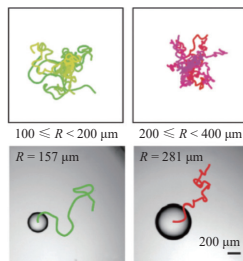
(c) Hele-Shaw 系统中电流注入抑制两相驱替黏性指进^[157]
 (c) Suppression of viscous fingering in two-phase displacement by electric current injection in Hele-Shaw systems^[157]



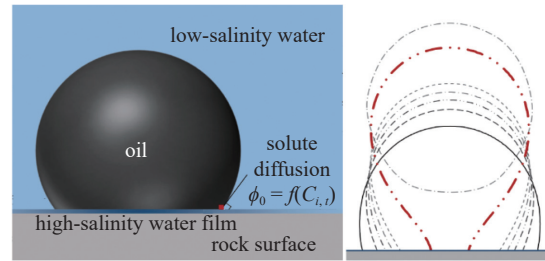
(d) 导电纳孔介质的电解质溶液电毛细渗吸^[173]
 (d) Electrocapillary imbibition of electrolyte solutions in conductive nanoporous media^[173]



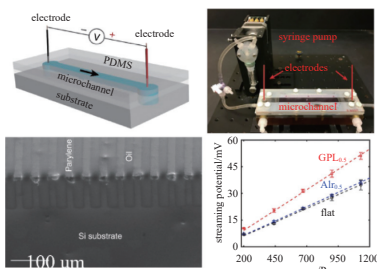
(e) 超疏水表面的电渗流动增强效应^[145]
 (e) Electroosmotic flow enhancement effect on superhydrophobic surfaces^[145]



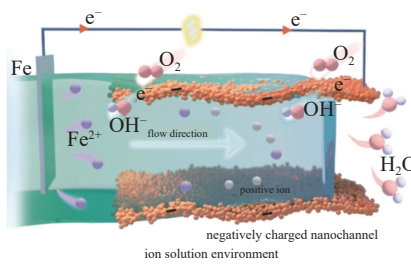
(f) 有机溶液中溶质梯度驱动的液滴运动轨迹^[252-253]
 (f) Trajectory of droplet motion driven by solute gradients in organic solutions^[252-253]



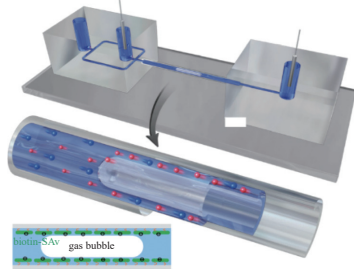
(g) 低盐度水驱油滴剥离过程中的离子改变润湿性效应^[169]
 (g) Ion-mediated wettability alteration during low-salinity water-driven oil droplet detachment^[169]



(h) 浸液滑移表面的流动电势增强效应^[146]
 (h) Enhanced streaming potential effect on liquid-infused slippery surfaces^[146]



(i) 蒸发驱动的纳米通道能量转换^[254]
 (i) Evaporation-driven energy conversion in nanochannels^[254]



(j) 纳米通道气泡润湿水膜介导的表面生物传感^[144]
 (j) Surface biosensing mediated by wetting water films on nanobubbles in nanochannels^[144]

图 8 电动多相流动的典型应用场景: 两相电动运输与润湿动力学

Fig. 8 Typical application scenarios of electrokinetic multiphase flow: two-phase electrokinetic transport and wetting dynamics

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和便携性的场景^[272-273]。

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^[130]。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^[274]。与此同时, 超疏水表面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^[145](如图 8(e))。近年来, 浸液滑移表面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以进一步带动主流通道内的介电液体运动^[123]。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^[275-276]。

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^[15,277]。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输运行为影响, 呈现出通过黏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^[195]。又如, 在经典 Hele-Shaw 系统中, 低黏度流体驱替高黏度流体时常会发生被称作黏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^[157](如图 8(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^[214], 其中的重要组成部分便是双电层静电相互作用^[278-280]。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^[281-283]。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^[284]。

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^[166-168]。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^[51-52]。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^[190,285]。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过程, 由此提供了潜在的主动调控可能^[173](如图 8(d))。

3.3 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, 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。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非对称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^[286-287]。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和活性^[288]。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^[289], 而跨界面组分输运还可能引发界面对流和局部失稳^[290-291]。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^[47,253], 并可能导致界面动力学失稳更易触发^[292-293]。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^[77,294](如图 8(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^[295]或分配系数差异^[53]), 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^[296-298], 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^[299-300], 溶质离子的作用往往十分关键, 例如细胞内/外液、血浆、海水、电解液等. 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^[281]. 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^[301-302]、液滴定向富集^[303]、有机油污运移降解^[304-305]、剩余油团动用^[169-170,182]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^[199,306-307](如图 8(g)).

离子改变润湿性来自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^[170]. 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^[308]. 该效应是指, 随着固壁附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^[57,297,309], 并进一步拓展到含溶质离子尤其是聚电解质的复杂情形^[59,310-311].

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输运现象, 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, 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并能够实现相对超疏水表面 1.4 倍的能量效率提升^[146,312-313](如图 8(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输运的耦合效应, 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^[143].

流动电势所需的外部静水压差来源不只可以通过泵压获得, 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^[314], 并逐渐被归纳为所谓水伏效应的概念^[315-317]. 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^[143], 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^[318-319]. 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^[254,320]并形成了相关综述^[321](如图 8(i)), 这也促进了热蒸汽发生体系的发展^[322]并同时启发了湿电转换体系的发展^[323-325]. 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^[326]。

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, 这使得其十分适合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^[327]。该原理已被拓展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^[328]、基于导电基底的摩擦发电^[329-330]、基于介电基底的摩擦或撞击发电^[331-332]等。其中, 液滴融合行为与其界面摩擦带电量也密切相关^[333-335]。

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^[207,336-337]。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^[144,338](如图 8(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^[146]。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^[136], 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。

4 结论与展望

电解质溶液界面附近的电动输运是典型的界面多物理过程, 具有鲜明的跨尺度和跨学科特征。不混溶液液界面的自发带电和电动输运现象与早期对生物膜功能、元电荷测量等研究密切相关, 但对其电动输运行为的研究仍然很不成熟。这一方面来源于其涉及众多类型的研究体系和不同学科的研究视角导致整体视角缺失, 另一方面则是由于界面多物理输运所需的实验与模拟条件较高导致技术手段匮

乏。实际上, 液液界面与固液界面在带电和电动输运机理上存在显著差异, 亟需建立综合考察宏观和介观图像的跨尺度建模视角与有效求解手段。

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。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, 界面净电荷薄层输运通过黏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。

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。近年来, 随着微纳加工与测量技术和数值模拟工具的发展, 基于电动输运的液液界面带电测量和多相流动输运调控成为可能, 其中以非极性油为代表的惰性疏水界面体系和以极性油组成的 ITIES 体系在生物、能源、机械、化工等领域逐渐得到广泛关注, 这也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。

由此, 对于电动多相流体力学未来的研究方向, 本文认为应重点关注以下几个方面。

(1) 从介观-宏观-摄动视角向微观及多孔介质代表单元体 (representative element volume, REV) 的拓展研究。已有工作从介观角度建立了修正泊松-玻尔兹曼方程^[53], 但其中忽略了溶质离子对溶剂混合层厚度及序参数分布的影响, 仍需要从分子动力学微观模拟与平均场完整描述等视角对其合理性开展进一步评估^[339-340]。另一方面, 尽管已有研究从摄动视角推导渐近定解问题形式^[51], 但向多孔介质代表单元体尺度的形式构建与输运机理研究仍然缺乏。考虑到液液界面电动输运作为多物理非线性跨尺度 (微观-介观-宏观-摄动-REV) 体系的复杂性, 物理启发的机器学习方法有望发挥重要作用。

(2) 综合理论建模、数值模拟和实验测量等手段的液滴电泳定量研究。一方面, 当前对于理解液液界面带电机理与电动输运行为的强耦合机制仍然缺乏足够的重视^[24,42,54], 特别是与电化学和界面物理化学领域中典型液态金属、弱/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^[6,52],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。

(3) 不可极化液液界面双侧耦合的复杂两相电动输运机理研究. 已有工作主要关注了热力学可极化的带电液液界面^[24,53,74],而对于导电介电液体组成的不可极化界面,目前尚缺乏液滴电泳等场景中双侧极化耦合机理的认识. 尽管新近发展的介观模型及摄动方法有望促进该体系研究^[53],但直接数值模拟求解仍然面临诸多数值困难,如带电液液界面附近的网格动态自适应加密、非线性多尺度体系的稳定数值格式构建等. 与此同时,ITIES 电动输运的标准实验案例仍然十分缺乏。

(4) 液液界面带电原位测量和微纳流动调控方案工程设计. 目前已有对液液界面带电的两相流动电势测量系统的初步理论评估^[136],但其目前仍然只能给出界面带电机理的定性结果,需要采用原位测量优化或与其他测量方法相综合的方案,并与其他实验方法展开交叉对照. 对于微纳尺度的多相流动调控,已有工作从离子分配、几何构型、双侧带电等角度提供了基础建议^[53],但具体调控方案的工程设计仍需结合复杂几何设计开展,特别需要详细考察通道/孔隙结构以及润湿动力学的影响。

参 考 文 献

- Hunter RJ, Ottewill RH, Rowell RL. Zeta Potential in Colloid Science. Principles and Applications. New York: Academic Press, 1981
- Probstein RF. Physicochemical Hydrodynamics. New York: John Wiley & Sons, 1994
- Lyklema J. Fundamentals of Interface and Colloid Science: Ii Solid-liquid Interfaces. San Diego: Academic Press, 1995
- Jacob H, Masliyah SB. Electrokinetic and Colloid Transport Phenomena. New Jersey: John Wiley & Sons, 2006
- Saville D. Electrokinetic effects with small particles. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 1977, 9(1): 321-337
- Hunter RJ. Recent developments in the electroacoustic characterisation of colloidal suspensions and emulsions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1998, 141(1): 37-66
- Lyklema J. Electrokinetics after smoluchowski. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2003, 222(1): 5-14
- Squires TM, Quake SR. Microfluidics: Fluid physics at the nanoliter scale. *Reviews of Modern Physics*, 2005, 77(3): 977-1026
- Stone HA, Stroock AD, Ajdari A. Engineering flows in small devices: Microfluidics toward a lab-on-a-chip. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 2004, 36(1): 381-411
- Schoch RB, Han JY, Renaud P. Transport phenomena in nanofluidics. *Reviews of Modern Physics*, 2008, 80(3): 839-883
- Wall S. The history of electrokinetic phenomena. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2010, 15(3): 119-124
- Lippmann G. Relations entre les phénomènes électriques et capillaires. *Annales de Chimie et de Physique*, 1875, 5(11): 494-549
- Chapman DL. Li. a contribution to the theory of electrocapillarity. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 1913, 25(148): 475-481
- Gouy M. Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte. *Journal de Physique Théorique et Appliquée*, 1910, 9(1): 457-468
- Grahame DC. The electrical double layer and the theory of electrocapillarity. *Chemical Reviews*, 1947, 41(3): 441-501
- Senter G. General and physical chemistry. *Annual Reports on the Progress of Chemistry*, 1912, 9: 1-35
- Ellis R. A neutral oil emulsion as a model of a suspension colloid. *Transactions of the Faraday Society*, 1913, 9: 14-25
- Verwey EJW, Niessen KF. XI. the electrical double layer at the interface of two liquids. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 1939, 28(189): 435-446
- Verwey E. Theory of the electric double layer of stabilized emulsion. *Proceedings of the Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen*, 1950, 53: 375
- Donnan F. The osmotic pressure of colloidal salts. *Nature*, 1911, 87: 45
- Vanysek P. Electrochemistry on Liquid-Liquid Interfaces. Berlin, Heidelberg: Springer, 1985
- Ohshima H, Ohki S. Donnan potential and surface potential of a charged membrane. *Biophysical Journal*, 1985, 47(5): 673-678
- Koryta J, Vanysek P, Brezina M. Electrolysis with an electrolyte dropping electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1976, 67(2): 263-266
- Pascall AJ, Squires TM. Electrokinetics at liquid/liquid interfaces. *Journal of Fluid Mechanics*, 2011, 684: 163-191
- 邵元华. 液/液界面电分析化学. 北京: 北京大学出版社, 2022 (Shao Yuanhua. Liquid/Liquid Interface Electroanalytical Chemistry. Beijing: Peking University Press, 2022 (in Chinese))
- Liu S, Li Q, Shao Y. Electrochemistry at micro- and nanoscopic liquid/liquid interfaces. *Chemical Society Reviews*, 2011, 40(5): 2236-2253
- Pan R, Xu M, Jiang D, et al. Nanokit for single-cell electrochemical analyses. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2016, 113(41): 11436-11440
- Quincke G. Ueber die fortführung materieller theilchen durch strömende elektricität. *Annalen der Physik*, 1861, 189(8): 513-598
- Mctaggart H. Xlv. electrification at liquid gas-surfaces. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 1914, 28(165): 367-378
- Mooney M. Variations in the cataphoretic mobilities of oil drops in water. *Physical Review*, 1924, 23(3): 396-411
- Jensen LB. Electrical measurements of oil droplets. *Oil and Soap*, 1932, 9(4): 80-83
- Bull HB, Gortner RA. Studies on electrokinetic potentials: Ix. the electrical field of force at liquid-liquid interfaces. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 1931, 17(5): 288-294

- 33 Frumkin A, Levich B. The motion of solid and liquid metallic bodies in solutions of electrolytes. *Acta Physicochimica URSS*, 1945, 20: 769-808
- 34 Frumkin A, Bagotskaja J. The potentials of falling drops. *The Journal of Physical and Colloid Chemistry*, 1948, 52(1): 1-11
- 35 Levich V. Physicochemical Hydrodynamics. Russia: Fizmatgiz Moscow, 1959
- 36 Booth F. The cataphoresis of spherical fluid droplets in electrolytes. *The Journal of Chemical Physics*, 1951, 19(11): 1331-1336
- 37 Jordan D, Taylor AJ. The electrophoretic mobilities of hydrocarbon droplets in water and dilute solutions of ethyl alcohol. *Transactions of the Faraday Society*, 1952, 48: 346-355
- 38 Millikan RA. The isolation of an ion, a precision measurement of its charge, and the correction of Stokes's law. *Physical Review (Series I)*, 1911, 32(4): 349-397
- 39 Melcher JR, Taylor GI. Electrohydrodynamics: A review of the role of interfacial shear stresses. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 1969, 1(1): 111-146
- 40 Melcher JR. Electric fields and moving media. *IEEE Transactions on Education*, 1974, 17(2): 100-110
- 41 Ohshima H, Healy TW, White LR. Electrokinetic phenomena in a dilute suspension of charged mercury drops. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, 1984, 80(12): 1643-1667
- 42 Baygents J, Saville D. The migration of charged drops and bubbles in electrolyte gradients: Diffusiophoresis. *Physico-Chemical Hydrodynamics*, 1988, 10: 543-560
- 43 Baygents JC, Saville D. Electrophoresis of drops and bubbles. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1991, 87(12): 1883-1898
- 44 Marbach S, Bocquet L. Osmosis, from molecular insights to large-scale applications. *Chemical Society Reviews*, 2019, 48(11): 3102-3144
- 45 Ma M, Booty MR, Siegel M. A model for the electric field-driven flow and deformation of a drop or vesicle in strong electrolyte solutions. *Journal of Fluid Mechanics*, 2022, 943: A47
- 46 Schlüter M, Herres-pawlis S, Nieken U, et al. Small-scale phenomena in reactive bubbly flows: Experiments, numerical modeling, and applications. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 2021, 12(1): 625-643
- 47 Dwivedi P, Pillai D, Mangal R. Self-propelled swimming droplets. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2022, 61: 101614
- 48 Mugele F, Heikenfeld J. Electrowetting: Fundamental Principles and Practical Applications. Weinheim: John Wiley & Sons, 2019
- 49 Vlahovska PM. Electrohydrodynamics of drops and vesicles. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 2019, 51(1): 305-330
- 50 Papageorgiou DT. Film flows in the presence of electric fields. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 2019, 51(1): 155-187
- 51 Schnitzer O, Yariv E. The Taylor-Melcher leaky dielectric model as a macroscale electrokinetic description. *Journal of Fluid Mechanics*, 2015, 773: 1-33
- 52 Mori Y, Young YN. From electrodiffusion theory to the electrohydrodynamics of leaky dielectrics through the weak electrolyte limit. *Journal of Fluid Mechanics*, 2018, 855: 67-130
- 53 Huang Y, Wang M. Solvent mixing and ion partitioning effects in spontaneous charging and electrokinetic flow of immiscible liquid-liquid interface. *Physical Review Fluids*, 2024, 9(10): 103701
- 54 Bazant MZ. Electrokinetics meets electrohydrodynamics. *Journal of Fluid Mechanics*, 2015, 782: 1-4
- 55 Xiang W, Lu Y, Wang H, et al. Liquid-metal-based magnetic fluids. *Nature Reviews Materials*, 2024, 9(6): 433-449
- 56 Qiu Z, Texter J. Ionic liquids in microemulsions. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2008, 13(4): 252-262
- 57 Hester EW, Carney S, Shah V, et al. Fluid dynamics alters liquid-liquid phase separation in confined aqueous two-phase systems. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2023, 120(49): e2306467120
- 58 Mutschke G, Weier T. Directed transfer of liquid metal droplets between electrodes. *Nature Chemical Engineering*, 2024, 1(4): 275-276
- 59 Zhang X, Goodwin ZA H, Hoane AG, et al. Long-range surface forces in salt-in-ionic liquids. *ACS Nano*, 2024, 18(50): 34007-34022
- 60 Dai Y, Wang ZG, Zare RN. Unlocking the electrochemical functions of biomolecular condensates. *Nature Chemical Biology*, 2024, 20(11): 1420-1433
- 61 Dukhin SS. Non-equilibrium electric surface phenomena. *Advances in Colloid and Interface Science*, 1993, 44: 1-134
- 62 Dukhin SS. Electrochemical characterization of the surface of a small particle and nonequilibrium electric surface phenomena. *Advances in Colloid and Interface Science*, 1995, 61: 17-49
- 63 Squires TM, Bazant MZ. Breaking symmetries in induced-charge electro-osmosis and electrophoresis. *Journal of Fluid Mechanics*, 2006, 560: 65-101
- 64 Huang Y, Wang M. Electrokinetics multiphase hydrodynamics. *Applied Physics Reviews*, 2025, 12: 031322
- 65 Onsager L. Reciprocal relations in irreversible processes. I. *Physical Review*, 1931, 37(4): 405-426
- 66 Onsager L. Reciprocal relations in irreversible processes. II. *Physical Review*, 1931, 38: 2265-2279
- 67 Onsager L, Samaras NNT. The surface tension of Debye-Hückel electrolytes. *The Journal of Chemical Physics*, 1934, 2(8): 528-536
- 68 张力. 微孔介质内离子的多物理化学输运研究. [博士学位论文]. 北京: 清华大学, 2018 (Zhang Li. Research on multi physical and chemical transport of ions in microporous media. [PhD Thesis]. Beijing: Tsinghua University, 2018 (in Chinese))
- 69 Zukoski CF, Saville DA. The interpretation of electrokinetic measurements using a dynamic model of the stern layer: I. the dynamic model. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1986, 114(1): 32-44
- 70 Khair AS, Squires TM. The influence of hydrodynamic slip on the electrophoretic mobility of a spherical colloidal particle. *Physics of Fluids*, 2009, 21(4): 042001
- 71 Khair AS, Squires TM. Ion steric effects on electrophoresis of a colloidal particle. *Journal of Fluid Mechanics*, 2009, 640: 343-356
- 72 Schnitzer O, Yariv E. Strong-field electrophoresis. *Journal of Fluid Mechanics*, 2012, 701: 333-351
- 73 Schnitzer O, Frankel I, Yariv E. Streaming-potential phenomena in the thin-debye-layer limit. Part 2. Moderate Péclet numbers. *Journal of Fluid Mechanics*, 2012, 704: 109-136
- 74 Schnitzer O, Frankel I, Yariv E. Electrokinetic flows about conducting drops. *Journal of Fluid Mechanics*, 2013, 722: 394-423
- 75 Schnitzer O, Yariv E. Streaming-potential phenomena in the thin-debye-layer limit. Part 3. Shear-induced electroviscous repulsion. *Journal of Fluid Mechanics*, 2016, 786: 84-109
- 76 Smoluchowski MV. Contribution to the theory of electro-osmosis and related phenomena. *Bulletin International de l'Académie des Sciences de Cracovie*, 1903, 3: 184-199
- 77 Anderson JL. Colloid transport by interfacial forces. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 1989, 21(1): 61-99

- 78 Huang Y, Wang M. Electrokinetics at liquid-liquid interfaces: Physical models and transport mechanisms. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2025, 342: 103518
- 79 Markin VS, Volkov AG. The gibbs free energy of ion transfer between two immiscible liquids. *Electrochimica Acta*, 1989, 34(2): 93-107
- 80 Schnitzer O, Frankel I, Yariv E. Electrophoresis of bubbles. *Journal of Fluid Mechanics*, 2014, 753: 49-79
- 81 Dryfe RAW. The electrified liquid-liquid interface. *Advances in Chemical Physics*, 2009, 141: 153-215
- 82 Anderson DM, Mcfadden GB, Wheeler AA. Diffuse-interface methods in fluid mechanics. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 1998, 30(1): 139-165
- 83 赵亚溥. 表面与界面物理力学. 北京: 科学出版社, 2012 (Zhao Yapu. Surface and Interface Physical Mechanics. Beijing: Science Press, 2012 (in Chinese))
- 84 Uematsu Y. Electrification of water interface. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2021, 33(42): 423001
- 85 Frumkin A. New electrocapillary phenomena. *Journal of Colloid Science*, 1946, 1(3): 277-291
- 86 Henry D. The cataphoresis of suspended particles. Part I. The equation of cataphoresis. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 1931, 133(821): 106-129
- 87 Levine S, O'brien RN. A theory of electrophoresis of charged mercury drops in aqueous electrolyte solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1973, 43(3): 616-629
- 88 Sherwood JD. Electrophoresis of gas bubbles in a rotating fluid. *Journal of Fluid Mechanics*, 1986, 162: 129-137
- 89 Rashidi M, Zargartalebi M, Benmeker AM. Mechanistic studies of droplet electrophoresis: A review. *Electrophoresis*, 2021, 42(7-8): 869-880
- 90 Kirby BJ, Jr Hasselbrink EF. Zeta potential of microfluidic substrates: 2. Data for polymers. *Electrophoresis*, 2004, 25(2): 203-213
- 91 Creux P, Lachaise J, Graciaa A, et al. Strong specific hydroxide ion binding at the pristine oil/water and air/water interfaces. *Journal of Physical Chemistry B*, 2009, 113(43): 14146-14150
- 92 Agmon N, Bakker HJ, Campen RK, et al. Protons and hydroxide ions in aqueous systems. *Chemical Reviews*, 2016, 116(13): 7642-7672
- 93 Bier M. Electrophoresis: Theory, Methods, and Applications. New York: Elsevier Science, 2013
- 94 Derjaguin B, Dukhin S. Application of thermodynamics of irreversible processes to the electrodiffusion theory of electrokinetic effects. *Research in Surface Forces (ed. BV Derjaguin)*, 1971, 3: 269
- 95 Davies JT. Interfacial Phenomena. New York: Elsevier, 1961
- 96 Marinova KG, Alargova RG, Denkov ND, et al. Charging of oil-water interfaces due to spontaneous adsorption of hydroxyl ions. *Langmuir*, 1996, 12: 2045-2051
- 97 Lyklema J. 4-Gibbs Monolayers. Fundamentals of Interface and Colloid Science. Vol. 3. San Diego: Academic Press, 2000
- 98 Ohshima H. A simple expression for the electrophoretic mobility of charged mercury drops. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1997, 189(2): 376-378
- 99 O'brien RW, White LR. Electrophoretic mobility of a spherical colloidal particle. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, 1978, 74: 1607-1626
- 100 Tsai MY, Fan L, Tseng J, et al. Electrophoresis of a highly charged fluid droplet in dilute electrolyte solutions: Analytical hückel-type solution. *Electrophoresis*, 2022, 43(15): 1611-1616
- 101 Wang Q, Ma M, Siegel M. Deformation and stability of a viscous electrolyte drop in a uniform electric field. *Physical Review Fluids*, 2019, 4(5): 053702
- 102 Wu Y, Fan L, Jian E, et al. Electrophoresis of a highly charged dielectric fluid droplet in electrolyte solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 598: 358-368
- 103 Mahapatra P, Ohshima H, Gopmandal PP. Electrophoresis of dielectric and hydrophobic spherical fluid droplets possessing uniform surface charge density. *Langmuir*, 2022, 38(37): 11421-11431
- 104 Uematsu Y, Ohshima H. Electrophoretic mobility of a water-in-oil droplet separately affected by the net charge and surface charge density. *Langmuir*, 2022, 38(14): 4213-4221
- 105 Chowdhury S, Mahapatra P, Ohshima H, et al. Dynamic electrophoresis of a hydrophobic and dielectric fluid droplet. *Langmuir*, 2023, 39(39): 14139-14153
- 106 Tseng J, Su J, Chang K, et al. Electrophoresis of a dielectric droplet with constant surface charge density. *Electrophoresis*, 2023, 44(23): 1810-1817
- 107 Bharti, Sarkar S, Ohshima H, et al. Electrophoresis of hydrophobic and polarizable liquid droplets in hydrogel medium. *Journal of Molecular Liquids*, 2024, 395: 123810
- 108 Bhattacharyya S, Majee PS. Nonlinear electrophoresis of a charged polarizable liquid droplet. *Physics of Fluids*, 2018, 30(8): 082008
- 109 Wang C, Song Y, Pan X, et al. Electrokinetic motion of a submerged oil droplet near an air-water interface. *Chemical Engineering Science*, 2018, 192: 264-272
- 110 Wang C, Li M, Song Y, et al. Electrokinetic motion of a spherical micro particle at an oilwater interface in microchannel. *Electrophoresis*, 2018, 39(5-6): 807-815
- 111 Wang H, Yuan X, Liang H, et al. A brief review of the phase-field-based lattice boltzmann method for multiphase flows. *Capillarity*, 2019, 2(3): 33-52
- 112 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. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2019, 132: 322-330
- 113 Frumkin A, Levich V. The motion of solid and liquid metal particles in electrolyte solutions. I: The motion in electric field. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, 1945, 19: 573-600
- 114 Frumkin A, Levich V. Motion of solid and liquid metal particles in electric field. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, 1947, 21: 953
- 115 Baygents JC, Saville DA. The circulation produced in a drop by an electric field: A high field strength electrokinetic model. *AIP Conference Proceedings*, 1990, 197(1): 7-17
- 116 Shardt O, Mitra SK, Derksen JJ. Simulations of charged droplet collisions in shear flow. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 302: 314-322
- 117 Rivas N, Frijters S, Pagonabarraga I, et al. Mesoscopic electrohydrodynamic simulations of binary colloidal suspensions. *The Journal of Chemical Physics*, 2018, 148(14): 144101
- 118 Rashidi M, Panahi A, Pishavar A, et al. Droplet electrophoresis with internal free ions: Effect of permittivity changes in the electric double layer. *Langmuir*, 2024, 40(31): 16121-16131
- 119 Taylor AJ, Wood FW. The electrophoresis of hydrocarbon droplets in dilute solutions of electrolytes. *Transactions of the Faraday Society*, 1957, 53: 523-529
- 120 Beattie JK, Djerdjev AM. The pristine oil/water interface: Surfact-

- ant-free hydroxide-charged emulsions. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2004, 43(27): 3568-3571
- 121 Yang F, Shin S, Stone HA. Diffusiophoresis of a charged drop. *Journal of Fluid Mechanics*, 2018, 852: 37-59
- 122 Belyaev AV, Vinogradova OI. Electro-osmosis on anisotropic superhydrophobic surfaces. *Physical Review Letters*, 2011, 107(9): 098301
- 123 Squires TM. Electrokinetic flows over inhomogeneously slipping surfaces. *Physics of Fluids*, 2008, 20(9): 092105
- 124 Ganchenko GS, Demekhin EA, Mayur M, et al. Electrokinetic instability of liquid micro- and nanofilms with a mobile charge. *Physics of Fluids*, 2015, 27(6): 062002
- 125 Demekhin EA, Ganchenko GS, Navarkar A, et al. The stability of two layer dielectric-electrolyte micro-flow subjected to an external electric field. *Physics of Fluids*, 2016, 28(9): 092003
- 126 Dehe S, Hardt S. Deformation modes of an oil-water interface under a local electric field: From Taylor cones to surface dimples. *Physical Review Fluids*, 2021, 6(12): 123702
- 127 Usui S, Imamura Y, Sasaki H. Measurement of zeta potential at aqueous solution surface by means of plane interface technique. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1987, 118(2): 335-342
- 128 Sasaki H, Muramatsu A, Arakatsu H, et al. ζ potential measurement by means of the plane interface technique. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1991, 142(1): 266-271
- 129 Usui S, Healy TW. Zeta potential of insoluble monolayer of long-chain alcohol at the air-aqueous solution interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2001, 240(1): 127-132
- 130 Brask A, Goranović G, Jensen MJ, et al. A novel electro-osmotic pump design for nonconducting liquids: Theoretical analysis of flow rate-pressure characteristics and stability. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2005, 15(4): 883
- 131 Watanabe M, Shirai H, Hirai T. Liquid-liquid two-layer electrohydrodynamic flow system. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2003, 94(3): 267-270
- 132 Gao Y, Wang C, Wong TN, et al. Electro-osmotic control of the interface position of two-liquid flow through a microchannel. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2007, 17(2): 358
- 133 Lee JSH, Li D. Electroosmotic flow at a liquid-air interface. *Microfluidics and Nanofluidics*, 2006, 2(4): 361-365
- 134 Lee JSH, BARbulovic-nad I, Wu Z, et al. Electrokinetic flow in a free surface-guided microchannel. *Journal of Applied Physics*, 2006, 99(5): 054905
- 135 Choi W, Sharma A, Qian S, et al. On steady two-fluid electroosmotic flow with full interfacial electrostatics. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, 357(2): 521-526
- 136 Alizadeh A, Huang Y, Liu F, et al. A streaming-potential-based microfluidic measurement of surface charge at immiscible liquid-liquid interface. *International Journal of Mechanical Sciences*, 2023, 247: 108200
- 137 Takhistov P, Indeikina A, Chang HC. Electrokinetic displacement of air bubbles in microchannels. *Physics of Fluids*, 2002, 14(1): 1-14
- 138 Sherwood JD. Streaming potential generated by two-phase flow in a capillary. *Physics of Fluids*, 2007, 19(5): 053101
- 139 Sherwood J. Streaming potential generated by a long viscous drop in a capillary. *Langmuir*, 2008, 24(18): 10011-10018
- 140 Sherwood JD. Streaming potential generated by a small charged drop in poiseuille flow. *Physics of Fluids*, 2009, 21(1): 013101
- 141 Lac E, Sherwood JD. Streaming potential generated by a drop moving along the centreline of a capillary. *Journal of Fluid Mechanics*, 2009, 640: 55-77
- 142 Sherwood J, Lac E. Streaming potential generated by two-phase flow in a polygonal capillary. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 349(1): 417-423
- 143 Sherwood JD, Xie Y, Van Den Berg A, et al. Theoretical aspects of electrical power generation from two-phase flow streaming potentials. *Microfluidics and Nanofluidics*, 2013, 15(3): 347-359
- 144 Ma Y, Sun M, Duan X, et al. Dimension-reconfigurable bubble film nanochannel for wetting based sensing. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 814
- 145 Dehe S, Rofman B, Bercovici M, et al. Electro-osmotic flow enhancement over superhydrophobic surfaces. *Physical Review Fluids*, 2020, 5(5): 053701
- 146 Fan B, Bhattacharya A, Bandaru PR. Enhanced voltage generation through electrolyte flow on liquid-filled surfaces. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 4050
- 147 Leal LG. *Advanced Transport Phenomena: Fluid Mechanics and Convective Transport Processes*, Vol. 7. Cambridge: Cambridge University Press, 2007
- 148 Taylor GI, McEwan AD, De Jong LNJ. Studies in electrohydrodynamics. i. the circulation produced in a drop by an electric field. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 1966, 291(1425): 159-166
- 149 Fernández De La MJ. The fluid dynamics of Taylor cones. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 2006, 39(1): 217-243
- 150 Rubinstein I, Shtilman L. Voltage against current curves of cation exchange membranes. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, 1979, 75: 231-246
- 151 Bazant MZ, Squires TM. Induced-charge electrokinetic phenomena: Theory and microfluidic applications. *Physical Review Letters*, 2004, 92(6): 066101
- 152 Kalogirou A, Blyth MG. The role of soluble surfactants in the linear stability of two-layer flow in a channel. *Journal of Fluid Mechanics*, 2019, 873: 18-48
- 153 Kalogirou A, Blyth MG. Nonlinear dynamics of two-layer channel flow with soluble surfactant below or above the critical micelle concentration. *Journal of Fluid Mechanics*, 2020, 900: A7
- 154 Li S, Chen YZ, Cheng Z, et al. The role of soluble surfactant in the linear instability of a film coating inside a tube. *Journal of Fluid Mechanics*, 2023, 973: A46
- 155 Mandal S, Ghosh U, Bandopadhyay A, et al. Electro-osmosis of superimposed fluids in the presence of modulated charged surfaces in narrow confinements. *Journal of Fluid Mechanics*, 2015, 776: 390-429
- 156 Navarkar A, Amiroudine S, Mayur M, et al. Long-wave interface instabilities of a two-liquid dc electroosmotic system for thin films. *Microfluidics and Nanofluidics*, 2015, 19(4): 813-827
- 157 Mirzadeh M, Bazant MZ. Electrokinetic control of viscous fingering. *Physical Review Letters*, 2017, 119(17): 174501
- 158 Austin LJ, Banczyk L, Sawistowski H. Effect of electric field on mass transfer across a plane interface. *Chemical Engineering Science*, 1971, 26(12): 2120-2121
- 159 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. *Electrochimica Acta*, 1978, 23(9): 867-874
- 160 Aogaki R, Kitazawa K, Fueki K, et al. Theory of polarographic maximum current—II. growth or decay rate of the electrochemical and hydrodynamic instability. *Electrochimica Acta*, 1978, 23(9): 875-880
- 161 Kakiuchi T. *Electrochemical Instability at Liquid/Liquid Interfaces*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2005: 155-170
- 162 Krylov VS. *Hydrodynamics and Mass Exchange at the Phase Boundaries with Regular Dissipative Structures*. Berlin, Heidelberg: Springer, 1987: 47-75
- 163 Kovalchuk NM, Vollhardt D. Marangoni instability and spontaneous non-linear oscillations produced at liquid interfaces by surfactant transfer. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2006, 120(1): 1-31
- 164 Popescu MN, Oshanin G, Dietrich S, et al. Precursor films in wetting phenomena. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2012, 24(24): 243102
- 165 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. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2023, 311: 102826
- 166 Mugele F, Baret JC. Electrowetting: From basics to applications. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2005, 17(28): R705-R774
- 167 Chen L, Bonaccorso E. Electrowetting—From statics to dynamics. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2014, 210: 2-12
- 168 Zhang XD, Sun Y, Chen S, et al. Unconventional hydrodynamics of hybrid fluid made of liquid metals and aqueous solution under applied fields. *Frontiers in Energy*, 2018, 12(2): 276-296
- 169 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. *Fuel*, 2022, 329: 125294
- 170 Liu F, Wang M. Wettability effects on mobilization of ganglia during displacement. *International Journal of Mechanical Sciences*, 2022, 215: 106933
- 171 Revil A, Cerepi A. Streaming potentials in two-phase flow conditions. *Geophysical Research Letters*, 2004, 31(11): L11605
- 172 Jackson MD, Vinogradov J. Impact of wettability on laboratory measurements of streaming potential in carbonates. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2012, 393: 86-95
- 173 Pan B, Valappil MO, Rateick R, et al. Hydrophobic nanoporous carbon scaffolds reveal the origin of polarity-dependent electrocapillary imbibition. *Chemical Science*, 2023, 14(6): 1372-1385
- 174 Karraker KA, Radke CJ. Disjoining pressures zeta potentials and surface tensions of aqueous non-ionic surfactant/electrolyte solutions: theory and comparison to experiment. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2002, 96(1-3): 231-264
- 175 Ruckenstein E, Manciu M. Specific ion effects via ion hydration: Ii. double layer interaction. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2003, 105(1-3): 177-200
- 176 Morrow NR. *Interfacial Phenomena in Petroleum Recovery*. New York and Basel: Marcel Dekker, 1990
- 177 Liu F, Wang M. Electrokinetic mechanisms and synergistic effect on ion-tuned wettability in oil-brine-rock systems. *Transport in Porous Media*, 2021, 140(1): 7-26
- 178 Wang XP, Qian T, Sheng P. Moving contact line on chemically patterned surfaces. *Journal of Fluid Mechanics*, 2008, 605: 59-78
- 179 Zhang Z, Xu X. Effective boundary conditions for dynamic contact angle hysteresis on chemically inhomogeneous surfaces. *Journal of Fluid Mechanics*, 2022, 935: A34
- 180 Topp L, Haddick L, Mählmann D, et al. Wettability gradient-driven droplets with an applied external force. *The Journal of Chemical Physics*, 2023, 158(17): 174703
- 181 Maes J, Geiger S. Direct pore-scale reactive transport modelling of dynamic wettability changes induced by surface complexation. *Advances in Water Resources*, 2018, 111: 6-19
- 182 Aziz R, Niasar V, Erfani H, et al. Impact of pore morphology on two-phase flow dynamics under wettability alteration. *Fuel*, 2020, 268: 117315
- 183 Norouziadeh M, Leroy P, Soulaire C. A lubrication model with slope-dependent disjoining pressure for modeling wettability alteration. *Computer Physics Communications*, 2024, 298: 109114
- 184 Li M, Li D. Redistribution of mobile surface charges of an oil droplet in water in applied electric field. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2016, 236: 142-151
- 185 Bazant M, Bennewitz R, Bocquet L, et al. Electrotunable wetting, and micro- and nanofluidics: General discussion. *Faraday Discussions*, 2017, 199: 195-237
- 186 Trojanek A, Marecek V, Samec Z. Visualization of the interfacial turbulence associated with remarkable faradaic current amplification at a polarized water/1, 2-dichloroethane interface. *Electrochemistry Communications*, 2017, 80: 1-4
- 187 Sinn N, Schür M T, Hardt S. No-contact electrostatic manipulation of droplets on liquid-infused surfaces: Experiments and numerical simulations. *Applied Physics Letters*, 2019, 114(21): 213704
- 188 Pillai DS, Sahu KC, Narayanan R. Electrowetting of a leaky dielectric droplet under a time-periodic electric field. *Physical Review Fluids*, 2021, 6(7): 073701
- 189 Dwivedi RK, Muralidhar K. Contact line dynamics of a water drop spreading over a textured surface in the electrowetting-on-dielectric configuration. *Physical Review E*, 2022, 106(4): 045111
- 190 Monroe CW, Daikhin LI, Urbakh M, et al. Electrowetting with electrolytes. *Physical Review Letters*, 2006, 97(13): 136102
- 191 Quinn A, Sedev R, Ralston J. Influence of the electrical double layer in electrowetting. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107(5): 1163-1169
- 192 Labib M, Dukhin SS, Tabani Y. Desorption kinetics during capillary flow. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2010, 354(1): 45-50
- 193 Manikantan H, Squires TM. Surfactant dynamics: Hidden variables controlling fluid flows. *Journal of Fluid Mechanics*, 2020, 892: P1
- 194 Gan HY, Yang C, Wan SYM, et al. Study of electroosmosis-driven two-liquid displacement flow in a microcapillary. *Journal of Physics: Conference Series*, 2006, 34: 283
- 195 Siddiqui MA Q, Sadeghinezhad E, Regenauer-lieb K, et al. Electrolytic flow in partially saturated charged micro-channels: Electrocapillarity vs electro-osmosis. *Physics of Fluids*, 2022, 34(11): 112001
- 196 Bandopadhyay A, Mandal S, Chakraborty S. Streaming potential-modulated capillary filling dynamics of immiscible fluids. *Soft Matter*, 2016, 12(7): 2056-2065

- 197 Abu-al-saud MO, Esmaeilzadeh S, Riaz A, et al. Pore-scale study of water salinity effect on thin-film stability for a moving oil droplet. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 569: 366-377
- 198 Shehata AM, Alotaibi MB, Nasr-el-din HA. Waterflooding in carbonate reservoirs: Does the salinity matter? *Spe Reservoir Evaluation & Engineering*, 2014, 17(3): 304-313
- 199 Liu F, Wang M. Review of low salinity waterflooding mechanisms: Wettability alteration and its impact on oil recovery. *Fuel*, 2020, 267: 117112
- 200 Molnar IL, Gerhard JI, Willson CS, et al. Wettability effects on primary drainage mechanisms and napl distribution: A pore-scale study. *Water Resources Research*, 2020, 56(1): e2019WR025381
- 201 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. *Fuel*, 2022, 329: 125426
- 202 Graveleau M, Soulaire C, Tchepeli HA. Pore-scale simulation of interphase multicomponent mass transfer for subsurface flow. *Transport in Porous Media*, 2017, 120(2): 287-308
- 203 柴汝宽, 刘月田, 吴玉其等. 碳酸盐岩油藏智能水驱规律与机制. 中国石油大学学报(自然科学版), 2022, 46(1): 129-139 (Chai Rukuan, Liu Yuetian, Wu Yuqi, et al. Effects and mechanisms of smart water-flooding in carbonate reservoir. *Journal of China University of Petroleum (Science Series)*, 2022, 46(1): 129-139 (in Chinese))
- 204 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. *Journal of Molecular Liquids*, 2022, 346: 117069
- 205 Aziz R, Joekar-niasar V, Martínez-ferrer PJ, et al. Novel insights into pore-scale dynamics of wettability alteration during low salinity waterflooding. *Scientific Reports*, 2019, 9(1): 9257
- 206 Li P, Deng H, Molins S. The effect of pore-scale two-phase flow on mineral reaction rates. *Frontiers in Water*, 2022, 3: 734518
- 207 Revil A, Jardani A. The self-potential Method: Theory and Applications in Environmental Geosciences. Cambridge: Cambridge University Press, 2013
- 208 Morgan F, Williams E, Madden T. Streaming potential properties of westerly granite with applications. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 1989, 94(B9): 12449-12461
- 209 Sprunt ES, Mercer TB, Djabbarah NF. Streaming potential from multiphase flow. *Geophysics*, 1994, 59(5): 707-711
- 210 Wurmstich B, Morgan FD. Modeling of streaming potential responses caused by oil well pumping. *Geophysics*, 1994, 59(1): 46-56
- 211 Revil A, Pezard P, Glover P. Streaming potential in porous media - I. theory of the zeta potential. *Journal of Geophysical Research: Part B-Solid Earth-Printed Edition*, 1999, 401(9): 20021-20032
- 212 Revil A, Linde N, Cerepi A, et al. Electrokinetic coupling in unsaturated porous media. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 313(1): 315-327
- 213 Jackson MD. Multiphase electrokinetic coupling: Insights into the impact of fluid and charge distribution at the pore scale from a bundle of capillary tubes model. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 2010, 115(B7): B07206
- 214 De Gennes PG. Wetting: Statics and dynamics. *Reviews of Modern Physics*, 1985, 57(3): 827-863
- 215 Li M, Ma X, Eisener J, et al. How bulk nanobubbles are stable over a wide range of temperatures. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 596: 184-198
- 216 Ma X, Li M, Pfeiffer P, et al. Ion adsorption stabilizes bulk nanobubbles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 606: 1380-1394
- 217 Ma X, Li M, Sun C. Effect of ionic environment in aqueous solution on nucleation and stabilization of bulk nanobubbles. *Applied Surface Science*, 2024, 656: 159726
- 218 Gupta A, Eral HB, Hatton TA, et al. Nanoemulsions: formation, properties and applications. *Soft Matter*, 2016, 12(11): 2826-2841
- 219 Torbati M, Mozaffari K, Liu L, et al. Coupling of mechanical deformation and electromagnetic fields in biological cells. *Reviews of Modern Physics*, 2022, 94(2): 025003
- 220 Suma A, Sigg D, Gallagher S, et al. Ion channels in critical membranes: Clustering, cooperativity, and memory effects. *PRX Life*, 2024, 2(1): 013007
- 221 Li P, Liu J, Yuan JH, et al. Artificial funnel nanochannel device emulates synaptic behavior. *Nano Letters*, 2024, 24(20): 6192-6200
- 222 Lohse D, Zhang X. Surface nanobubbles and nanodroplets. *Reviews of Modern Physics*, 2015, 87(3): 981-1035
- 223 Calgaroto S, Wilberg KQ, Rubio J. On the nanobubbles interfacial properties and future applications in flotation. *Minerals Engineering*, 2014, 60: 33-40
- 224 Ralston J, Dukhin SS, Mishchuk NA. Wetting film stability and flotation kinetics. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2002, 95(2): 145-236
- 225 Li M, Gao Y, Ma X, et al. How bulk nanobubbles respond to elevated external pressures. *Physics of Fluids*, 2024, 36(9): 092003
- 226 Ma Y, Huang M, Mutschke G, et al. Nucleation of surface nanobubbles in electrochemistry: Analysis with nucleation theorem. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, 654: 859-867
- 227 Zhang P, Chen C, Feng M, et al. Hydroxide and hydronium ions modulate the dynamic evolution of nitrogen nanobubbles in water. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146(28): 19537-19546
- 228 Fallah-araghi A, Meguellati K, Baret JC, et al. Enhanced chemical synthesis at soft interfaces: A universal reaction-adsorption mechanism in microcompartments. *Physical Review Letters*, 2014, 112(2): 028301
- 229 Wei Z, Li Y, Cooks RG, et al. Accelerated reaction kinetics in microdroplets: Overview and recent developments. *Annual Review of Physical Chemistry*, 2020, 71: 31-51
- 230 Monroe J, Barry M, Destefano A, et al. Water structure and properties at hydrophilic and hydrophobic surfaces. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 2020, 11(1): 523-557
- 231 Rego NB, Patel AJ. Understanding hydrophobic effects: Insights from water density fluctuations. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, 2022, 13(1): 303-324
- 232 Bastos-gonzález D, Pérez-fuentes L, Drummond C, et al. Ions at interfaces: The central role of hydration and hydrophobicity. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2016, 23: 19-28
- 233 Poli E, Jong KH, Hassanali A. Charge transfer as a ubiquitous mechanism in determining the negative charge at hydrophobic interfaces. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 901
- 234 Chen C, Gao Y, Li M, et al. Unraveling the phase behavior and sta-

- bility of surfactant-free microemulsions: From molecular interactions to macroscopic properties. *Langmuir*, 2024, 40(49): 26227-26238
- 235 Li M, Yi L, Sun C. Spontaneously formed multiscale nano-domains in monophasic region of ternary solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 628: 223-235
- 236 Ewoldt RH, Saengow C. Designing complex fluids. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 2022, 54(1): 413-441
- 237 Semwal S, Clowe-coish C, Saika-voivod I, et al. Tunable colloids with dipolar and depletion interactions: Toward field-switchable crystals and gels. *Physical Review X*, 2022, 12(4): 041021
- 238 Hodgkin AL, Huxley AF. A quantitative description of membrane current and its application to conduction and excitation in nerve. *The Journal of physiology*, 1952, 117(4): 500
- 239 Maraj JJ, Haughn KP T, Inman DJ, et al. Sensory adaptation in biomolecular memristors improves reservoir computing performance. *Advanced Intelligent Systems*, 2023, 5(8): 2300049
- 240 Chen W, Zhai L, Zhang S, et al. Cascade-heterogated biphasic gel iontronics for electronic-to-multi-ionic signal transmission. *Science*, 2023, 382(6670): 559-565
- 241 Hou Y, Ling Y, Wang Y, et al. Learning from the brain: Bioinspired nanofluidics. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2023, 14(11): 2891-2900
- 242 Liang Z, Bu W, Schweighofer KJ, et al. Nanoscale view of assisted ion transport across the liquid-liquid interface. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2019, 116(37): 18227
- 243 Corran JW, Lewis WCM. Lecithin and cholesterol in relation to the physical nature of cell membranes. *Biochemical Journal*, 1924, 18(6): 1364
- 244 Koner S, Najem JS, Hasan MS, et al. Memristive plasticity in artificial electrical synapses via geometrically reconfigurable, gramicidin-doped biomembranes. *Nanoscale*, 2019, 11(40): 18640-18652
- 245 Maraj JJ, Najem JS, Ringley JD, et al. Short-term facilitation-then-depression enables adaptive processing of sensory inputs by ion channels in biomolecular synapses. *ACS Applied Electronic Materials*, 2021, 3(10): 4448-4458
- 246 Chen CC, Cang C, Fenske S, et al. Patch-clamp technique to characterize ion channels in enlarged individual endolysosomes. *Nature Protocols*, 2017, 12(8): 1639-1658
- 247 Zhang S, Li M, Su B, et al. Fabrication and use of nanopipettes in chemical analysis. *Annual Review of Analytical Chemistry*, 2018, 11: 265-286
- 248 Bashkatov A, Hossain SS, Yang X, et al. Oscillating hydrogen bubbles at μm microelectrodes. *Physical Review Letters*, 2019, 123(21): 214503
- 249 Bashkatov A, Hossain SS, Mutschke G, et al. On the growth regimes of hydrogen bubbles at microelectrodes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2022, 24(43): 26738-26752
- 250 Bashkatov A, Babich A, Hossain SS, et al. H_2 bubble motion reversals during water electrolysis. *Journal of Fluid Mechanics*, 2023, 958: A43
- 251 Bashkatov A, Burkle F, Demirkir C, et al. Electrolyte spraying within H_2 bubbles during water electrolysis. 2024, arXiv:2409.00515
- 252 Suda S, Suda T, Ohmura T, et al. Straight-to-curvilinear motion transition of a swimming droplet caused by the susceptibility to fluctuations. *Physical Review Letters*, 2021, 127(8): 088005
- 253 Michelin S. Self-propulsion of chemically active droplets. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 2023, 55(1): 77-101
- 254 Li L, Gao S, Hao M, et al. A novel, flexible dual-mode power generator adapted for wide dynamic range of the aqueous salinity. *Nano Energy*, 2021, 85: 105970
- 255 王梦芸, 王莉莉, 张婷婷等. 直流电场下 O/W 体系中油滴的迁移行为及油水分离效果研究. 北京化工大学学报(自然科学版), 2020, 47(5): 24-29 (Wang Mengyun, Wang Lili, Zhang Tingting, et al. Migration behavior of oil droplets and oil-water separation of an oil-in-water (O/W) emulsion in a DC electric field. *Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science Edition)*, 2020, 47(5): 24-29 (in Chinese))
- 256 李蕾. 电场对乳液动力学行为的调控机理研究. [博士学位论文]. 南京: 东南大学, 2023 (Li Lei. Study on electric field mediated droplet dynamic behavior. [PhD Thesis]. Nanjing: Southeast University, 2023 (in Chinese))
- 257 Ristenpart WD, Bird JC, Belmonte A, et al. Non-coalescence of oppositely charged drops. *Nature*, 2009, 461(7262): 377-380
- 258 Sengupta R, Khair AS, Walker LM. Electric fields enable tunable surfactant transport to microscale fluid interfaces. *Physical Review E*, 2019, 100(2): 023114
- 259 Huang S, Mansouri J, Le-clech P, et al. A comprehensive review of electrospray technique for membrane development: Current status, challenges, and opportunities. *Journal of Membrane Science*, 2022, 646: 120248
- 260 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. *Fuel Processing Technology*, 2022, 234: 107342
- 261 Deng D, Ouad W, Braff WA, et al. Water purification by shock electro dialysis: Deionization, filtration, separation, and disinfection. *Desalination*, 2015, 357: 77-83
- 262 Mani A, Wang KM. Electroconvection near electrochemical interfaces: Experiments, modeling, and computation. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 2020, 52(1): 509-529
- 263 Sternling CV, Scriven LE. Interfacial turbulence: Hydrodynamic instability and the marangoni effect. *AIChE Journal*, 1959, 5(4): 514-523
- 264 Kotnik T, Rems L, Tarek M, et al. Membrane electroporation and electroporabilization: Mechanisms and models. *Annual Review of Biophysics*, 2019, 48: 63-91
- 265 Bashkatov A, Yang X, Mutschke G, et al. Dynamics of single hydrogen bubbles at μm microelectrodes in microgravity. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2021, 23(20): 11818-11830
- 266 Hossain SS, Mutschke G, Bashkatov A, et al. The thermocapillary effect on gas bubbles growing on electrodes of different sizes. *Electrochimica Acta*, 2020, 353: 136461
- 267 Sepahi F, Verzicco R, Lohse D, et al. Mass transport at gas-evolving electrodes. *Journal of Fluid Mechanics*, 2024, 983: A19
- 268 Krause L, Skibińska K, Rox H, et al. Hydrogen bubble size distribution on nanostructured ni surfaces: Electrochemically active surface area versus wettability. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(14): 18290-18299
- 269 Bashkatov A, Park S, Demirkir C, et al. Performance enhancement of electrocatalytic hydrogen evolution through coalescence-induced bubble dynamics. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146(14): 10177-10186
- 270 Hossain SS, Bashkatov A, Yang X, et al. Force balance of hydro-

- gen bubbles growing and oscillating on a microelectrode. *Physical Review E*, 2022, 106(3): 035105
- 271 杜中林, 吴健, 黄俊宇等. 电流体动力学传导泵研究进展. *中国科学: 技术科学*, 2022, 52(11): 1623-1648 (Du Zhonglin, Wu Jian, Huang Junyu, et al. Overview of electrohydrodynamic conduction pumping. *Scientia Sinica: Technologica*, 2022, 52(11): 1623-1648 (in Chinese))
- 272 Lohse D. Fundamental fluid dynamics challenges in inkjet printing. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 2022, 54(1): 349-382
- 273 Yang W, Duan Y, Gao J, et al. Addressable electrohydrodynamic jetting via tuning the potential drop of liquid within the printhead. *Physics of Fluids*, 2022, 34(9): 092005
- 274 Wong TS, Kang SH, Tang SKY, et al. Bioinspired self-repairing slippery surfaces with pressure-stable omniphobicity. *Nature*, 2011, 477(7365): 443-447
- 275 Wexler JS, Jacobi I, Stone HA. Shear-driven failure of liquid-infused surfaces. *Physical Review Letters*, 2015, 114(16): 168301
- 276 Vega-sánchez C, Neto C. Slightly depleted lubricant-infused surfaces are no longer slippery. *Langmuir*, 2022, 38(34): 10568-10574
- 277 Kakiuchi T, Senda M. Thermodynamics of the electrocapillarity of oil-water interfaces. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1983, 56(10): 2912-2918
- 278 Bonn D, Eggers J, Indekeu J, et al. Wetting and spreading. *Reviews of Modern Physics*, 2009, 81(2): 739-805
- 279 Craster RV, Matar OK. Dynamics and stability of thin liquid films. *Reviews of Modern Physics*, 2009, 81(3): 1131-1198
- 280 Van Honschoten JW, Brunets N, Tas NR. Capillarity at the nanoscale. *Chemical Society Reviews*, 2010, 39(3): 1096-1114
- 281 Tian H, Wang M. Electrokinetic mechanism of wettability alternation at oil-water-rock interface. *Surface Science Reports*, 2017, 72(6): 369-391
- 282 Liu C, Sun Y, Huang J, et al. External-field-induced directional droplet transport: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2021, 295: 102502
- 283 Hartmann J, Schür M T, Hardt S. Manipulation and control of droplets on surfaces in a homogeneous electric field. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 289
- 284 Choi K, Ng AHC, Fobel R, et al. Digital microfluidics. *Annual Review of Analytical Chemistry*, 2012, 5(1): 413-440
- 285 Liu J, Wang M, Chen S, et al. Uncovering molecular mechanisms of electrowetting and saturation with simulations. *Physical Review Letters*, 2012, 108(21): 216101
- 286 Schnitzer O. Weakly nonlinear dynamics of a chemically active particle near the threshold for spontaneous motion. I. adjoint method. *Physical Review Fluids*, 2023, 8(3): 034201
- 287 Peng GG, Schnitzer O. Weakly nonlinear dynamics of a chemically active particle near the threshold for spontaneous motion. II. history-dependent motion. *Physical Review Fluids*, 2023, 8(3): 033602
- 288 Shim S. Diffusiophoresis, diffusioosmosis, and microfluidics: Surface-flow-driven phenomena in the presence of flow. *Chemical Reviews*, 2022, 122(7): 6986-7009
- 289 Dukhin SS, Miller R, Loglio G. Physico-chemical hydrodynamics of rising bubble. *Studies in Interface Science*, 1998, 6: 367-432
- 290 Golovin AA. Mass transfer under interfacial turbulence: Kinetic regulatities. *Chemical Engineering Science*, 1992, 47(8): 2069-2080
- 291 Rudin J, Wasan DT. Interfacial turbulence and spontaneous emulsification in alkali-acidic oil systems. *Chemical Engineering Science*, 1993, 48(12): 2225-2238
- 292 Dukhin SS, Kovalchuk VI, Aksenenko EV, et al. Surfactant accumulation within the top foam layer due to rupture of external foam films. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2008, 137(1): 45-56
- 293 Dukhin SS, Kovalchuk VI, Gochev GG, 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. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2015, 222: 260-274
- 294 Maass CC, Krüger C, Herminghaus S, et al. Swimming droplets. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, 2016, 7(1): 171-193
- 295 Pandey D, Bhattacharyya S, Hardt S. Net flow of charge-asymmetric electrolytes through uncharged channels and over uncharged spheres due to direct-current electroosmosis. *Journal of Fluid Mechanics*, 2024, 997: A28
- 296 De Wit A. Chemo-hydrodynamic patterns and instabilities. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 2020, 52(1): 531-555
- 297 Lohse D, Zhang X. Physicochemical hydrodynamics of droplets out of equilibrium. *Nature Reviews Physics*, 2020, 2(8): 426-443
- 298 Wang Z, Orejon D, Takata Y, et al. Wetting and evaporation of multicomponent droplets. *Physics Reports*, 2022, 960: 1-37
- 299 Bell S, Lin SZ, Rupprecht JF, et al. Active nematic flows over curved surfaces. *Physical Review Letters*, 2022, 129(11): 118001
- 300 Palacci J. A soft active matter that can climb walls. *Science*, 2022, 377(6607): 710-711
- 301 Wang S, Yang X, Wu F, et al. Inner surface design of functional microchannels for microscale flow control. *Small*, 2020, 16(9): 1905318
- 302 Guo Z, Boylan D, Shan L, et al. Hydrophilic reentrant slips enabled flow separation for rapid water harvesting. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2022, 119(36): e2209662119
- 303 Dai H, Dong Z, Jiang L. Directional liquid dynamics of interfaces with superwettability. *Science Advances*, 2020, 6(37): eabb5528
- 304 Saini A, Bekele DN, Chadalavada S, et al. A review of electrokinetically enhanced bioremediation technologies for phs. *Journal of Environmental Sciences*, 2020, 88: 31-45
- 305 Hauer L, Cai Z, Skabeev A, et al. Phase separation in wetting ridges of sliding drops on soft and swollen surfaces. *Physical Review Letters*, 2023, 130(5): 058205
- 306 Sheng JJ. Critical review of low-salinity waterflooding. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2014, 120: 216-224
- 307 Tetteh JT, Brady PV, Barati Ghahfarokhi R. Review of low salinity waterflooding in carbonate rocks: Mechanisms, investigation techniques, and future directions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2020, 284: 102253
- 308 Mathijssen AJTM, Lisicki M, Prakash VN, et al. Culinary fluid mechanics and other currents in food science. *Reviews of Modern Physics*, 2023, 95(2): 025004
- 309 Wang F, Chen L, Li Y, et al. Self-lifting droplet driven by the solidification-induced solutal marangoni flow. *Physical Review Letters*, 2024, 132(1): 014002
- 310 Li M, Li D. Bidirectional transfer of particles across liquid-liquid interface under electric pulse. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 560: 436-446
- 311 Li M, Li D, Song Y, et al. Tunable particle/cell separation across

- aqueous two-phase system interface by electric pulse in microfluidics. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 612: 23-34
- 312 Fan B, Bandaru PR. Modulation of the streaming potential and slip characteristics in electrolyte flow over liquid-filled surfaces. *Langmuir*, 2019, 35(18): 6203-6210
- 313 Fan B, Bandaru PR. Tensorial modulation of electrokinetic streaming potentials on air and liquid filled surfaces. *Langmuir*, 2019, 35(46): 14812-14817
- 314 Borno RT, Steinmeyer JD, Maharbiz MM. Charge-pumping in a synthetic leaf for harvesting energy from evaporation-driven flows. *Applied Physics Letters*, 2009, 95(1): 013705
- 315 Zhao X, Shen D, Duley WW, et al. Water-enabled electricity generation: A perspective. *Advanced Energy and Sustainability Research*, 2022, 3(4): 2100196
- 316 Zheng C, Chu W, Fang S, et al. Materials for evaporation-driven hydrovoltaic technology. *Interdisciplinary Materials*, 2022, 1(4): 449-470
- 317 Liu Z, Liu C, Chen Z, et al. Recent advances in two-dimensional materials for hydrovoltaic energy technology. *Exploration*, 2023, 3(2): 20220061
- 318 Song D, Zhao C, Chen B, et al. Conveyor mode enabling continuous ionic thermoelectric conversion. *Joule*, 2024, 8(11): 3217-3232
- 319 Wu D, Zhao Z, Lin B, et al. Probing structural superlubricity of two-dimensional water transport with atomic resolution. *Science*, 2024, 384(6701): 1254-1259
- 320 Xue G, Xu Y, Ding T, et al. Water-evaporation-induced electricity with nanostructured carbon materials. *Nature Nanotechnology*, 2017, 12(4): 317-321
- 321 Dao VD, Vu NH, Dang HLT, et al. Recent advances and challenges for water evaporation-induced electricity toward applications. *Nano Energy*, 2021, 85: 105979
- 322 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. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(50): 1903255
- 323 Tan J, Fang S, Zhang Z, et al. Self-sustained electricity generator driven by the compatible integration of ambient moisture adsorption and evaporation. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 3643
- 324 Yan H, Liu Z, QR. A review of humidity gradient-based power generator: Devices, materials and mechanisms. *Nano Energy*, 2022, 101: 107591
- 325 Xu T, Ding X, Cheng H, et al. Moisture-enabled electricity from hygroscopic materials: A new type of clean energy. *Advanced Materials*, 2023, 36(12): 2209661
- 326 Stroock AD, Pagay VV, Zwieniecki MA, et al. The physicochemical hydrodynamics of vascular plants. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 2014, 46: 615-642
- 327 Wang ZL. Triboelectric nanogenerators as new energy technology for self-powered systems and as active mechanical and chemical sensors. *ACS Nano*, 2013, 7(11): 9533-9557
- 328 Lu Y, Jiang L, Yu Y, et al. Liquid-liquid triboelectric nanogenerator based on the immiscible interface of an aqueous two-phase system. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 5316
- 329 Yin J, Li X, Yu J, et al. Generating electricity by moving a droplet of ionic liquid along graphene. *Nature Nanotechnology*, 2014, 9(5): 378-383
- 330 Zhang H, Zhang Z, Guo W. Mechanistic insight into electricity generation from moving ionic droplets on graphene. *Science China Materials*, 2021, 64(9): 2242-2250
- 331 Li L, Li X, Deng W, et al. Sparking potential over 1200 V by a falling water droplet. *Science Advances*, 2023, 9(46): eadi2993
- 332 Tang W, Chen BD, Wang ZL. Recent progress in power generation from water/liquid droplet interaction with solid surfaces. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(41): 1901069
- 333 Schoeler AM, Josephides DN, Sajjadi S, et al. Charge of water droplets in non-polar oils. *Journal of Applied Physics*, 2013, 114(14): 144903
- 334 Yang SH, Im DJ. Electrostatic origins of the positive and negative charging difference in the contact charge electrophoresis of a water droplet. *Langmuir*, 2017, 33(48): 13740-13748
- 335 Dubey A, Bewley GP, Gustavsson K, et al. Critical charges for droplet collisions. *Physical Review Fluids*, 2024, 9(7): 074302
- 336 Revil A. Spectral induced polarization of shaly sands: Influence of the electrical double layer. *Water Resources Research*, 2012, 48(2): W02517
- 337 Revil A, Finizola A, Gresse M. Self-potential as a tool to assess groundwater flow in hydrothermal systems: A review. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 2023, 437: 107788
- 338 Yao Y, Bennett RK A, Xu Y, et al. Wettability-based ultrasensitive detection of amphiphiles through directed concentration at disordered regions in self-assembled monolayers. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2022, 119(43): e2211042119
- 339 Rotenberg B, Pagonabarraga I, Frenkel D. Coarse-grained simulations of charge, current and flow in heterogeneous media. *Faraday Discussions*, 2010, 144: 223-243
- 340 Rotenberg B, Pagonabarraga I. Electrokinetics: Insights from simulation on the microscopic scale. *Molecular Physics*, 2013, 111(7): 827-842