

液-液不混溶两相界面电动运输的 机理研究

(申请清华大学工学博士学位论文)

培 养 单 位： 航天航空学院

学 科： 动力工程及工程热物理

研 究 生： 黄 云 帆

指 导 教 师： 王 沫 然 教 授

二〇二五年六月

On Mechanisms of Electrokinetic Transport at Immiscible Liquid-Liquid Interface

Dissertation submitted to

Tsinghua University

in partial fulfillment of the requirement

for the degree of

Doctor of Philosophy

in

**Power Engineering and Engineering Thermal
Physics**

by

Huang Yunfan

Dissertation Supervisor: Professor Wang Moran

June, 2025

摘 要

不混溶两相流体的电动输运是典型的微纳尺度界面多物理过程，在膜技术、水文勘探、新能源、微流体泵、微化工等领域有广泛应用。理解由有机液相与水溶液组成的液-液不混溶两相界面的电动输运机理，对于液液界面电荷准确测量和微尺度多相界面输运调控具有重要意义。区别于固液界面，带电液液界面具有离子分布复杂、易变形不抗剪切、空间尺度多等独特特征，为定量研究提出了巨大挑战。本文针对典型体系和关键场景，挖掘新理论视角和求解方案，系统探究了液液界面的电动输运机理。

针对现有模型难以同时解析界面电势跳跃和刻画复杂带电机理的不足，提出了修正等效界面作用势的扩散界面介观模型，实现了自发分配带电和吸附带电机制的统一描述。构建了介观模型、宏观模型及摄动模型跨尺度理论视角，分析了多相电动输运机理的重要性并提炼了相关无量纲数，提供了从介观到宏观、从宏观到摄动的升尺度建模方案，建立了复杂电动输运机理研究的统一理论框架。

采用宏观模型研究了非极性油-水界面的带电测量机理。基于两相流动电势方案，采用准二维流动的修正函数获得了考虑三维效应和固液界面影响的解析解，指出了应用聚合物涂层可将液液界面对流动电势的贡献提升至 97%；测量结果与氢氧根离子吸附机理预测结果基本吻合。基于液滴电泳方案，采用匹配渐近展开方法获得了奇异摄动形式，揭示了离子浓度极化与表面诱导带电的耦合机制，给出了高表面带电量条件下的解析解；结合前人实验结果建立了非极性油带电机理定量模型，揭示了氢键网络可能是氢氧根离子吸附的重要原因。

采用介观模型研究了极性油-水界面的输运调控机理。对于两相平行电渗体系，提出了扩散界面模型的正则摄动解法；通过数值求解揭示了扩散界面特征在两相物性差异较大条件下的重要性，发现了水相流量对有机杂质离子浓度的非单调响应，阐明了其机理由分配与吸附带电机制竞争导致。对于浸液滑移表面电动体系，发现了极性油耗尽和几何构型诱导的电渗速度反转，成功捕捉到掺混与分配带电诱导的双侧流动电势效应。研究成果为微纳尺度多相流动调控提供了全新思路。

关键词：液-液界面；电动输运；微纳尺度流动；跨尺度建模；摄动方法

Abstract

Electrokinetic transport of immiscible two-phase fluids is a typical interfacial multiphysics process at micro/nano scales, with broad applications in membrane technology, hydrogeological exploration, new energy, microfluidic pumps, and microchemical engineering. Understanding the electrokinetic transport mechanisms at liquid-liquid immiscible interfaces composed of organic and aqueous phases is crucial for accurate charge measurement at liquid-liquid interfaces and the regulation of multiphase interfacial transport at microscales. Unlike solid-liquid interfaces, charged liquid-liquid interfaces exhibit unique characteristics such as complex ion distribution, shear-sensitivity and deformability, and multi-scale spatial features, posing significant challenges for quantitative studies. This dissertation systematically investigates the electrokinetic transport mechanisms at liquid-liquid interfaces by exploring new theoretical perspectives and solution approaches for typical systems and key scenarios.

To address the limitations of existing models in simultaneously resolving interfacial potential jumps and capturing complex charging mechanisms, a diffuse-interface mesoscopic model with a modified equivalent interfacial potential is proposed, achieving a unified description of spontaneous charge partition and adsorption-induced charging mechanisms. A cross-scale theoretical framework integrating mesoscopic, macroscopic, and perturbation models is constructed, analyzing the significance of multiphase electrokinetic transport mechanisms and extracting relevant dimensionless numbers. This provides an upscaling modeling approach from mesoscopic to macroscopic and from macroscopic to perturbative scales, establishing a unified theoretical framework for studying complex electrokinetic transport mechanisms.

Using the macroscopic model, the charge measurement mechanism at nonpolar oil-water interfaces is investigated. For a two-phase streaming potential scheme, an analytical solution accounting for three-dimensional effects and solid-liquid interface influences is derived using a modified quasi-two-dimensional flow function. It is demonstrated that applying a polymer coating can enhance the contribution of the liquid-liquid interface to the streaming potential up to 97%. The measurement results align well with predictions from the hydroxide ion adsorption mechanism. For the droplet electrophoresis scheme, a singular perturbation form is obtained via matched asymptotic expansion, revealing the

coupling mechanism between ion concentration polarization and surface-induced charging. An analytical solution under high surface charge conditions is provided, and a quantitative model for the charging mechanism of nonpolar oil is established by integrating prior experimental results, suggesting that hydrogen bonding networks may be a key factor in hydroxide ion adsorption.

The mesoscopic model is employed to study the transport regulation mechanism at polar oil-water interfaces. For the two-phase parallel electroosmotic flow system, a regular perturbation solution for the diffuse-interface model is proposed. Numerical simulations highlight the importance of diffuse-interface characteristics under significant two-phase property disparities, uncovering a nonmonotonic response of aqueous flow rate to organic impurity ion concentration, which is attributed to the competition between partitioning and adsorption charging mechanisms. For the electrokinetic system involving slippery liquid-infused surfaces, polar oil depletion and geometry-induced electroosmotic velocity reversal are observed, successfully capturing the bilateral streaming potential effects driven by mixing and partitioning charging. These findings provide novel insights for the regulation of multiphase flows at micro/nano scales.

Keywords: liquid-liquid interface; electrokinetic transport; micro- and nanoflows; cross-scale modeling; asymptotic method

目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	II
目 录.....	IV
插图和附表清单.....	VII
第 1 章 引言	1
1.1 研究背景及意义	1
1.1.1 液-液不混溶两相界面的带电与电动输运.....	1
1.1.2 电动多相流动的模型系统和应用需求.....	4
1.2 研究现状与挑战	8
1.2.1 电动理学：从固液界面到液液界面.....	9
1.2.2 基于非极性油的液液界面带电测量机理研究.....	18
1.2.3 基于极性油的多相电动输运调控机理研究.....	25
1.3 研究内容及论文结构	31
第 2 章 基础理论建构：宏观与介观模型	33
2.1 液液界面带电状态的热力学描述	33
2.1.1 液液界面带电的自由能描述.....	33
2.1.2 界面带电与离子分布的典型模型.....	36
2.2 液液界面电动输运的宏观和介观理论描述	41
2.2.1 宏观电动输运理论的一般形式.....	42
2.2.2 界面输运的宏观本构模型和介观描述.....	47
2.3 多相电动输运的模型适用性与特征参数	51
2.3.1 宏观和介观模型的适用性分析.....	51
2.3.2 多相电动输运机理描述的特征参数.....	54
2.4 本章小结	60
第 3 章 基于两相流动电势的非极性油带电测量机理研究	62
3.1 流动电势测量系统的理论建模与解析解	62
3.1.1 单相流动电势测量原理简述.....	62
3.1.2 两相流动电势测量的理论建模与求解.....	64
3.1.3 对两相解析解物理意义的讨论.....	68

3.2 流动电势测量系统平台的搭建与评估	70
3.2.1 单相流动电势测量系统的开发与验证	70
3.2.2 两相流动电势测量结果的评估分析	71
3.3 本章小结	74
第 4 章 基于液滴电泳的非极性油带电测量机理研究	75
4.1 间断界面模型与摄动求解方案	76
4.1.1 介电液滴电泳的系统构型与数学描述	76
4.1.2 薄双电层条件下介电液滴电泳的奇异摄动解	80
4.2 介电液滴电泳的离子浓度极化效应	89
4.2.1 外部区域粗粒化定解问题的初步分析	89
4.2.2 极限参数条件下的解析解与讨论	92
4.3 非极性油吸附带电的机理建模	94
4.3.1 界面三电层模型的求解算法验证	94
4.3.2 非极性油表面的带电机理模型及讨论	96
4.4 本章小结	99
第 5 章 极性油界面的两相平行电渗机理研究	100
5.1 扩散界面模型与摄动求解方案	101
5.1.1 平衡态带电与非平衡输运的数学描述	101
5.1.2 弱外场下界面电动输运的正则摄动解	103
5.2 液液扩散界面的溶剂混合效应	108
5.2.1 介电常数的影响：与间断界面模型对比	109
5.2.2 流体粘度的影响：与平直界面实验对比	113
5.3 真实油水界面体系的离子分配效应	115
5.3.1 真实油水界面体系的物性参数选取与标定	117
5.3.2 真实油水界面电动的离子分配效应	120
5.4 本章小结	123
第 6 章 含极性油浸液滑移表面的电动机理研究	125
6.1 基于扩散界面模型的直接数值模拟	125
6.2 浸液滑移表面电动调控的典型影响机制	127
6.2.1 几何约束相关的电渗速度反转效应	128
6.2.2 分配带电相关的双侧流动电势效应	130
6.3 本章小结	133

第 7 章 结论与展望	134
7.1 本文工作及主要结论	134
7.2 本文创新点	135
7.3 未来工作展望	136
参考文献	137
附录 A 微流控实验平台的原位测量优化探索	167
附录 B 介电液滴电泳双电层输运高阶解的计算细节	172
附录 C 介电颗粒电泳的非线性输运效应研究	176
附录 D 间断界面模型下两相平行电渗的解析解推导	179
致 谢	182
声 明	183
个人简历、在学期间完成的相关学术成果	184
指导教师学术评语	187
答辩委员会决议书	188

插图和附表清单

图 1.1	电动多相流动的基本形式和模型系统	5
图 1.2	液液界面电动输运的典型应用场景	6
图 1.3	液液界面带电的两类主要机制：特异性吸附和非均衡分配	11
图 1.4	完全可极化和理想可极化界面的概念辨析示意	12
图 1.5	固液界面电动输运涉及的双电层极化现象举例	13
图 1.6	液液界面多相电动输运的独特特征	15
图 1.7	带电液液界面电动流动和输运描述的三种视角	17
图 1.8	液液多相流动的典型物理模型与模拟方法	28
图 1.9	本论文引言逻辑与研究内容	31
图 1.10	本论文研究思路与章节安排	32
图 2.1	固液界面单侧双电层模型的演变历史	37
图 2.2	液液界面双侧扩散层模型的演化历史	38
图 2.3	带电液液界面系统的跨界面离子浓度与自由能分布示意	41
图 3.1	基于微流控的液液界面两相流动电势测量系统示意	63
图 3.2	固液界面单相流动电势的测量原理	64
图 3.3	液液界面两相流动电势的测量原理	65
图 3.4	固液界面单相流动电势的测量方案	70
图 3.5	液液界面两相流动电势的测量结果与对比	72
图 4.1	介电液滴电泳的系统构型	77
图 4.2	介电液滴电泳的匹配渐近展开示意图	81
图 4.3	典型非水相的粘度比和介电常数比的参数分布	93
图 4.4	不同粘度比条件下介电液滴电泳速度对界面 ζ 电势的依赖性	94
图 4.5	二氧化硅-盐水表面带电机理模型的算法验证与实验对比	96
图 4.6	非极性油表面带电的物理图像与模型验证	97
图 5.1	本章研究的两相平行电渗体系的示意图	106
图 5.2	液液界面无自发带电时的无量纲相对电势和速度剖面	110
图 5.3	液液界面只存在分配带电时的无量纲相对电势和速度剖面	111
图 5.4	液液界面只存在吸附带电时的无量纲相对电势和速度剖面	112
图 5.5	采用溶剂混合层电势跳跃修正前后的无量纲相对电势和速度剖面	114
图 5.6	基于平直界面方法实验结果对比的扩散界面模型确认	116

图 5.7	正癸烷和硝基苯的无量纲电势和速度剖面	121
图 5.8	正癸烷和硝基苯对应的无量纲特征参数和相平均速度	122
图 5.9	本研究的系统构型、关键物理机制和主要结论	123
图 6.1	两相平行电渗直接数值模拟的模型验证：电势场分布演化	127
图 6.2	两相平行电渗直接数值模拟的模型验证：速度场分布演化	128
图 6.3	浸液滑移表面电动输运的两种系统构型	129
图 6.4	浸液滑移表面电渗的速度场结果定性对比	131
图 6.5	浸液滑移表面流动电势的速度和电势分布典型结果	132
表 1.1	惰性疏水界面氢氧根离子的饱和吸附密度	20
表 1.2	液液界面多相电动输运的常见介观数值模型对比	29
表 2.1	多相电动输运界面连接的现有理论模型对比	47
表 2.2	电动多相流体力学到经典电流体力学的模型衔接	49
表 2.3	电动多相流体力学的输运机理及重要无量纲数	55
表 3.1	单相流动电势的测量结果	71
表 3.2	两相流动电势测量中固液界面的影响	72
表 3.3	本研究测量值与前人对惰性疏水界面带电的典型测量值对比	73
表 4.1	本研究模型与前人带电机理模型的参数比较	98
表 6.1	不同固液界面带电量下的电渗滑移速度	129

符号和缩略语说明

拉丁字母

a	给定系统的特征长度尺度 [m]
$\mathcal{A}$	溶质离子水动力学耦合系数 [-]
a_i	溶质离子 i 的活度 [M]
B	外加非平衡势的特征强度 [-]
C	吸附自由能模型中的能量比例参数 [-]
c_i	溶质离子 i 的物质的量浓度 [M]
C_i	广义双电层模型中的第 i 个电容密度 [F m^{-2}]
d_{pf}	相场模型中的界面厚度参数 [m]
D_i	溶质离子 i 的 Fick 扩散系数 [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]
$\mathcal{D}(x)$	关于 x 的 Dirac 函数 [-]
Du	Dukhin 数, 含义为表面电导与体相电导之比 [-]
e	元电荷, 约 $1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$
E	电场强度 [V m^{-1}]
$\mathcal{E}$	界面两侧带电差异程度 [-]
$\mathcal{F}$	自由能 [J]
$\mathcal{G}$	无量纲形式的特征自由能 [-]
Δg_i	溶质离子 i 的单粒子特征自由能, 有时也写为 $\Delta \mu_i^0$ [J]
H_i	溶质离子 i 的分配系数 (也称亨利系数) [-]
$\mathcal{H}(x)$	关于 x 的 Heaviside 函数 [-]
Ha	Hartmann 数, 含义为静电力与粘性力之比 [-]
i	电流密度 [A m^{-2}]
I	单位张量 [-]
I_{ns}	界面法向电流与表面电导之比 [-]
I_{nD}	界面法向电流与扩散电流之比 [-]
I_α	α 相的离子强度 [M]
j_i	溶质离子 i 的质量通量 [$\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$]
j_i^*	溶质离子 i 的物质的量通量 [$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$]
j_i^{**}	溶质离子 i 的数量通量 [$\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$]
K	化学反应平衡常数, 也用于溶质的分配系数及吸附系数 [-]
$\mathcal{K}$	电导率 [S m^{-1}]

k_B	玻尔兹曼常数, 约 $1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
$\mathcal{L}$	三维流动近似解的修正函数 [-]
m	介电颗粒电泳模拟中采用的颗粒质量 [kg]
$\mathcal{M}$	相场模型中的相迁移率 [$\text{m}^5 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1}$]
$\mathbf{n}$	界面单位法向量 [-]
n_i	溶质离子 i 的数密度 [m^{-3}]
N_A	阿伏伽德罗常数, 约 $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
$\mathcal{O}$	渐近量级符号
p	压力 [Pa]
$\mathbf{P}$	压力张量 [Pa]
$\mathcal{P}$	磁导率 [H m^{-1}]
$P_i^{\beta/\alpha}$	溶质离子 i 在相 α 和 β 间的分配系数 [-]
Pe	Peclet 数, 含义为对流通量与扩散通量之比 [-]
Q	电荷量 [C]
q_s	液液界面处的电荷密度, 有时也写为 $\sigma_{\parallel}$ [C m^{-2}]
r	球坐标系中的径向距离 [m]
$\mathcal{R}$	相对误差 [-]
r_i	溶质离子 i 的半径 [m]
Re	雷诺 (Reynolds) 数, 含义为惯性效应与粘性力之比 [-]
$\mathcal{S}$	附加自由能剖面的光滑算子
$\mathbf{t}$	界面单位切向量 [-]
T	热力学温度 [K]
$\mathbf{T}^e$	麦克斯韦应力张量 [Pa]
$\mathbf{T}^\eta$	粘性应力张量 [Pa]
$\mathcal{T}_M$	电致 Marangoni 效应强度 [-]
$\mathbf{u}$	速度 [m s^{-1}]
$\mathcal{U}$	液滴的电泳速度 [m/s]
$\mathcal{V}$	液滴的电泳迁移率 [$\text{m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$]
V_T	热电势 $k_B T/e$, 室温下约为 25.8 mV
$\mathcal{W}$	液滴电泳浓度场分布的待定系数 [-]
x_i	溶质离子 i 的物质的量分数 [-]
$\mathcal{X}_e$	液液界面两侧麦克斯韦应力匹配参数 [-]
$\mathcal{X}_\eta$	液液界面两侧粘性切应力匹配参数 [-]
z_i	溶质离子 i 的电荷数 [-]
$\mathcal{Z}_i$	液滴电泳迁移率结果中第 i 个 ζ 相关函数 [-]

希腊字母

γ	界面张力 [N m^{-1}]
γ_i	溶质离子 i 的活度系数 [-]
Γ_i	溶质离子 i 的界面吸附密度 [m^{-2}]
δ	变分运算符
δ_α	相 α 内双电层特征厚度（不致歧义时常省略下标） [-]
Δ_s	界面混合层的特征厚度 [-]
ϵ	介电常数 [F m^{-1}]
ϵ_0	真空介电常数，约 $8.85 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$
ϵ_{pf}	相场模型中的界面厚度参数，满足 $d_{\text{pf}} \equiv \sqrt{2}\epsilon_{\text{pf}}$ [m]
ζ	带电界面的 ζ 电势 [V]
η	动力粘度 [Pa s]
θ	弧度制下的角度，也作球坐标系中的极角 [rad]
Θ	液滴电泳中电势角分布的相关函数 [-]
ι	界面不可极化程度 [-]
κ	德拜长度的倒数 [m^{-1}]
κ_c	局部界面主曲率之和 [m^{-1}]
λ_D	德拜长度 [m]
λ_α	非局域静电模型中相 α 的相干长度 [m]
Λ_ρ	密度形式的梯度能量系数 [$\text{N m}^6 \text{ kg}^{-2}$]
Λ_ϕ	归一化形式的梯度能量系数 [N]
μ_i	溶质离子 i 的化学势 [J]
μ_ϕ	溶剂的化学势密度 [J m^{-3}]
ν	运动粘度 [$\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$]
ξ_ν	非局域静电效应的无量纲函数 [-]
ξ_ϵ	诱导电荷效应相关的无量纲函数 [-]
Ξ_p	界面自发分配带电与吸附带电的相对强度 [-]
$\Xi_{s,\alpha}$	液液与固液界面的相对电动流动 [-]
Π	薄膜分离压 [Pa]
Π_γ	液膜与固壁夹角相关的特征参数 [-]
Π_∇	薄膜分离压非均匀性相关的特征参数 [-]
ρ	质量密度 [kg m^{-3}]
ρ_e	体电荷密度 [C m^{-3}]
σ	面电荷密度 [C m^{-2}]

Σ	二维面区域
τ	给定过程的特征时间尺度 [s]
ν	球坐标系中的方位角 [rad]
φ	电势 [V]
ϕ	两组分体系的序参数 [-]
Φ	无量纲电势 [-]
$\Delta\varphi_{\infty}$	界面的离子分布电势 [V]
$\Delta\varphi_s$	液液界面溶剂混合层电势跳跃 [V]
χ	相场模型中与相分离相关的迁移率系数 [N m^{-2}]
Ψ	无量纲过剩电势 [-]
Ω	三维体区域
ω_i	溶质离子 i 的迁移率 [$\text{m}^2 \text{J}^{-1} \text{s}^{-1}$]

下标

a	吸附自由能
b	体相电中性区域，常与 ∞ 互换使用
ext	界面外侧区域
i	溶质离子 i
in	进口边界
int	界面内侧区域
ll	液液界面
n	界面法向
out	出口边界
r	两相物性参数之比
s	表面或界面
sl	固液界面
t	转移自由能
α	液相 α ，一般 w 对应水相、o 对应油相
β	液相 β ，与上类似；特别地，在三电层模型中则代表紧密层

缩略语

GEL	广义双电层
ITIES	不混溶电解质溶液两相界面
MPB	修正泊松-玻尔兹曼
PF	相场

第1章 引言

1.1 研究背景及意义

本节将介绍电动力学的基本概念并回顾液液界面电动输运的研究历史，阐明本文的研究对象。经由具体应用需求牵引，提炼本文关注的具体模型系统。

1.1.1 液-液不混溶两相界面的带电与电动输运

电动力学 (electrokinetics, 也称电动流体力学) 关注电解质溶液中表面带电吸引带净电荷易流动溶液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, 是电动力学关注的核心问题^[5-10]。

所谓界面带电, 是指相邻两相由于化学势差异自发或外场作用诱导造成的带电组分重分布使界面附近正负电荷中心分离, 从而积累异号等量净电荷层 (即双电层) 形成相间电势差^[1,11-13]。例如, 固体颗粒在浸入电解质溶液后, 其表面通常会因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。对于电解质溶液中的带电界面, 其电解质溶液侧的过剩溶质离子将进一步由于分子热运动而形成有限厚度 (纳米到百纳米量级) 带净电荷的扩散层 (diffuse layer)^①, 由此便产生了非平衡势场驱动扩散层离子迁移进而拖曳流体运动的可能性, 这就是电动流动和输运行为的最基本图像^[14-15]。

这里简要介绍四种最基本的固液界面电动输运现象, 以方便后文叙述。存在外加切向电场时, 对于固定的固体壁面, 扩散层内带有净电荷的流体将在外电场下沿切向流动, 称为流体电渗流动; 对于可自由运动的表面带电固体颗粒, 其将在沿着带电界面所受外电场力方向运动的同时受到扩散层内带反号电荷流体的剪切阻力, 称为颗粒电泳运动。反之, 当不存在给定外加电场时, 对于固定固体壁面, 当流体由于静水压差驱动时, 扩散层内净电荷将在流体的对流作用下形成从上游至下游的流动电流, 若上下游间除原流体通道外无额外负载, 则净电荷将逐渐在下游积累并最终形成恒定的反向电场驱动传导电流以抵消流动电流, 此时的上下游电势差称为流动电势, 即“流动引起的电动势”; 而对于自由固体颗粒, 当颗粒与流体存在密度差时, 颗粒的上浮或沉降运动也将类似地在上下游形成电势

① Diffuse layer 一词的常见翻译“扩散层”仍有争议。实际上 diffuse 强调热运动导致离子分布呈现出“分散”特征, 而“扩散”强调非平衡势差下的输运行为, 此处用法可理解为宏观稳态下的微观动态平衡^[1,3]。

差（并反过来影响颗粒的运动），称为沉降电位。容易看出，在 Onsager 倒易关系的意义下，流动电势和沉降电位分别与流体电渗和颗粒电泳互相对称^[16-17]。

液-液不混溶两相界面的带电效应广泛存在，至今已有 150 余年的研究历史。自 Quincke 在 1861 年较早发表对自发带电固液界面附近电动输运现象的研究不久^[18]，Lippmann 在 1875 年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^[19]。这也是可查的界面科学领域关于含电解质溶液的带电液液界面体系的最早研究。Chapman 在 1913 年发表了其关于电解质溶液中水银界面电毛细效应理论研究文章^[20]，其基于这一液液界面的实验系统，几乎与 Gouy 同时建立了扩散双电层模型，而后者则是针对固液界面提出的纯理论模型^[21]。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 在 1947 年对电毛细效应的深入研究等^[22]。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^[23-24]，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^[25-30]和后续的气泡体系^[31-33]。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 和 Niessen 提出^[34-35]。

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，以细胞膜为代表的生物膜对离子等组分的选择透过性被认为是其维持正常生理功能的重要特征，这引发了界面科学领域对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运输的一个重要起点^[36-37]。不混溶电解质溶液两相界面（interface between two immiscible electrolyte solutions，简称 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^[37-38]。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^[37,39-40]。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 等正式提出了 ITIES 这一概念^[41]，该名词也一直沿用至今^[42-43]。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^[44-49]。

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在 1914 年就已经被关注到^[18]，如 McTaggart 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^[31-32,50]，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^[33,51-52]。然而，直到 Grahame 提出水银界面电毛细效应与双电层结构理论的 1950 年前后，Frumkin 和 Levich 等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^[53-57]，这很大程度上促成了 Levich 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^[58]。而在 Verwey 等人于 1939 年提出油滴界面双侧扩散层理论之后不久，Booth 等也在 50 年代相继开展了乳液胶粒在外电场下定向迁移的初步理论研究^[58-62]。另外，Millikan 于 1911 年开展的著名的油滴实验通过测量喷雾形成的带电油滴在电场下的轨迹首次给出了元电荷存在的证据^[63-65]，尽管该研究的数据处理过程被认为存在不严谨性，但这也使得采用外电场控制介电液滴变形运动的方式逐渐进入了人们的视野，并于 60 年代在 Taylor 和 Melcher 等人的推动下形成了电流体力学这一领域^[66-74]。

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取得不少进展^[75-78]，但学科壁垒也逐渐显现。诞生于电化学和胶体科学领域的液液界面电动输运，随着微纳制造与测量等新技术手段的发展以及新材料体系和新实际需求的出现，在近年来不断被“再发现”，例如机械控制领域的自驱动反应液滴^[79-82]和介电液体数字微流控^[83-87]、先进制造领域的液态金属^[88-91]、新能源领域的离子液体^[92-94]以及生物化工领域的双水相电解质溶液^[95-99]等。其中，惰性疏水界面和 ITIES 等体系的界面带电和电动输运行为特征与传统固液界面和液态金属界面呈现出根本性的差别，在近年来逐渐受到学界的关注^[42,100-103]。

本文将关注可自发带电的不混溶油水界面系统，研究其以电动多相流动为代表的界面电动输运行为。其中，水相指强电解质水溶液，油相指与之不混溶的有机相；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（如正癸烷）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（perfect dielectric），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（如硝基苯有机溶液）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（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机离子），通常表现为导电介电体（conductive dielectric），其研究多见于地质科学或电化学领域。为简明起见，本文将对液-液不混溶两相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）^[42,58,104]。

1.1.2 电动多相流动的模型系统和应用需求

电动多相流动典型场景的输运机理是本文关注的核心问题。按照几何构型和非平衡势作用机制,电动多相流动可归纳为如图 1.1 (a–b) 所示的两种基本形式,可分为多界面水动力学耦合和表界面相互作用耦合等两类体系。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,涉及粘性尺度水动力学耦合,如液滴电泳与扩散泳、两相界面电渗流动、两相界面流动电势、两相界面电对流失稳、浸液滑移表面电动输运等(见图 1.1 (c–g));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,涉及纳米尺度表界面相互作用,如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(见图 1.1 (h))。

电动输运作为典型的界面多物理输运现象,溶质离子与溶液流体背景耦合输运的多物理行为引入了外场驱动输运和能量转换可能,而界面净电荷薄层非线性输运通过粘性产生非局域影响的跨尺度特征则连接了微纳技术和先进制造前沿。对于可自发带电的油水界面,其溶质离子与两相流体的电动耦合输运为多相流动传质系统的理性设计与调控提供了新的可能,例如外电场或静电作用诱导的界面流动输运主动调控^[6,83,103,105-106]、纳尺度限域条件下的带电液膜流动和液滴演化^[87,107-108]、离子浓度介导的多物理场润湿调控和能量转换^[109-113]等。

下面将要看到,以非极性油为代表的疏水界面的带电测量对理解众多生物化工过程具有重要意义,近年来微流控技术的发展为藉由电动输运效应实现微观测量提供了可能,亟待开展相关电动模型系统和带电机理的定量建模;微纳尺度多相流动输运调控在微化工、先进制造等领域有诸多需求,以 *ITIES* 为代表的极性油界面为多相流动调控提供了藉由电动输运实现的潜在可能,但对其多相电动输运行为的定量预测仍然鲜有研究。

本文将重点关注上述场景中涉及的多界面水动力学耦合的液液界面电动输运体系,包括液滴电泳、两相平行电渗、两相流动电势和浸液滑移表面电动等四类模型系统,并选取典型油水界面构成的模型系统开展电动输运机理研究。下面将简要梳理有关的各类应用场景(如图 1.2 所示),突出本文针对典型体系和模型系统开展机理研究的重要意义。需要指出的是,液液界面电动输运的界面多物理耦合特点极大扩展了多相界面流动和传质的调控手段,对指导工程应用有重要的潜在价值,其在生物医药、先进制造、资源环境、新能源等领域均有广泛应用,更多案例请参考笔者的相关综述文章。

多相界面相互作用对胶体粒子体系的稳定性及其自组装或相分离行为有重要意义。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^[129-135]。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^[136-139]。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^[140-143]，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^[117,144-146]，如图 1.2 (b) 所示。

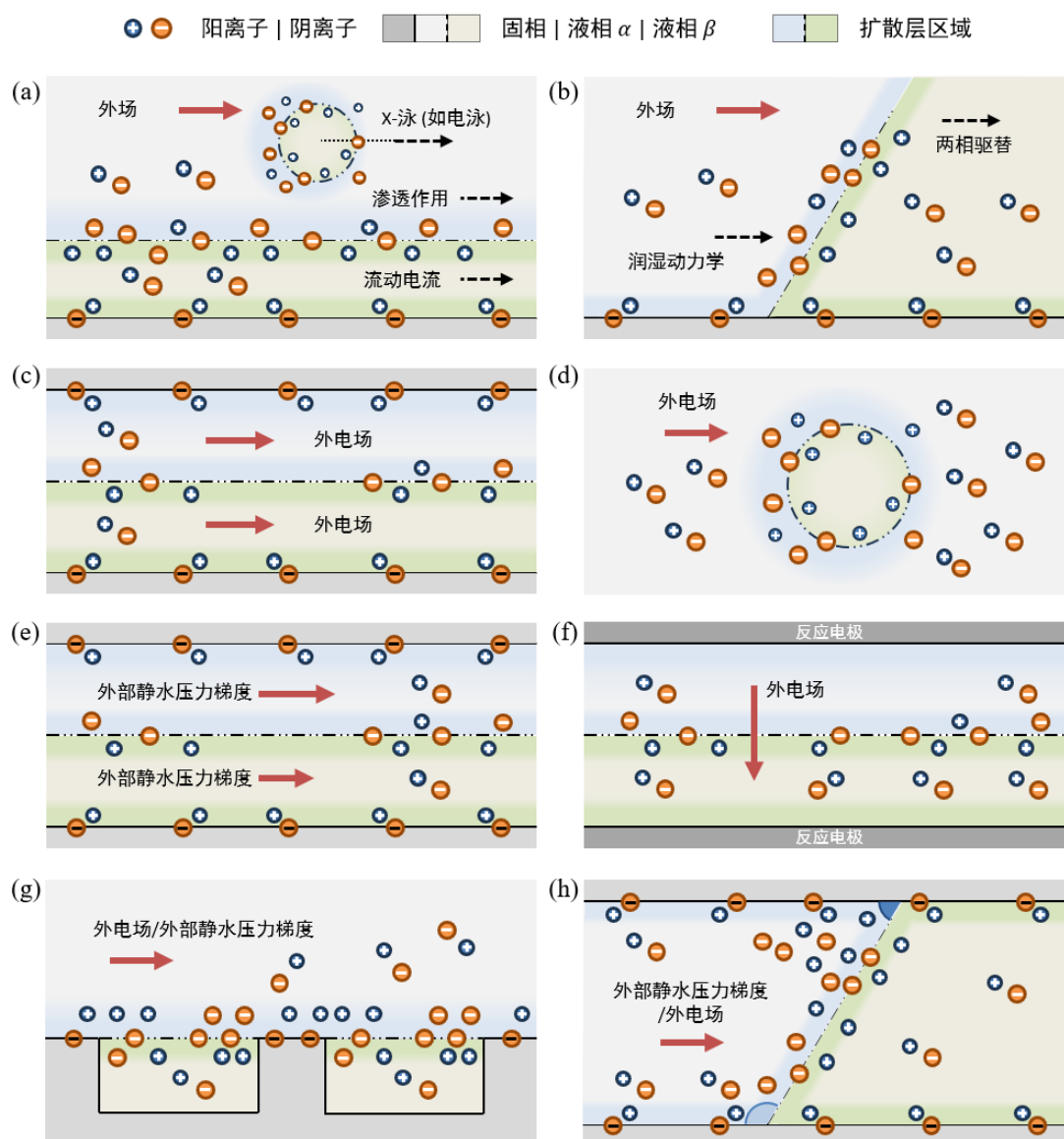


图 1.1 电动多相流动的基本形式和模型系统。(a) 多界面水动力学耦合体系；(b) 表界面相互作用耦合体系；(c) 两相电渗；(d) 液滴电渗；(e) 两相流动电势；(f) 两相电对流；(g) 浸液滑移表面电动输运；(h) 离子改变界面性质耦合或外加电场驱动电动两相驱替。

不仅如此，多相界面的自发带电还与胶体粒子自身的稳定性密切相关，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^[114,147-148]。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^[149]，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^[114-115,150-154]，如图 1.2 (a) 所示。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

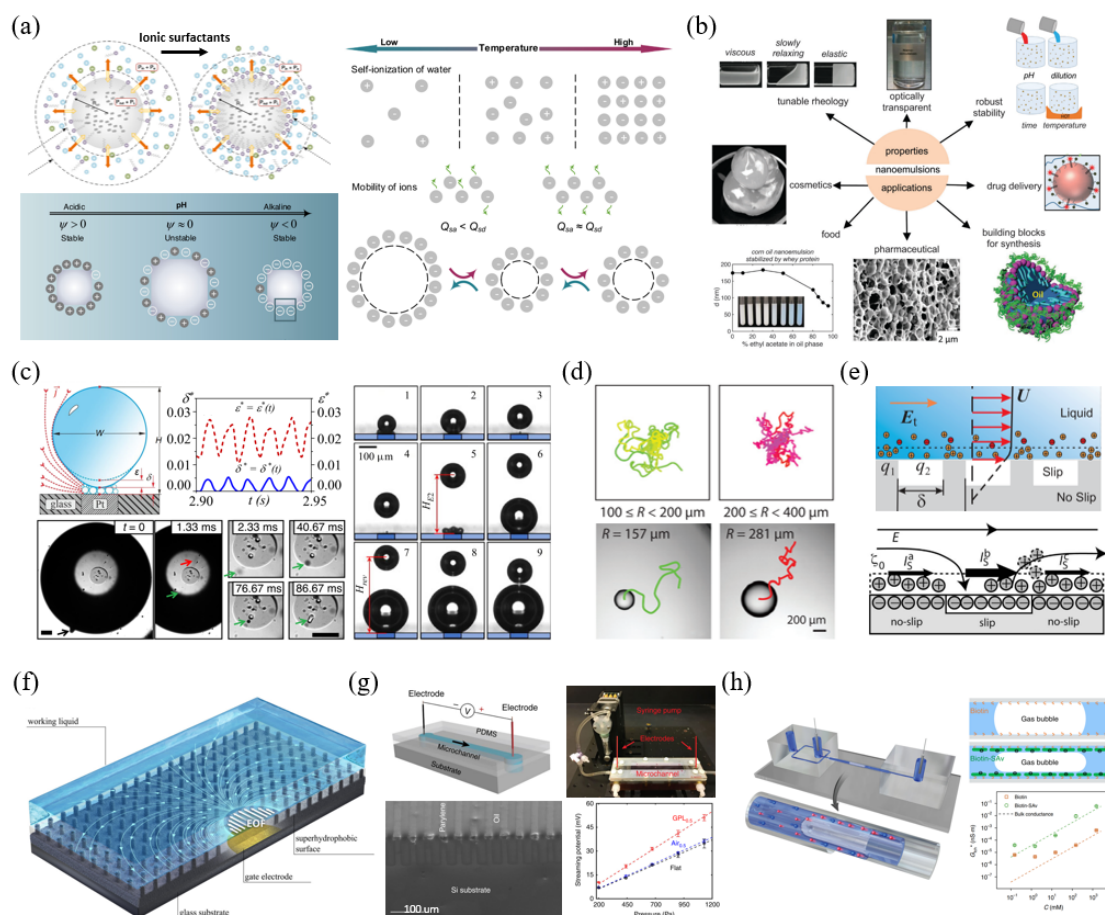


图 1.2 液液界面电动输运的典型应用场景。(a) 体相纳米气泡的稳定机制^[114-116]；(b) 纳米乳液的应用举例^[117]；(c) 电解水过程中的氢气泡动力学，包括气泡振荡、微气泡聚集、界面微液滴喷射、气泡反向运动等^[118-121]；(d) 有机溶液中溶质梯度驱动的液滴运动轨迹^[122-123]；(e) 浸液滑移表面的电渗流动增强效应^[124-125]；(f) 超疏水表面的电渗流动增强效应^[126]；(g) 浸液滑移表面的流动电势增强效应^[127]；(h) 纳米通道气泡润湿水膜介导的表面生物传感^[128]。

影响,近年来对此已有实验测量与多尺度模拟等研究,但其相关具体物理机制尤其是这类惰性疏水界面带电的影响还不甚清晰^[116,155-157],如图 1.2 (c) 所示。

液液界面的自发带电是界面微观物理化学效应,通常需要基于微观粒子散射等复杂装置开展精密测量,而其多相电动输运行为则赋予了藉由宏观输运响应实现定量测量的可能。其中,液滴电泳是获得液液界面带电性质的重要基础性方法^[6],其通过对界面带电性质和电泳迁移率建立理论关联式实现测量。而流动电势作为“流动引起的电动势”,也具有构建传感器的潜力。实际上,流动电势在地质探测、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^[158-165]。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^[128,166]。近年来,液体浸没式的滑移表面(slippery liquid-infused interface,简称浸液滑移表面)系统引发了广泛关注,有研究发现固壁注液凹槽中的非水相类型对该类表面的流动电势有重要影响^[127],如图 1.2 (g) 所示。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,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。

流动电势的多物理场耦合特征不仅涉及从机械信号到电信号的信息载体转换,还涉及从机械能到电能的能量形式转化,因此也可用于能量转换与收集。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能量转换应用需求。考虑到液液界面具有本身易流动和离子可滑移特征,界面电荷对流形成的对流电流显著增强,因此在系统中引入液液界面通常是提高流动电势从而进一步提升能量转换效率的有效方法。与两相电渗泵类似地,浸液滑移表面通过设置注液凹槽的方式增强了液液界面的稳定性,由此被逐渐引入基于流动电势的能量转换系统中^[127,167-171],如图 1.2 (g) 所示。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^[172],如图 1.2 (h) 所示。

在生物化工涉及的许多实际系统中^[173-178],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。ITIES 界面通常由极性油和水作为溶剂、有机离子和无机离子同时作为溶质,其存在双侧扩散层并对不同离子具有选择透过性,此时界面两侧的离子输运可能呈现强烈的耦合行为^[42],这使其在一定程度

上具有了类似囊泡的性质^[101]。因此,对离子介导的 ITIES 界面流动与复杂输运行为的研究具有十分重要的意义。近年来,液液两相界面系统的物理化学流体力学逐渐成为较为活跃的研究领域^[179-180]等。在存在外加溶质浓度梯度条件下,液滴可通过利用溶质与液液界面之间表界面物理化学作用的非均匀性,以扩散泳的形式实现某种意义上的自驱动(**self-propelling**)和活性(**activity**)特征^[181],如图 1.2 (d) 所示。而对于带电液液界面,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。然而,该方向目前仍然主要关注电中性溶质组成的溶液界面体系^[179-180,182],而对 ITIES 体系的界面带电与离子输运行为仍然鲜有研究。

ITIES 界面不仅为构建模拟生物膜系统行为的人造体系提供了新的可能性^[173-178],更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。例如,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^[183-186]。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^[187-190],而液液界面失稳引起的盐溶液电喷雾(**electrospraying**)和聚合物电成型(**electropatterning**)现象则在微化工、先进制造、新材料研发等领域有广泛应用^[108,191-196],如图 1.2 (c) 所示。其中,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,通常采用界面力源的电渗泵代替体积力源的压力泵驱动。在许多情形下,某些导电性较差的介电液体体系面临微纳驱动的需求,其由于本身难以导电而难以采用电渗泵驱动,而电流体泵或电导泵所需外加电压通常较高,难以适用于微流控系统、电喷墨打印等需要优良适应性和便携性的场景^[197-199]。为了克服其局限性,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^[200]。实际上,超疏水表面由于其优良的界面稳定性特征已被引入两相电渗泵的原理研究中^[124,126,201-202],如图 1.2 (f) 所示。近年来,浸液滑移表面系统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并进一步带动主流通道内的介电液体运动^[125,127,203](如图 1.2 (e)),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。

1.2 研究现状与挑战

本文将聚焦两个核心需求,即液液界面带电测量的定量建模和多相电动输运调控的定量预测,针对液滴电泳和两相流动电势(对应非极性油和惰性界面)、两相平行电渗和浸液滑移表面电动(对应极性油和 ITIES 体系)等相关模型系统,开

展液-液不混溶两相界面带电和电动输运机理研究。

理论模型代表了物理图景与研究视角的取向，而对应技术手段则规定了定量求解的可能性。液液界面的独特物理属性为其电动输运行为赋予了鲜明的尺度分离特征，这为适应前述不同实际需求的定量建模与预测带来了突出挑战，也使得多视角跨尺度的研究视角成为了必需。采用这种视角开展电动多相流体力学这类新兴交叉学科机理研究的核心难点在于，既要能够厘清模型适用性、全面细致地理解不同建模视角的物理图像假设（第 1.2.1 节）与技术可行性（第 1.2.2-1.2.3 节），又要能够构建起物理直观、整体把握特定场景中关键电动输运过程的核心物理机理（第 1.2.1 节）和建模需求（第 1.2.2-1.2.3 节）。

本节将遵循上述思路，首先构建液液界面电动输运的基本物理图像，勾勒其固有的多相带电软界面复杂特征，突出对其非线性输运机理开展跨尺度建模研究的必要性和挑战。然后针对液液界面带电测量和多相电动输运调控的定量建模和预测，细致剖析其在理论建模、实验测量、数值模拟等层面的具体研究现状，突出开展模型系统机理和相关方法研究的必要性和挑战。篇幅所限，本节仅概述了本文相关的核心内容，更多物理细节和前沿讨论请参考笔者的相关综述文章。

1.2.1 电动理学：从固液界面到液液界面

电动多相流体力学作为电动流体力学的分支，其研究需要遵循后者的一般物理图像与研究思路。与此同时，其也具有独特的物理特征。与固液界面不同，液液界面属于典型的多相软界面，而本文关注的带电液液界面则进一步属于多相带电软界面。液液界面的多相带电软界面特征为其多物理耦合输运行为的描述带来了更多理论层次，其具体可分为如下相互耦合作用的三要素

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

丰富的理论层次为问题剖析提供了多种视角，如液液界面电化学、胶体与界面科学、物理化学两相流体力学、电耦合两相流体力学等，这十分有利于通过学科交叉创造新的可能性，但也意味着有关文献极为分散、亟待梳理整合。

考虑到电动输运来源于界面可流动净电荷流体薄层，聚焦液液界面在平衡态界面物理量和离子分布、非平衡态界面流动和离子输运两方面的特征，带电液液界面系统的基本特点可具体归纳为

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

本小节将从与固液界面电动输运对比视角简要考察液液界面电动具有的一般特征，依次介绍液液界面电动的多物理带电机理、非线性输运机理与跨尺度建模研究视角，为后边两小节具体梳理研究现状及提炼研究挑战奠定基础。

1.2.1.1 带电机理：从固液硬界面（吸附主导）到液液软界面（分配可能）

如文首所述，对于浸入电解质溶液中的介电固体，其表面可能因电解质溶液中特定溶质离子向表面的特异性吸附或与表面基团发生化学反应而带电。该带电表面将吸引溶液中的异号溶质离子形成有限厚度带净电荷的扩散层，二者并称为双电层。当溶液中的离子浓度较大或存在高价阳离子时，特异性吸附离子以及水合作用形成的非特异性吸附离子将紧密贴合在带电表面，形成介于带电表面和扩散层之间的紧密层，此时可将界面附近的电荷分布近似地看作三电层结构。历史上，这种基于实验结果和物理直觉将带电界面附近的离子分布唯象地划分为层状结构的思路被最早应用于界面带电机理的建模，本文称之为广义双电层（generalized electrical layer，简称 GEL）模型，其中各层离子分布由静电泊松方程和作为本构关系的物理化学吸附模型相互关联。

GEL 模型尽管方便处理界面特异带电，但需要人为给紧密层吸附离子分层，因此具有显著的唯象特征。与之相比，采用平均场观点的修正泊松-玻尔兹曼(modified Poisson-Boltzmann，简称 MPB)模型和采用粒子观点的粒子统计(particle statistics)模型更具还原论特征。其中，前者将适用于独立点粒子的泊松-玻尔兹曼分布律推广为考虑界面附加势或多粒子关联效应的平均场有效描述，可由考虑静电作用的系统自由能泛函推导得出；后者则进一步逐步考虑溶质离子的有限体积效应和背景溶剂的离散电偶极效应，直接求解刻画多体关联函数形式的静电方程。需要指出的是，MPB 模型容易处理离子分布，但仍依赖于粒子在界面附近纳米尺度范围内附加势的准确分布或关联作用的有效修正。

液液界面两侧均存在溶解溶质离子的可能，这使得其两侧可能的离子分配效应为其在界面带电行为机理方面带来了比固液界面更多的可能性。液液界面的离子分配和吸附行为是离子-液液界面系统的固有属性，对此可将界面溶质分布特征作如图 1.3 所示的简明划分。为给出界面平衡带电特征的定量描述，可引入特定液液界面附近某种特定离子的单粒子转移自由能和吸附自由能的概念，这反映了溶质离子与溶剂分子背景相互作用的自由能变化和势场分布。其中，转移自由能

(free energy of transfer) $\Delta_{\alpha}^{\beta}g_{t,i}$ 为单个离子 i 从界面一侧溶液体相 α 转移至另一侧溶液体相 β 的系统自由能变化、刻画了两侧体相跨界面的势垒高度，其反映了界面对离子 i 的透过能力 (permeability)。而吸附自由能 (free energy of adsorption) $\Delta_{\alpha}^s g_{a,i}$ 为单个离子 i 从体相 α 吸附到界面相 s (即有限厚度的溶剂混合层) 的系统自由能变化、刻画了界面附近的势阱平均深度，其反映了界面对离子 i 的吸附能力 (adsorbability)。容易看到，这种描述与前述 MPB 模型具有良好的相容性。

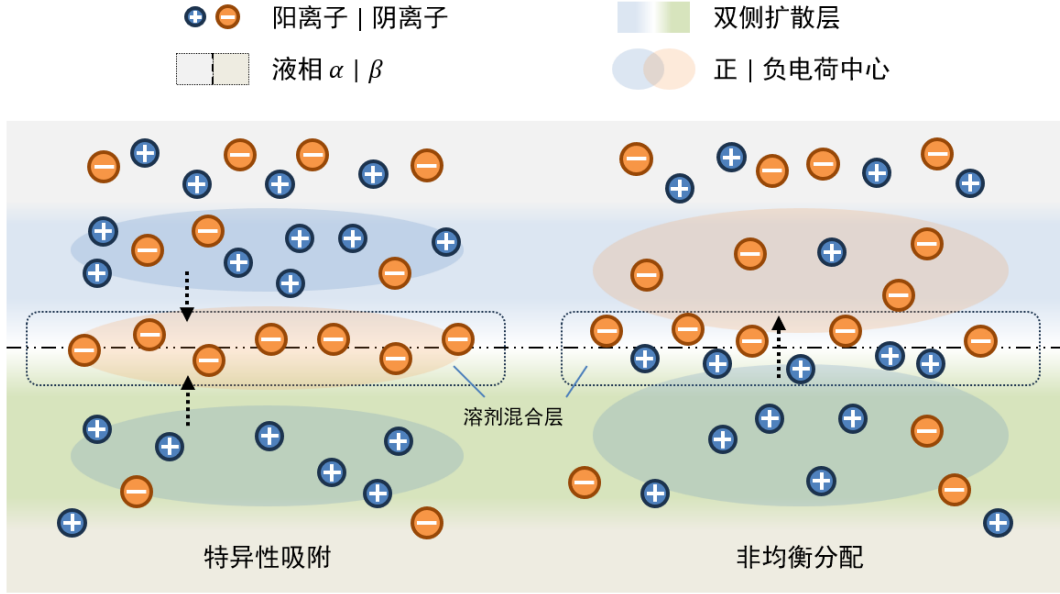


图 1.3 液液界面带电的两类主要机制：特异性吸附和非均衡分配。由示意图可见，两种带电机制的界面极化特征具有明显差异，虚线箭头显示了双电层自发极化形成的电场方向。其中，特异性吸附形成从界面分别指向两侧的极化场，而非均衡分配则会形成从界面一侧指向另一侧的极化场。

历史上，常用可极化性（或称极化能力，polarizability）的概念描述外场下带电组分在界面两侧建立新的热力学平衡从而削弱外电场的能力^[12,39,204]。一般而言，带电组分透过界面形成跨界面法向电流的能力越强，该带电界面系统的可极化性就越弱。带电界面系统的可极化性不仅与离子转移自由能有关，还与外加法向电压的强度有关。实际上，即使离子转移自由能较大，但只要外加法向电压足够强，离子总会在足够强的电迁移作用下跨越自由能势垒而穿过界面。由此，对一般的可极化系统，可在特定外加法向电压窗口内定义一种特殊状态，称为完全可极化 (completely/perfectly polarizable) 或热力学可极化 (thermodynamically polarizable)，如图 1.4 (a)。该概念指外加法向电压作用下系统仍可快速演化至新的热力学平衡状态，这在实际研究中最常见，此时也称该子系统为可逆的 (reversible)，相应的外加法向电压窗口称作电化学窗口^[205-206]。特别地，当某种离子不仅不能自由穿过相界面而且无法跨越吉布斯分割面时，根据离子对界面的特异性吸附强弱可

呈现吸附行为或惰性行为，称其为理想可极化，如图 1.4 (b)^[39]。本文将主要关注倾向可极化的油水界面系统。此时，液液界面为部分可极化且外加电压在电化学窗口内，因此这里的离子跨界面输运通常不涉及界面化学反应。实际上，在多相电动输运的研究中，常根据实际体系特征对带电液液界面系统的可极化性作一定的假设，其中最为常见的便是理想可极化界面假设和热力学可极化界面假设。

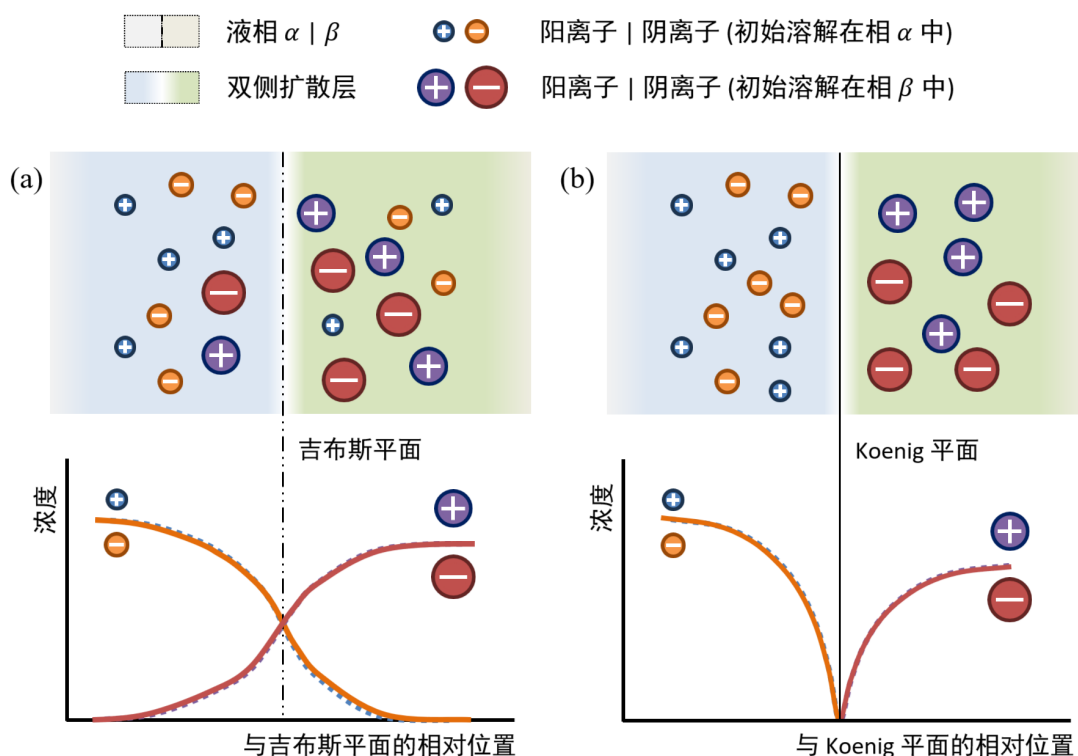


图 1.4 完全可极化和理想可极化界面的概念辨析示意。二者均要求在给定外场下电荷能够在界面两侧维持热力学平衡状态，但 (a) 完全可极化界面允许某一相的组分部分穿过界面进入另一相，而 (b) 理想可极化界面则要求各相组分仅能严格位于界面的原来一侧。本图为前人文献配图的重绘，其中 Koenig 平面定义为理想可极化界面中各溶质均不可穿越的平面^[39]。

1.2.1.2 输运机理：从固液硬界面（速度滑移）到液液软界面（切应力匹配）

带电界面附近带净电荷的扩散层内的流体和离子均可以自由运动，且扩散层厚度很薄但又不特别薄，由此离子和流体的耦合输运行为是丰富多样的电动输运现象的主要来源。考虑到双电层内的净电荷对外电场敏感，而双电层外的电中性区则通常为粘性力主导的低雷诺数 Stokes 流动，因此电动输运现象的主导机理取决于界面双电层离子输运如何导致电场力或其他体积力，以及该应力如何由界面附近的其他应力所平衡。其中，前者与界面的带电机理及可极化性有关，后者则与胶体颗粒的力学本构及导电介电性质有关。值得注意的是，界面的带电机理与可极化性通常与胶体颗粒本身的导电机理密切相关，因此上述两类因素常常呈现一

定的相关性^[1,42,207]。而为获得双电层内的电势分布和离子输运，需要基于适当的边界条件，定量求解摄动形式的静电场方程与离子输运方程，进而给出作为电中性区域边界的双电层外缘处的连接关系。这通常依赖于界面的主导带电机理、外场的诱导效应强度、界面的离子可极化性、溶质离子的对称特征等因素，因此不同溶液性质和外场强度下的不同界面都将呈现出电动输运行为的本质差异。

对于弹性模量较大的硬固体颗粒，可通过微小的弹性变形实现与界面流体切应力和带电界面所受电场力的平衡，进而给出壁面速度无滑移条件。其完整理论建

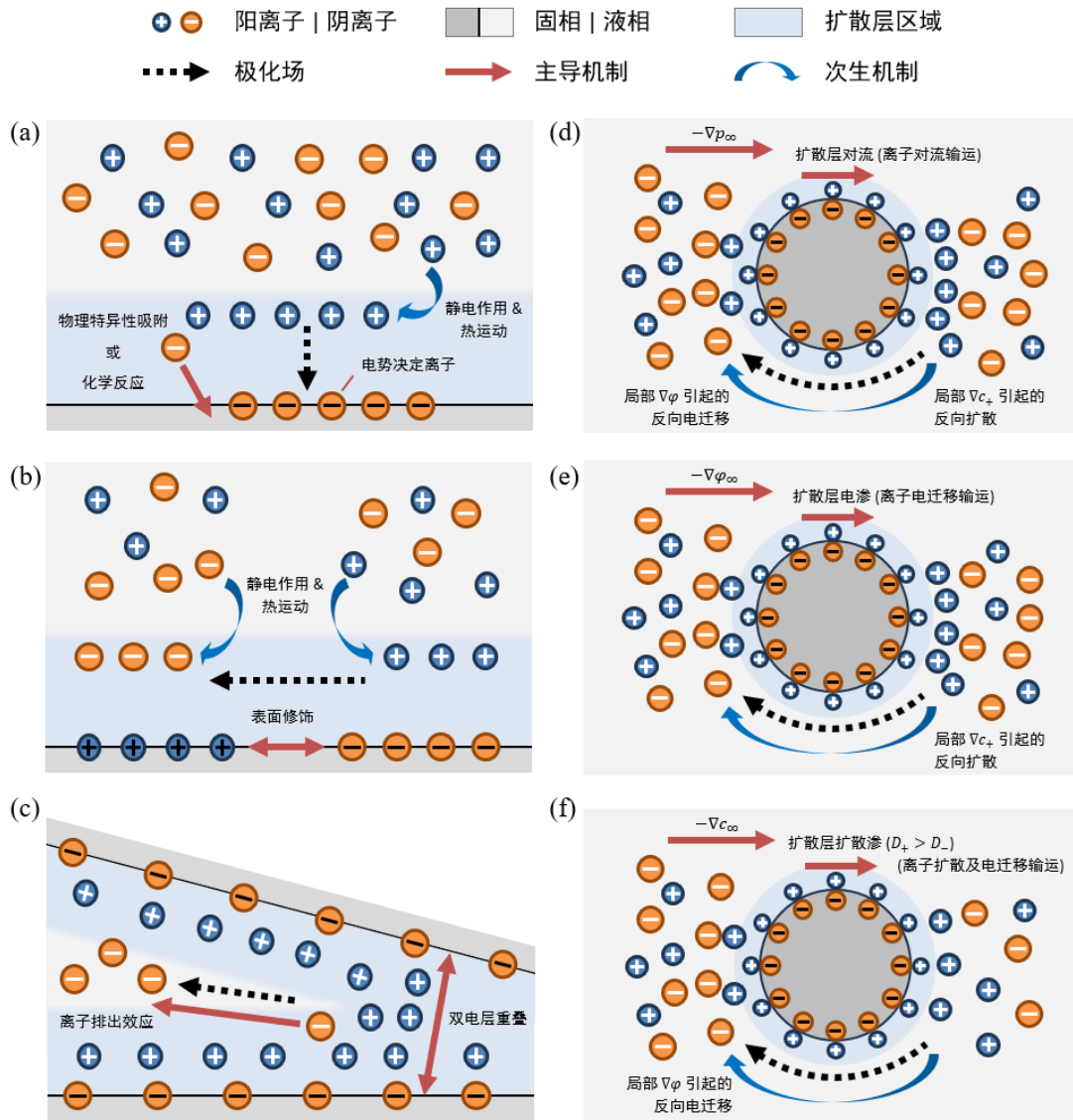


图 1.5 固液界面电动输运涉及的双电层极化现象举例。(a) 双电层的形成过程；(b) 界面化学非均质导致自发非均匀带电；(c) 空间约束效应；(d) 颗粒外部存在压力梯度场；(e) 颗粒外部存在外加电场；(f) 颗粒外部存在外加浓度梯度场。这里，主导机制是指促成新的热力学平衡或非平衡稳态的主要扰动来源，次生机制是与外部扰动相抗衡的物理机制，二者存在一定的因果关联。

模和直接数值模拟常在所谓的滑移平面上提电势和流场的边界条件,该平面定义为流体可流动区域和滞止区域的交界面,该平面处的电势称为 ζ 电势(zeta potential)。通常而言,滑移平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。此时,双电层外缘滑移速度与界面 ζ 电势紧密相关且通常成正比,具体则以 Smoluchowski 理论相互关联,这也常作为电动输运宏观粗粒化建模的一种简化有效边界^[208]。由此,电中性区的输运行为藉由双电层外缘滑移速度对界面自发带电量通常呈现出线性依赖特征,其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。

考虑一个浸没在液体中的表面带电固体颗粒在外电场中的运动。若液体为介电液体,则颗粒所受电场力将最终完全由介电溶剂提供的粘性力所平衡,这被称为粘性迟滞。而若液体为电解质溶液,由于界面附近双电层的存在,界面净电荷层将在电场驱动下反向流动并形成作用在颗粒表面上的额外剪切阻力,称为电泳迟滞。通常情况下,颗粒表面附近双电层内的净电荷将发生形状改变,从初始热力学平衡的对称分布在有限时间内逐渐转变为非平衡输运条件下的非对称分布,此时将发生额外的非对称双电层迟滞^[2,209]。颗粒带电表面与界面净电荷流体层电荷中心将分离,即发生双电层极化,使得扩散层内离子的对流、扩散和电迁移输运对电动流动的影响通常不可忽略,如图 1.5。这一过程也被称作双电层弛豫(double layer relaxation),对于带电量较大或双电层较厚的颗粒表面,其对颗粒输运的影响将不可忽略,并引发电动流动对界面带电的非线性依赖。此时,与附近体相电中性区相比,界面扩散层内较大的相对净电荷量将使界面附近电荷通量增加至与附近体相电荷电迁移通量可比。这一方面将通过扩散层等效电导率增加而改变界面附近的局部电场分布,该效应在薄双电层的情形又被形象地称为表面电导(surface conduction)效应^[209-212];另一方面也将改变界面附近的离子浓度分布,如在颗粒前后缘将形成显著的浓度差异,甚至引发非零的界面法向离子通量,这被称为离子浓度极化(ion concentration polarization)效应。

与固液界面相比,液液界面电动输运的复杂性主要在于其在外部应力作用下将发生变形和剪切流动,即诱发有效界面条件中的切向应力跳跃。这使得液滴内部环流与液滴外部绕流相互耦合,液滴电泳的驱动机制将不仅有电渗滑移速度,还包括双电层附近的有效切应力匹配^[207,213]。进一步地,液液界面两侧的有效切应力匹配将与界面可极化性、两侧流体的粘性和导电介电性质密切相关,同时还可能呈现出多界面的电动协同效应等界面流动行为。不仅如此,有效切应力匹配引发的界面流动还将与界面离子非平衡输运相互耦合,使得前述电动输运对界面自发带电量呈现线性依赖特征的充分条件被破坏,从而产生非线性输运的可能性^[207,213]。

实际上，液液界面的易流动性和离子易吸附性将导致带电非均匀和离子浓度极化，而其界面可极化性和离子可透过性将导致双侧运输耦合等（如图 1.6），导电介电液滴也将在某种意义上具有介于介电液滴和金属液滴之间的电动行为特征。作为非极性油的极限退化情形，气泡由于两侧动力粘度和介电常数差异较大使其电泳迁移率即使在弱外电场极限下也与带电量呈现非线性关系、在强外电场下则与电场也呈现非线性关系^[59,213]。因此，为理解液液界面在上述界面带电、离子运输与流体流动之间的非线性非平衡耦合输运行为，需要在描述电动输运时充分考虑界面的带电特征，建立可靠的物理模型和有效的求解方法，以捕捉关键物理机理。

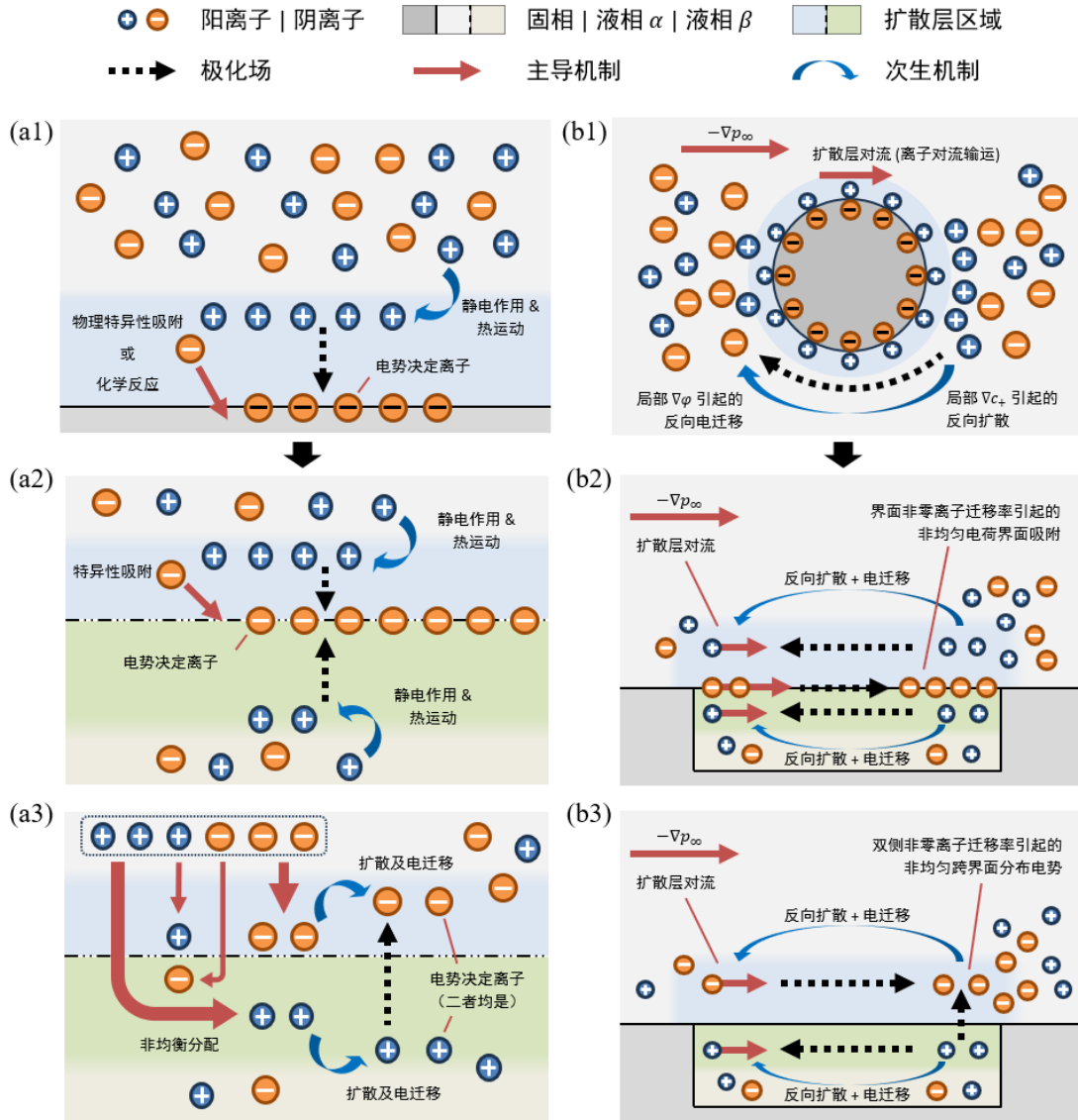


图 1.6 液液界面多相电动输运的独特特征。(a) 双电层形成机制方面成因更加复杂，包括 (a2) 特异性吸附和 (a3) 非均衡分配两类带电机理。(b) 在外场作用极化方面存在滑移诱导非均匀带电，其中 (b2) 和 (b3) 两种带电机理将表现出不同行为。这里，主导机制和次生机制的含义与前一图相同。

1.2.1.3 建模视角：从固液间断界面（两视角）到液液扩散界面（三视角）

当体相离子浓度和界面电荷密度都不太大时，平衡态扩散层内的离子浓度可采用玻尔兹曼分布描述。由此，可以给出扩散层的特征厚度 λ_D ，也称为屏蔽长度或德拜长度（Debye length）。电解质溶液的 λ_D 与其温度 T 、介电常数 ϵ 和离子强度 $I_c = \frac{1}{2} \sum_i z_i c_i^2$ 有关，其中求和遍历溶液中带电量 $z_i e$ 、浓度 c_i 的溶质离子 i 。具体而言，有 $\lambda_D \propto (\epsilon k_B T / I_c)^{1/2}$ ，因此离子强度越大，德拜长度越小，屏蔽效应越强。通常而言，强电解质溶液中德拜长度不超过百纳米量级，系统特征尺度 a 通常远大于双电层厚度 λ_D 。由于界面带电涉及的表界面作用范围通常在纳米尺度，而界面流动则通过粘性将动量输运到毫微米量级的粘性尺度，这使得电动流体力学具有了突出的跨尺度特点和建模需求，这也是界面多物理带电和非线性输运特征的自然结果。此时，可类比边界层理论将系统的电动输运划分为净电荷层内多物理耦合的强剪切内部区域和净电荷层外以纯粘性流动为主的弱剪切外部区域。由此，先在内流区解析局部双电层内的电动输运行为获得界面带电量与双电层外缘的有效滑移速度的关系，再将其作为外流区的边界条件求解其中的粘性流动。这种基于匹配渐近展开的宏观有效界面条件在物理化学流体力学领域十分常见，而如何通过跨尺度建模将薄层内的耦合输运表达为渐近匹配的有效边界条件，通常是阐明多物理输运耦合界面流动的物理图像和提高求解效率的关键^[1-2,4-5,58,214]。对于液液界面而言，由于其除电渗滑移速度外还受切应力匹配的有效边界影响，因此更需要摄动视角为其提供切应力匹配相关输运机理的物理图像。

除水银-电解质溶液界面外，液-液不混溶两相界面通常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^[141]。从粒子动力学机制上讲，溶剂混合层由表面涨落耗散及分子热运动形成，其厚度与系统温度、两相溶剂均匀混相的化学势性质、两相溶剂非均匀混合界面的过剩能量等有关。这在一定程度上类似于固液界面上的原子级粗糙度，但液液界面还具有自身流动性和溶质可滑移特征，这一点与固液界面十分不同。按照多相界面的描述方式，多相流动的物理模型通常分为间断界面模型（sharp interface model）和扩散界面模型（diffuse interface model）两类^[215]①。其中，间断界面模型视界面为厚度为零的几何面，核心是给出各个物理场的界面连接条件，多用于理论分析以获取形式化理论模型与直观物理图像，但宏观方程的解析解往往只能获得特定极限条件下的近似解，其适用性往往依赖于数值求解与物理实验结果的检验。扩散界面模型则允许界面扩散为有限厚度薄层，核心是相分离和界面张力的实现方式，具有坚实的热力学物理基础并容易耦合复杂界面动力学行为，尽管更加难以获得解析近似解与宏观形式化理论，但适用于

① 与 diffuse layer 类似地，此处 diffuse interface 的翻译也存在争议。这里的“扩散”可理解为界面附近分子热运动造成的有限厚度溶剂混合层，而非强调非平衡势差下的输运行为^[215]。

多相复杂界面传质机理的数值模拟研究进而为间断界面模型的形式修正提供参考。为简便起见，分别称二者为宏观模型和介观模型^①。

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取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^[216]，进而采用带有界面连接条件的间断界面宏观理论描述和求解相关界面输运过程^[215]。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，尤其是当离子分配主导界面带电时，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。此时，有必要通过扩散界面模型的定量数值模拟求解，为宏观间断界面理论提供界面连接条件的修正。

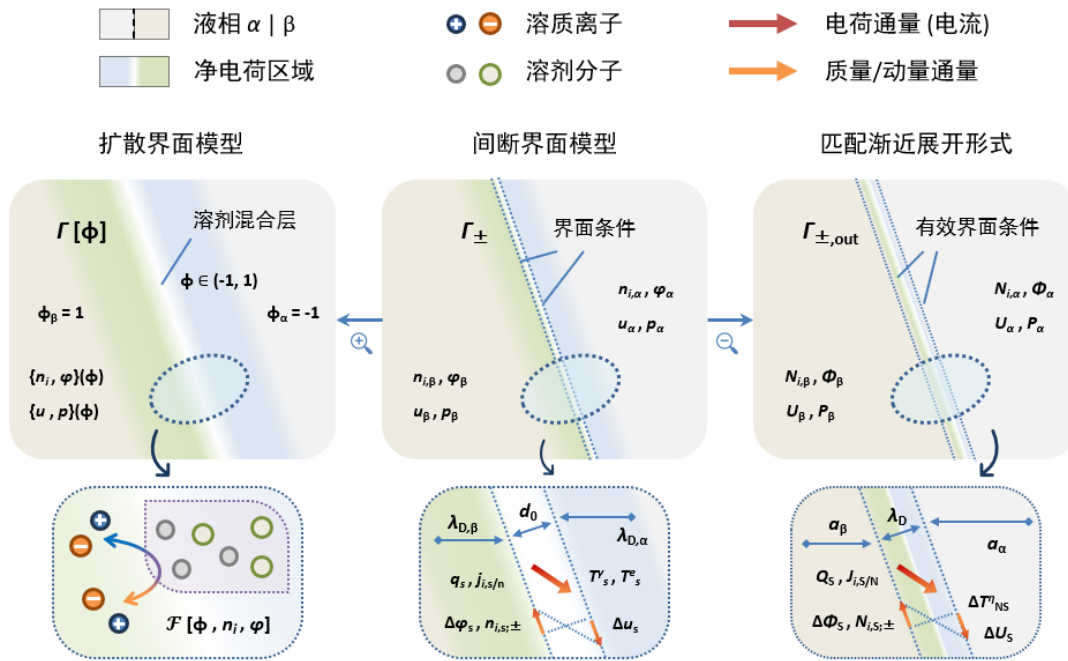


图 1.7 带电液液界面电动流动和输运描述的三种视角。从左至右依次为，扩散类界面描述、间断类界面描述和匹配渐近展开描述。其中，第一种属于本文约定的介观模型，后两种则属于本文约定的宏观模型及其渐近形式。从物理尺度上看，油水界面溶剂混合层的特征厚度通常为 0.1-1 nm，水相扩散层的特征厚度通常在 1-100 nm，而流动的特征尺寸则通常在 1-100 μm 量级。以离子扩散作参考，上述空间尺度差异也将带来时间尺度上的分离。图中各量的含义及物理意义将在第 2 章说明。

由此，多相电动输运行为的物理建模有三个视角需要特别区分，即扩散界面描述的溶剂混合层、间断界面描述的界面连接条件和匹配渐近展开的有效界面条

① 此处宏观模型的含义容易理解，介观模型则是相对于宏观模型以及采用分子动力学观点的微观模型而言。

件,如图 1.7 所示。其中,有限厚度溶剂混合层主要用于扩散界面模型描述的物理量跨界面连续分布,界面连接条件主要用于间断界面模型描述的液液几何界面两侧的物理量匹配,渐近匹配有效界面条件主要用于匹配渐近展开求解时两侧扩散层外缘的物理量匹配。这集中反映了带电液液界面电动运输的跨尺度物理和建模特征。然而,当前研究通常采用宏观电动流动的单一视角。相比之下,上述将界面带电与电动流动的描述相结合、介观扩散界面和宏观间断界面的图像相结合的综合视角,在前人研究中始终缺乏足够关注。本章对多相电动运输物理图像和特征机理的讨论,将充分结合这种跨尺度建模研究的视角开展。

1.2.1.4 小结:液液界面电动运输的建模研究视角

带电液液界面是典型的多相带电软界面。因切应力匹配关系中界面流动与界面离子非平衡运输的耦合作用,以及离子可透过性和自身流动性带来的双侧耦合运输可能,在描述其非线性电动运输时需要充分考虑界面的带电机理、可极化性以及两侧流体的导电介电性质。不仅如此,在电动运输固有的扩散层厚度和粘性流动尺度的分离基础上,液液扩散界面有限厚度带来的新的时空尺度进一步增加了物理建模和定量求解的复杂度,由此也引入了扩散界面、间断界面和匹配渐近展开等三种理论建模视角。单一视角通常难以为不同带电液液界面系统同时提供有效的物理描述或求解手段,因此需要充分考虑具体系统的界面带电和可极化特征并综合考量带电和电动描述,开展相应的跨尺度建模与求解。

1.2.2 基于非极性油的液液界面带电测量机理研究

本小节将首先介绍非极性油等惰性界面带电机理的研究现状,强调基于间断界面模型开展其带电机理建模研究的重要意义。然后剖析现有液滴电泳和两相流动电势等电动类实验测量方法并指出其技术瓶颈和建模局限,突出发展新带电测量实验方法并开展宏观理论建模求解及相关运输机理研究的必要性及其挑战,并简要分析包括摄动渐近分析在内的典型理论求解方法的物理意义与适用性。

1.2.2.1 非极性油界面的带电机理及其建模

非极性油的带电机理是界面科学领域中一个重要的基础性问题。例如,在表面水分子/水合离子排列方式^[217-220]、疏水效应与油水溶解度及水动力学滑移^[102,137,221-222]、疏水相互作用与自组装行为^[132-133,223]等现象中,界面附近离子分布发挥了重要作用^[224-227]。近年来,随着粒子模拟和机器学习技术发展,这一基础问题再次引起学界关注^[13,138-139,157,220,228]。对于非极性油界面的带电符号,学界通常广泛支持惰性疏水界面带负电的普遍共识^[13,140]。这不仅由以液滴电泳为代表的

众多电动实验所支持^[33,60,62,140,229-248]，且对于惰性疏水的有机固体和气体界面也具有类似行为^[31-32,50,148,221,235,243,249-259]。然而，对于非极性油的带电机理，目前仍然没有统一认识^[13,228,242,260]，如氢氧根吸附或氢离子排空^[140,261-262]、简单阴离子特殊吸附^[263]、杂质影响^[245,264]等。值得注意的是，对于不同类型的固液气惰性疏水界面，以液滴电泳为代表的大量电动实验表明，其界面有效电势对pH的依赖性呈现类似的定性变化趋势，且等电点与最大的界面有效电势十分接近。因此，水分子、氢氧根和水合氢离子等粒子很可能是引起带电的普遍原因^[13,221,228,236,243,249,260]。

这里着重关注水分子及相关离子在非极性油界面附近的分布结构，并对已有文献中提及的两种主流且相互呈现递进关系的可能带电机理进行如下分析。氢氧根离子特异性吸附的观点认为，非极性油带负电直接来源于其界面对氢氧根离子的特异性吸附，具体来源于离子和惰性疏水界面间的各种物理相互作用，并与离子附近水分子偶极矩波动的减少有关^[265]。该观点主要基于界面附近与体相不同的介电行为这一微观观察，早期谱方法表征和分子动力学模拟均曾捕捉到类似氢键网络的界面水分子定向排列行为^[266]，上述实验和模拟证据部分解释了常介电常数模型中溶质离子应当被疏水界面排斥从而形成离子耗尽层的矛盾^[267]，也因此使得氢氧根离子特异性吸附的机理在惰性疏水界面带电早期被广泛认同并用于各类机理模型的建立^[140,268-269]。然而，该观点的主要缺陷在于，氢氧根离子特异性吸附的原因不清晰，如果仅仅为由于镜像力、色散力等相关的非特异性物理吸附则难以与通常简单阴离子相互区分^[263]。带负电氢键网络中间层的观点部分继承了前面对界面水分子定向排列的机理解释并涉及复杂氢键网络的形成，具体认为非极性油界面会优先吸附少量氢离子，然后静电吸引异号氢氧根离子并通过氢键网络富集形成氢氧根离子负电层，最终使得紧密层由吉布斯分割面附近的氢离子和紧接着的带负电氢键网络层组成^[137,220,242-243]。该观点主要基于近年来分子动力学模拟技术的新发现，氢离子和氢氧根离子的这种交叠振荡分布特征容易从传统分子动力学模拟在惰性壁面附近的密度曲线结果上直观理解^[270]，而氢氧根离子的特异性吸附行为则由其氢键相互作用所解释^[271]。值得注意的是，与只添加氢氧根离子的模拟结果不同，已有同时或分别添加水合氢离子和氢氧根离子的界面带电模拟发现，吉布斯分割面层更易吸附氢离子从而带正电^[217,267,272]。这一发现与众多液滴/气泡电泳实验中观测到的界面带负电的结论相矛盾并一度引发剧烈争议，直到更大规模的模拟表明界面附近的水合氢离子和氢氧根离子均倾向于吸附到界面，但二者浓度分布均呈现振荡分布特征且氢氧根吸附量更大^[143,220,273]。

非极性油界面层的水分子及相关离子分布结构仍是学术界的前沿问题，可基于上述微观实验表征和模拟仿真结果得到的带电机理启发建立界面带电模型。值

得注意的是，以非极性油-水界面为代表的惰性疏水界面的带电机理和定量建模仍然不完善。由于非极性油作为惰性疏水界面，属于典型的单侧带电体系，因此适于采用基于间断界面模型开展带电机理建模。其中，GEL 模型常用于描述非极性油界面带电^[140,262]、其他惰性疏水界面带电^[268-269]、离子型表面活性剂的界面吸附^[235,254,274]等；MPB 模型则常用于界面张力对离子浓度依赖性的理论建模，较多用于气水界面带电和界面张力^[13,264-265,269,275-285]、空气中液膜分离压^[150,286-291]的建模而少数用于油水界面^[284]，这主要是由于气水界面混合层内溶质离子的作用势较为复杂^[286,292-301]。然而，在离子改变界面张力、电毛细现象、液滴电泳、离子调控电动流动等不同场景下，非极性油目前已有界面带电模型均与界面有效电势的实验结果相对偏差较大^[262,268-269,281]，氢氧根离子的饱和吸附位点密度也仍有争议（如表 1.1）。这主要源于对其特异性吸附的具体机制认识仍不清晰，而界面层氢键网络结构和疏水界面吸附能差异的机理模型仍然有待建立，故亟需结合可靠的界面带电量实验测量结果构建非极性油带电的定量解释模型，这还将为非极性油基于分离压的润湿模型提供双电层静电相互作用的基本参考^[302-303]。

表 1.1 惰性疏水界面氢氧根离子的饱和吸附密度

文献	Marinova ^[140]	Karraker ^[286]	Manciu ^[300]	Creux ^[243]	Leroy ^[269]
疏水相	二甲苯	空气	空气	非极性油 及空气	空气
$\Gamma_{\text{OH}^-,\text{max}}$ (nm ⁻²)	1/17	1/65	1/200	1/3	0.36 – 0.40

1.2.2.2 电动类测量系统的构建与输运机理研究

在众多测量液液界面带电特征的实验测量方法中，基于多相电动输运的电动类方法与实际应用紧密相关，其定量测量对实验仪器的分辨率和精度要求均适中，且可借鉴已较为成熟的固液界面电动测量方案，因此本文着重关注这类方法。从几何特征和历史发展的角度，可将其分为液滴电泳类和平直界面类两种方法。

液滴电泳类方法包括沉降电位和电泳两类，后者又可分为自由条件下的恒定电场电泳、约束条件下的恒定电场电泳以及交变电场电泳（即电声法）^[218,238,243,251,304-307]，其中以自由直流电泳和电声法最为常见。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。令人惊讶的是，有不少学者发现液滴的电泳迁移率行为在许多实验条件下与固体颗粒十分类似（被称作液滴电泳的类固体效应，简称“液滴固化”），而此后无论是基于直流电泳还是交流电声的油水界面带电测量研究，在从油滴电泳迁移率到界

面有效电势的转换中几乎不加说明地直接套用固体颗粒的对应理论,即在液滴表面采用无滑移边界^[1,6,308]。对于上述简化处理方式背后的机理,前人通常表面活性杂质抑制液液界面水动力学滑移和界面难流动抑制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简单解释,而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说理解释而不加验证地直接使用。近年来,尽管有综述针对油滴电泳与固体颗粒电泳的差异对简化处理方式进行批判性评述,但其中仍存在若干基础概念不准确和机理逻辑不清晰等不足之处^[309]。对此,这里批判性借鉴前人思路并结合近年来的建模模拟研究进展,指出表面活性杂质影响界面流变的论证缺陷,并强调液液界面水动力学滑移在理论建模中的重要性。

早期研究中,有学者认为只需微量表面活性杂质在界面吸附即可通过诱导 Marangoni 流动和增加界面有效粘性而抑制液滴内部环流。具体而言,在直流电泳方面,目前仅有早期来自会议报告的直接观测证据^[310],还有少数学者对组分相似相态不同或组分相同熔点上下的颗粒/液滴开展了电泳测量^[229,311]。而对交流电泳而言,液滴内部环流本应对跨界面振动的传播有重要影响,但有学者声称并未发现相关的实验证据^[6]。然而,界面流变对液滴直流电泳迁移率影响的重要性仍然存疑^[42]。前述有限实验证据仍然无法说明不存在表面活性物质和端部基团差异的纯净两相系统中液滴内部环流的作用机理重要性如何,其效力很大程度受限于所使用液滴材料在熔点附近较大的粘性系数以及实验体系中固有的表面活性剂干扰。实际上,液滴电泳类方法在操作过程中的核心难点在于需要制备由单分散液滴构成的纯净稳定的乳液体系,而近年来已有较为成熟的技术手段实现这一目的^[140]。而即使不存在界面水动力学滑移造成的内部环流,由于界面离子输运存在多种机理,电荷在作为软界面的液液界面上的扩散和电迁移仍然有可能造成电荷重分布,如对于有限长的油水界面存在电荷沿液液界面向下游不断累积的自发非均匀带电效应,此时将呈现出与固体颗粒完全不同的非对称电荷输运行为^[312-313]。

晚近的研究表明,即使允许液液界面的水动力学滑移,“液滴固化”效应仍然有可能存在。对于弱外电场条件下的介电液滴电泳,由于界面诱导极化带来的离子非均匀吸附导致界面张力梯度的存在,液滴电泳仍然可能对液滴本身粘性不敏感从而呈现出与颗粒电泳类似行为^[75,77,314]。不过,在更多情形下二者还是会呈现出较大差异,尤其是可能出现液滴反常逆行、迁移率反常弱化等机理。这种行为还可由薄双电层与较高界面电荷密度条件下造成的界面反向扩散部分抵消了原本的电渗实现,这一现象实际上也可视为某种意义上的界面张力梯度^[42,77,207,315]。具体而言,外电场驱动电渗流动的离子对流将诱导离子浓度极化,而对于金属或介电常数较高的胶体颗粒,外电场将在其表面诱导额外的自由电荷并与离子浓度极化相

耦合；这还可能进一步引发界面扩散渗效应，即当胶体颗粒前后缘存在给定的离子浓度梯度时，界面净电荷层将形成切向压力梯度（及可能的电场）驱动界面流体流动。尽管目前已有上述初步的机理认识，作为应用极为广泛的液液界面带电测量方法，液滴电泳目前仍缺乏合理有效的机理描述与定量预测，仍缺乏反映重要作用机理的形式化参数规律^[104,309,313,315-317]。其中，仅有早期少数测量工作对油滴电泳理论及其与固体颗粒电泳的差异有初步讨论，而对液液界面电动流动特点考虑仍不充分。特别地，目前仍然缺少充分考虑液液界面水动力学滑移效应、离子浓度极化效应且对界面带电量具有较广适用范围的电泳迁移率封闭解析解，其难点主要在于扩散层内多物理场耦合输运引发的非线性和跨尺度特征^[6,60,62,140,238,244,318-319]。

平直界面类方法包括两相电渗和两相流动电势两类，后者又可细分为射流型、旁路型和叠层型等多种几何构型^[33,235,252,254,320-321]，其与液滴电泳类方法相比具有独特的优势。首先，其电动建模更加简单直接准确，很大程度上避免了双电层内电荷弛豫影响^[322]；其次，其测量系统环境参数可行域更大，可以独立控制液液界面两侧的化学环境参数；再次，测量系统准备过程不受液滴分散环节限制，从而避免了杂质、多分散性、稳定性等因素影响。然而，由于需要开发新的测量装置且已有方法也存在各种技术和建模局限，因此这一类方法目前较少用于液液界面带电性质的测量。

两相平行电渗体系是最早在微流控系统中实现的电动多相流动系统，然而，对于用于流场显示的示踪颗粒表面带电，诸多研究均认为其电泳行为对界面附近流场影响可以忽略^[235,252,254,320,323]，但这一轻率处理对多相带电软界面的精密测量而言难以接受^[324-325]。而对于两相平行流动电势的实验研究，其最早可追溯到 Bull 和 Gortner 开展的电解质溶液向空气或油相自由空间射流实验，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^[33]。然而，由于当时的液液界面电动输运理论仍不完善，该研究中沿用了具有无滑移边界特征的固液界面流动电势理论，因而其关于气液或油水界面带电的定量结果需存疑，相关的初步理论建模研究主要集中在地质领域。近年来，随着微纳流控技术的蓬勃发展，液液两相流动电势重新进入了人们的视野。其中，陆续出现了含注液凹槽界面的浸液滑移表面流动电势^[127,167-168]、微流控系统内多流态两相流动电势^[172]等场景，这都为从固液界面到液液界面带电测量的拓展性方案设计提供了新思路。

然而，这类方法也存在相应的原理难点，即难以完全排除固壁带电对流动电势测量结果的影响。实际上，前人研究中通常不加讨论地忽略固壁带电对电动多相流动的影响^[200,326]，仍然未能准确识别该影响的重要性，其主要挑战在于百微米尺度多相电动输运体系的有效理论建模求解手段仍然匮乏。不仅如此，由于液

液界面易变形易流动且油相易导致溶胀、微纳尺度输运对精密测量要求较高，微流控系统中油水两相流动电势的准确测量还存在技术上的难点，包括如何在构建液液平直界面时抑制界面流动不稳定性、如何选取芯片材料以有效避免与油相的吸油溶胀、如何优化芯片结构设计以实现静水压力、电势或流场的高精度原位测量等，现有研究对此仍鲜有关注。

1.2.2.3 液滴电泳与多界面电动输运的理论求解

对于一般的电动输运问题，理论处理的主要难点通常在于界面带电量 ζ/V_T 较大、外加电场强度 B_E 较强或双电层厚度 $\lambda_D/a \equiv 1/\kappa a$ 较厚引发的强非线性输运行为，其中 ζ 为界面的 ζ 电势、 $V_T \equiv k_B T/e$ 为热电压、 $B_E \equiv E_\infty a/V_T$ 为外电场强度、 λ_D 为德拜长度、 a 为系统特征尺度（对于液滴为半径 R ）。在小参数渐近分析的近似求解方法中，根据选取参数的不同将获得不同的首阶理论形式和适用范围。这意味着其宏观解析求解往往需要抓住物理过程的主要矛盾、适当选取特定无量纲控制参数作量级假设。这里关注前述电动类测量方法中涉及的两类场景，即液滴电泳和含固液界面约束的多界面电动输运，简要介绍其理论求解方法，着重分析摄动渐近分析、薄双电层近似等方法的物理意义及适用性。

对于液滴电泳，与颗粒电泳类似地，结合量级估计的摄动渐近分析因其清晰的物理意义和显式的结果形式在近年来受到了越来越广泛的关注^[327-329]。

根据采取的小参数摄动策略不同，摄动近似求解方法可分为基于界面带电量 ζ/V_T 和/或外电场量级 B_E 参数展开的正则摄动展开和基于电荷分布尺度 λ_D/a 分区匹配的奇异摄动展开两类。对于选取 ζ/V_T 为小参数的方案^[14,330-332]，对应于界面带电量充分小的极限情形，其首阶近似理论为线化泊松-玻尔兹曼方程和双电层内建电场与外加电场诱导电势直接相加的线性叠加形式，但通常仅适用于 $\zeta/V_T \lesssim 1$ 并且 $B_E \lesssim 1$ 的情形。对于选取 B_E 为小参数的方案^[42,76,333-334]，对应于外场强度不大的极限情形，其首阶近似理论为物理场扰动（如 $\delta\phi$ 、 $\delta\mu_i(c_i)$ 、 $\delta\mathbf{u}$ 、 δp 等）的线性微分方程组，但通常仅适用于 $B_E \ll 1$ 的情形。对于选取 λ_D/a 为小参数的方案^[55,58,208-209,335]，对应于薄双电层近似的极限情形，其首阶近似理论为带电界面附近物理量（如 ϕ 、 c 、 $\mathbf{j}$ 、 $\mathbf{u}$ 、 T 等）的界面有效连接条件，但其通常仅适用于 $\lambda_D/a \ll 1$ 的情形。

从适用范围来看，基于小参数 B_E （及可能的额外小参数 ζ/V_T ）的正则摄动展开方法适用于外电场不是太强且外场诱导极化效应仍为线性的情形，优势在于其一般形式可推广至任意界面自发带电量 and 双电层厚度的情形，但通常需要数值计算而难以获得通用的解析解形式，且难以考虑强外电场下的非线性极化及有效迁移率对电场的非线性依赖行为。而基于小参数 λ_D/R 分区匹配的奇异摄动展开方法

则适用于薄双电层情形, 优势在于可以推广到任意界面自发带电量 and 强外电场诱导极化的情形, 低阶条件下可给出较为清晰的物理图像并获得较为通用的解析解形式, 但难以考虑任意双电层厚度下的电荷弛豫行为。而从应用场景来看, 采用低带电量假设或弱外电场假设的方法在早期的胶体与界面科学研究中十分常用, 而采用低带电量假设或薄双电层假设的方法则逐渐被拓展至物理化学流体力学领域的研究中。其中, 采用低带电量假设的方法的首阶理论形式通常简洁明了且应用方便, 但其高阶理论与采用弱外电场假设的方法类似, 通常不具有封闭解的结果形式且对外电场强度 B_E 的适用性十分受限, 因此在实际应用中鲜见于实验结果的解释。而对于采用薄双电层假设的方法, 其给出的界面有效连接条件可反映出清晰的物理图像, 并且薄双电层近似对于许多液液界面体系而言并不过分。

就介电液滴电泳的解析求解而言, 早期研究采用低带电量假设通常直接叠加双电层电场和外加电场作用, 由此可获得多种液滴内部电荷分布情况下的结果。然而, 其对外加电场作用下电势分布的影响依赖于液液界面的可极化性假设, 并忽略外场在界面诱导电荷效应对离子分布的扰动以及液滴前后缘离子浓度极化效应的影响^[59-60], 由此将导致气泡电泳迁移率为零的非物理预测^[77,213]。而弱外电场假设下给出的线性扰动问题尽管能够捕捉离子输运的各类非线性耦合和弛豫效应, 但通常仅能通过数值方法求解^[77,336]。为构建液滴电泳迁移率的理论定量关联式, 应当采用薄双电层假设下的奇异摄动方法, 这里将近年来的代表工作概述如下。Baygents 等在 1990 年基于界面线性吸附动理学纳入了界面自发吸附带电和跨界面离子输运的影响, 其指出可退化为经典漏电介电体模型, 但存在因界面过余法向离子通量导致的扩散边界层^[337]。Schnitzer 等在 2015 年基于热力学可极化界面假设, 通过线性吸附动理学本构纳入了界面自发吸附带电的影响并假定存在跨界面离子输运和非均匀带电, 并在中等强度外场下成功给出了内外解的渐近匹配条件^[315]。Mori 等在 2018 年同样基于热力学可极化界面假设, 基于界面分配系数纳入了界面自发分配带电的影响并假定存在跨界面离子输运, 发现电动多相流体力学理论在弱电解质条件下退化为经典漏电介电体模型^[313]。Schnitzer 和 Yariv 在近年来还关注了自发吸附带电的金属液滴在中等强度外电场下的双电层内离子输运对其电泳行为的影响^[207,338], 其随后还研究了气泡电泳在弱场下对界面带电以及强场下对电场强度的非线性依赖行为^[213]。Ma 等则在理想可极化和部分不可极化界面假设下, 分别给出了液滴和囊泡在强外场下界面离子输运和电势分布的有效界面条件^[101]。容易看到, 目前仍缺少有效解析高表面带电量下离子浓度极化对非极性油液滴电泳行为影响的解析求解方案和封闭形式的解析解。

对于多界面电动输运, 其理论求解方法通常依赖于具体的几何条件和流动工

况。这里主要关注两相平行电渗和复杂几何条件等系统的解析求解方法。

两相平行电渗与流动电势作为最简单的准一维电动流动现象，其求解通常依赖于问题的线性特征，因此常基于低带电量假设将原问题简化为线性泊松-玻尔兹曼方程进行求解^[339]。此外，有学者将两相电渗流动通过变量代换转化为了单一的稳态 Ginzburg-Landau 方程，由此可求得不依赖于低带电量假设的解析解^[340-341]。而对于复杂几何和混合边界条件下的电动流动问题，最常见的处理方式是基于薄双电层假设，对外区流动采用 Smoluchowski 滑移速度边界，这类似于电动流体力学中传统的边界层方法。例如，在旋转圆管内气泡电泳的研究中，Sherwood 基于气泡界面的无滑移条件假设并采用边界层方法给出了气泡电泳迁移率的定量表达^[308]。而对于非均匀滑移表面的电动流动现象，Squires 采用 Lorentz 能量互易定理将其简化为两个简化边界条件下的线性流动问题实现求解^[125]，该方法在具有线性流动特征的 Stokes 蠕流相区被广泛使用^[342]。对于浸液滑移表面电渗或流动电势这类流体流动与电荷输运耦合的情形，通常采用非平衡热力学的线性本构研究其中的输运系数^[4,126-127,167,343-344]，其有效滑移长度在各向异性表面情形还将具有张量形式^[124,168,202]。特别地，对于界面非均匀带电、非均匀滑移或有限曲率情形，非均匀电渗带来的表面电导效应在界面带电量较大时通常难以忽略，此时需要对此作考虑滑移对流效应的表面电导修正^[42,269]。

1.2.2.4 小结：非极性油带电量电动测量的定量建模与求解

以非极性油为代表的惰性界面带电机理研究有重要意义，但尽管在通常条件下带负电的效应被广泛接受且适用于间断界面模型描述，其具体的带电机理仍不清晰。近年来的实验和分子动力学模拟研究指出，界面附近的氢键网络可能是重要的特异性吸附带电机理，但相关定量刻画模型仍不完善。在广泛应用的电动类测量中，液滴电泳测量的理论建模常常忽视可能起到重要作用的液液界面水动力学滑移效应，而两相流动电势测量的实验系统构建和以定量评估固液界面电动效应影响为代表的理论建模仍然缺乏，其主要挑战在于电动输运的跨尺度特征导致难以定量求解。因此，亟需针对典型电动类测量系统原理，建立有效的理论模型和求解方法，开展非极性油界面电动输运机理研究，以定量揭示液液界面带电机理。

1.2.3 基于极性油的多相电动输运调控机理研究

本小节将首先介绍极性油构成的 ITIES 体系电动调控机理的研究现状，强调基于扩散界面模型开展数值模拟研究的重要意义。然后分析多相电动输运的现有数值模型研究并指出其建模局限，突出发展新的电动数值模型揭示新的液液界面电动输运机理的必要性及其挑战。

1.2.3.1 极性油电动调控的输运机理研究

两相平行电渗最早在 20 世纪 80 年代被用于测量气液界面的自发带电量, 被称为平直界面技术 (plane interface technique)^[235,252,254]。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^[200,326]、调控两相流量比^[345]或气液界面双电层定量建模研究^[320,323]等。自两相平行电渗流动驱动等实验文章发表以来, 陆续有学者针对相关系统开展了理论建模和解析求解, 如叠层式或同心圆构型解析解^[339-341,346-354]以及考虑界面滑移^[355]、选择透过^[356-357]、温度或惯性力^[358-361]、非牛顿本构^[359,362]等因素耦合的解析求解。

然而, 早期的相关实验及其定量理论建模大多未能考虑液液界面自发带电和分配效应的影响^[345]。2011 年, Choi 等首次完整考虑了液液界面可能的自发吸附带电和非均衡分配带电行为, 其界面连接条件成为后来绝大多数工作的标准处理^[339]。在此基础上, 丁兆东等关注纳米尺度通道内叠层式构型平行两相流的流动电势, 基于 Onsager 的不可逆热力学理论, 系统研究了这一体系的从机械能到电能能量转换效率, 发现该体系中存在的薄油层将同时增加输出功率和能量转换效率^[344]。然而, 由于液液界面的溶剂混合层厚度与其附近的扩散层厚度相当, 此时前者作为等效电容可能对界面的自发带电有重要影响, 对此前人研究鲜有考虑。不仅如此, 前人通常对界面带电机理 (涉及界面物理化学) 和界面电动流动 (涉及电耦合流体力学) 进行解耦处理, 目前尚缺乏基于带电液液界面系统真实物性和带电机理讨论吸附与分配带电相互耦合影响的研究。

在上述两相电渗和流动电势系统中, 系统的几何构型均为准二维微通道内的低维平行剪切流。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^[363-365]。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液滴以及含周期性微结构的浸液滑移表面两类, 本文重点关注后者。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^[203]。实际上, 浸液滑移表面在自然界和工程应用中广泛存在, 具有与超疏水表面类似的自清洁、防除冰、润湿调控、表面减阻等优良性能^[171]。由于其中液液界面具有易流动的特征, 近年来陆续有研究将其用于两相驱替强化、微纳尺度液体泵送和机械能量转换收集中^[124,126-127,167-168,202,343]。

一方面, 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。对于表面速度滑移对浸液滑移表面电渗的强化效应, 前人已有广泛研究。Squires 较早关注到非均匀滑移界面可能带来的电动流动现象, 采用薄双电层假设给出了表面的有效电渗滑移

速度与界面带电量、粗糙度与德拜长度之间的关联，并基于流量关系讨论了电渗泵的可能应用^[125]。然而，有研究表明，界面剪切可能带来凹槽内液体的流失（即耗尽效应）^[366]，由此可能带来浸液滑移表面的滑移性能失效^[367]。尚未有研究关注上述凹槽油相耗尽效应对浸液表面电渗滑移效应的影响，而这对于实际应用中的微纳尺度液体泵送等具有重要意义。

另一方面，由于流动电势来源于压力梯度带来的对流电流，因此浸液滑移表面对增大流动电势从而强化能量转换是十分有利的。对于浸液滑移表面主流通道中的流动电势效应，前人已有广泛研究，但仍局限于单侧吸附带电的惰性疏水体系^[127,167-168]。对于极性油和有机离子组成的 ITIES 体系，离子分配带电效应对其流动电势的影响机理研究尤为缺乏。Pascall 和 Squires 曾将浸液滑移表面作为液滴电泳的简化情形，考察了浸没有导电介电液体的滑移表面电渗机理^[42]。该研究基于极弱外电场和线性叠加假设，系统讨论了具有不同导电介电性质液体浸没凹槽的电动滑移效应，重点关注了表面电导效应对液液两相电渗流动的影响。研究指出，液液界面的滑移特征可以强化电渗速度，在界面带电量较大时还会表现出显著的表面电导效应，从而表现出对电渗流动的抑制效应。实际上，在切向非平衡输运条件下，凹槽内侧扩散层中的离子也可能向下游积累而引起凹槽内非零的流动电势。因此，当上下游存在压力梯度时，由于离子分配效应引发的双侧带电极化耦合，凹槽内同样可能呈现流动电势效应且其更易于串联收集，但目前对此仍鲜有关注。

值得注意的是，液液界面的电动输运通常呈现非线性特征，且系统几何往往不具有高对称性，因此常常依赖于数值模拟实现精确求解。其中，基于间断界面模型的数值模拟方法通常依赖于宏观理论中带有间断物理量的界面连接条件，或通过匹配渐近展开给出其有效边界条件。对于极性油-水界面体系的电动输运，间断界面模型往往难以自底而上捕捉液液界面溶剂混合效应对复杂分配吸附带电和切应力匹配关系的影响、且通常难以刻画跨界面离子输运的复杂动力学行为，而匹配渐近展开的有效边界条件往往只能给出特定小参数极限条件下获得、难以捕捉广泛条件下的界面非平衡输运行为。相比而言，扩散界面模型对界面附近的物性和物理场量采用连续分布的跨界面描述，因此有可能通过将界面物理化学性质与溶剂相分数相关联的形式，将溶质离子和溶剂分子流体背景的相互作用自底而上地纳入描述。这对于解析具有复杂带电机理和非平衡输运特征的极性油-水界面电动输运行为是十分必要的，也有助于给出间断界面模型的有效修正关联式。

1.2.3.2 多相电动输运的数值建模与求解

按照相界面的刻画方式,可将液液多相流动的典型物理模型分为混合物模型^[368-371]、相界面演化模型和粒子类模型三类,如图 1.8 所示。根据采用多相界面模型的不同,这里重点关注可能适于开展液液界面电动输运研究的基于有限体积的流体体积法(volume-of-fluid method,简称 VoF 方法)、格子玻尔兹曼方法(lattice Boltzmann method,简称 LB 方法)和基于有限元的水平集/相场方法(level set/phase field method,分别简称 LS/PF 方法)等三类采用扩散界面模型的数值模拟方法。

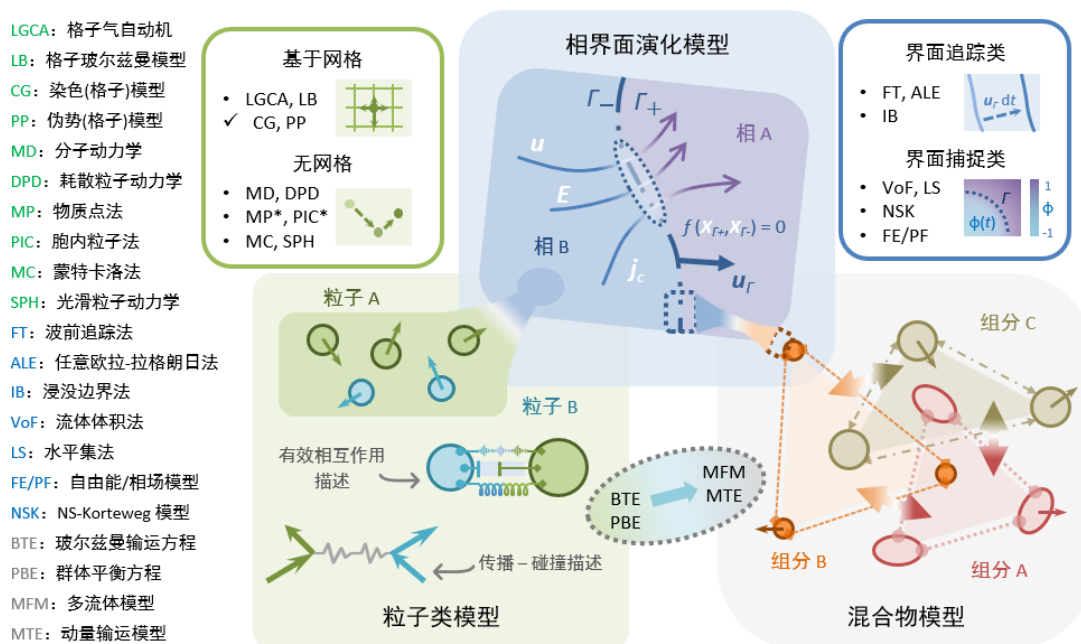


图 1.8 液液多相流动的典型物理模型与模拟方法。根据描述视角,可分为相界面演化模型、粒子类模型和混合物模型三类。其中,相界面演化模型可进一步细分为界面追踪和界面捕捉模型,而粒子类模型可进一步细分为依赖于网格的和无网格模型。

流体体积法采用连续力模型捕捉界面张力、应用有限体积求解器求解,并通过显式重构、特殊面插值或增加人工对流等方案抑制非物理的相界面扩散行为以捕捉尖锐界面^[372-373]。当前研究主要关注不带电组分的多相界面输运格式的构造,其单标量形式通过变量代换实现界面间断的消除、但界面守恒性较差,双标量形式则需要分析界面守恒方程实施显式重构、但界面重构成本较高^[372-374]。不仅如此,当前基于流体体积法的电动多相流动数值模拟通常对界面运动或电荷输运行为做了不同程度的简化,可能对结果产生较大影响,如假定液液界面可变形滑移但界面电势均匀分布^[375]、考虑离子扩散和液液界面可极化性但忽略界面自发带电^[376-378]。此外,水平集模型的守恒性通常相对较差,而界面解析为数值设置,且不具有坚实的热力学物理基础,因此难以适应电动多相流动精准捕捉界面多物理输运行为的需求。

实际上, 电动多相流动数值模拟研究多采用基于有限元的相场方法和格子玻尔兹曼方法。前者基于相场模型描述界面演化, 其平衡或非平衡热力学物理基础较好; 通常采用非结构网格、应用有限元求解器求解, 且界面分辨所需计算量通常较大。后者则采用介观分布函数描述, 具有准粒子图像和介观基础, 易于自然捕捉复杂界面并耦合多物理场, 常通过自底而上的方案设法与平均场模型吻合或诱导全新的集体涌现现象^[379-381]; 通常采用结构网格, 基于局域显式迭代求解。根据相分离和界面张力的实现方案, 后者采用的物理模型可进一步分为染色模型、伪势模型、自由能/相场模型等, 在多相界面传质上已有不少应用^[382-388]。

表 1.2 液液界面多相电动输运的常见介观数值模型对比

	相场模型	伪势模型	染色模型
代表工作	Rotenberg ^[389]	Rivas ^[317]	Riaud (传质) ^[383]
基本特征	假定平均场能量	假定离子相互作用	给定溶质浓度分布
带电机理	简单分配	简单分配	灵活适应给定分布
已有应用	离子分布	离子分布/液滴变形运动	各类界面传质

为描述液液界面附近离子的界面吸附和分配行为, 不仅需要应用 Nernst-Planck 方程描述界面双电层内包含扩散在内的离子通量, 还需要刻画溶质离子与两侧溶剂分子的相互作用和界面溶质离子的产生或消耗速率, 对应于不同可极化特征界面的带电机理和离子输运行为。对界面离子平衡态分布和非平衡输运选取的不同处理方案便划分出了不同类型的介观数值模型, 如表 1.2 所示。其中, 伪势模型给出显式构造两相溶剂分子与溶质离子相互作用的直接刻画^[317], 相场模型和染色模型均根据界面的倾向可极化或不可极化特征, 对 Nernst-Planck 方程或 Maxwell-Stefan 增加相应的附加自由能修正约束和界面附近的反应源项。相场与染色模型的不同点在于, 前者显式构造含有浓度梯度并反映组分跨界面特征的自由能形式^[389], 而后者则针对平衡状态下的界面溶质分布指定相应的活度系数拟合表达式^[383]。然而, 二者目前仍然仅限于简单分配带电条件下的液液界面描述, 且后者仍未拓展到多相界面的电动输运刻画中。

实际上, 目前针对电动多相流动具体系统的模拟研究仍然大多局限于介电或漏电液滴的变形流动^[390-398]和电润湿^[399-403]等场景, 其中只有部分研究考虑了界面自发带电和离子扩散行为的影响^[317,389,396-398,404-406]。在电流体力学的数值模拟中, 曾有研究对比不同的界面带电机理, 常采用界面电荷守恒模型的定性描述自发带电液滴的运动^[392,407-408]。然而, 由于未考虑自发带电双电层内电动输运带来的

额外切应力，其引发的液滴运动仍属经典电流体力学范畴，与电动多相流动范畴存在电泳迟滞效应的液滴电泳仍然存在本质差别，难以定量准确描述界面自发带电动理学行为。对于部分不可极化界面或热力学可极化界面的诱导带电情形，罗康等和刘强等提出了基于相场模型的数值模拟方案，但其中并未充分考虑界面自发带电效应^[378,397-398]。对于热力学可极化界面的自发吸附带电情形，也有研究直接基于电化学平衡假设给定电解质溶液内的电势分布并假定油相为介电液体，将界面有效电势直接赋在相参数的等值面上^[405-406]。然而，其仅能定性捕捉液滴电泳行为而难以给出准确的定量预测结果，且无法捕捉电荷在外场下沿界面存在切向极化的行为。而对于自发分配带电液滴，目前仅有少量工作给出了相应的相场或伪势模型刻画^[317,389]。不仅如此，当前基于扩散界面模型的多相电动输运数值模拟研究通常仅能给出纳米尺度体系在纳秒量级的非平衡输运结果，难以适应微米尺度体系的研究需求，急需建立有效求解方法。

总而言之，液液界面自发带电和界面离子非平衡输运等多物理行为难以同时刻画，尤其是自发吸附带电和允许离子沿界面运输的物理模型描述目前十分缺乏，而这恰恰对于揭示可能呈现界面非均匀吸附带电的极性油电动调控输运机理是十分必要的。实际上，分配吸附带电有效模型的构建本身也是现有极性油水界面带电机理建模研究的重要前沿问题^[34,40,383,409-410]。考虑到界面带电机理的定量描述是后续电动输运研究的基础，上述局限也极大限制了后续电动多相流动研究的可靠性。因此，有必要提炼现有机理模型的核心思想以实现模型间的衔接和统一，并在此基础上建立有效的求解方案。值得注意的是，MPB 模型为吸附和分配带电行为的统一描述提供了可能，其还具有易于耦合进界面电动流动和离子输运等动力学描述的优势，因此可能成为衔接液液界面带电机理和电动输运建模的重要桥梁。

1.2.3.3 小结：极性油多相电动输运调控的定量刻画与预测

极性油和 ITIES 体系对于电动多相流动调控有重要意义。尽管已有不少研究关注两相平行电渗或浸液滑移表面电动行为，但对极性油界面电动输运中溶剂混合层电容充电效应、真实系统离子分配和吸附带电竞争、界面两侧离子浓度极化耦合的影响仍不清晰。与此同时，解析求解难以适应任意几何下带电液液界面的多相多物理非线性跨尺度电动输运的定量研究，其间断界面模型中界面连接条件的标定也强烈依赖于扩散界面模型的求解。然而，目前液液界面电动输运的扩散界面模型难以同时描述自发吸附带电和界面离子非平衡输运等多物理行为，而扩散界面模型本身的数值求解成本也较高。因此，亟需发展有效描述自发吸附带电和允许离子沿界面运输的数值模型及相应的求解方法，以阐明前述极性油界面的电动输运机理。

1.3 研究内容及论文结构

总结前述研究现状，可将其主要研究挑战归结为：液液界面多相电动输运定量描述的物理模型及相关的定量求解方法仍不完善。实际上，这也是带电定量测量和输运定量调控手段不成熟、界面电动输运机理认识不清晰的主要原因。分析呈现上述局限的可能原因，则主要在于多相电动输运具有多物理、非线性、跨尺度特征，而非极性油和极性油构成的油水界面又具有迥异的带电机理和电动输运行为。因此，通常难以从单一的统计还原观点或唯象简化的通用视角实现对所有问题均物理适用且现实可行的定量描述和求解。

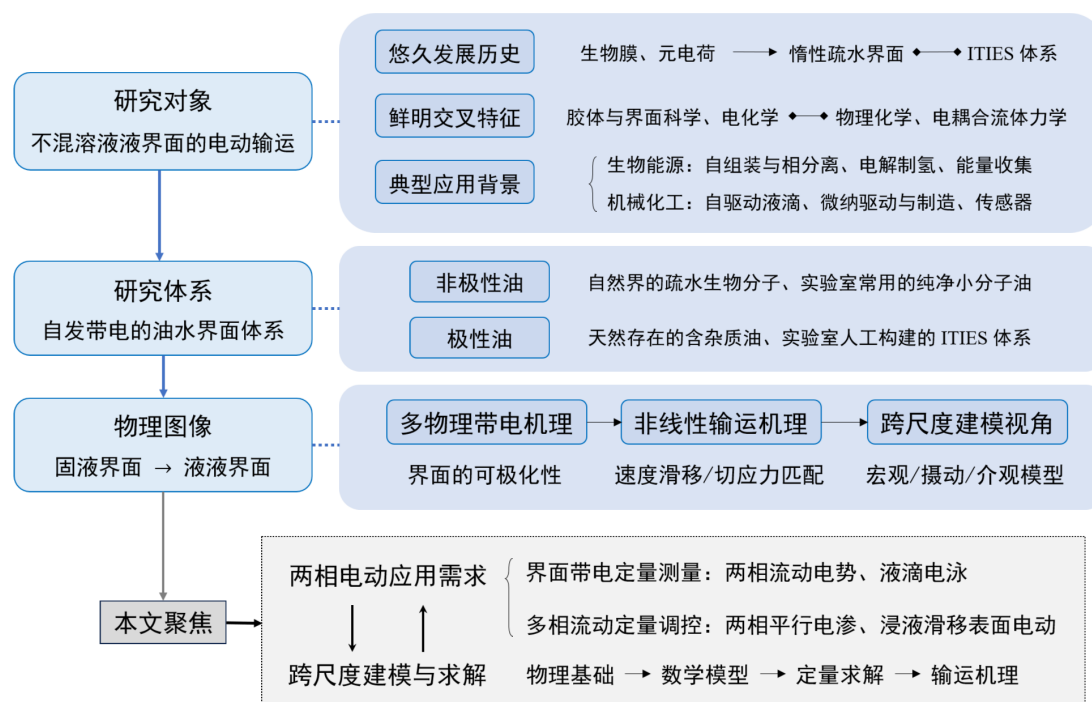


图 1.9 本论文引言逻辑与研究内容

对于液液不混溶两相界面的带电和电动输运机理研究，需要扩散界面溶剂混合层（介观视角）、间断界面连接条件（宏观视角）、渐近匹配有效边界条件（摄动视角）等多种视角相结合相衔接，以实现互补的有效描述。不仅如此，前述应用需求均同时涉及液液界面带电和电动输运，其中液液界面带电通常涉及前两种视角，而电动输运则通常涉及后两种视角、有时甚至可能同时需要三种视角。因此，需要采取带电和电动描述相结合、宏观与介观图像相结合的定量描述方案，并针对给定系统的尺度分离或外场特征，基于摄动方法的思想采用模型简化或约化的思路建立有效求解手段。本文即是对这一思路的初步尝试和探索，如图 1.9 所示。

如图 1.10 所示，本论文将聚焦液液界面多相电动输运机理的跨尺度建模和求解，基于非极性油和极性油各自的带电机理和电动输运行为特点，系统构建两类

典型油水界面体系的理论描述和求解方案。在此基础上，结合非极性油带电定量测量和极性油多相电动定量调控两类需求，遵循从简单到复杂的思路，对相关多相电动输运典型模型系统开展关键机理研究。

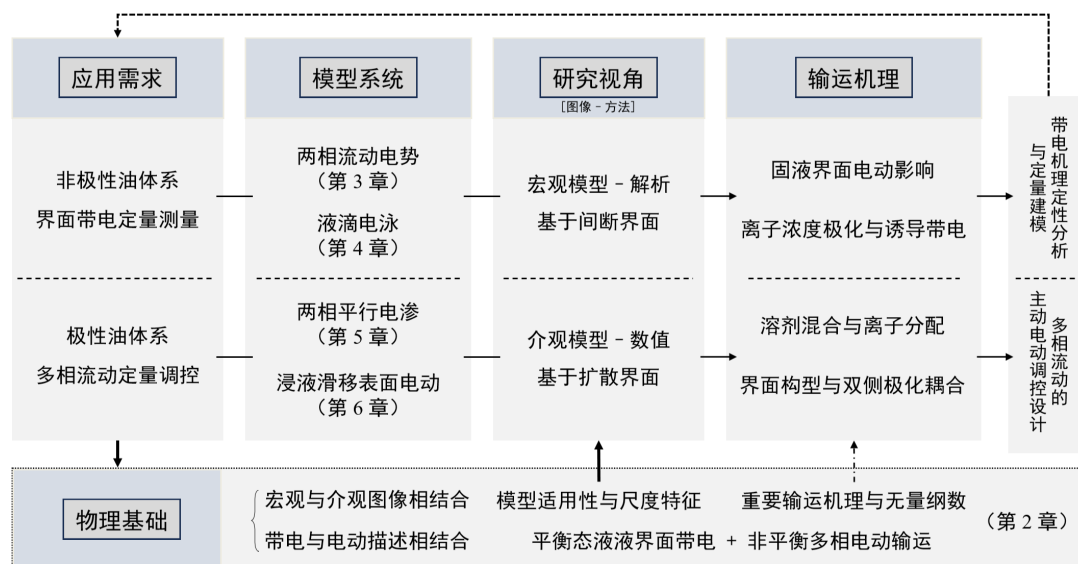


图 1.10 本论文研究思路与章节安排

第2章构建液液界面带电机理和电动输运的多视角基础理论和运输机理图像。系统梳理了前人已有的宏观间断界面模型描述，提出了介观扩散界面模型的描述视角、可实现自发分配和吸附带电及界面非平衡输运的统一描述，并突出了不同模型之间物理图像的区别与联系。在此基础上，通过分析两种模型的物理适用性和求解可行性，指出宏观和介观模型分别适合非极性油和极性油体系的电动输运行为研究并需要采取不同的定量求解策略，同时基于物理图像和数学模型提炼了一般情形下多相电动输运的关键特征参数和重要运输机理。

第3-4章聚焦非极性油带电测量实验的定量建模需求，综合带电和电动视角采用宏观模型研究其带电和电动输运机理。一是考察两相流动电势的理论建模与解析求解，并基于组内已有实验平台给出了相关评估和带电测量结果对比。二是考察液滴电泳的解析求解，并基于前人电泳实验结果给出了带电机理建模。

第5-6章聚焦基于极性油实现多相流动行为的定量预测需求，综合带电和电动视角采用介观模型研究其电动输运机理。一是针对两相平行电渗，考察了极性油分配吸附带电特征对其两相流动行为的影响机理。二是针对浸液滑移表面电动，探讨了极性油界面构型和分配效应对多相电动输运调控的影响。

第7章总结了本论文的主要结论与创新点，并展望了后续研究的潜在方向。

特别地，作为正文内容（第3章）的有益补充，附录A还总结了博士期间对两相流动电势原位测量平台优化的实验探索，讨论了其初步结果与后续改进建议。

第2章 基础理论建构：宏观与介观模型

根据液液界面多相流动及其界面离子输运描述视角的不同，电动多相流动的现有物理模型可分为间断界面宏观模型和扩散界面介观模型两类。前者重溶质分布输运的唯象描述，具体包括电流体力学模型^[72,78]、吸附带电电动模型^[207,213,315]、分配带电电动模型等^[101,313]，通常用于解析求解、少数用于数值模拟；而后者则重溶质-溶剂相互作用的机理解析，根据介观数值方法的类型分为相场模型^[389]、伪势模型^[317]、染色模型^[383]等，通常主要用于数值模拟。

本章将在前人研究的基础上，系统梳理前人已有的间断界面宏观模型描述、建立适用性更为广泛的扩散界面介观模型，突出不同模型之间物理图像的区别与联系。在此基础上，强调宏观和介观模型分别适合非极性油和极性油体系的电动输运行为研究并需要采取不同的定量求解策略，提炼多相电动输运的关键特征参数和重要输运机理，为后续的解析求解和数值模拟提供统一的模型和图像基础。其中，第2.1节将关注热力学平衡态，而第2.2节则将其拓展到非平衡输运行为。在此基础上，第2.3节分析了宏观和介观模型的物理适用性和求解可行性、强调了实现二者理论衔接的必要性和可能性，并基于定性物理图像和定量数学模型对多相电动输运现象的关键输运参数和重要输运机理展开了初步分析。

2.1 液液界面带电状态的热力学描述

为给出非均衡分配和特异性吸附等自发带电机制的统一描述，通常有间断界面和扩散界面模型两种方案，二者分别主要适用于非极性油和极性油带电的描述。在介绍两类模型在界面平衡态带电的具体形式之前，首先进一步讨论液液界面的转移和吸附自由能描述，然后介绍界面带电和离子分布的间断和扩散界面模型。值得注意的是，当净电荷扩散层特征厚度接近溶剂混合层厚度时，由于溶剂混合层有限厚度的电容充电效应，有必要基于扩散界面描述将给出溶剂混合层的电势跳跃，为间断界面模型提供边界条件。后面将要看到，对于液液界面的非平衡电动输运行为，扩散界面描述对其准确描述和定量求解也具有重要意义。

2.1.1 液液界面带电的自由能描述

考虑到液液界面的离子分配行为是其重要的特征行为，这里给出其基本的热力学描述。对于一般的可极化界面，可对组分 i 引入分配系数 P_i 的概念用于描述其在界面两侧溶剂中分配的倾向性，其在粒子统计层面与该组分的单粒子转移

自由能有关 $\Delta_{\alpha}^{\beta} g_{t,i}^0 \equiv -k_B T \ln P_i^{\beta/\alpha}$ [39]。溶质离子 i 的转移自由能定义为 $\Delta_{\alpha}^{\beta} g_{t,i}^0 \equiv \mu_{\beta,i}^0 - \mu_{\alpha,i}^0$ ，反映了该粒子与两侧溶剂的相互作用势差。定义组分 i 的单粒子标准相间电势（standard interphase potential） $\Delta_{\alpha}^{\beta} \varphi_i^0 \equiv -\Delta_{\alpha}^{\beta} g_{t,i}^0 / z_i e$ ，结合任一带电组分 i 的电化学势平衡，可推得平衡界面两侧电中性体相区域之间的电势差

$$\Delta_{\alpha}^{\beta} \varphi_{\infty} \equiv \varphi_{i,\infty}^{(\beta)} - \varphi_{i,\infty}^{(\alpha)} = \Delta_{\alpha}^{\beta} \varphi_i^0 - \frac{k_B T}{z_i e} \ln \frac{a_i^{\beta}}{a_i^{\alpha}} = \Delta_{\alpha}^{\beta} \varphi_i^{0'} - \frac{k_B T}{z_i e} \ln \frac{c_i^{\beta}}{c_i^{\alpha}}. \quad (2.1)$$

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

$$\frac{a_i^{\beta}}{a_i^{\alpha}} = \exp \left[-\frac{z_i e}{k_B T} \left(\Delta_{\alpha}^{\beta} \varphi_{\infty} - \Delta_{\alpha}^{\beta} \varphi_i^0 \right) \right] = P_i^{\beta/\alpha} \exp \left(-\frac{z_i e}{k_B T} \Delta_{\alpha}^{\beta} \varphi_{\infty} \right). \quad (2.2)$$

对于带电液液界面系统，离子活度在界面两侧的分配系数 P_i （或者等价地，转移自由能 $\Delta g_{t,i} \equiv \Delta_{\alpha}^{\beta} g_{t,i}^0$ ）在一定程度上决定了电化学窗口的宽度，从而决定了界面对可极化或不可极化特征的倾向性^[45,141,411-412]。本文约定，当 P_i 接近 1 时，称该带电液液界面为倾向不可极化的；反之，则称该为倾向可极化的。为简明起见，后文若单独提到可极化或不可极化界面而无前缀修饰时，除非特别指明外，均默认是指界面为倾向可极化和倾向不可极化的，而非理想可极化或完全不可极化的。

以不混溶电解质溶液界面中同一对阴阳离子分布在 α 和 β 相界面两侧的最简单情形 $B^+A^-(\alpha)|B^+A^-(\beta)$ 为例，联立内部的电中性条件（这里不考虑微纳尺度双电层重叠的情形^[413]）和各组分分配系数，容易求得其相间平衡电势为

$$\Delta \varphi_{\infty} \equiv \frac{\Delta_{\alpha}^{\beta} \varphi_+^0 + \Delta_{\alpha}^{\beta} \varphi_-^0}{2} \simeq \frac{k_B T}{2e} \ln \frac{P_+^{\beta/\alpha}}{P_-^{\beta/\alpha}} = -\frac{\Delta g_{t,+} - \Delta g_{t,-}}{2e}, \quad (2.3)$$

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

$$c_r \equiv \frac{c_i^{\beta}}{c_i^{\alpha}} \simeq \frac{a_i^{\beta}}{a_i^{\alpha}} = \sqrt{P_+^{\beta/\alpha} P_-^{\beta/\alpha}} = \exp \left(-\frac{\Delta g_{t,+} + \Delta g_{t,-}}{2k_B T} \right). \quad (2.4)$$

以上推导中利用了 $\gamma_+^{\alpha}/\gamma_+^{\beta} \simeq \gamma_-^{\alpha}/\gamma_-^{\beta}$ 的近似假设，并已记 $\Delta \varphi_{\infty} \equiv \Delta_{\alpha}^{\beta} \varphi_{\infty}$ 。由此可见，阴阳离子的分配系数差异（即“选择透过性”）会引起非零的分布电势。这意味着，阴阳离子的非均衡分配（imbalanced partition） $\Delta g_{t,+} \neq \Delta g_{t,-}$ 将引发液液界面带电，这构成了除（类似固液界面的）界面自发特异性吸附外的另一重要带电机理。

类比转移自由能，可针对特异性吸附定义相应的特异性吸附自由能 $\Delta_{\alpha}^s g_{a,i}^0 = \mu_{s,i}^0 - \mu_{\alpha,i}^0 \equiv -k_B T \ln K_{a,i}^{s/\alpha}$ 。这里 μ_{α}^0 为溶质离子与相 α 内部介电溶剂背景之间特异性相互作用相关的化学势，而 μ_s^0 为有限厚度溶剂混合层（界面相 s ）内溶质离子-溶

剂分子有效相互作用势在某种意义上的平均值，而 $K_{a,i}^{s/\alpha}$ 称为组分 i 从体相 α 到界面相 s 的吸附常数。特别地，假定标准参考状态下离子 i 从两侧体相到界面相的特异性吸附自由能相同，即 $\Delta g_{a,i}^0 \equiv \Delta g_{\alpha,a,i}^0 \equiv \Delta g_{\beta,a,i}^0$ ，则可写出包含特异性吸附和非特异性吸附的总吸附自由能

$$\Delta g_{\alpha,a,i}^{s,\text{total}} = \Delta g_{a,i}^0 + C_{\alpha,i} k_B T y_i, \quad (2.5)$$

$$\Delta g_{\beta,a,i}^{s,\text{total}} = \Delta g_{a,i}^0 + C_{\beta,i} k_B T y_i, \quad (2.6)$$

这里 $C_{\alpha,i}, C_{\beta,i}$ 是与 $\Delta \beta \varphi$ 无关的常数， y_i 为非特异性吸附行为的驱动势差。这里给出一种具体的实现形式，即表面活性剂离子的 Butler-Volmer 型吸附^[414]。其标准参考状态设定为 $\Delta \beta \varphi_\infty = \Delta \beta \varphi_i^0$ ， $C_{\beta,i} = C_{\alpha,i} - 1$ 且 $y_i = (z_i e / k_B T)(\Delta \beta \varphi_\infty - \Delta \beta \varphi_i^0)$ ，此时有 $\Delta g_{\alpha,a,i}^{s,\text{total}} - \Delta g_{\beta,a,i}^{s,\text{total}} = z_i e (\Delta \beta \varphi_\infty - \Delta \beta \varphi_i^0)$ ，这意味着具有非对称性的非特异性吸附行为的驱动力来自于平衡分布电势与单粒子标准相间电势的差值。如无特别说明，后文提及的吸附自由能均指特异性吸附自由能。

需要注意的是，尽管转移自由能可以给出相间平衡电势差与离子分配，吸附自由能可以给出形式上的线性特异性吸附，而界面热力学微分关系式还可以给出界面过剩离子与界面张力改变的一般关系，但上述热力学唯象描述本身均无法直接反映具体液液界面的特异性机理，还需要补充界面带电的本构模型以描述溶剂混合层附近特定溶质离子与溶剂相互作用。这里将简述相关的物理图像，相应的平衡态界面特异性吸附带电机理具体描述将在后文适当位置介绍，另见下面两小节中的基础案例。

对于离子分配效应，转移自由能的理论模型包括线性局域理论和非线性非局域理论等，前者采用 Born 势理论建立其与离子尺寸、离子荷电量及溶剂介电常数之间的关联，但其只考虑了局部线性静电效应，常高估溶剂化自由能的量级从而带来显著误差；而后者则进一步解析溶剂化效应及其非局域极化特征^[415]。对于离子吸附效应，吸附自由能则与溶质离子与特定液液界面之间的特异性界面物理化学作用相关，其中物理吸附对应于不发生电子转移的物理机制，包括水合-去水合作用、双亲结构、缺陷空位、镜像力等^[295]，而化学吸附则对应于溶质离子之间及其与溶剂组分之间发生电子转移的化学反应，包括弱电解质电离、离子交换、沉淀溶解、氧化还原、协同离子反应等^[45]。其中，由于后者通常涉及多种带电组分，因此其作用形式和描述方案将更为复杂。实际上，即使不存在特定组分在界面的化学反应，仅由界面物理作用也总会带来一定程度的物理特异性吸附效应，这来源于不同溶质离子在电荷、大小、极性等物理特性上的差异^[140]。

2.1.2 界面带电与离子分布的典型模型

2.1.2.1 间断界面类

间断界面模型将液液界面溶剂混合层视为厚度为零的几何面并看作单独的一相（记为 s 相），其中采用亨利定律和吸附等温线等模型描述界面带电量作为边界或界面条件，并结合广义双电层模型和泊松-玻尔兹曼方程描述离子浓度分布。其中，亨利定律主要用于界面两侧的组分分配行为，通常具有 $c_{i,\alpha}^s = H_i c_{i,\beta}^s$ 的形式，这里 X_α^s 代表物理量 X 在界面的 α 相一侧的值， H_i 则为离子 i 的亨利系数或称分配系数^[101,313,344]。而吸附等温线模型则用于特定组分 i_s 的界面特异性吸附行为，通常具有 $\Gamma_s = \Gamma_\alpha(c_{i_s,\alpha})$ 的形式，这里浓度 $c_{i_s,\alpha}$ 可根据模型特点选择 α 相一侧的局部界面量 $c_{i_s,\alpha}^s$ 或体相电中性区域对应量 $c_{i_s,\alpha}^\infty$ ，吸附等温线函数 $\Gamma_\alpha(c_{i_s})$ 的形式取决于溶质的性质及其与界面的作用形式^[76-77,315,344,416]。由此，结合由分配系数和电中性条件获得的界面两侧体相浓度和电势作为边界条件，扩散层内的离子浓度分布可通过求解如下泊松-玻尔兹曼方程给出^[39]

$$n_{i,\alpha} = n_{i,\alpha}^\infty \exp\left(-\frac{z_i e \varphi_\alpha}{k_B T}\right), \quad (2.7)$$

$$-\nabla \cdot (\epsilon_\alpha \nabla \varphi_\alpha) = \rho_e \equiv \sum_i z_i e n_{i,\alpha}. \quad (2.8)$$

其中， $n_{i,\alpha}$ 和 $n_{i,\alpha}^\infty$ 分别为 α 相及其电中性区域的组分 i 数密度，其单位为单位体积中的离子数（即 m^{-3} ）。为了更为精细地刻画油水界面附近非均衡分配和特异性吸附两种自发带电的离子分布，可采用 GEL 模型进一步描述。与固液界面相比，液液界面因离子可透过且存在溶剂混合层而使其离子分布形式的可能性更多，下面分别简介非极性油和极性油的典型 GEL 模型。

对于单侧带电的非极性油以及体系中只含简单无机离子的极性油界面，其离子分布与固液界面类似，可如图 2.1 所示分为平板电容形式的 Helmholtz 模型、考虑离子热运动的 Gouy-Chapman 模型、考虑离子有限体积效应从而将紧密层和扩散层相结合的 Stern 模型以及将紧密层进一步划分为特异性和非特异性吸附水合离子的 Grahame 模型^[418-420]。考虑一般的三电层情形，其紧密层可采用表面杂化（surface complexation）反应模型或吸附等温线（adsorption isotherm）动理学模型用于刻画吸附带电机理^[302,421]，扩散层则通过玻尔兹曼分布及静电泊松方程与体相电中性溶液相互关联^[302-303]。具体而言，将带电表面所在 0-平面上、紧密层离子所在 β -平面上、扩散层内的电荷面密度和电势分别记为 (σ_0, φ_0) 、 $(\sigma_\beta, \varphi_\beta)$ 、 (σ_d, φ_d) 。各层电荷间采用电容模型描述

$$\varphi_0 - \varphi_\beta = \frac{\sigma_0}{C_1}, \quad \varphi_d - \varphi_\beta = \frac{\sigma_d}{C_2}. \quad (2.9)$$

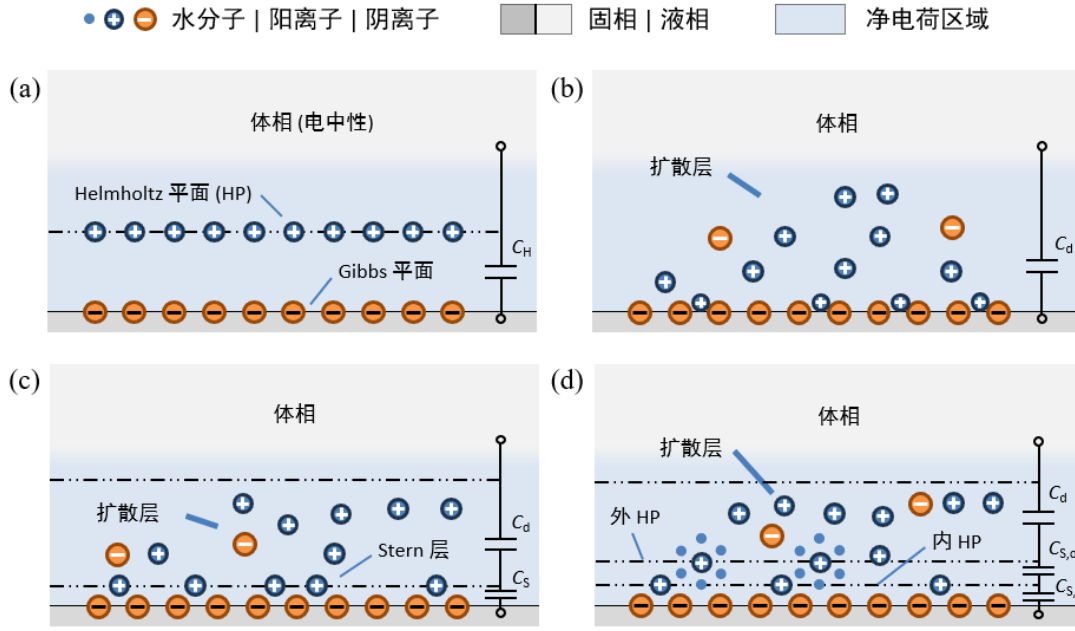


图 2.1 固液界面单侧双电层模型的演变历史。(a) Helmholtz 模型；(b) Gouy-Chapman 模型^[20-21]；(c) Stern 模型^[417]；(d) Grahame 模型^[22]。

系统整体满足电中性条件

$$\sigma_0 + \sigma_\beta + \sigma_d = 0. \quad (2.10)$$

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

$$K_m = \frac{\Gamma_S c_{M^+}^\infty}{\Gamma_{SM^+}} \exp\left(-\frac{e\varphi_0}{k_B T}\right) \quad (2.11)$$

为界面反应的平衡常数。由界面的 $>S$ 基团数恒定，有

$$\Gamma_0 = \Gamma_S + \Gamma_{SM^+}. \quad (2.12)$$

再结合 σ_0 和 σ_β 的定义，有

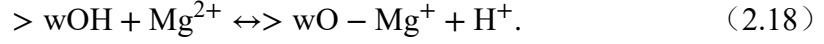
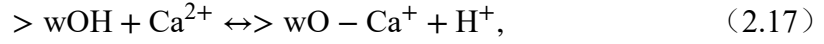
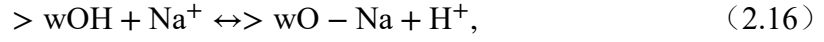
$$\sigma_0 = e\Gamma_{SM^+}, \sigma_\beta = 0. \quad (2.13)$$

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

$$\sigma_d = -\text{sign}(\varphi_d) \sqrt{2N_A \epsilon_w k_B T \sum_i c_i^\infty \left[\exp\left(-\frac{z_i \varphi_d}{k_B T}\right) - 1 \right]}. \quad (2.14)$$

联立即得单个独立双电层的 σ_d 和 $\varphi_d \simeq \zeta$ ^[302-303]。其中， c_i^∞ 为组分 i 在电解质溶液电中性区域的物质的量浓度， z_i 为该组分的电荷数。注意到在这里选取的界面杂化模型中， β -平面上的电荷量为 0，此时的三电层模型实际上退化成了狭义的双电层模型。对于实际的非极性油界面，化学反应的形式将更为复杂，这里给出了

弱位点含非特异性吸附的三电层模型的界面杂化反应^[262]



其中, $> \text{wOH}$ 为用于描述惰性界面附近氢氧根离子 OH^- 吸附行为的弱位点, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 被假定位于 β -平面。除界面杂化模型外, 吸附等温线模型也可用于特异性吸附带电机理建模, 例如 Stern 吸附等温线模型, 即界面吸附离子密度为

$$\frac{\Gamma_{i_s}}{\Gamma_{i_s, \max}} = \frac{x_{i_s}^\infty \exp \left[-(e\varphi_s + \Delta g_{a, i_s})/k_B T \right]}{1 + x_{i_s}^\infty \exp \left[-(e\varphi_s + \Delta g_{a, i_s})/k_B T \right]}. \quad (2.19)$$

这里假定了带电组分的饱和吸附密度为 $\Gamma_{i_s, \max}$, 且吸附反应对应于组分的有效吸附自由能 $\Delta g_{a, i_s} \equiv \Delta_{\text{w}}^s g_{a, i_s}^0$, $x_{i_s}^\infty$ 是界面吸附组分 i_s 在电解质溶液电中性区域的物质的量分数 (mole fraction)。由此可见, GEL 模型将净电荷分为紧密层与扩散层并采用集总参数描述, 其灵活性主要在于各类特异性吸附机制的描述。该模型通常用于以简单吸附带电为主的非极性油界面。

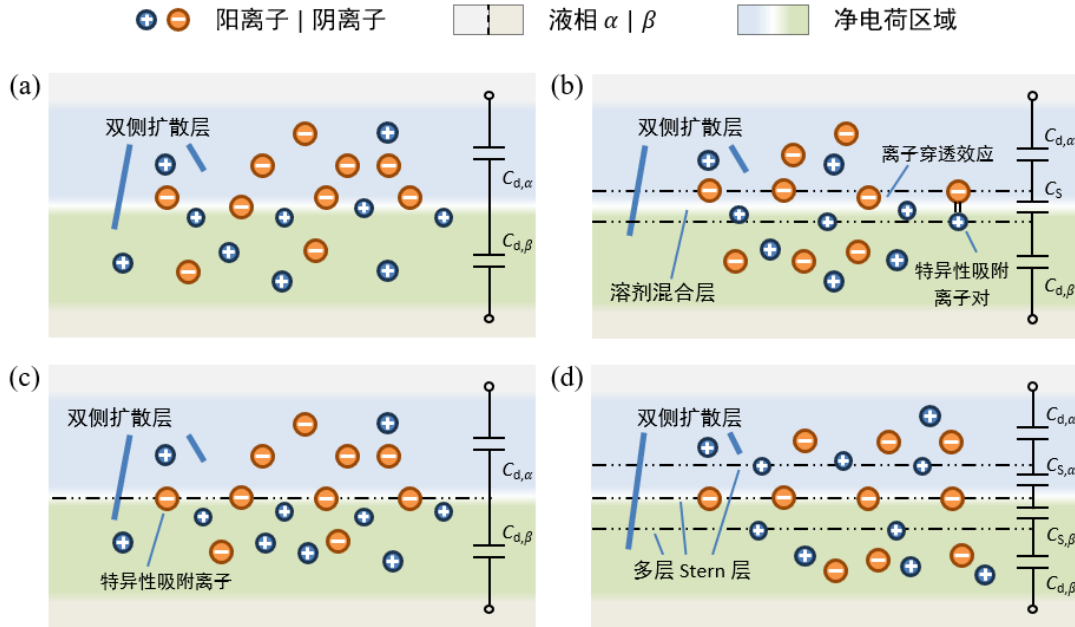


图 2.2 液液界面双侧扩散层模型的演化历史。(a) Verwey-Niessen 模型^[34,422]; (b) Gavach-Samec 模型^[423-427]; (c) Verwey-van den Tempel 模型^[35,428]; (d) Krylov-Kakiuchi 模型^[40,295,429]。

对于可能双侧带电的极性油, 本文首次梳理了其典型的双侧扩散层模型, 如图

2.2 所示。其中，Verwey-Niessen 模型^[34,422]和 Verwey-van den Tempel 模型^[35,428]均考虑了不同离子的分配系数差异，给出了类似 Gouy-Chapman 模型的双侧扩散层，后者还考虑了界面特异性吸附离子的贡献。上述模型允许存在除水合能外的额外分配效应，例如 Ohshima 曾研究了含给定体电荷密度的聚合物薄膜界面带电的场景，发现简单分配的 Donnan 模型在特定条件下可退化为简单吸附的双电层模型^[38,430]。然而，对于带有特异性吸附或化学反应的双侧扩散层^[431-432]，二者的等价性仍然未知。Gavach-Samec 模型^[413,423-426,433-435]则进一步考虑了溶剂混合层偶极子贡献的界面电势跳跃，并允许界面穿透离子、也可能有特殊吸附的离子对，其对界面电容可能产生额外的有效贡献。Krylov-Kakiuchi 模型^[429,436-439]则进一步考虑了界面吸附离子以及溶质离子有限体积效应贡献的双侧 Stern 层。其模型形式与前类似，这里不再赘述。

2.1.2.2 扩散界面类

扩散界面模型将液液界面溶剂混合层刻画为有限厚度的区域（可大致对应于间断类模型的界面相），并采用相参数 ϕ 刻画距界面不同有向距离 d_s 处的溶剂比例差异。常用的 Cahn-Hilliard 相场模型可给出平衡态相参数分布为 $\phi = \tanh(d_s/d_{pf})$ ，其在两侧液相内部几乎为 ± 1 而在界面溶剂混合层内取 $(-1, 1)$ ，注意这一平衡态解忽略了溶质离子对溶剂相参数分布的影响。特别地，不妨称 $d_s \in (-d_{pf}, d_{pf})$ 的区域为界面相，这里 d_{pf} 为溶剂界面层特征厚度，通常在纳米或亚纳米量级。

本文首次将扩散界面模型引入包含自发分配和自发吸附在内的液液界面离子分布的完整描述，这极大拓宽了扩散界面数值模拟方法在液液界面电动输运研究中的适用范围。通过引入关联附加自由能修正 $\Delta g_{t,i} \equiv \Delta_w^o g_{t,i}^0$ 、 $\Delta g_{a,i} \equiv \Delta_w^s g_{a,i}^0$ 与溶剂相参数 ϕ ，可实现各溶质离子 i 在界面附近与溶剂分子的特异性相互作用和浓度分布的定量描述。此时，可写出含附加自由能修正 $\Delta g_i(\phi) = \Delta g_{t,i}(\phi) + \Delta g_{a,i}(\phi)$ 的泊松-玻尔兹曼方程

$$n_i = n_{i,w} \exp \left[-\frac{z_i e \phi}{k_B T} - \frac{\Delta g_i(\phi)}{k_B T} \right], \quad (2.20)$$

$$-\nabla \cdot (\epsilon(\phi) \nabla \phi) = \rho_e \equiv \sum_i z_i e n_i, \quad (2.21)$$

则可给出跨界面离子浓度平衡态分布的近似刻画，其中 $n_{i,w} \equiv n_{i,w}^\infty$ 为水相电中性区域的离子数密度。需要注意的是，这里的附加自由能不仅包括溶质离子的溶剂化效应影响，还考虑了溶质离子的化学反应和可能的离子交换和关联作用等引起的有效附加势影响。

上述模型可以看作 MPB 模型从单侧带电界面系统到双侧带电界面的推广。在

MPB 模型中，电势和溶质离子浓度分布可以由静电泊松方程结合由界面带电机理模型确定的界面附加势和静电边界条件综合求解得到。其中，溶质离子 i 的界面附加势 W_i 可采用平均场自由能泛函理论或粒子模拟给出，而静电边界条件可包含界面零电荷面密度的惰性界面假设、给定界面离子吸附密度的吸附等温线模型等方案。下面以惰性界面静电边界为例，给出了针对理想可极化界面带电的一种典型物理模型^[13]

$$-\nabla \cdot (\epsilon_w \nabla \varphi) = \rho_e(y) \equiv \sum_i z_i e n_i(y), \quad (2.22)$$

$$n_i(y) = n_i^\infty \exp \left[-e z_i \varphi(y) / k_B T - W_i(y) \right]. \quad (2.23)$$

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

$$W_i = W_{0,i} \mathcal{H}(y - y_i^*), \quad \sigma_0 \equiv -\frac{d\varphi}{dz} = 0. \quad (2.24)$$

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

对于只包含两种溶质离子的带电液液界面系统，可基于扩散界面模型给出相应的跨界面自由能、离子浓度和电势分布示意，并大致划分为简单分配、简单吸附和分配吸附耦合等带电机理，如图 2.3 所示。

对于包含三种或更多种溶质离子的带电液液界面系统，其界面带电特征将更加复杂。这里按照离子分配行为划分出相应的典型可能体系，其具体离子浓度和电势跨界面分布可按与上边类似的理论模型给出^[39]。若记可极化界面中倾向于富集在 α 相的阴/阳离子种类数量为 $N_\alpha^\pm$ ，而 $\alpha - \beta$ 不可极化界面中的阴/阳离子种类数量为 $N_{\alpha-\beta}^\pm$ 。由此，可写出在实际应用中较为常用的组合包括两离子可极化界面 $(N_\alpha^\pm, N_\beta^\pm, N_{\alpha-\beta}^\pm) = (2, 0, 0)$ 或 $(1, 1, 0)$ 、四离子可极化界面 $(N_\alpha^\pm, N_\beta^\pm, N_{\alpha-\beta}^\pm) = (2, 2, 0)$ 、两离子不可极化界面 $(N_\alpha^\pm, N_\beta^\pm, N_{\alpha-\beta}^\pm) = (0, 0, 2)$ 、三离子部分不可极化界面 $(N_\alpha^+, N_\beta^+, N_{\alpha-\beta}^-) = (1, 1, 1)$ 、五离子部分不可极化界面 $(N_\alpha^\pm, N_\beta^-, N_{\alpha-\beta}^+) = (2, 1, 2)$ 等。若体系中还存在特异性吸附离子，则可以根据具体情形在上述分配行为的基础上增加相应的吸附自由能描述。由这里的讨论也可看出液液界面带电与固液界面相比的一个突出差别，即对于后者而言根据离子是否参与界面带电主控吸附反应、是否存在与固液界面的额外特异性作用可将其分为电势决定离子（potential determining ions）、特异性吸附离子（specifically adsorbed ions）和无关离子（indifferent ions），

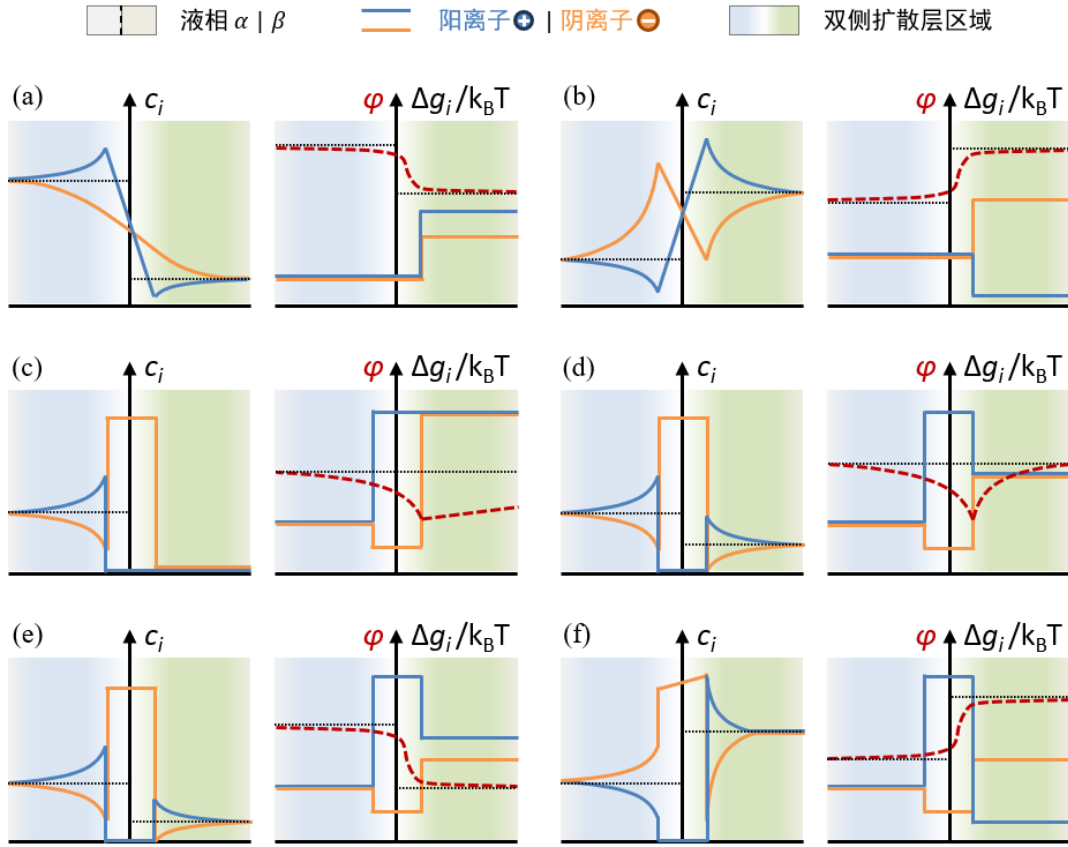


图 2.3 带电液液界面系统的跨界面离子浓度与自由能分布示意。(a) 同相形式的简单分配带电；(b) 反相形式的简单分配带电；(c) 耗尽形式的简单吸附带电；(d) 穿透形式的简单吸附带电；(e) 协同形式的分配吸附耦合带电；(f) 拮抗形式的分配吸附耦合带电。

而对于前者而言除惰性耗尽情形外几乎所有离子都应看作电势决定离子。

2.2 液液界面电动输运的宏观和介观理论描述

电动多相流动关注耦合溶质离子界面运输的不混溶多相界面流动，是典型的多相界面多物理运输过程。作为典型的界面多物理运输，体相控制方程描述是基础，界面连接条件的提法是关键。与通常的电中性组分传质不同，多相电动输运中的溶质离子作为带电组分，不仅具有因存在静电屏蔽作用而形成纳米厚度的净电荷扩散层并对外电场敏感的多物理、跨尺度特征，而且还具有在外电场作用下通过离子拖曳和界面扩散渗效应等机制与界面流动相耦合的多物理、非线性特征。

本节在系统梳理前人间断界面宏观模型的基础上，基于相场模型构建了液液界面电动输运的扩散界面介观描述，并指出了衔接宏观与介观模型跨尺度建模的重要性。第 2.2.1 小节给出了宏观电动输运理论控制方程和界面条件的一般形式，第 2.2.2 小节则着重讨论了界面输运涉及的宏观本构模型和介观描述。其中，在间

断界面宏观模型建模中，往往需要在界面组分连接条件的一般形式基础上增加适当的本构模型约束，以刻画特定界面体系的界面带电机理和界面离子输运行为等。本构模型中部分参数的标定往往依赖于对扩散界面模型的定量求解，进而通过电势、速度和切应力跳跃等界面连接条件的约化形式纳入间断界面宏观理论。特别地，当液液界面的溶剂混合层有限厚度效应带来的界面相电容充电、剪切应变率 and 浓度扩散渗效应不可忽略时，有必要直接采用扩散界面模型刻画。

2.2.1 宏观电动输运理论的一般形式

2.2.1.1 体相控制方程

体相控制方程方面，包括电动力学、流体流动和离子输运三部分^[76-77,440-442]。其中，由于各方程的输运参数与所在的相 α 有关，因此首次出现时均将其增加了下标 α 以表强调，而所有物理场量以及未加下标的输运参数可按照物性参数所指定的相 α 理解。与此同时，关于质量、电荷、组分等守恒场量及其传递过程中的各类通量，这里将基本按照 Bird 专著^[443]以及电动多相流体力学文章^[207,213,315]中的记号记录。具体而言，溶液的质量密度和电荷密度为 ρ 和 ρ_e ，组分 i 的物质的量分数、物质的量浓度和数密度则分别记为 x_i 、 c_i 和 n_i ，而组分 i 的质量通量、物质的量通量、数量通量和电流分别记为 j_i 、 j_i^* 、 j_i^{**} 和 i 。

电动力学上，与电流体力学类似地，电动流体力学的典型系统中通常总成立下述量级关系^[78,440]

$$\tau_p \gg \tau_E \gg \tau_B. \quad (2.25)$$

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

$$-\nabla \cdot (\epsilon_\alpha \nabla \varphi) = \rho_e = \sum_i z_i e n_i. \quad (2.26)$$

其中， φ 为电势， ϵ_α 为 α 相的介电常数。电动力学对流体流动和离子输运的影响，可通过动量方程中的电致麦克斯韦应力以及带电组分守恒方程中的电迁移项体现，当然还包括对离子扩散系数和可能的弱电解质电离平衡常数的静电作用修正^[78,404,444]。

流体流动上，在不可压缩流动条件下完整的连续性方程和动量方程为^[76-77,443]

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0, \quad (2.27)$$

$$\rho \left(\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} \right) = \nabla \cdot (-p\mathbf{I} + \mathbf{T}^\eta + \mathbf{T}^e). \quad (2.28)$$

其中， $\mathbf{u}$ 为溶液速度场， p 为压力， $\mathbf{I}$ 为单位张量， $\mathbf{T}^\eta$ 为牛顿粘性应力张量

$$\mathbf{T}^\eta = \eta_\alpha [\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^\top], \quad (2.29)$$

其与压力梯度项共同贡献的体积力为 $\mathbf{F}_N \equiv -\nabla p + \nabla \cdot \mathbf{T}^\eta = -\nabla p + \eta_\alpha \nabla^2 \mathbf{u}$ 。这里， η_α 为 α 相的动力粘度系数。 $\mathbf{T}^e$ 是麦克斯韦应力张量^[440,442]

$$\mathbf{T}^e = \epsilon_\alpha \left[\mathbf{E}\mathbf{E} - \frac{1}{2}(\mathbf{E} \cdot \mathbf{E})\mathbf{I} \right], \quad (2.30)$$

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

$$p_{\text{es}} = \frac{1}{2} \epsilon_\alpha a E^2, \quad C_\epsilon = \left(\frac{\rho}{\epsilon_\alpha} \right) \frac{\partial \epsilon_\alpha}{\partial \rho}. \quad (2.31)$$

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

$$\rho \left(\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} \right) = -\nabla p + \eta_\alpha \nabla^2 \mathbf{u} + \rho_e \mathbf{E} - \frac{1}{2}E^2 \nabla \epsilon_\alpha. \quad (2.32)$$

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

离子输运上，根据液体介电导电行为的差异有不同模型，这往往是不同研究的差异所在，主要可分为纯介电溶剂、强电解质溶液、弱电解质溶液等类型。这里按照模型形式的复杂程度由简单到复杂简述。

描述纯介电溶剂的完美介电体模型是最简单的情形，其内部不存在自由电荷，因此 $n_i = 0$ 且 $\rho_e = 0$ ^[392,407]。

对于作为良导电介体的强电解质溶液，不仅存在溶质离子作为自由电荷因而可以导电，还存在溶剂分子流体背景因而在内部可容纳有限的电场，并且溶质离子在运动过程中与溶剂分子流体背景的粘性作用及其导致的有限迁移率通常不可忽略。通常而言，可采用描述溶质离子输运的 Nernst-Planck 方程或 Maxwell-Stefan 方程刻画^[59,77]。其中，Maxwell-Stefan 方程^[14,445] 适用范围最广，可用于描述非

稀溶液非平衡输运

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + \nabla \cdot (n_i \mathbf{u} + \mathbf{j}_i^{**}) = 0, \quad (2.33)$$

其中离子 i 的数量通量 $\mathbf{j}_i^{**}$ 的具体形式为

$$\mathbf{j}_i^{**} \equiv -\hat{D}_{i,\alpha} n_i \frac{\nabla \mu_i}{k_B T} = -\hat{D}_{i,\alpha} (\nabla n_i + n_i \nabla \ln \gamma_i^\varphi). \quad (2.34)$$

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

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

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + \nabla \cdot (n_i \mathbf{u} - D_{i,\alpha} \nabla n_i - z_i e \omega_{i,\alpha} n_i \nabla \varphi) = 0. \quad (2.35)$$

其中, $D_{i,\alpha} \equiv \hat{D}_{i,\alpha}$ 为离子 i 在 α 相忽略了非理想溶液效应的 Fick 扩散系数, $\omega_{i,\alpha} \equiv D_{i,\alpha} / k_B T$ 则为离子 i 在相 α 内的迁移率。在近热力学平衡条件下有 $\partial_t = 0$ 和 $\mathbf{u} = 0$, 上述方程将进一步退化为泊松-玻尔兹曼方程, 在个别文献中也将其拓展到存在外场作用的弱非平衡条件并称之为 Poisson-Smoluchowski 方程^[312]。

对于作为弱导电介电体的弱电解质溶液, 建模方案最丰富, 但通常以上述离子组分输运模型为基础作相应近似处理。由于存在弱电解质在溶剂中的电离过程以及可能的界面自发带电机理, 因此还需要在离子组分输运方程中考虑化学反应带来的生成或消耗项, 并考虑界面自发吸附或分配带电行为, 这被称为修正 Saville 模型^[313]。除直接应用上述离子组分输运模型外, 在不同近似条件下还可以衍生出电荷输运模型、电荷注入模型等多种方案, 由此可衍生出固体边界和流体间界面处理的不同方式^[78,313,376,404,446-447]。刘强系统梳理了经典电流体力学中的各种模型^[404], 其指出当溶质分子的解离系数较小或忽略不同离子的扩散系数差别时, 离子组分输运模型可退化为相应的电荷扩散模型或电荷注入模型, 后者主要适用于单极注入时某种特定离子占据主导的特殊情形。

2.2.1.2 界面连接条件

界面连接条件包括界面力学匹配、界面电学匹配和界面组分连接三部分, 其中界面组分连接条件是核心, 而其描述的关键在于界面离子局部浓度 (或其通量)

及界面离子数局部守恒的关联刻画，对此本文针对前人文献进行了细致梳理和校对。与中性组分相比，带电组分的界面带电机理与离子输运动理学还需要电场耦合。

界面力学匹配条件包含连续性及应力连接条件，其具体形式为^[101,215,328,448]

$$\|u\| = 0, \quad \|(T^\eta + T^e)\| \cdot n = \|p\|n + \gamma\kappa_c n - \nabla_s \gamma. \quad (2.36)$$

其中， $\|(\cdot)\| \equiv \|(\cdot)\|_\beta^\alpha \equiv (\cdot)_\alpha - (\cdot)_\beta$ 表示物理量 $(\cdot)$ 在界面两侧从 α 相到 β 相“从外到内”的跳跃， $n \equiv n_{\beta/\alpha}$ 为从 β 相“向外”指向 α 相的单位界面法向量。 $\nabla_s = (I - nn) \cdot \nabla$ 为界面切向梯度算子，从而 $\kappa_c \equiv \nabla_s \cdot n$ 为局部界面主曲率之和。粘性应力张量 T^η 和麦克斯韦应力张量 T^e 前面已述，而界面张力系数定义为 $\gamma = \int_{-\infty}^{\infty} t \cdot T^\gamma \cdot t dn$ 。这里， t 为沿界面任意方向的单位界面切向量，而 T^γ 则为压力与界面相参数梯度 $\nabla\phi$ 相关的应力张量，其具体含义见下一段说明。注意，这里忽略了跨界面传质引起的额外动量通量贡献，这通常由相变和界面化学反应等强非平衡因素导致^[215]。为明确起见，这里将界面应力连接条件进一步按界面局部曲面坐标系的分量写明，有

$$n \cdot \|(T^\eta + T^e)\| \cdot n = \|p\| + \gamma\kappa_c, \quad (2.37)$$

$$t \cdot \|(T^\eta + T^e)\| \cdot n = -\nabla_s \gamma. \quad (2.38)$$

其中，界面切向应力平衡式右侧的界面张力梯度项 $\nabla_s \gamma$ 与界面离子的过余吸附量有关，具体理论形式可参考 Baygents 等人的文章^[76]。不过，对于液液界面电动输运涉及的大多数非表面活性离子而言，该项通常可以忽略。

实际上，压力张量 $P \equiv pI - T^\nabla \equiv -T^\gamma$ 来源于界面梯度自由能泛函一般形式中蕴含的动量通量守恒量^[215]，满足 $\int_{\partial\Omega} T^\gamma \cdot dA = 0$ （对于任意 $\partial\Omega$ ）。其中， T^∇ 为界面相参数梯度 $\nabla\phi$ 的贡献，在双组分的情形该应力可写为^[215]

$$T^\nabla \equiv \Lambda_\rho \nabla \rho_\alpha \nabla \rho_\alpha - \frac{1}{2} \Lambda_\rho |\nabla \rho_\alpha|^2 I, \quad (2.39)$$

其中， ρ_α 为溶剂 α 在溶剂混合层内的局部质量分数， Λ_ρ 则为梯度能量系数^[215]。在间断界面的极限下，上述压力张量的散度将贡献等效的面力 $\tilde{F}_\gamma d^2 S_\perp = \int_{d^2 S_\perp} T^\gamma \cdot dA$ 等项，这里 $d^2 S_\perp = dn \otimes \partial d\Sigma$ 为液液界面上以 dn 为轴的薄圆柱面， $d\Sigma$ 为液液界面微元、 dn 为液液界面上沿 n 方向的微元。将该面力具体形式写明，即对应于界面两侧的压力跳跃 $\|p\|n$ ，以及界面张力 $D(n)\gamma\kappa_c n$ 及界面张力梯度力 $D(n)\nabla_s \gamma$ ，其中 $D(n)$ 为以距界面距离 n 为自变量的 Dirac 函数。需要注意的是，对于双电层厚度与界面溶剂混合层厚度相当的情形，界面相的剪切应变率和溶质离子浓度引发的额外速度梯度和切应力梯度（表现为有效的界面张力梯度）可能无法忽略，此时还需要补充额外的切向速度跳跃 $\|u_s\| = \Delta u_s$ 和切应力跳跃贡献。

界面电学匹配条件反映了界面附近的场荷相互作用，其一般形式为^[313,449]

$$\|\varphi\| = 0, \quad \|\varepsilon \mathbf{E}\| \cdot \mathbf{n} = q_s, \quad \|\mathbf{E}\| \cdot \mathbf{t} = 0. \quad (2.40)$$

其中， $q_s = \sum_i z_i e n_{i,s}$ 为界面电荷密度， $n_{i,s}$ 为离子组分 i 的界面吸附面密度。利用上述界面电学匹配条件，可写出麦克斯韦应力张量界面跳跃的具体表达^[78]

$$\mathbf{n} \cdot \|\mathbf{T}^e\| \cdot \mathbf{n} = \|\varepsilon (\mathbf{E} \cdot \mathbf{n})^2\| - \left\| \frac{1}{2} \varepsilon E^2 \right\|, \quad (2.41)$$

$$\mathbf{t} \cdot \|\mathbf{T}^e\| \cdot \mathbf{n} = q_s \mathbf{E} \cdot \mathbf{t}. \quad (2.42)$$

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

界面组分连接条件则反映了界面带电机理及其附近的组分守恒特征^[328]。这里给出包含界面离子吸附的最一般的界面组分守恒条件，而将界面带电机理模型放到下一小节。界面组分守恒条件通常将界面 s 相看作单独的一相，由此可写出界面组分守恒的一般形式为^[58,76-77,315,450]

$$\frac{D_n n_{i,s}}{Dt} + n_{i,s} \kappa_c \mathbf{u} \cdot \mathbf{n} + \nabla_s \cdot (n_{i,s} \mathbf{u}_s + \mathbf{j}_{i,s}^{**}) + \|\mathbf{j}_i^{**}\| \cdot \mathbf{n} = r_{i,s}. \quad (2.43)$$

其中， $D_n/Dt = \partial_t + \mathbf{u}_n \cdot \nabla$ 为法向物质导数算子， $\mathbf{j}_{i,s}^{**} = -\omega_{i,s} k_B T \nabla_s n_{i,s} - e z_i \omega_{i,s} n_{i,s} \nabla_s \varphi$ 为界面离子切向通量， $\mathbf{j}_i^{**} = -\omega_i k_B T \nabla n_i - e z_i \omega_i n_i \nabla \varphi$ 为电化学势梯度导致的体相离子通量（即其不包含溶剂背景流体的对流作用）， $r_{i,s}$ 为界面反应源项。这里 $\omega_{i,s}$ 为离子组分 i 的界面迁移率， $\mathbf{u}_n \equiv \mathbf{n} \mathbf{n} \cdot \mathbf{u}$ 和 $\mathbf{u}_s \equiv (\mathbf{I} - \mathbf{n} \mathbf{n}) \cdot \mathbf{u}$ 则分别为界面法向和切向速度。由此可见，界面上的切向输运 $\mathbf{j}_{i,s}^{**}$ 和界面附近的法向输运 $\mathbf{j}_{i,n}^{**} \equiv \mathbf{j}_i^{**} \cdot \mathbf{n}$ 的平衡共同保证了界面组分浓度的守恒性；注意，这里忽略了额外法向动量通量的贡献^[72,215,440]。注意到

$$\nabla_s \cdot \mathbf{u}_s + \kappa_c \mathbf{u} \cdot \mathbf{n} + \mathbf{n} \cdot (\mathbf{n} \cdot \nabla) \mathbf{u} = 0, \quad \mathbf{n} \cdot \nabla_s = 0, \quad (2.44)$$

上式可改写为^[78]

$$\frac{D_n n_{i,s}}{Dt} + \mathbf{u} \cdot \nabla n_{i,s} + \nabla_s \cdot \mathbf{j}_{i,s}^{**} + \|\mathbf{j}_i^{**}\| \cdot \mathbf{n} = n_{i,s} [\mathbf{n} \cdot (\nabla \mathbf{u}) \cdot \mathbf{n}] + r_{i,s}. \quad (2.45)$$

若离子扩散系数的差异可以忽略，并忽略界面扩散，则上述离子输运模型可退化为电荷输运模型，此时可写^[78,397,440,442,451-452]

$$\frac{D_n q_s}{Dt} + \mathbf{u} \cdot \nabla_s q_s + \nabla_s \cdot \mathbf{i}_{s;M} + \|\mathbf{i}' \cdot \mathbf{n}\| = q_s [\mathbf{n} \cdot (\nabla \mathbf{u}) \cdot \mathbf{n}] + q_s^{\text{react}}. \quad (2.46)$$

这里 $\mathbf{i}_{s;M} = -\mathcal{K}_s \nabla \varphi$ 为界面电迁移贡献的电流， $\mathbf{i}' \equiv \sum_i z_i e \mathbf{j}_i^{**} = -D \nabla q - \mathcal{K} \nabla \varphi$ 为体相离子扩散和电迁移贡献的电流， q_s^{react} 为界面化学反应带来的电荷密度源项，其

中 $D = \omega k_B T$ 和 $\mathcal{K}_{(s)} = \sum \omega_{(s)} e^2 z_i^2 n_{i(s)}$ 分别为离子扩散系数和（界面）电导率。

此外，离子改变界面张力和润湿性也是液液界面电动输运的重要组成部分^[302-303]。关于界面张力的离子调控，其完整理论分析可参考 Baygents 和 Saville 分析液滴扩散泳的文章^[76]。该研究特别指出简单无机离子对油水界面张力的影响可忽略，而在表面活性剂情形的具体处理方式可参考 Volkov 等^[295,301]、Manikantan 等^[453] 和 Leal^[328] 的综述或专著。关于润湿性的离子调控，当前电动流动建模中采用的模型均是人为简单拟合的线性或非线性单调模型^[385-386,454]。这里给出离子改变润湿性的已有模型的数学形式。其中，线性模型^[454] 由对两个不同离子浓度下的接触角实验测量结果作线性假设得到

$$\theta_i = \theta_1 + \frac{c_i - c_1}{c_2 - c_1} (\theta_2 - \theta_1), \quad (2.47)$$

非线性模型则假定离子改变润湿性遵循类似 Langmuir 吸附等温线的规律^[385-386]

$$\theta_{(i,t)} = \theta_0 - (\theta_0 - \theta_{\min}) \frac{(c_2 - c_{(i,t)})(1 + K_{\text{eq}} c_1)}{(c_2 - c_1)(1 + K_{\text{eq}} c_{(i,t)})}, \quad (2.48)$$

其中物理量的定义见文献^[385]。不过，上述模型通常无法有效捕捉实际常见的非单调效应^[455]，且目前对离子改变润湿性的定量规律和特点仍不清晰^[456-458]。

2.2.2 界面输运的宏观本构模型和介观描述

表 2.1 多相电动输运界面连接的现有理论模型对比

	理想可极化	吸附可极化	分配可极化	扩散界面类
代表工作	Pascall ^[42] ; Schnitzer ^[213] ; Yang ^[416]	Saville ^[78] ; Baygents ^[76-77] ; Schnitzer ^[315]	Schnitzer ^[315] ; Mori ^[313] ; Ma ^[101]	Rotenberg ^[389] ; Rivas ^[317]
离子输运	Nernst-Planck 方程	Nernst-Planck 方程	Nernst-Planck 方程	Maxwell-Stefan 方程
离子分布	简单吸附	简单吸附	简单分配	简单分配
带电机制	自发/诱导带电	自发吸附带电	自发分配带电	自发带电
机理描述	无	吸附等温线	Donnan 平衡	界面粒子作用 势

2.2.2.1 宏观本构模型

由于液液界面可能存在自发分配-吸附等带电机理及其导致的物理量宏观间断，其具有多相界面处的静电作用与物理化学相耦合的多物理多相特征，这将导致界面附近的离子输运动理学行为的宏观描述较为复杂。根据对界面带电机理和界面离子输运行为的不同假定，可将界面电学匹配和组分连接条件分为不同的宏观模型（如表 2.1 的前三列所示）。下面简要分析这些模型的主要特点。

一方面，界面带电机理主要对应于界面电荷密度 q_s 的本构模型。对于诱导带电的理想可极化界面，通常采用电学匹配条件以及液滴内部电荷守恒 $Q_{\text{int}} = \int_{\Sigma} q_s d\Sigma = Q_0$ 代替，这里 Q_0 为提前给定的液滴总带电量^[207,316]。对于自发带电的热力学可极化界面，其通常依赖于吸附分配平衡模型的局部准平衡假设，其上组分面密度可通过动理学平衡关系与其两侧邻近体相相关联。例如，基于局部吸附等温线 $c_{i,s} = \Gamma_i^{\alpha}(c_{i,s}^{\alpha})$ 的自发吸附条件和基于局部亨利定律 $c_{i,s}^{\alpha} = H_i c_{i,s}^{\beta}$ 的自发分配条件等，其中 H_i 为组分 i 的亨利系数或称分配系数。而对于部分不可极化的弱导电介电液体界面，除可采用上述自发带电机理直接刻画外，还可采用电流体力学中基于离子输运模型升尺度的粗粒化有效界面条件代替以捕捉低阶电动效应，其通常表达为漏电介电体模型的形式^[313]。有研究表明，该模型还可适用于良导电介电体界面的多相电动输运^[315,337]。

另一方面，界面离子输运模型主要对应于界面切向和法向离子通量 j_s 和 j_n 以及界面反应源项 r_s 的具体约束，如是否不可极化、是否忽略对流、是否忽略扩散、是否存在化学反应等，其反映了离子界面输运的特征行为^[313,315]。需要特别注意的是，这里综合采用了偏重物理角度的传质动理学视角和偏化学角度的反应动力学视角。其中，前者常见于液液两相物理萃取或相变传质中，关注以溶剂化和吸附动理学为代表的跨界面离子输运，其采用基于准平衡模型^[76-77,313,315,337]、简单吸附动理学或界面纳米尺度范围内相互作用自由能等有效描述^[389]；而后者常见于液液两相电化学中，关注以界面化学反应为代表的跨界面离子输运，其采用简单反应动力学^[58]或 Butler-Volmer 型方程^[45,141,411-412,459-465]等有效描述。实际上，对于一般的离子非平衡输运动力学过程，外加电场的法向分量将诱导离子跨界面重分布甚至在界面不可极化情形诱导产生跨界面电流，需依照界面离子输运的控制步骤分类讨论。若为界面传质控制，则需要解析离子弛豫至新的准平衡态的过程，此时可采用界面附近的非平衡势梯度近似描述跨界面通量；若为界面吸附控制，离子的跨界面输运过程较为缓慢，此时需代之以界面物理化学的非平衡动理学描述。本文模型主要适用于前一种情形，并在传质动理学视角基础上进一步耦合了液液多相界面附近离子的对流反应扩散行为。

值得特别指出的是，对于含自发带电的情形，Schnitzer 等^[104,315] 和 Mori 等^[313,397] 分别基于自发吸附带电和自发分配带电假设，给出了相应的从电动多相流体力学到经典电流体力学的模型衔接关系，其中后者的主要衔接细节见表 2.2。具体而言，当系统满足 $\nabla \cdot (z_i e \omega_{i,\alpha} n_i \mathbf{E}) \gg \nabla \cdot (D_{i,\alpha} \nabla n_i)$ 时，电荷扩散模型中的扩散项可忽略不计，由此可在匹配渐近展开的意义下退化为 Taylor-Melcher 模型（此即漏电介电体模型）或电迁移模型的升尺度粗粒化描述。其中，前者通常对应部分不可极化界面的诱导带电情形，而后者通常对应于唯象给定总电荷量的自发带电情形，其界面条件可写为与前述理想可极化界面类似的界面局部电荷守恒形式。

表 2.2 电动多相流体力学到经典电流体力学的模型衔接

	修正 Saville 模型	电荷扩散模型	Taylor-Melcher 模型	电迁移模型
代表工作	Baygents ^[77,337] ; Zholkovskij ^[466] ; Schnitzer ^[315]	Kupersh ^[396] ; Luo ^[397-398] ; Mori ^[313]	Sherwood ^[74] ; Feng ^[467]	Hua ^[407] ; Li ^[392]
系统电特性	一般导电介电体	弱导电介电体 极限	弱导电介电体 极限	弱导电介电体 与弱电场
电荷输运	离子守恒	电荷守恒	电荷守恒	电荷守恒
带电机制	外场诱导或自发分配	外场诱导或自发分配	外场诱导	自发分配（唯象指定）
离子分布	离子分配	离子分配	均衡分配	非均衡分配 （总量恒定）
双电层解析	是	是	否	否

2.2.2.2 扩散界面介观描述

与间断界面宏观模型相比，扩散界面介观数值模型提供了细致刻画界面溶质离子和溶剂混合层相互作用的手段。本文将介绍多相电动输运的典型介观模型——相场模型^[389]，其可用求解器类型较为广泛（如有限元方法、格子玻尔兹曼方法等）。这里，本文采用准平衡热力学的视角首次给出了对分配和吸附带电的统一描述模型框架。

前文已提到，相场模型采用序参数（order parameter，或称相参数）刻画有限厚度相界面的位置，可采用 $\phi \equiv (n_\beta - n_\alpha)/(n_\alpha + n_\beta)$ 标记，其中 n_α 为 α 相溶剂分子

的粒子数密度，从而 $\phi = -1$ 和 $\phi = 1$ 分别对应 α 相和 β 相内部区域。相参数的演化采用相场方程描述，这里采用具有相参数守恒特征的 Cahn-Hilliard 形式^[215]

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + \nabla \cdot (\phi \mathbf{u}) = \nabla \cdot (\mathcal{M}(\phi) \nabla \mu_\phi). \quad (2.49)$$

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

$$\mu_\phi \equiv \mu_\phi^{\text{mix}} + \mu_\phi^{\text{spec}} + \mu_\phi^{\text{el}}, \quad (2.50)$$

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

具体而言，溶剂混合效应的贡献 μ_ϕ^{mix} 可采用描述溶剂混合物化学势 Landau-Ginzburg 自由能获得^[468-469]

$$\begin{aligned} \mathcal{F}^{\text{solv}}[n] &= \int_{\Omega} d\mathbf{r} \left[n_{\text{solv}} k_B T (\ln n_{\text{solv}} - 1) + \frac{\Lambda_\phi}{2} \left((\nabla \phi)^2 + \frac{(\phi^2 - 1)^2}{2\epsilon_{\text{pf}}^2} \right) \right] \equiv \mathcal{F}_{\text{solv}}^{\text{ideal}} + \mathcal{F}^{\text{mix}}, \\ \Rightarrow \mu_\phi^{\text{mix}} &\equiv \frac{\delta \mathcal{F}^{\text{mix}}}{\delta \phi} / V = \Lambda_\phi \left[-\nabla^2 \phi + \frac{(\phi^2 - 1)\phi}{\epsilon_{\text{pf}}^2} \right]. \end{aligned} \quad (2.51)$$

这里 $n_{\text{solv}} = n_\alpha + n_\beta$ 为两相溶剂分子的局部粒子数总密度， Λ_ϕ 为梯度能量系数^[215]， ϵ_{pf} 为界面溶剂混合层的特征厚度参数（其与前文特征厚度参数的关系为 $d_{\text{pf}} = \sqrt{2}\epsilon_{\text{pf}}$ ），其中后两者与界面张力系数的关系为 $\gamma = (2\sqrt{2}/3) (\Lambda_\phi / \epsilon_{\text{pf}})$ 。有文献指出，上述自由能形式仅对两相溶剂状态方程形式相同的情形适用^[381]。特异性作用有效势和静电相互作用对应的自由能形式可写为^[389,421,470]

$$\begin{aligned} \mathcal{F}^{\text{ions}}[\{n_i\}] &= \int_{\Omega} d\mathbf{r} \sum_i n_i \left[k_B T (\ln n_i - 1) + \mu_i^0(\phi) + \frac{z_i e \varphi}{2} \right] \equiv \mathcal{F}^{\text{ideal}} + \mathcal{F}^{\text{spec}} + \mathcal{F}^{\text{el}}, \\ \Rightarrow \mu_\phi^{\text{spec}} &\equiv \frac{\delta \mathcal{F}^{\text{spec}}}{\delta \phi} / V = \sum_i n_i \left(\frac{\partial \mu_i^0(\phi)}{\partial \phi} \right), \quad \mu_\phi^{\text{el}} \equiv \frac{\delta \mathcal{F}^{\text{el}}}{\delta \phi} / V = \frac{E^2}{2} \left(\frac{\partial \epsilon(\phi)}{\partial \phi} \right). \end{aligned} \quad (2.52)$$

上述形式可通过与体相水溶液化学势平衡得到^[421]，其中参考化学势 μ_i^0 可由反映特异性作用有效势的界面附加自由能修正给出。由上可见，溶质离子的分布（包含有效渗透压的贡献）和界面自发带电形成的电场（包含镜像作用势的贡献）都将影响带电液液界面溶剂混合层的等效厚度和内部压力分布^[389,471]。在实际计算中，若对溶剂混合层内部的溶质离子分布以及界面压力分布的计算精度要求不高而只关注溶剂混合层的集总效应，可将溶剂化学势近似取为 μ_ϕ^{mix} 并对溶剂混合层厚度 ϵ_{pf} 做有效修正。

为完整起见，也写出多相电动输运涉及的静电场泊松方程

$$-\nabla \cdot (\epsilon(\phi) \nabla \varphi) = \rho_e \equiv \sum_i z_i e n_i, \quad (2.53)$$

以及相应的稀溶质组分、质量、动量的守恒方程

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + \nabla \cdot (n_i \mathbf{u}) = \nabla \cdot (\omega_i(\phi) \nabla \mu_i) + r_i, \quad (2.54)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0, \quad (2.55)$$

$$\rho(\phi) \left(\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} \right) = \nabla \cdot (\mathbf{T}^\eta + \mathbf{T}^e) + \mathbf{F}^\gamma. \quad (2.56)$$

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

$$\mu_i \equiv \frac{\delta F^{\text{ions}}}{\delta n_i} / V = \mu_i^0(\phi) + k_B T \ln n_i + z_i e \varphi. \quad (2.57)$$

动量方程中牛顿粘性应力、麦克斯韦应力和连续力形式的界面张力写为

$$\mathbf{T}^\eta = \eta(\phi) [\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T], \quad (2.58)$$

$$\mathbf{T}^e = \epsilon(\phi) \left[\mathbf{E} \mathbf{E} - \frac{1}{2} (\mathbf{E} \cdot \mathbf{E}) \mathbf{I} \right], \quad (2.59)$$

$$\mathbf{F}^\gamma \equiv -\nabla p - \phi \nabla \mu_\phi^{\text{mix}}. \quad (2.60)$$

其中， $p = p^{\text{ideal}} + p^{\text{mix}} + p^{\text{spec}}$ ， $p^{\text{ideal}} = (n_{\text{solvent}} + \sum_i n_i) k_B T$ ，而 p^{mix} 和 p^{spec} 分别为溶剂混合效应和特异性作用有效势的贡献，其具体形式不直接影响动量方程中速度场的演化。需要注意的是，上述方程涉及了众多物性参数，如溶剂介电常数 ϵ 、溶质离子 i 的迁移率 ω_i 、流体的密度 ρ 和动力粘度 η 等。在局部热力学近平衡假设下，相应的跨界面分布可采用与相参数 ϕ 相关联的插值函数形式给出^[294]。

2.3 多相电动输运的模型适用性与特征参数

2.3.1 宏观和介观模型的适用性分析

引言部分已经指出，本文将重点关注倾向可极化的油水界面。这一要求在间断界面模型中的实现是直接的（见第 2.2.2 小节），而在扩散界面模型中的实现需要额外讨论。本文采用基于附加自由能修正的平均场有效描述，并对液液界面电动输运采用非平衡热力学描述方案，其要求带电界面系统处于热力学近平衡态，且界面在输运过程中维持界面物理化学意义上的准平衡态。下面首先分析本文扩散界面模型的适用性，然后明确非极性油和极性油等不同体系在物理描述与定量求解层面的模型选取方案，并从更广泛的视角进一步考察液液界面电动输运的尺度特征及宏观与介观模型的可能适用场景。

在平衡态带电特征方面，虽然前文给出了转移或吸附自由能的直观含义并通过附加自由能修正的方式给出了非均衡分配和特异性吸附两种典型带电机制的统一描述，但这种唯象分类仅可提供对带电液液界面附近离子和电势平衡分布的一种平均场有效描述。一方面，转移或吸附自由能仅是不同带电界面系统中溶质离子-溶剂分子流体背景各类相互作用的一种粗略分类。具体而言，其将实际的溶质离子与溶剂界面附近区域相互作用简单抽象为了两类，即溶质离子与界面两侧均匀液相间的相互作用差异对应的离子选择透过性，以及溶质离子与均匀液相与界面溶剂混合层间相互作用差异对应的离子特异吸附性。欲使适应粗粒化建模的自由能描述符合真实物理，需自底向上解析界面纳米尺度范围内的复杂作用机制与具体作用势分布。另一方面，单粒子自由能描述本质上是对界面离子复杂多体行为的平均场近似，因此其对关联行为只能采用依赖于特征参数或方程形式的有效修正，这里的关联行为包括双侧扩散层静电吸引或排斥作用、溶剂混合层离子穿透或近饱和吸附带来的体积排斥作用、溶剂混合层非均匀介电常数镜像力与非局域静电作用等^[472-475]。不过，这些问题已经超出了本文讨论的范围。

在非平衡电动输运方面，这种将粒子与溶剂背景或固体界面的相互作用势嵌入粒子输运方程的做法并不鲜见。近年来在中性组分的微纳尺度单相流动中已有部分文章采用，而在胶体颗粒系统和电解质溶液系统等输运建模中的广泛应用也早已有之，不过其通常限于单一溶剂背景体系。在液液多相界面的情形，修正相互作用势曾经被引入中性组分的跨界面输运行为^[383]，而 ITIES 系统平衡态带电机理建模中也有将复杂相互作用势纳入泊松-玻尔兹曼方程的做法，但后者仅限于界面附近的平衡态离子分布结构建模^[468-469,471]，含离子的液液界面电动输运体系仍然缺乏基于介观视角的扩散界面建模^[389]。实际上，包含多相电动输运在内的物理化学两相流体力学建模对于表面活性剂界面吸附动力学耦合界面流动、固体熔化凝结与反应溶解沉淀耦合等物理过程模拟存在诸多现实需求^[383,387,476]，而从模拟捕捉真实界面输运过程的角度，如何在扩散界面模型中耦合跨界面的化学动力学过程可能是其发展的重要方向。

在上述意义上，本文发展的扩散界面模型不仅为液液界面电动输运的数值模拟研究提供了建模方面的有力支撑，也可为格子玻尔兹曼模型的进一步修正提供启发。例如，染色模型易与平均力修正相衔接来描述非均衡分配和特异性吸附等多种带电机制，适于描述倾向不可极化或倾向可极化等多种带电液液界面的电动行为；而目前已有的伪势模型则主要适用于自底而上描述非均衡分配带电，仅适于描述倾向不可极化界面系统的电动行为，若要拓展至特异性吸附带电行为可通过类比相场模型以改进伪势的设计。值得指出的是，由于液液界面电动输运存在

更为复杂的时空尺度分离，因此往往需要在界面附近动态加密网格以实现理论模型的稳定准确求解。

对于由非极性油组成或仅存在常见简单无机离子的油水界面体系，由于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^[415]。此时离子向油相的扩散效应较弱从而在油相中的浓度非常小，离子分配行为对界面带电的贡献十分微弱，其形成的油水界面为单侧扩散层。由此，可采用间断界面模型描述其带电机理和电动输运行为，其中带电机理建模可采用与固液界面类似的 GEL 模型，而电动输运建模则需补充热力学可极化条件（可直观地理解为离子不可穿透条件）作为本构模型。这里也可看到，本文后续研究的非极性油体系的相关结论，实际上还适用于只含无机溶质离子的极性油体系。对于这类体系，由于存在扩散层输运和系统粘性尺度输运的时空尺度分离，即使结合多重网格技术的有限体积法等开展数值模拟研究，都将面临显著的计算成本。对于系统特征尺寸远大于扩散层特征厚度（即德拜长度），当界面带电量较小时，体系具有线性输运特征故相对易于直接处理，但对于百微米尺度的体系仍需额外近似方案（见第3章）；而对于非线性输运效应不可忽略的情形，基于匹配渐近展开的奇异摄动求解将提供有效的升尺度手段（见第4章），这也可为数值模拟提供有效边界条件从而降低数值计算成本。

对于由极性油组成且存在有机离子的油水界面体系，油侧离子分布的贡献可能将不可忽略，这正对应于典型的 ITIES 体系。实际上，对于简单金属或卤素离子，由于其离子半径较小，离子从水相到油相的转移自由能可达 $3-9k_B T$ ^[39]。其中，与介电常数通常远小于水（ $\sim 80\epsilon_0$ ）的非极性油（ $\lesssim 5\epsilon_0$ ）相比，极性油的介电常数仍小于水但取值相对温和（ $\sim 30\epsilon_0$ ）故将溶解相对更多的溶质离子。而对于通常作为杂质和活性萃取剂的有机离子，其通常携带弱极性且体积较大的苯基、长碳链或螯合苯环等结构，因此其在极性油中的油水分配系数通常大于1。从扩散界面角度看，若此时双电层厚度与界面溶剂混合层厚度相当，则界面相的电容充电、剪切应变率和浓度梯度带来的额外电势跳跃、速度跳跃和切应力跳跃可能无法忽略，因此将无法直接应用间断界面原极限的结果^[215]。实际上，对于含有机离子的极性油体系，无论是基于匹配渐近展开的有效边界条件，还是基于间断界面的宏观理论结果，其准确性都将强烈依赖于界面连接条件的有效性。因此，此时往往需要从界面纳米尺度范围内的相互作用出发，基于适当的扩散界面模型开展数值模拟并给出间断界面模型界面连接条件的合理的有效修正。例如，当双电层与界面溶剂混合层厚度相当且在自发分配带电占据主导的情形，可基于扩散界面模型的结果对宏观模型的界面相电势跳跃进行修正（见第5章）。而对于复杂几何构型

下自发吸附或分配带电界面的浓度极化行为时，宏观模型的定量求解方案（无论解析还是数值）也往往不如介观模型更为通用与直接（见第6章）。

更一般地，当系统的流动、电势等特征时空尺度与其中多相电动输运的离子界面分布或输运特征时空尺度相近时，其定量解释或预测则只能依赖于扩散界面模型的数值模拟结果。在空间尺度方面，若系统尺度处于纳米量级，如纳米液滴、纳尺度微射流、纳米厚度液膜、电润湿、接触线动力学等，则其与扩散层厚度和溶剂混合层厚度类似，此时扩散层重叠带来的液液界面电荷调整及其中有限厚度溶剂混合层的影响将不可忽略。在时间尺度方面，若系统电场改变特征时间与液液界面带电过程中的离子弛豫时间相当，如液液界面之间基于直接摩擦或撞击带电或带电液滴之间的融合破碎过程，捕捉溶剂混合层附近离子瞬态输运行为的扩散界面描述可能是必要的^[477-479]；若系统固壁附近润湿动力学的流动特征时间与离子浓度非平衡输运的特征时间相当时，将需要采用扩散界面描述捕捉纳尺度水膜内部的非均匀带电状态改变^[384,386,454,480]。特别地，对于离子诱导油水界面润湿性动态变化的后一种情形，实验中已发现离子界面非平衡输运带来的瞬态弛豫效应，但当前研究大多采用局部润湿性对浓度的瞬时响应，或针对界面吸附动力学采用在不同时间步人为控制润湿性变化速率的方式开展了定性建模，仍然缺乏接近实际物理过程的扩散界面描述方案^[385-386,454,480-481]。

2.3.2 多相电动输运机理描述的特征参数

液液界面电动输运呈现出多物理场耦合的非线性特征，且系统几何通常不具有高对称性，因此需选取合适的无量纲控制参数把握重要输运机理。本小节将按照电动流体力学的一般分析逻辑，从界面物理化学带电、物理化学动力学离子输运以及物理化学和电耦合流动等三方面入手，采用机理定性描述和无量纲数半定量解析的手段，归纳一般情形下油水界面自发带电与电动输运的典型机理，由此阐述潜在的电动多相流动新现象，为本论文及相关领域的后续研究提供启发。

对于多相电动输运问题中比较重要的机理，依次考察了液液界面的带电机理、离子输运和流体流动，梳理出了如表2.3所示的无量纲数。其中，部分参考了前人（包括笔者本人在内）对多相电动输运系统的理论建模研究，特别区分了具体形式依具体问题而定的描述参数（标记为 $\diamond$ ）和具体形式可显式确定的控制参数（标记为 $\star$ ），并结合了相应控制方程和关键参量的量级分析。同时，“界面”一词除特别说明外均指不混溶的液液界面， $X_{>} \equiv \max_{\alpha} X_{\alpha}$ 和 $X_{<} \equiv \min_{\alpha} X_{\alpha}$ 则分别代表宏观理论模型中量 X 在界面两侧的较大者和较小者，其中下标 $\alpha = 1, 2$ 代指任一侧液相， $a_{n,\alpha}$ 和 a_t 则代表给定物理量沿给定界面法向或切向有显著变化的特征长度。

表 2.3 电动多相流体力学的输运机理及重要无量纲数

类别	输运机理	无量纲数	物理意义	来源
带电机理	界面溶剂混合效应	$\Delta_s = \frac{d_{pf}}{\lambda_{D,<}}$	界面混合层厚度 $\star, **$	本文
	界面相互作用调整效应	$\Pi_\gamma = \frac{\Pi}{\gamma/a_n}$	液膜与固壁夹角 $\diamond$	de Gennes ^[109] , 田欢欢 ^[302]
离子输运	界面有效表面电导与切向离子浓度极化效应	$Du_\alpha = \frac{i_{s_d,\alpha}}{i_{b,\alpha}}$	界面表面电导强度 $\diamond$	Dukhin ^[209] , Pascall ^[42]
		$Du_{0,\alpha} = \frac{i_{s_0}}{i_{s_d,\alpha}}$	界面电导强度 $\diamond, **$	本文
		$Z_\alpha = \frac{\zeta_\alpha}{V_T}$	液液界面在 α 相一侧的特征带电 $\star$	Schnitzer ^[313,315]
		$\delta_\alpha = \frac{\lambda_{D,\alpha}}{a_{n,\alpha}}$	平衡态扩散层特征厚度 $\star$	Pascall ^[42] , Schnitzer ^[315]
	界面部分不可极化效应	$B_X = \frac{\nabla_s X}{X_0/a_t}$	外加非平衡势特征强度 $\star$	Baygents ^[337] , Yang ^[416]
		$Pe_\alpha = \frac{u_s a_{n,\alpha}}{D_\alpha}$	离子对流与扩散输运强度之比 $\star$	Dukhin ^[482] , Schnitzer ^[207,213]
		$I_{ns} = \frac{i_{n_0}}{i_{s_d,>}}$	相对于表面电导的法向电流 $\diamond$	Levich ^[58]
		$I_{nD} = \frac{i_{n_0}}{D_0 c_0 e/a_n}$	相对于特征扩散电流的法向电流 $\diamond$	Rubinstein ^[483] , Dukhin ^[484]

(继续下页)

表 2.3 电动多相流体力学的运输机理及重要无量纲数（续表）

类别	运输机理	无量纲数	物理意义	来源
流体流动	界面应力匹配效应	$\mathcal{X}_\eta = \frac{\eta_2/a_{n,2}}{\eta_1/a_{n,1}}$	两侧粘性切应力之比 $\diamond$	Schnitzer ^[213]
		$\mathcal{X}_e = \frac{T_{m,2}^e}{T_{m,1}^e}$	两侧麦克斯韦切应力之比 $\diamond$	Pascall ^[42] , Schnitzer ^[207,315]
		$\text{Ha}_\alpha = \frac{T_{m,\alpha}^e}{T_{m,\alpha}^e}$	流动电势静电力与粘性力之比 $\diamond$	Cox ^[485] , Yarov ^[486]
		$\Xi_p = Z_{p,>}/Z_a$	界面自发分配与吸附带电比例 $\star,^{**}$	本文
	界面失稳强化效应	$\mathcal{E} = e \left \frac{q_{0,\alpha}}{q_{0,\bar{\alpha}}} \right $	界面两侧带电差异程度 $\star,^{**}$	本文
		$\mathcal{T}_M = \frac{a_n^2 [0, \chi \partial_n c]}{\eta D_{\text{eff}}}$	电致 Marangoni 效应特征强度 $\star,^*$	Krylov ^[487]
多界面电动协同效应	多界面电动协同效应	$\Xi_{s,\alpha} = \frac{Z_l^{(\alpha)} - Z_s^{(\alpha)}}{a_Z/a_X}$	液液与固液界面相对电动流动 $\star,^{**}$	本文
		$\Pi_\nabla = \frac{\nabla_s \Pi}{\Pi/a_t}$	液膜分离压的非均匀性 $\diamond$	de Gennes ^[109] , Anderson ^[214]

值得指出的是，表中列出的部分无量纲数是本文首次提出（标记为**）或首次归纳得到（标记为*）的。其中，仅列出了涉及溶质为带电离子的液液界面带电和电动输运现象紧密相关且已被相对广泛研究的无量纲数，而对于一般的液液两相物理化学流动中涉及的无量纲数（如 Ca , We , Bo , Da , Ra 等），可参考前人的综述文章^[179,488]。此外，考虑到通常的电动多相流动均为惯性项可忽略的 Stokes 流动，即雷诺数满足 $Re = \rho U a / \eta \ll 1$ ，这里也同样未单独列出。同时，沿袭电动流体力学领域的习惯，表中有部分无量纲参数的物理意义十分明确，但具体形式无法直接给定而是依赖于具体过程^[453,488]，如 Du_α 、 $Du_{0,\alpha}$ 、 I_{ns} 、 I_{nD} 、 $\mathcal{X}_\eta$ 、 $\mathcal{X}_e$ 、 Ha_α 。

油水界面具有易流动性、离子易吸附性和部分不可极化（partially non-polarizable）^[39-40,295] 特征，其对界面吸附离子、扩散层离子的切向和法向输运行为有重要影响。为此，在本小节的讨论中，记 $i_{b,\alpha}$ 代表 α 相电中性区域的电流， $i_{s_d,\alpha}$ 代表界面 α 相一侧附近扩散层内的电流， i_{s_0} 代表界面吸附离子的界面切向电流， i_{n_0} 则代表界面化学反应或跨界面离子输运引起的界面法向电流。

2.3.2.1 界面带电机理与离子非平衡输运

油水界面（特别是不混溶电解质溶液，即 ITIES）作为部分不可极化界面，其两侧通常各分配有一定浓度的离子，这一效应最早由 Verwey 和 Niessen 指出^[34]。若相间非均衡分配带电机理占据主导，两侧扩散层的相对重要性还将同时对溶剂性质（如介电常数）、溶质性质（如分配系数）和溶液化学环境参数（如浓度、pH）十分敏感^[34]，而油水界面的溶剂扩散特征将使得介电常数变化特征厚度 d_{pf} 可能与某一侧液相的德拜长度 $\lambda_{D,<}$ 相近，从而使得溶剂混合层电容式充电引起的电势降 $\Delta\varphi_s$ 不可忽略。该电势降的显著程度 $\Delta\varphi_s/\Delta\varphi_\infty$ 作为界面溶剂混合效应的控制参数，将与界面混合层特征厚度 $\Delta_s = d_{pf}/\lambda_{D,<}$ 紧密关联且影响后文的界面分配带电主导程度 Ξ_p ，这可看作对修正泊松-玻尔兹曼方程采用相场界面厚度参数无量纲数的结果。这一效应最早由 Gavach 指出^[423]并由 Samec 撰写了系统性综述^[40]，并由笔者较早引入多相电动输运的定量刻画中。

对于纳米厚度液膜而言，非均衡分配带电效应将可能影响液液界面与固液界面的相互作用，从而改变液液界面所受的液膜分离压 $\Pi = \sum_m \Pi_m$ ，后者由 van der Waals 相互作用 Π_{vdW} 、双电层静电相互作用 Π_{EDL} 和位阻效应等结构相互作用 Π_{str} 等组成^[302-303]。这意味着离子浓度的局部改变将借由对液液界面（和固液界面）带电量的改变影响双电层静电相互作用进而改变分离压，而界面法向电场的存在也将通过电毛细效应改变界面张力，由此对平衡态接触角和液膜铺展行为产生重要影响。由此可构造液膜分离压 Π 与局部界面张力造成的内外压差 γ/a_n 构成的无量纲数 Π_γ 作为描述参数，以定量捕捉界面带电改变润湿性的行为。这可看

作对 Young-Dupre 方程或薄液膜近似方程的无量纲化结果，反映了液膜与固壁夹角的余弦值。关于液膜分离压与平衡态润湿和润湿动力学的一般关联，可参考 de Gennes 和近年来学者的系统综述^[84,107,109,489-491]。

油水界面的易流动性和离子易吸附性将进一步增强促进两侧扩散层离子的切向输运 $i_{s_d,\alpha}$ ^[42] 以及界面离子输运 i_{s_0} ^[76]。扩散层离子输运 $i_{s_d,\alpha}$ 即为通常认为的表面电导效应，可采用已在固液界面电动领域广泛认可的 Dukhin 数 Du_α 作为控制参数定量描述，其可认为是对界面电流守恒方程采用体相电中性区域电流无量纲化的结果。特别地，油水界面若存在特异性吸附离子，则其还可沿界面对流和电迁移输运，这里称之为界面电导 i_{s_0} ，最早由 Baygents 和 Saville 指出并开展了系统性的数值研究^[76-77,337]。这构成了传统固液界面所不具有的但对于液液界面却广泛存在的界面非均匀带电机理，这在增强离子有效表面电导的同时也将进一步引发沿界面的离子浓度极化，特别是在有限长度或有限曲率液液界面的情形下十分重要，可定义与前类似的参数 $Du_{0,\alpha}$ 作为控制参数描述相关效应。下面进一步分析界面和表面电导效应的主要影响因素。

通过分析界面扩散层离子输运的影响因素，可知其 Du_α 的具体量级通常与界面特征 ζ 电势 $Z_\alpha = \zeta_\alpha/V_T$ 、平衡态扩散层特征厚度 δ_α 和液液界面特征麦克斯韦切应力 $Z_l^{(\alpha)} = \max\{Z_{p,\alpha}, Z_a\}$ 决定的电渗滑移速度密切相关，其中 $\zeta_\alpha = \varphi_{0,\alpha} - \varphi_{\infty,\alpha}$ 为界面在 α 相侧的 ζ 电势， $V_T = k_B T/e$ 为热电压，因此控制参数 Z_α 可看作对界面电势连接条件用 V_T 作无量纲化的结果。与此同时，在外加非平衡势强度 B_X 或离子对流输运强度 Pe_α 较强时还将诱发非平衡条件下的扩散边界层 (diffusive boundary layer)^[337]，进一步将平衡态扩散层内的离子输运拓展到更大空间范围^[207,213,313,315]。其中，外加势场 X 可能为电势 φ 、浓度 c 、温度 T 等，对应的特征势差 X_0 对于 c, T 通常选为 $\bar{c}_\infty, \bar{T}_\infty$ ，对于 φ 则通常为 V_T 。

对于部分不可极化的油水界面，其还将通过界面物理化学动理学行为而允许跨界面的法向电流通过，此时 Du_α 还将与界面法向电流 i_{n_0} 密切相关，这可能对强电解质溶液界面的界面稳定性以及电润湿行为有重要影响。这里引入描述法向电流相对界面切向电流影响的无量纲数 I_{ns} ，用于刻画由 Levich 最早关注到的液液界面不可极化性对其电动流动行为影响，这可看作对界面电荷守恒条件采用扩散层切向电流无量纲化的结果^[58]。不仅如此，对于离子选择透过性表面，其在法向电场作用下的离子跨界面输运将可能引发界面附近的电对流行为，并可能触发失稳现象或形成规则耗散结构，Rubinstein 在离子选择性表面的场景做出了杰出贡献。ITIES 作为一种典型的离子选择性表面，其界面电对流效应已在传统的电化学领域被广泛观察到，但仍然缺乏坚实的流体力学理论支撑。为定量描述诱导离子法向

浓度极化对电对流失稳的影响，这里引入描述法向电流强度的无量纲数 I_{nd} 作为描述参数^[483]，其中 D_0 为溶质阴阳离子的特征扩散系数。

2.3.2.2 界面流体的多物理输运耦合流动

由于液体界面不抗剪切，油水界面在切应力作用下的响应将发生界面本身的流动，其行为也将受界面两侧切应力的共同影响。若再考虑油水界面部分不可极化特征和离子易吸附性，跨界面离子输运以及离子的非均匀吸附将与界面流动强烈耦合，甚至影响界面流动的稳定性的。而对于含有固壁约束的系统，带电液液界面也将与带电固液界面下产生电动流动行为基于界面电渗滑移速度的水动力学作用耦合（如粘性作用、静水压力作用等），并受到表界面相互作用的影响。

对于自发带电的油水界面，扩散层离子和可能的界面吸附离子在外电场或浓度梯度驱动作用下均可能带动界面附近流体运动，后者的存在为液液界面提供了带电界面静电力驱动的新方式。对于具有不同粘度和导电介电性质的液体，其界面两侧粘性应力和麦克斯韦应力的界面匹配对电动流动的特征量级有重要影响^[42,207,213]。由此，可分别定义界面两侧粘性切应力及麦克斯韦切应力之比 $\mathcal{X}_\eta$ 和 $\mathcal{X}_e$ 分别用于捕捉相应机理。对于压力驱动的流动电势等场景，还应采用 Hartmann 数 Ha_α 用于反映电粘性效应的重要性，其定义为界面某一侧流动电势诱导静电力与粘性力之比^[485-486]。下面进一步分析界面应力匹配效应的主要影响因素。

一方面，液液界面的带电状态包括界面两侧扩散层和界面溶剂混合层吸附的静电荷，此时溶质离子的界面非均衡分配与特异性吸附存在竞争。通过分析动量方程中界面分配和吸附带电引发的界面特征麦克斯韦切应力，可定义相应的无量纲数 $Z_{p,\alpha} = (\Delta\varphi_\infty/V_T) (C_\alpha/\sum_\alpha C_{\alpha,s})$ 和 $Z_a = (\sigma_{\text{II}}/V_T)/\sum_\alpha C_{\alpha,s}$ ，并定义分配相对于吸附带电的主导程度 Ξ_p 作为控制参数。其中， $\Delta\varphi_\infty$ 为非均衡分配引发的相间分布电势， σ_{II} 为特异性吸附引发的界面吸附带电量，而 $C_{\alpha,s} = \varepsilon_\alpha/\lambda_{D,\alpha}$ 为 α 相的双电层电容。而为描述界面两侧在相同切向电场作用下的麦克斯韦切应力之比，可采用界面两侧扩散层带电量之比 $q_{0,\alpha}/q_{0,\bar{\alpha}}$ 相关的无量纲参数 $\mathcal{E}$ 作为控制参数定量刻画^[42]。其中，当界面两侧带电量的差异较为悬殊时，两侧带电差异 $\mathcal{E} \rightarrow 0$ ，双侧带电耦合效应较弱；反之，则有 $\mathcal{E} \rightarrow 1$ 即耦合效应较强。

另一方面，油水界面的部分可极化特征主要表现为双侧离子通过外场诱导或吸附分配再平衡的跨界面极化效应，这意味着双侧扩散层内的离子输运将通过理想可极化界面的外场诱导带电^[42]或热力学可极化界面的带电再平衡等效效应互相耦合。其中，带电液液界面在外部切向非平衡势场作用下将使两侧均可能呈现离子浓度极化效应，而双侧扩散层的离子浓度极化不仅将可能导致扩散渗效应，还将改变跨界面相间电势差并反过来抑制切向浓度梯度的继续增加从而形成一定的

负反馈效果。例如，对于两相界面附近的流动电势效应，将同时受到双侧带电耦合效应 $\mathcal{E}$ 和界面切应力匹配效应 $\mathcal{X}_\eta$ 与 $\mathcal{X}_e$ 的耦合影响。此外，若存在外电场诱导极化则可能形成更为复杂的非平衡条件下空间电荷扩散层，这在双侧带电耦合系数 $\mathcal{E}$ 较大时将更容易受外电场诱导带电所影响^[313,315]。

油水界面作为多相软界面，其界面流动的动力来源和动力学失稳因素也将更为丰富。除了上文提到的法向离子电流引发的离子选择性表面电对流外，油水界面上的特异性吸附离子也将导致液液界面张力的降低，在非均匀吸附条件下可使得界面动力学失稳和乳化更易触发，这在离子型表面活性剂的情形将尤为显著。这种非均匀吸附既可能由外部扰动引起，也可能由有限长度界面对流输运积累等原因形成^[42,492]。Krylov 最早在电致 Marangoni 失稳系统研究中做出了基础性贡献，其考虑了表面活性离子非均匀吸附导致的界面 Marangoni 失稳效应，采用线性稳定性分析方法获得了该带电界面系统的线性失稳条件^[487]。由此，可引入 $\mathcal{T}_M$ 作为控制参数用于描述电致 Marangoni 效应的特征强度，其中 $D_{\text{eff}} = (z_+ - z_-)D_+ D_- / (z_+ D_+ - z_- D_-)$ 为溶质阴阳离子的有效扩散系数。

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

2.4 本章小结

本文关注的核心问题是考虑界面带电机理的液液界面电动输运行为定量描述与求解，其核心困难在于界面物理化学作用与电耦合力学响应的综合描述与有效求解，特别是缺乏包含分配和吸附在内的复杂带电机理和包含界面离子切向输运的复杂非平衡输运行为的统一描述。尽管具有鲜明的多物理非线性耦合输运特征，但由于净电荷通常集中在界面附近的有限厚度薄层内，因此其机理分析通常遵循由双电层输运到体相有效边界条件的顺序，并由带电机理、离子输运、电场分布和流体流动依次影响的一般逻辑。其中，尤为重要是在明确核心物理机理解析需求和还原论物理图像的基础上提供物理图景适用、定量求解可行的有效模型。

为集中反映本文的多视角理论分析视野，并为后续各章的具体理论求解与应用研究构建统一的物理图像和数学模型，同时考虑到液液界面电动输运文献的学科分布极为分散，本章从带电和电动描述相结合、宏观和介观视角相结合的整体角度，系统梳理和构建了液液界面带电机理和电动输运行为的理论描述，展望了一般多相电动体系的重要输运机理和关键特征参数。本章的主要贡献包括模型描述梳理与创新、模型适用性和可行性讨论、重要输运机理和参数提炼等，将为含液液界面电动输运的多相体系的系统设计、机理分析和理论建构提供重要的方向性参考。

(1) 本研究首次系统梳理考察了极性油体系带电机理和电动输运行为的间断界面建模。实际上，对于非极性油体系，其带电机理和多相电动输运行为除界面可变形流动和离子可改变润湿性外，基本与固液界面类似。而对于含有机离子的极性油体系，由于存在溶质离子在油相的分配，故需同时解析界面的自发吸附带电和分配带电机理，并允许界面处的离子切向输运和电荷非均匀分布。这不仅使得离子的可能分布形式更加多样，其界面组分连接条件的形式也更为复杂。经对前人研究的系统梳理和统一校对，本研究首次梳理了双侧扩散层的典型 GEL 模型演变，并给出了溶质离子的界面组分连接条件的完整表述及多种等价形式。

(2) 本研究首次指出将扩散界面模型引入液液界面电动输运的必要性，并创新地提出采用修正界面作用势的扩散界面模型。对于含分配带电的极性油-水界面电动输运，溶剂混合层与附近的净电荷扩散层厚度相当，界面相的电容充电、剪切应变率和浓度梯度带来的额外电势跳跃、速度跳跃和切应力跳跃可能无法忽略，因此需要采用考虑有限厚度界面的物理模型捕捉相应的物理机理。本章提出的处理方法实现了自发分配和吸附带电机理的统一描述，还可进一步通过约化混合层厚度的形式拓展到非平衡输运，使得复杂液液带电机理和吸附离子浓度极化等非线性非平衡电动输运的定量求解成为可能。

(3) 藉由不同油水界面体系多相电动输运行为的时空尺度特点，本研究首次全面分析了宏观和介观模型的物理适用性和求解可能性，并在梳理重要输运机理的基础上提出或归纳得到了有关的关键无量纲特征参数。其中，非极性油-水界面体系适于采用宏观模型描述并基于包括直接法和奇异摄动法在内的解析求解，而极性油-水界面体系则适于采用介观模型描述并基于数值模拟求解，后者还可为宏观模型的界面条件作出有效修正。对于更一般的液液界面电动输运体系，指出当系统时空尺度与多相电动输运的离子输运特征时空尺度相近时必须采用介观模型定量描述和数值求解，如纳米尺度带电体系、界面瞬态充电过程、离子耦合动态润湿等。

第3章 基于两相流动电势的非极性油带电测量机理研究

引言中提到,液液界面带电准确测量是电动多相流动系统定量建模的基础,然而目前流行的液滴电泳类方法存在理论上的重要局限。对此,可采取电动测量新方法开发和已有电动输运理论模型完善等处理方案,本章为前一种方案的探索,后一种方案的探索见下一章。平直界面类方法有效规避了电泳类方法局限,具有建模准确性高、环境参数可行域大等优势,但目前相关方法仍不成熟。针对旁路设计的两相平行流动体系^[321,493-494],课题组曾提出在微流控系统中基于平面型流动电势测量液液界面带电量的设想。如图3.1所示,其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,并通过聚合物涂层抑制固液界面的干扰。然而,目前研究中仍缺乏考虑固液界面和三维效应影响的完整建模,其难点在于测量系统尺度远大于双电层厚度使得难以给出易用的封闭形式解析解。

本章将基于二维近似解的修正函数方法,给出两相流动电势测量系统的宏观理论建模和求解,其中完整考虑了固液界面影响、三维效应和可能的界面传导电流影响。在此基础上,搭建并验证了单相流动电势测量系统,采用两相流动电势系统电动输运的解析解给出了非极性油界面带电的两相流动电势测量结果和对比,定量评估了固液界面带电和聚合物涂层的影响,并给出了非极性油带电机理的定性解释。特别地,本章中,如无特殊说明,物理量均指水侧物性或物理场。

3.1 流动电势测量系统的理论建模与解析解

3.1.1 单相流动电势测量原理简述

单相流动电势的测量原理如图3.2所示。这里简要叙述其主要思路,可供两相流动电势测量的理论建模参考。

- (i) 电荷分布: 基于泊松-玻尔兹曼方程, 计算 $\rho_e \sim \sigma_{sl}$;
- (ii) 速度剖面: 基于 Navier-Stokes 方程, 计算 $u_x(\mathbf{r}) \sim (-\nabla p)$;
- (iii) 流动电流: 截面 Σ 内的离子对流, 计算 $I_{str} = \int_{\Sigma} \rho_e u_x d\Sigma$;
- (iv) 传导电流: 上下游形成流动电势, 计算 $I_{cond} = A\mathcal{K}_{tot}(-\nabla\varphi)$;
- (v) 电流平衡: 要求开路稳态电流为零, 约束 $I_{str} + I_{cond} = 0$;

由此可给出壁面带电-流动电势-压力梯度的关联式 $\sigma_{sl} \sim \Delta\varphi/\Delta p$, 最终结果可写为

$$\varepsilon\zeta_{sl} = \eta\mathcal{K}_0 \left(\frac{\Delta\varphi}{\Delta p} \right). \quad (3.1)$$

其中, $\mathcal{K}_0$ 为体相溶液电导率, ζ_{sl} 为固液界面 ζ 电位, η 为流体的动力粘度系数。

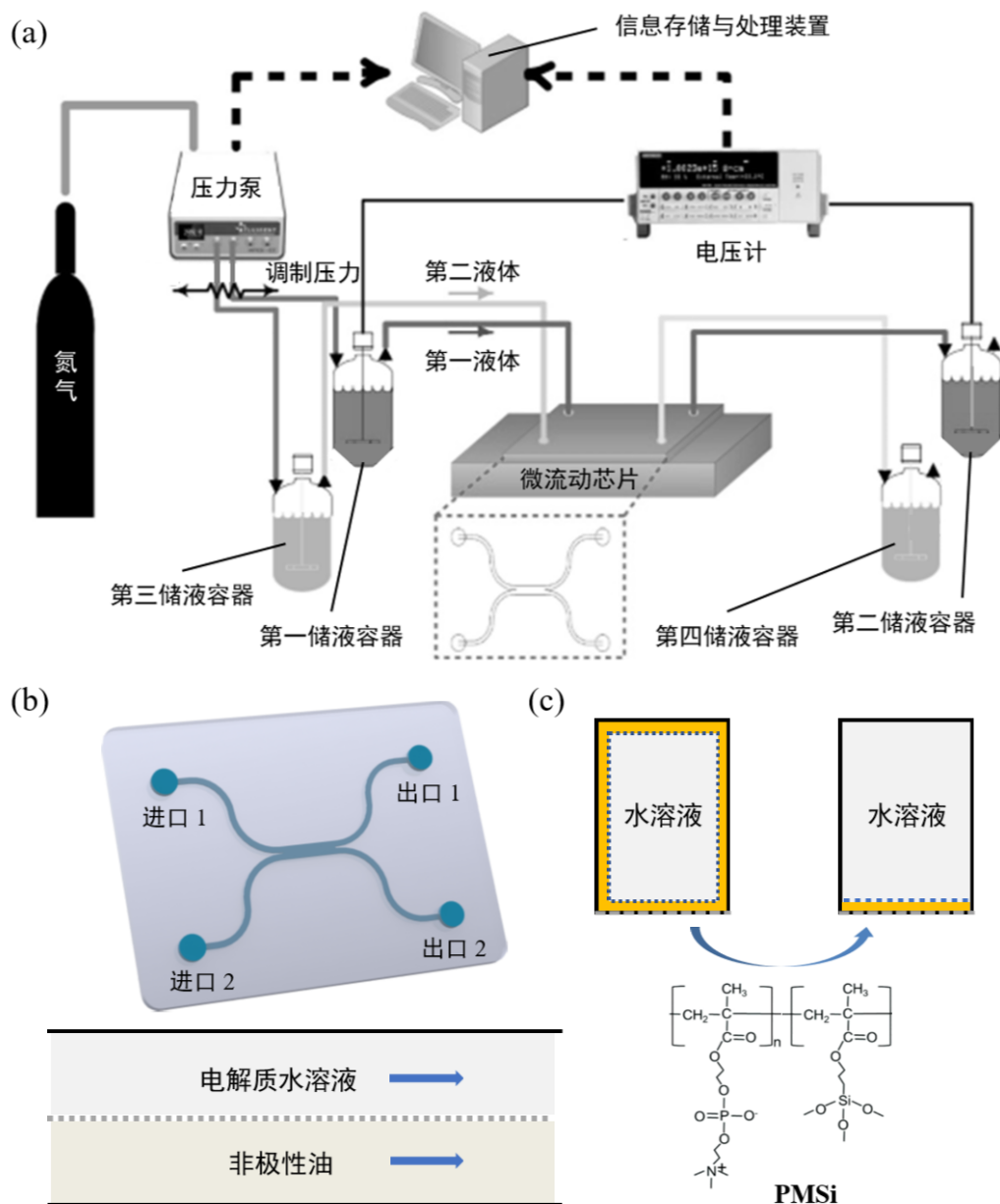


图 3.1 课题组此前提出的基于微流控的液液界面两相流动电势测量系统示意图。(a) 测量系统组成：流体泵压驱动系统和电势测量系统；(b) 微流控芯片的 Y-Y 型流道形状设计；(c) 固壁的聚合物涂层处理，这里 PMSi 是一种功能高聚物材料，其完整英文缩写为 poly(MPC-co-MPTMSi)。

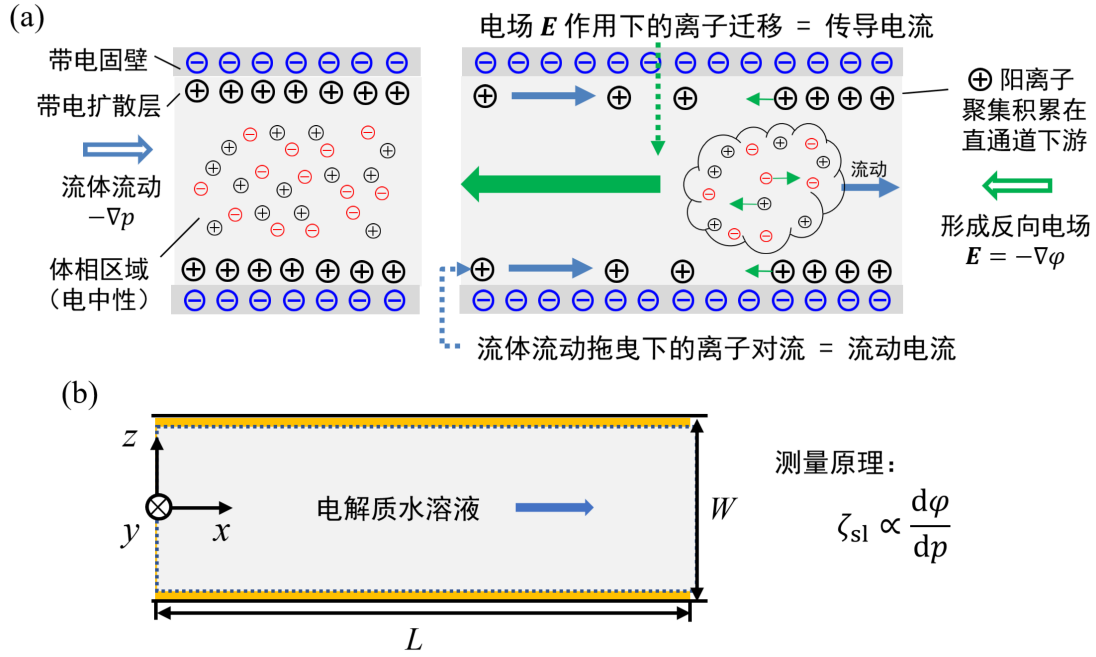


图 3.2 固液界面单相流动电势的测量原理。(a) 流动电势的基本物理图像；(b) 物理系统示意与核心测量原理。

3.1.2 两相流动电势测量的理论建模与求解

考虑如图 3.3 (a-b) 所示的实验系统，其中微流道深度为 $H = 100 \mu\text{m}$ 、总宽度为 $W = 1017 \mu\text{m}$ ，液液界面核心测量段长度为 $L = 4200 \mu\text{m}$ 。 $x-y$ 平面内，固液壁面和液液界面分别对应于 $z = 0$ 和 $z = W/2$ ； $y-z$ 平面内，两个固液壁面对应于 $y = 0$ 和 $y = H$ 。这里按照电荷分布、速度剖面、对流电流和传导电流的顺序开展液液两相流动电势的建模，其中以速度剖面和对流电流的处理为关键。需要注意的是，为简化问题，这里不考虑包括塑料管以及芯片单相泵送固液界面段在内的非有效段带电与压降的影响。这里首先讨论模型假设，然后具体求解。

(1) 电荷分布方面，为了考察固液界面带电的影响，需要综合考虑水溶液一侧液液界面和固液界面的电荷分布情况。这里采用独立薄双电层和 Debye-Hückel 假设，容易验证本研究中的系统均可满足。其中，薄双电层假设及其 Debye-Hückel 近似意味着， $\kappa H, \kappa W, \kappa L \ll 1$ 从而对侧表面无双电层重叠，且 $\zeta \ll V_T \approx 25.4 \text{ mV}$ （室温条件下）以保证 $\epsilon \zeta_{ll(sl)} = \lambda_D \sigma_{ll(sl)}$ 近似成立从而简化理论求解；独立双电层假设则进一步意味着，相邻相互垂直连接的界面的双电层重叠相互影响造成的电荷重新分布被忽略不计。这里采用德拜长度 $\lambda_D = \kappa^{-1}$ 刻画双电层的特征厚度。

(2) 速度剖面方面，由于流动具有三维特点、压差和流动电势可能对水溶液流动有综合影响（其中流动电势由压差导致）、两相界面可能存在非平直部分，需要讨论三维效应、电粘性效应和界面非平直性影响。第一，由于本研究关注的微通

道深度远小于宽度 $H \ll W$ ，前人处理多基于 Hele-Shaw 近似，但对于电动流动这类界面输运问题需要谨慎考虑。为考虑三维流动，假定水溶液一侧为定压力梯度 $-\nabla p$ 下完整的长方形剖面的三维 Poiseuille 流动，其中固液壁面为无滑移条件；同时假定液液界面为平直零剪切，即界面张力足够大、使得流向波数远小于横向波数 $k_L \ll \{k_W, k_H\}$ 。第二，Burgreen 曾采用对比短路和开路状态下的闭合电路的方法，获得了开路状态下压差致流动电势对剖面速度的贡献（忽略阴阳离子迁移率差异）^[495]，由于本研究中的系统尺寸远大于双电层厚度，故上述第一类电粘性可忽略。

(3) 对流电流方面，由于带电液液界面运动对流动电流贡献不明朗、界面双电层也可能存在非平衡输运，需要讨论界面不可极化效应和界面离子弛豫影响。第一，前人建模通常认为传导电流完全由水侧流动电流构成，油侧影响可忽略。这里为考虑运动液液带电界面可能贡献，唯象地引入参数 l 控制运动带电界面电流中

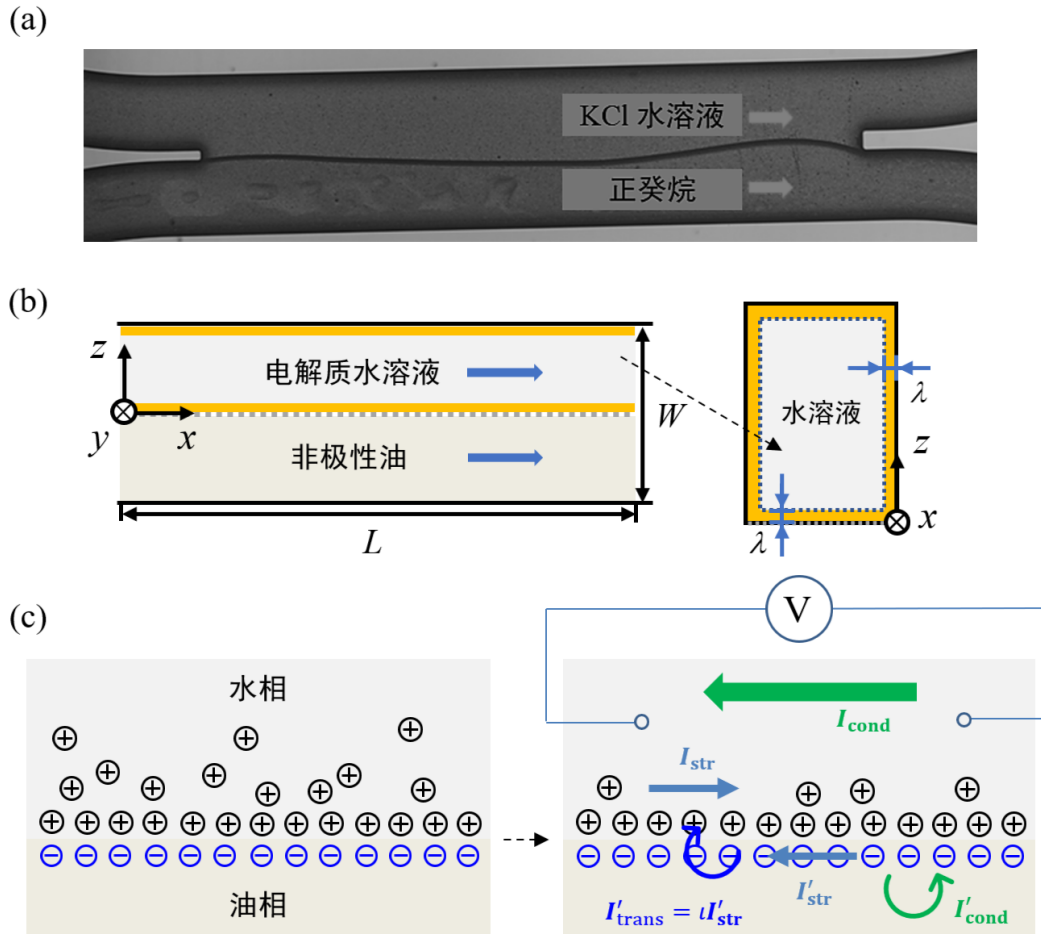


图 3.3 液液界面两相流动电势的测量原理。(a) 显微镜下核心测量段的油水两相界面俯视图；(b) 物理系统示意与建模原理，两边分别为俯视图和左侧视图；(c) 不可极化界面的物理图像。

流入水侧比例，并在电荷分布中加入带电液液界面本身的贡献 $\iota\sigma_{\parallel}D(z)$ 。第二，只考虑平衡态双电层，故不考虑非中性双电层扩散层内的净电荷迁移带来的修正。

(4) 传导电流方面，由于导电不只发生在体相还发生在双电层内和界面上，需要讨论表面电导影响。对于 Stern 层内的表面电导，即由于各界面在水侧可能因特殊吸附形成切向电导率异于体相的 Stern 层，可通过传导电流中增加含有离子唯象电导率的 $j_{i,s} = \mathcal{K}_{i,s}u_{i,s}$ 的总有效表面电导项 $\mathcal{K}_s^{(all)}$ 进行唯象描述^[211]，其中运动液液界面可能会相对静止液面削弱有效界面电导 $\mathcal{K}_s^{ll}$ 。由于本研究中关注的系统尺寸远大于双电层厚度，故忽略 $\mathcal{K}_s^{(all)}$ 的影响。

为给出两相流动电势测量系统的解析解，首先写出系统的电荷密度分布

$$\rho_e \simeq -\epsilon \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} \right) \mathbb{1}_{\Omega} + \iota\sigma_{\parallel}D(z) \quad (3.2)$$

其中， φ 为局部电势， ρ_e 为体电荷密度， $\mathbb{1}_{\Omega}$ 为体相带电区域的特征函数，其电荷密度分布可用静电泊松方程表达。这里只考虑双电层区域 Ω_{EDL} 的带电，可将相应截面区域 Σ_{EDL} 划分为 $\Sigma_{EDL} = \Sigma_{top} \cup \Sigma_{bot} \cup \Sigma_{side,sl} \cup \Sigma_{side,ll}$ ，其中

- 上下表面附近区域: $\{\Sigma_{top,sl}, \Sigma_{bot,sl}\} = \{[H - \lambda_D, H)_y, (0, \lambda_D]_y\} \times \left(0, \frac{W}{2}\right)_z$
- 侧界面附近区域: $\{\Sigma_{side,sl}, \Sigma_{side,ll}\} = (0, H)_y \times \left\{\left[\frac{W}{2} - \lambda_D, \frac{W}{2}\right)_z, (0, \lambda_D]_z\right\}$
- 液液界面: $\Sigma_{interface,ll} = (0, H)_y \times 0_z$

其中 s (l) 代表固/液相。对于液液界面带电，为捕捉带电液液界面内的离子输运对最终的对流电流的可能贡献，记 $\sigma_{\parallel}D(z)$ 为面电荷密度，并设置参数 ι 表征界面不可极化程度。当考虑界面本身对流导致的电荷输运时 $\iota = 1$ ，否则 $\iota = 0$ 。

接着求解速度剖面。考虑对于方形界面通道中的 Poiseuille 流

$$0 = -\frac{dp}{dx} + \eta \left(\frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_x}{\partial z^2} \right) \quad (3.3)$$

方程的完整解的形式为

$$\begin{aligned} u_x(y, z) &= \left(-\frac{dp}{dx}\right) \frac{4H^2}{\pi^3\eta} \sum_{n, \text{odd}} \frac{1}{n^3} \left[1 - \frac{\cosh(n\pi z/H)}{\cosh(n\pi W/2H)}\right] \sin\left(n\pi \frac{y}{H}\right) \\ &\equiv \mathcal{L}(y, z)u_{x,a}(y) \end{aligned} \quad (3.4)$$

这里

$$u_{x,a}(y) = \left(-\frac{dp}{dx}\right) \frac{y(H-y)}{2\eta} \quad (3.5)$$

为二维流动条件下的近似解，而

$$\mathcal{L}(y, z) = \frac{8}{\pi^3} \sum_{n, \text{odd}} \frac{1}{n^3} \left[1 - \frac{\cosh(n\pi z/H)}{\cosh(n\pi W/2H)}\right] \frac{\sin(n\pi y/H)}{(y/H)(1-y/H)} \quad (3.6)$$

则是三维流动相对近似解的修正系数, 其满足 $\mathcal{L}(y, W/2) = 0, \mathcal{L}(y, 0) \simeq 1$ 以及

$$\mathcal{L}(0, z) = \mathcal{L}(H, z) \equiv \mathcal{L}_0(z) = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n, \text{odd}} \frac{1}{n^2} \frac{\cosh(n\pi z/H)}{\cosh(n\pi W/2H)} \in (0, 1). \quad (3.7)$$

其满足 $\mathcal{L}_0 \equiv \left(\int_0^{W/2} \mathcal{L}_0(z) dz \right) / \left(\frac{W}{2} \right) < 1$.

由此, 对流电流可表达为 $I_{\text{str}} = \int_{\Sigma} u_x(y, z) \rho_e(y, z) dy dz \equiv I_{\text{str,sl}} + I_{\text{str,ll}}$, 从而

$$\begin{aligned} I_{\text{str}} \simeq & \left(\int_{\Sigma_{\text{sl}}} + \int_{\Sigma_{\text{ll}}} \right) \left\{ -\mathcal{L}(y, z) u_{x,a}(y) \epsilon \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} \right) \right\} dy dz \\ & + \sigma_{\text{ll}} \int_0^H \mathcal{L}(y, 0) u_{x,a}(y) dy. \end{aligned} \quad (3.8)$$

对于固液侧壁面附近的对流电流贡献, 有

$$\begin{aligned} & \int_{\Sigma_{\text{side,sl}}} \mathcal{L}(y, z) u_{x,a}(y) \epsilon \left(-\frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} \right) dy dz \\ &= \int_0^H u_{x,a}(y) dy \int_{W/2-\lambda_D}^{W/2} \epsilon \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial z} \frac{\partial \varphi}{\partial z} dz \\ &\simeq \int_0^H u_{x,a}(y) \epsilon \left. \frac{\partial \mathcal{L}(y, z)}{\partial z} \right|_{z=W/2-\lambda_D/2} \zeta_{\text{sl}} dy \\ &\equiv \lambda_D \mathcal{L}_{\partial z, z=(W-\lambda_D)/2} \sigma_{\text{sl}} \left(\frac{-\nabla p H^3}{12\eta} \right). \end{aligned} \quad (3.9)$$

这里 $\mathcal{L}_{\partial z, z=(W-\lambda_D)/2} = (\partial \mathcal{L}(y, z)/\partial z)|_{z=(W-\lambda_D)/2}/\kappa$, $\sigma_{\text{sl}} = \epsilon \kappa \zeta_{\text{sl}} \equiv \epsilon \zeta_{\text{sl}}/\lambda_D$ 。对于液液界面附近的对流电流贡献, 有

$$\begin{aligned} & \int_{\Sigma_{\text{side,ll}}} \mathcal{L}(y, z) u_{x,a}(y) \epsilon \left(-\frac{d^2 \varphi}{dz^2} \right) dy dz \\ &= \int_0^H u_{x,a}(y) dy \left(-\epsilon \mathcal{L}(y, z) \frac{\partial \varphi}{\partial z} \Big|_{z=0}^{z=\lambda_D} + \int_0^{\lambda_D} \epsilon \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial z} \frac{\partial \varphi}{\partial z} dz \right) \\ &\simeq \int_0^H u_{x,a}(y) dy \left(\mathcal{L}(y, 0) \int_0^{\lambda_D} \rho_e dz + \epsilon \left. \frac{\partial \mathcal{L}(y, z)}{\partial z} \right|_{z=\lambda_D/2} \zeta_{\text{ll}} \right) \\ &\equiv (-1 + \lambda_D \mathcal{L}_{\partial z, z=\lambda_D/2}) \sigma_{\text{ll}} \left(\frac{-\nabla p H^3}{12\eta} \right). \end{aligned} \quad (3.10)$$

这里考虑了局域电中性条件 $\sigma_{\text{ll}} = -\int_0^{\lambda_D} \rho_e dz$, 其中 $\sigma_{\text{ll}} = \epsilon \kappa \zeta_{\text{ll}} \equiv \epsilon \zeta_{\text{ll}}/\lambda_D$ 。对于带电液液界面运动对对流电流的贡献, 有

$$\sigma_{\text{ll}} \int_0^H \mathcal{L}(y, 0) u_{x,a}(y) dy \simeq \sigma_{\text{ll}} \frac{-\nabla p H^3}{12\eta}. \quad (3.11)$$

对于固液下壁面附近的对流电流贡献，有

$$\begin{aligned}
 & \int_{\Sigma_{\text{bot,sl}}} \mathcal{L}(y, z) u_{x,a}(y) \epsilon \left(-\frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} \right) dy dz \\
 &= \int_0^{W/2} dz \int_0^{\lambda_D} \mathcal{L}(y, z) \epsilon \frac{\partial u_{x,a}(y)}{\partial y} \frac{\partial \varphi}{\partial y} dy \\
 &\simeq \int_0^{W/2} \mathcal{L}(0, z) dz \left. \frac{\partial u_{x,a}(y)}{\partial y} \right|_{y=0} (-\epsilon \zeta_{\text{sl}}) \equiv \mathcal{L}_0 \sigma_{\text{sl}} \frac{\nabla p \lambda_D W H}{4\eta}.
 \end{aligned} \tag{3.12}$$

固液上壁面附近的对流电流贡献表达式与此相同。由此整理可得

$$I_{\text{str}} = \left[\left(\iota - 1 + \lambda_D \mathcal{L}_{\partial z, z=\frac{\lambda_D}{2}} \right) \sigma_{\text{ll}} + \left(\lambda_D \mathcal{L}_{\partial z, z=\frac{W-\lambda_D}{2}} - \frac{6\mathcal{L}_0 \lambda_D W}{H^2} \right) \sigma_{\text{sl}} \right] \left(\frac{-\nabla p H^3}{12\eta} \right) \tag{3.13}$$

$$I_{\text{cond}} = \left(-\frac{d\varphi}{dx} \right) H \frac{W}{2} \mathcal{K}_b. \tag{3.14}$$

平衡对流电流和传导电流，整理提炼权重系数，可得实验拟合式：

$$\tilde{\sigma} = \frac{6W\eta\mathcal{K}_b}{H^2} \left(\frac{\Delta\varphi}{\Delta p} \right) \tag{3.15}$$

其中，

$$\tilde{\sigma} \equiv \left(1 - \iota - \lambda_D \mathcal{L}_{\partial z, z=\frac{\lambda_D}{2}} \right) \sigma_{\text{ll}} + \left(-\lambda_D \mathcal{L}_{\partial z, z=\frac{W-\lambda_D}{2}} + 2 \frac{3\mathcal{L}_0 \lambda_D W}{H^2} \right) \sigma_{\text{sl}} \tag{3.16}$$

为以液液界面为基准的等效界面电荷密度，包含了固液和液液界面两部分贡献。

3.1.3 对两相解析解物理意义的讨论

下面通过与固液流动电势的比较分析，说明前面推导的合理性。考虑任意截面形状固壁通道内的流动电势测量实验，记轴向速度为 u ，截面为 Σ ，截面面元为 $d\Sigma$ ，截面边界（对应于固体壁面上的封闭曲线）为 $\partial\Sigma$ ，边界线元为 dl ，边界法向为 $\mathbf{n}$ ，考虑对流电流

$$I_{\text{str}} = -\epsilon \int_{\partial\Sigma} \zeta_{\partial\Sigma} \frac{\partial u}{\partial n} dl = -\epsilon \zeta_{\text{sl}} \int_{\partial\Sigma} \frac{\partial u}{\partial n} dl = \frac{\epsilon \zeta_{\text{sl}}}{\eta} \int_{\Sigma} \nabla p d\Sigma \equiv \frac{\sigma_{\text{sl}} \lambda_D}{\eta} \int_{\Sigma} \nabla p d\Sigma. \tag{3.17}$$

其中的重要假定为截面各处表面电荷密度相同，且通道内流体作为整体的压力-粘度平衡。由此可知，液液界面流动电势测量系统与简单固液流动电势系统的如下重要差别

- (1) 液液界面和固液界面电荷密度不同， ζ 无法从积分中提出；
- (2) 需对速度梯度 du/dn 做局部分析，无法整体转换为统一的压力梯度；
- (3) 液液界面处存在对流速度，带电液液界面的运动对对流电流有贡献；
- (4) 液液界面的油相一侧也可能溶解少量离子，存在界面部分不可极化行为。

其中，参数 ι 体现了界面对流电流对水相流动电流的额外贡献，在萃取中常见。与

之可能的相关电动输运机理包括界面非均匀带电带来法向电流或界面化学动理学带来净电荷源, 如图 3.3 (c) 所示。

为了考察本文电荷密度关系式 $\tilde{\sigma}$ 的物理意义以及公式本身的合理性, 下面假定液液界面固定不动且 $\sigma_{ll} = \sigma_{sl}$ 。此时带电液液界面静止, 即其对对流电流没有贡献, 相当于只保留相应权重中的导数项而置 $\iota = 1$ 。针对长方形截面下的对流电流表达式做如下变化

$$I_{\text{str}} = \frac{\nabla p H^3}{12\eta} \tilde{\sigma} \equiv \frac{\nabla p H W \lambda_D}{2\eta} \cdot \frac{H^2}{6W \lambda_D} \tilde{\sigma} \quad (3.18)$$

容易看出, 此时以固液界面为基准的等效界面电荷密度

$$\sigma_{\text{eff}} \equiv \frac{H^2}{6W \lambda_D} \tilde{\sigma} \equiv \frac{H^2}{3W \lambda_D} \left(-\lambda_D \mathcal{L}_{\partial z, z=\frac{W-\lambda_D}{2}} + 2 \frac{3\mathcal{L}_0 \lambda_D W}{H^2} \right) \sigma_{sl}, \quad (3.19)$$

但此时已经相当于界面电荷密度本身就是 σ_{sl} , 因此只需证明这一表达式中 σ_{sl} 前面的系数为 1。注意到系数实际上代表了无量纲速度梯度在截面固壁边界元 $\partial \Sigma$ 上的线积分, 公式的合理性得证。

由上述特殊退化情形下等效界面电荷密度的表达式, 可定义修正的等效界面电荷密度为 $\sigma_{\text{eff}} = \frac{H^2}{6W \lambda_D} \tilde{\sigma}$, 不妨记 $\tilde{\beta} = \frac{H^2}{6W} = 1.634 \times 10^{-6} \text{ m}$ 。由此可以将原实验拟合式变形为

$$\sigma_{\text{eff}} = \frac{\eta \mathcal{K}_b}{\lambda_D} \left(\frac{\Delta \varphi}{\Delta p} \right) \quad (3.20)$$

其中,

$$\sigma_{\text{eff}} \equiv \left[(1 - \iota) \left(\frac{\tilde{\beta}}{\lambda_D} \right) - \mathcal{L}_{\partial, z \sim 0} \right] \sigma_{ll} + (\mathcal{L}_0 - \mathcal{L}_{\partial, z \sim W/2}) \sigma_{sl} \quad (3.21)$$

以及

$$\mathcal{L}_{\partial, z \sim 0} = \tilde{\beta} \mathcal{L}_{\partial z, z=\lambda_D/2}, \quad \mathcal{L}_{\partial, z \sim W/2} = \tilde{\beta} \mathcal{L}_{\partial z, z=\lambda_D/2}. \quad (3.22)$$

注意到 $\mathcal{L}_0 = 1 + 4\mathcal{L}_{\partial, z \sim W/2}$, 以及 $\sigma_{ll}/\sigma_{sl} = \zeta_{ll}/\zeta_{sl}$, 可将上式改写为

$$\zeta_{\text{eff}} \equiv \zeta_{ll}^{\text{eff}} + \zeta_{sl}^{\text{eff}}. \quad (3.23)$$

其中固液和液液界面的等效 ζ 电势可写为

$$\zeta_{ll}^{\text{eff}} = \left[(1 - \iota) \left(\frac{\tilde{\beta}}{\lambda_D} \right) - \mathcal{L}_{\partial, z \sim 0} \right] \zeta_{ll}, \quad (3.24)$$

$$\zeta_{sl}^{\text{eff}} = (1 + 3\mathcal{L}_{\partial, z \sim W/2}) \zeta_{sl}. \quad (3.25)$$

其中, $\mathcal{L}_{\partial, z \sim 0}$ 和 $\mathcal{L}_{\partial, z \sim W/2}$ 是速度剖面的几何参数, 依赖于具体系统和环境参数。

3.2 流动电势测量系统平台的搭建与评估

3.2.1 单相流动电势测量系统的开发与验证

首先考察水溶液-硅表面电荷以验证课题组此前实验系统设计思路的有效性,如图 3.4 所示。给定界面系统 $\tilde{R} = \eta\kappa/\varepsilon\zeta_{\text{eff}}$, 需保证电压分辨率 $d\varphi \geq \Delta_a\varphi$, 同时尽可能增加测点数目 $dp \sim \tilde{R}d\varphi$ 。如图 3.4 (a) 所示, 经由上述适当的参数调校和充分的电磁屏蔽, 由此可满足测量分辨率要求。由于涉及对同一体系下多个压力测点的连续测量, 因此本研究还基于压力泵流程自动化软件与电表二次开发可视化软件, 集成了压力和电势的长时自动化测量, 如图 3.4 (b1-b2) 所示。

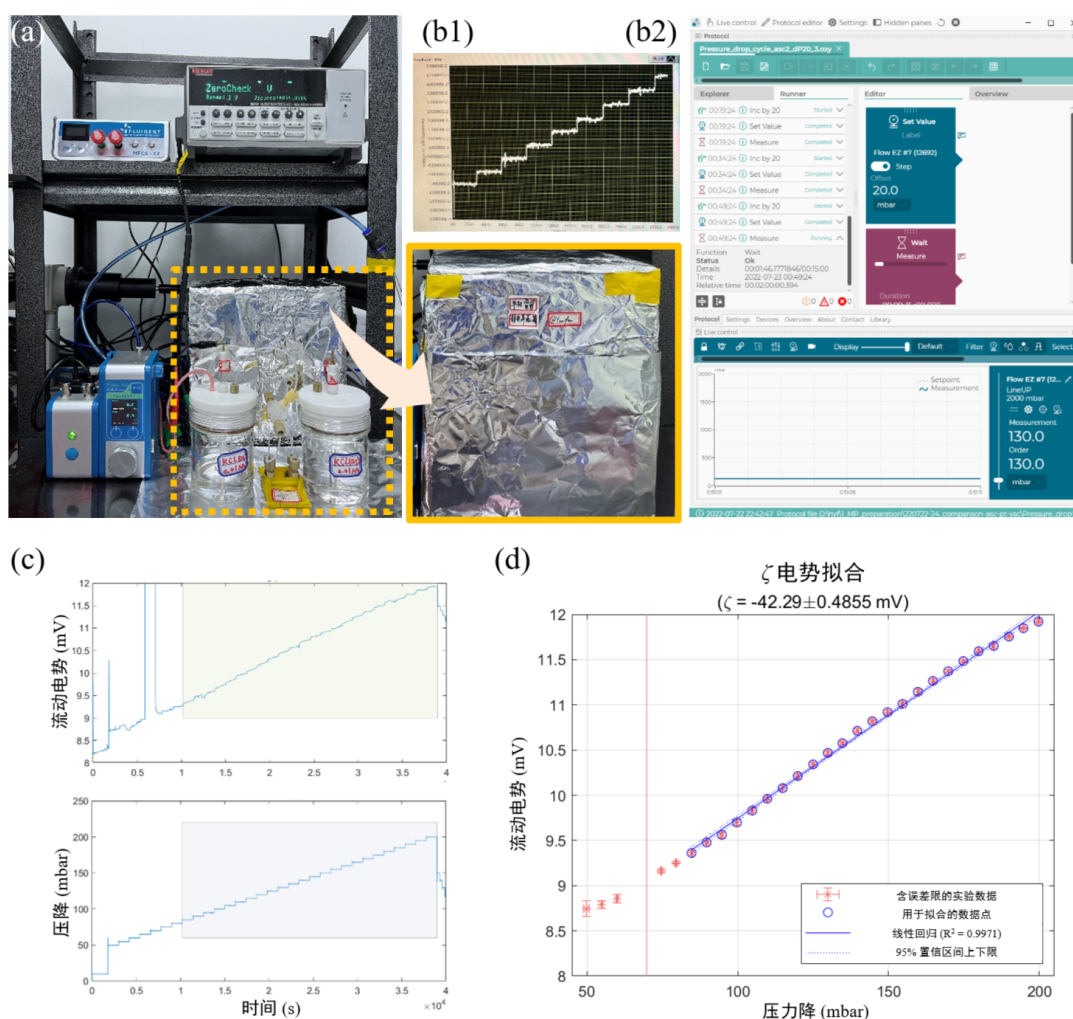


图 3.4 固液界面单相流动电势的测量方案。(a) 测量系统组成: 泵压驱动、电势测量和管路连接; (b) 电势和压力自动化测量和记录; (c) 压降和流动电势测量结果与用于 ζ 电势拟合的时间窗; (d) ζ 电势的拟合细节示例。

这一部分针对硅-氯化钾溶液界面这一标准体系验证了上述单相流动电势测量系统。图 3.4 (c) 显示了压降和流动电势的典型记录结果, 而图 3.4 (d) 则显示 ζ 电势的典型拟合过程。如表 3.1 所示, 测得的流动电势与上下游压力降有着良好的线

性关系，且硅-氯化钾溶液的实验测量值与标准值误差在 5% 以内^[496]。

表 3.1 单相流动电势的测量结果

ζ 实验值 (mV)	ζ 理论值 (mV)	相对误差	环境参数
$-47.03 \pm 0.45; -42.29 \pm 0.49$	-45.45 ± 0.2	$< 5\%$	pH = 7, $c = 0.01$ M

3.2.2 两相流动电势测量结果的评估分析

这一部分基于课题组对不含表面活性剂的正癸烷-氯化钾溶液界面电荷的已有流动电势实验测量结果，开展了对其固液界面影响和聚合物涂层处理有效性的评估分析。其中，油相采用了分析纯的正癸烷（纯度为 98%），动力粘度为 0.92 mPas，密度为 0.73 g/mL，其与水相不混溶^[140]；考虑到流动电势主要由界面电势决定离子浓度及体相离子强度决定，水相溶液的配制首先增加 KOH 或 HCl 使溶液达到给定 pH，再增加 KCl 调节至给定溶液离子强度。如图 3.5 (a) 和 (b) 所示，课题组此前采用已有的两相流动电势实验测量系统和上述理论建模结果，成功测得了不同溶液浓度和 pH 条件的流动电势。

为给出固液界面带电影响的定量估计，需要基于现有研究系统的参数给出前述几何参数的计算。对于 $z = \lambda_D \ll W$ ，有

$$\partial_z \mathcal{L} \simeq -8\lambda_D/H^2 \cosh(\pi W/2H), \quad (3.26)$$

这里只保留了显著的第一项，故 $\mathcal{L}_{0,z \sim 0} \approx -7.25 \times 10^{-12}$ 。对于 $z = W/2 - \lambda_D \lesssim W/2$ ，有

$$\partial_z \mathcal{L} \simeq -8/(\pi H) \exp(-\pi \lambda_D/(2W)), \quad (3.27)$$

这里同样只保留了显著的第一项，故 $\mathcal{L}_{0,z \sim W/2} \approx -5 \times 10^{-2}$ 。由于 $\mathcal{L}'(z), \mathcal{L}''(z) < 0 \Rightarrow 1 > \mathcal{L}_0 \gtrsim 1/2$ ；又 $\mathcal{L}_0 - 4\mathcal{L}_{0,z \sim W/2} = 1 \Rightarrow \mathcal{L}_0 \approx 0.8$ 。由此可以得出本研究系统界面 ζ 电势的近似表达式为

$$\zeta_{\text{eff}} \simeq [89.4(1 - \iota) - 1.5 \times 10^{-13}] \zeta_{\text{II}} + 0.85 \zeta_{\text{sl}}. \quad (3.28)$$

假定界面理想可极化，故可在式 (3.23) 中取 $\iota = 0$ ，由此可得表 3.2，其中 ζ_{II} 和 $\zeta_{\text{II}}^{(0)}$ 分别为考虑固液界面带电修正前后的结果，这里固液界面带电 ζ_{sl} 采用了固壁聚合物涂层条件下单相流动电势测量的结果。可以发现考虑固液界面带电修正后，液液界面结果改善了 5% 左右，完整建模不会改变定性结论。值得指出的是，除理论建模层面的误差（如固液界面带电影响）外，实验技术层面也可能引发误差，如电表分辨率限制（本实验为六位半）、电磁屏蔽和试验台减振不充分、电极电势漂移等；特别地，10 mM 条件下的误差棒较大可能与后两类偶然因素有关。

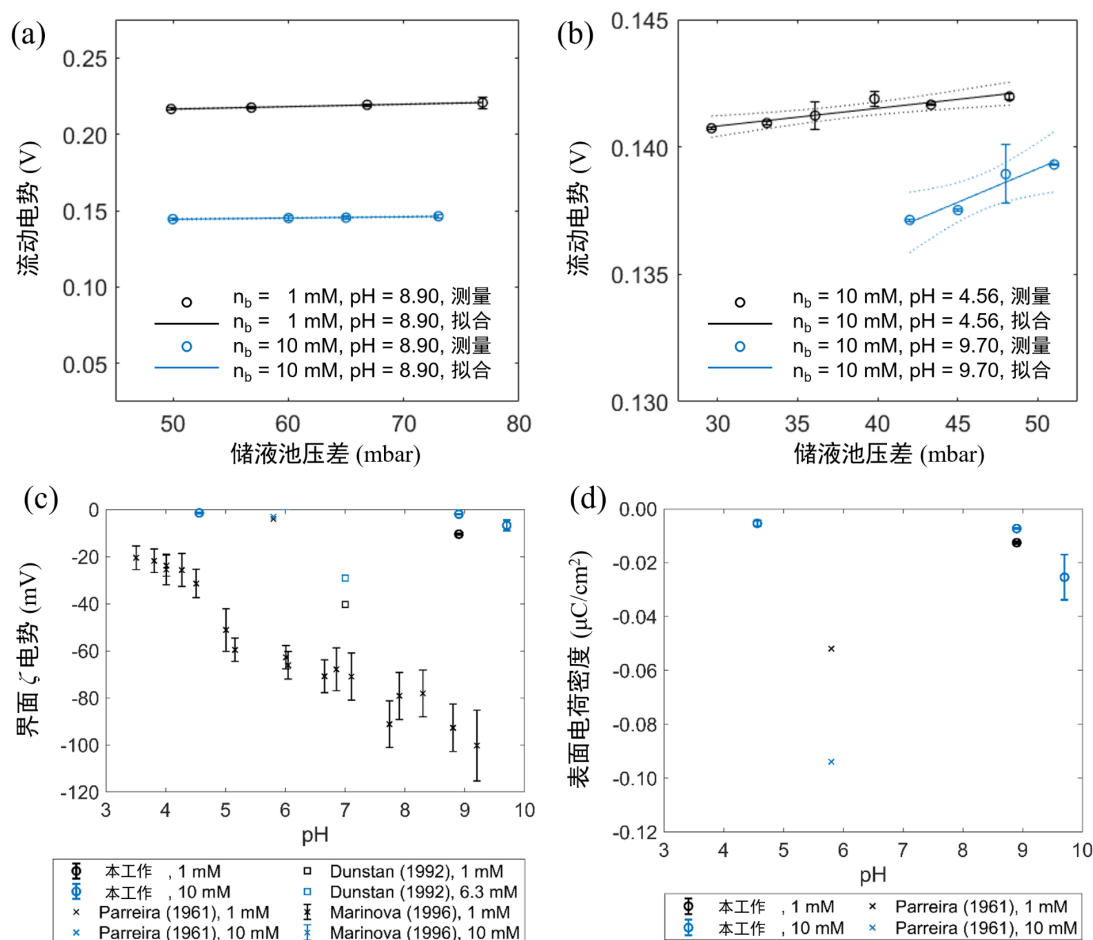


图 3.5 液液界面两相流动电势的测量结果与对比。(a–b) n_b 为 1 mM 和 10 mM 条件下的两相流动电势测量结果；(c–d) 本研究对正癸烷-氯化钾水溶液界面 ζ 电势和表面电荷密度的实验测量结果及与前人初步对比。

表 3.2 两相流动电势测量中固液界面的影响

pH, n_b (mM)	ζ_{II} (mV)	ζ_{sl} (mV)	$\zeta_{\text{II}}^{(0)}$ (mV)
(4.56, 10)	-1.41	-1 ± 0.5	-1.29 (8.5%)
(8.9, 1)	-12.7	-13 ± 1	-13.1 (3.3%)
(8.9, 10)	-1.86	-6 ± 1	-1.73 (7.0%)
(9.7, 10)	-6.06	-7 ± 1	-5.93 (2.1%)

表 3.3 本研究测量值与前人对惰性疏水界面带电的典型测量值对比

数据来源	实验方法	非极性相	水相溶质	平均粒径 (μm)	溶液浓度 (mM)	pH	界面电荷密度 ($\times 10^{-6} \text{ mC/cm}^{-2}$)	建模方案	界面 ζ 电势 ($\times [-1 \text{ mV}]$)
本研究	SP	C_{10}	KCl	-	1-10	4.57-9.70	5-23	-	1-15
Parreira (1961) ^[497]	SP	石蜡油	NaX	1000	10^{-2} -10	5.8	0-100	-	10-40
Stachurski (1985) ^[231]	SP	C_{9-16}	NaCl	3-8	1	4-12	-	HS	20-90
Dunstan (1992) ^[498]	EP	C_{22}	KCl	0.5	10^{-3} - 10^2	-	0-200	OBW	0-75
Dunstan (1993) ^[261]	EO	C_{22}	KCl	-	10^{-2} - 10^2	-	0-200	HS	30-100
Marinova (1996) ^[140]	EP	二甲苯	NaCl	0.1-1	10^{-2} -10	4-9	-	HS	20-80
Stachurski (1996) ^[232]	EP	C_{6-16}	NaCl	3-8	1	4-12	-	HS	20-90
Jablonski (1999) ^[499]	EP	C_{18}	NaCl	0.3	$1-10^2$	4-10	0-60000	-	-
Zimmermann (2001) ^[500]	SP	特氟龙	KCl	-	10^{-3} - 10^2	-	-	SCM	20-100
Beattie (2004) ^[238]	EA	C_{16}	NaX	0.4-0.9	0.4	9	5000	-	40-130
Franks (2005) ^[240]	EA	C_{16}	AX	-	10^{-1} -10	9	5000	-	30-70
Creux (2009) ^[243]	EP/EA	C_{8-22}	ACl	1000/0.5	10^{-3}	4-9	-	SWD	20-90
Roger (2012) ^[245]	EP	C_{16}	NaCl	0.17	1	4-11	545	OBW	-

注：测量方法一列，SP 为流动电势，EP 为油滴电泳，EA 为油滴电声；非极性相一列， C_n 为含 n 个碳原子的正烷烃；水相溶质一列， $\text{A}^+ = \{\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Cs}^+\}$, $\text{X}^- = \{\text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{F}^-, \text{SCN}^-, \text{IO}_3^-, \text{ClO}_4^-\}$ ；建模方案一列，HS 为 Helmholtz-Smoluchowski 理论^[208]，OBW 为 O'Brien 和 White 理论^[333]，SCM 为表面电导修正，SWD 为 Sherwood 理论^[308]；上述实验数据均为室温 22-25 °C 下的测量结果。

利用纯净硅表面在氯化钾溶液中固液界面带电的理论解^[501]，还可进一步考察固壁聚合物涂层的有效性。对于 $\text{pH} = 9.7$ 、 $n_b = 10 \text{ mM}$ 的工况，其在未加聚合涂层的硅表面在氯化钾溶液中固液界面带电的理论解为 $\zeta_{\text{sl}} = -70 \text{ mV}$ ，可估计得到涂层前后液液界面相对固液界面对流动电势测量值的贡献为 $\zeta_{\text{ll}}^{\text{eff}} / \left(\zeta_{\text{eff}}^{(\text{pre-coat})}, \zeta_{\text{eff}}^{(\text{post-coat})} \right) \approx (0.80, 0.97)$ 。这表明了涂层处理的有效性，固液界面的影响被大幅压缩（从 20% 到 3%）。

图 3.5 (c) 和 (d) 给出了基于两相流动电势测量与前人基于液滴电泳或电声方法测量结果的对比。结果表明，正癸烷-氯化钾溶液界面均带负电且界面电荷密度随 pH 的增加而增加，这与前人研究中氢氧根吸附可能是主导带电机理的结论相吻合。然而，尽管定性趋势相符，这一部分对界面带电测量结果的理论分析表明其测量值相较前人仍普遍偏低。这里简要分析可能原因并指出后续可能改进方案。实际上，如表 3.3 所示，至今为止对惰性疏水界面带电的测量结果仍然十分分散。其中，Marinova 等^[140]、Stachurski 等^[231-232]和 Creux 等^[243]的文献中对液滴电泳的实验操作细节描述详实，将作为下一章建模的主要参考。对于本研究相关结果与前人电泳或电声方法测量结果的差异，可能与液滴电泳中液滴的尺寸变异性和早期实验体系中的杂质有关；其中，前者既可能来源于乳液体系的制备过程，也可能来源于液滴在外加电场条件下发生的电致聚合效应。此外，此处采用的基于微流控的两相流动电势测量结果仍然可能面临单相泵送段固液界面带电效应的干扰，对此可能有必要采用原位测量手段进一步优化实验平台。笔者曾对此做过初步探索，相关内容请参考附录 A。

3.3 本章小结

两相流动电势为液液界面带电机理研究提供了简单灵活的实验方案，为非极性油电动多相流动的定量研究奠定了基础，其系统构型便于推广至双侧扩散层带电液液界面的研究。本研究提供了非极性油-水界面系统考虑固液界面带电影响和三维效应的理论建模，并采用准二维流动的修正函数求解，定量评估了固液界面带电的影响和聚合物涂层处理有效性。研究结果表明，正癸烷-氯化钾溶液界面均带负电且界面电荷密度随 pH 的增加而增加，这与前人研究中氢氧根吸附可能是主导带电机理的结论相吻合，从而为非极性油带电机理的定性解释提供了支撑。

第4章 基于液滴电泳的非极性油带电测量机理研究

液滴电泳是目前最为常用的非极性油-水界面带电量测量方案，但其实验结果的理论关联式仍然存在重要局限^[1,6,502]。这一方面体现在，前人众多研究均基于表面活性杂质吸附带来的所谓“液滴固化”效应假设，但引言已对这一机理假设给予了批判性评述，即实验技术层面已有纯净系统可有效避免杂质出现^[140]，而界面离子输运带来的双电层对称性破缺本身也可能引起类似“液滴固化”的效应产生^[6,76-77]，因此包括液滴界面水动力学滑移效应^①在内的界面离子输运对液滴电泳的影响仍然有待评估。另一方面则表现在，即使考虑液滴界面的水动力学滑移效应和相关的离子非平衡输运行为，目前已有的定量研究仍以半理论半数值解为主^[77,334,503]，仍然缺少对界面带电量适用范围宽的可靠易用的解析解。特别地，带电介电液滴在界面带电量较大时将在外电场作用下发生显著的双电层离子对流输运，造成双电层对称性破缺并引发液滴前后缘的离子浓度极化效应^[3]，而当前已有的解析解均采用低界面带电量假设从而忽略了离子浓度极化这一重要机理。这不仅使其适用范围严重受限，还将导致其在液滴低粘度极限情形产生非物理的预测^[60,332,504]。

为构建液滴电泳迁移率的理论定量关联式，应当采用薄双电层假设下的奇异摄动方法。引言中已经提到，本文将主要关注倾向可极化的油水界面，此时稳态条件下的跨界面电流为零，而非极性油作为完美介电体其电导率为零。从相似体系的类比出发，气泡和金属液滴可认为是非极性油液滴的极限退化情形，前者对应于介电常数比 $\epsilon_r \equiv \epsilon_{\text{int}}^*/\epsilon_{\text{ext}}^* \rightarrow 0$ 且动力粘度比 $\eta_r \equiv \eta_{\text{int}}^*/\eta_{\text{ext}}^* \rightarrow 0$ 的情形^[213]，而后者则对应于电导率比 $\mathcal{K}_r \equiv \mathcal{K}_{\text{int}}^*/\mathcal{K}_{\text{ext}}^* \rightarrow \infty$ 从而 $\phi_{\text{int}}^* \equiv \text{const}$ 的情形^[207]。然而一方面，前人对气泡电泳的奇异摄动解析解直接置 $\eta_r = \epsilon_r = 0$ ，其将给出电泳迁移率与界面电势成三次方关系；为将其连续地推广至非极性油的情形，由于后者具有有限的介电常数比 ϵ_r ，若仅作非零粘度比 η_r 修正无法反映电泳迁移率对油相介电常数的依赖性。另一方面，金属液滴在准静电场条件下的诱导电荷效应将完全屏蔽外部电场，从而给出 $\mathcal{O}(\delta^{-1})$ 量级的电泳迁移率；不过，其理论方案无法直接推广至非极性油的情形。此外，导电介电液滴作为非极性油介电液滴的推广情形，前人的理论处理主要基于 Helmholtz 平板双电层理论并考虑对流表面电导的影响，因此忽略了外场诱导电荷引起的径向非均匀电荷分布，这将影响低表面电势条件下的迁移率标度^[58]。

① 这里指剪切作用下产生的非零有效界面速度，对液液界面而言指界面本身的对流。

本章将关注薄双电层情形下介电液滴电泳的适用于任意带电量的解析解，阐明离子浓度极化的核心机理，给出粘度比和介电常数比的定量影响，指出介电常数将藉由外场诱导电荷电渗效应影响离子输运和切应力匹配行为^[58]，并将解析解应用于典型非极性油体系带电机理的定量建模。本章首先概述了前人对界面电动输运的摄动求解方法并分析了介电液滴电泳关键机理的理论研究局限，然后采用与边界层理论类似的匹配渐近展开法获得了该问题的粗粒化渐近形式（第4.1节）。该方法通过薄双电层近似下内外解的相互匹配实现内解和外解的依次求解，其中量级分析的关键步骤以及最终的有效边界条件形式可直观展示离子浓度极化背后的物理图像。然后基于粗粒化形式的渐近定解问题给出了介电液滴电泳的解析解（第4.2节），适用于弱外电场强度条件下的任意界面带电量情形，其在低表面带电量的退化情形能给出与前人理论相容的预测。在此基础上，结合前人可靠的液滴电泳实验结果，给出了典型非极性油体系的带电机理建模（第4.3节）。

4.1 间断界面模型与摄动求解方案

由引言讨论可知，奇异摄动展开可在薄双电层条件下通过对双电层小尺度输运约化为含有效边界条件的粗粒化定解问题的方式实现问题的线性化，进而给出封闭形式的解析解。下面将给出完整定解问题的数学描述和无量纲化形式，然后采用匹配渐近展开方法给出其奇异摄动解。

4.1.1 介电液滴电泳的系统构型与数学描述

由于后续理论建构将主要采用无量纲形式，本节中的有量纲量将采用含有右上标的 X^* 符号表示，而无右上标的 X 则均代表对应的无量纲量。如图4.1所示，考虑电解质水溶液中半径为 R^* 的非极性油介电液滴，表面电荷密度为恒定值 σ^* ，其在外电场 E_∞^* 作用下的稳态电泳速度为 U^* 。电解质溶液（称为外侧区域，即 exterior）的介电常数和动力粘度分别为 ϵ^* 和 η^* 、介电液滴（称为内侧区域，即 interior）的对应物性分别为 $\bar{\epsilon}^*$ 和 $\bar{\eta}^*$ 。电解质为 $z^+ : z^-$ 型、荷电量为 $\pm z^* e^*$ 、溶液浓度为 c_0^* ，假设阴阳离子的扩散系数相等并记为 D^* 。

对于电解质溶液所在的外侧区域，稳态不可压缩流的连续性方程和低雷诺数 Stokes 方程可写为

$$\nabla^* \cdot \mathbf{u}^* = 0, \quad (4.1)$$

$$\nabla^* p^* = \eta^* \nabla^{*2} \mathbf{u}^* - \rho_e^* \nabla^* \varphi^*. \quad (4.2)$$

其中， $\rho_e^* = z^* F^* (c^{+*} - c^{-*})$ 为体电荷密度， $F^* = e^* N_A^*$ 为法拉第常数。电势 φ^* 满

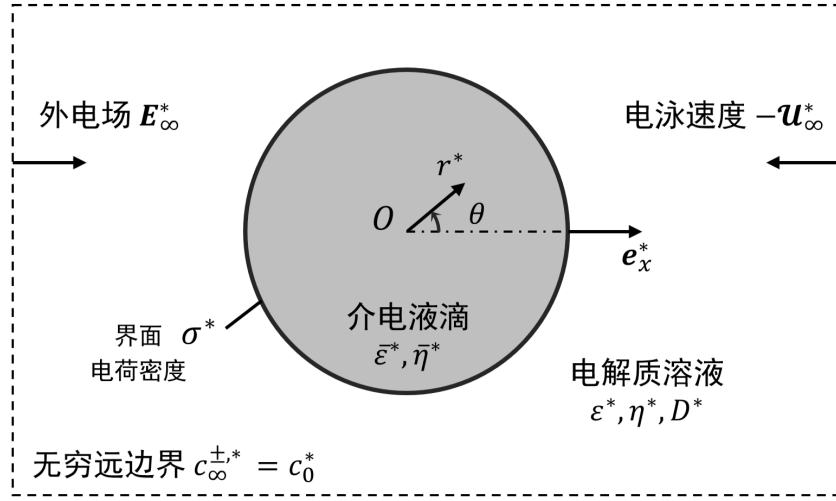


图 4.1 介电液滴电泳的系统构型

足静电泊松方程

$$-\varepsilon^* \nabla^{*2} \varphi^* = \rho_e^*. \quad (4.3)$$

由此，上述 Stokes 方程也可写为

$$\nabla^* \cdot (-p^* \mathbf{I}^* + \mathbf{T}^{\eta^*} + \mathbf{T}^{e^*}) = 0, \quad (4.4)$$

其中 $\mathbf{T}^{\eta^*}$ 和 $\mathbf{T}^{e^*}$ 分别为流体的牛顿粘性应力和麦克斯韦应力张量

$$\mathbf{T}^{\eta^*} = \eta^* [\nabla^* \mathbf{u}^* + (\nabla^* \mathbf{u}^*)^T], \quad (4.5)$$

$$\mathbf{T}^{e^*} = \varepsilon^* \left[\mathbf{E}^* \mathbf{E}^* - \frac{1}{2} (\mathbf{E}^* \cdot \mathbf{E}^*) \mathbf{I}^* \right]. \quad (4.6)$$

其中，电场为 $\mathbf{E}^* = -\nabla^* \varphi^*$ 。与体电荷密度相联系的离子浓度场 $c^{\pm,*}$ 满足稳态 Nernst-Planck 方程

$$\nabla^* \cdot \mathbf{j}_{\pm}^{**} = 0, \quad (4.7)$$

其中 $\mathbf{j}_{\pm}^{**} = -D^* \nabla^* c^{\pm,*} \mp z^* F^* c^{\pm,*} \nabla^* \varphi^* + \mathbf{u}^* c^{\pm,*}$ 为阴阳离子的物质的量浓度通量。

对于介电液滴所在的内侧区域，其连续性方程和动量方程可类似地写为

$$\nabla^* \cdot \bar{\mathbf{u}}^* = 0, \quad (4.8)$$

$$\nabla^* \bar{p}^* = \eta^* \nabla^{*2} \bar{\mathbf{u}}^*. \quad (4.9)$$

其中，离子浓度和电荷密度均为零，电势场满足拉普拉斯方程

$$\nabla^{*2} \bar{\varphi}^* = 0. \quad (4.10)$$

取与做电泳运动的液滴相对静止的球坐标系 (r^*, θ, v) ，假定 $\theta = 0$ （即 $\mathbf{e}_x^*$ ）对

应于外电场 $\mathbf{E}_\infty^*$ 的方向, 由轴对称性可知各物理量均仅为 r^* 和 θ 的函数, 其中速度场分量记为 $\mathbf{u}^* \equiv u^* \mathbf{e}_r^* + v^* \mathbf{e}_\theta^*$ 。为给出无穷远处的边界条件和界面两侧区域相接的界面条件, 这里作如下假设: (1) 界面张力均匀分布且充分大, 以保证液滴在电泳过程中为球形, 因此 $r^* = R^*$ 始终对应于球面; (2) 界面为热力学可极化, 即稳态条件下离子的跨界面法向通量为零; (3) 液滴的表面电荷密度 σ^* 均匀分布, 且在电泳过程中保持为常数。由此可给出, 无穷远处 $r^* \rightarrow \infty$ 的边界条件为

$$\mathbf{u}^* \rightarrow -\mathcal{U}^* \mathbf{e}_x^*, \quad (4.11)$$

$$-\nabla^* \varphi^* \rightarrow E_\infty^* \mathbf{e}_x^*, \quad (4.12)$$

$$c^{\pm*} \rightarrow c_0^*. \quad (4.13)$$

而液滴表面 $r^* = R^*$ 处的界面条件可写为

$$u^* = \bar{u}^* = 0, \quad (4.14)$$

$$v^* = \bar{v}^*, \quad (4.15)$$

$$\eta^* \left(\frac{\partial v^*}{\partial r^*} - \frac{v^*}{R^*} \right) - \bar{\eta}^* \left(\frac{\partial \bar{v}^*}{\partial r^*} - \frac{\bar{v}^*}{R^*} \right) = \sigma^* \frac{1}{R^*} \frac{\partial \varphi^*}{\partial \theta}, \quad (4.16)$$

$$\epsilon^* \frac{\partial \varphi^*}{\partial r^*} - \bar{\epsilon}^* \frac{\partial \bar{\varphi}^*}{\partial r^*} = -\sigma^*, \quad (4.17)$$

$$\mathbf{e}_r^* \cdot \mathbf{j}_\pm^{**} = 0. \quad (4.18)$$

以上依次为界面不可穿透条件、界面切向速度连续条件、界面切应力平衡条件、界面法向电位移匹配条件以及界面热力学可极化条件。为使上述问题封闭, 还需补充液滴的受力平衡条件

$$\oint_{r^*=R^*} (-p^* \mathbf{I}^* + \mathbf{T}^{\eta*} + \mathbf{T}^{e*}) \cdot \mathbf{e}_r^* dA^* = 0. \quad (4.19)$$

注意到 $\nabla^* \cdot (-p^* \mathbf{I}^* + \mathbf{T}^{\eta*} + \mathbf{T}^{e*}) = 0$, 故上述积分曲面可取为任意包含液滴在内的曲面。由此, 给定外电场 $\mathbf{E}_\infty^*$ 和各物性及环境参数, 即可求解以上定解问题以确定介电泳液滴的稳态电泳速度 $\mathcal{U}^*$, 进而可给出表观电泳迁移率 $\mathcal{U}^*/E_\infty^*$ 。

选取液滴半径 R^* 为特征长度, 电解质溶液浓度 c_0^* 为特征浓度, 热电压 $\varphi^* \equiv V_T^* = k_B^* T^*/z^* e^*$ 为特征电势, 对应的麦克斯韦应力 $T^{e*} = \epsilon^* \varphi^{*2}/R^{*2}$ 为特征应力, 与之量级相当的粘性应力对应的速度 $u^* = R^* T^{e*}/\eta^* \equiv \epsilon^* \varphi^{*2}/(\eta^* R^*)$ 为特征速度。此时, 球面对应于 $r = r^*/R^* \equiv 1$, 无量纲外加电场为 $\mathcal{B} \equiv \mathcal{B}_E = E_\infty^* R^*/\varphi^*$ 、无量纲电泳速度为 $\mathcal{U} = \mathcal{U}^*/u^*$ 、无量纲表面电荷密度为 $\sigma = \sigma^*/(\epsilon^* \kappa^* \varphi^*)$ 。其中, κ^* 为德拜长度 $\lambda_D^* \equiv \kappa^{*-1}$ 的倒数, 满足

$$\kappa^{*2} = \frac{2z^* e^* c_0^*}{\epsilon^* \varphi^*}. \quad (4.20)$$

下面给出无量纲形式的定解问题^[207,213]。

界面外侧区域不可压缩流的连续性方程和 Stokes 方程可写为

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0, \quad (4.21)$$

$$\nabla p = \nabla^2 \mathbf{u} + \nabla^2 \varphi \nabla \varphi. \quad (4.22)$$

静电泊松方程为

$$-2\delta^2 \nabla^2 \varphi = c^+ - c^-, \quad (4.23)$$

其中 $\delta = (\kappa^* R^*)^{-1}$ 。稳态 Nernst-Planck 方程为

$$\nabla \cdot \mathbf{j}^\pm + \mathcal{A} \mathbf{u} \cdot \nabla c^\pm = 0, \quad (4.24)$$

其中, $\mathbf{j}^\pm = -\nabla c^\pm \mp c^\pm \nabla \varphi$ 分别为阴阳离子的扩散和电迁移通量之和, $\mathcal{A}$ 称为水动力学粘性耦合系数

$$\mathcal{A} = \frac{\varepsilon^* \varphi^{*2}}{\eta^* D^*} \sim \frac{\varepsilon^* \varphi^{*2} d^*}{k_B^* T^*} \lesssim 0.5, \quad (4.25)$$

式中 d^* 为典型离子的水动力学直径。界面内侧介电液滴区域的连续性方程、动量方程和电势拉普拉斯方程可类似地写为

$$\nabla \cdot \bar{\mathbf{u}} = 0, \quad (4.26)$$

$$\nabla \bar{p} = \eta_r \nabla^2 \bar{\mathbf{u}}, \quad (4.27)$$

$$\nabla^2 \bar{\varphi} = 0. \quad (4.28)$$

作为定解条件, 液滴表面 $r = 1$ 处的界面条件为

$$u = \bar{u} = 0, \quad (4.29)$$

$$v = \bar{v}, \quad (4.30)$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial r} - v \right) - \eta_r \left(\frac{\partial \bar{v}}{\partial r} - \bar{v} \right) = \delta^{-1} \sigma \frac{\partial \varphi}{\partial \theta}, \quad (4.31)$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial r} - \varepsilon_r \frac{\partial \bar{\varphi}}{\partial r} = -\delta^{-1} \sigma, \quad (4.32)$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \theta} = \frac{\partial \bar{\varphi}}{\partial \theta}, \quad (4.33)$$

$$\mathbf{e}_r \cdot \mathbf{j}^\pm = 0. \quad (4.34)$$

而无穷远处 $r \rightarrow \infty$ 的边界条件为

$$\mathbf{u} \rightarrow -\mathcal{U} \mathbf{e}_x, \quad (4.35)$$

$$\nabla \varphi \rightarrow -\mathcal{B} \mathbf{e}_x, \quad (4.36)$$

$$c^\pm \rightarrow 1. \quad (4.37)$$

液滴受力平衡写为

$$\oint_{r=1} (-p\mathbf{I} + \mathbf{T}^\eta + \mathbf{T}^e) \cdot \mathbf{e}_r dA = 0. \quad (4.38)$$

为后续讨论方便，作变量替换 $c = (c^+ + c^-)/2$ 和 $q = (c^+ - c^-)/2$ （不妨称为浓度-电荷表象），并写 $\mathbf{j} = (\mathbf{j}^+ + \mathbf{j}^-)/2$ 和 $\mathbf{i} = (\mathbf{j}^+ - \mathbf{j}^-)/2$ ，于是有

$$\mathbf{j} = -\nabla c - q\nabla\varphi, \quad \mathbf{i} = -\nabla q - c\nabla\varphi. \quad (4.39)$$

对应的稳态条件下的浓度和电荷守恒方程为

$$\nabla \cdot \mathbf{j} + \mathcal{A}\mathbf{u} \cdot \nabla c = 0, \quad \nabla \cdot \mathbf{i} + \mathcal{A}\mathbf{u} \cdot \nabla q = 0. \quad (4.40)$$

静电泊松方程为

$$\delta^2 \nabla \varphi = -q. \quad (4.41)$$

相应的液滴表面 $r = 1$ 处的界面条件为

$$\mathbf{e}_r \cdot \mathbf{j} = 0, \quad \mathbf{e}_r \cdot \mathbf{i} = 0. \quad (4.42)$$

无穷远处 $r \rightarrow \infty$ 的边界条件为

$$c \rightarrow 1, \quad q \rightarrow 0. \quad (4.43)$$

由此即构成了介电液滴电泳的完整定解问题，其处理的难点主要在于浓度 c 守恒、电荷 q 守恒和 Stokes 方程中的非线性耦合输运项。

4.1.2 薄双电层条件下介电液滴电泳的奇异摄动解

本小节将首先概述匹配渐近展开的整体思路，然后通过求解双电层内部区域的首阶解给出界面条件的形式及待求物理场，接着求解双电层内部的高阶解以封闭连接界面两侧外部区域的应力匹配有效界面条件，最后给出液液界面外侧的双电层外部区域高阶浓度场的法向通量有效边界条件。

4.1.2.1 匹配渐近展开：内外部区域及变量的划分与衔接

对于介电液滴电泳，其在实验中通常满足薄双电层极限 $\delta \ll 1$ 条件。此时，对于上述多物理场的强非线性耦合输运问题，直接数值模拟求解将面临液液带电软界面附近的跨尺度挑战。相比之下，采用基于匹配渐近展开的奇异摄动方法求解是更为可行的思路，其得到的含有效边界条件的粗粒化问题还可进一步应用数值求解。该方法常采用在薄双电层假设，先求得双电层内的物理场（称为内部区域，即 inner region），由此得到双电层外的物理场（称为外部区域，即 outer region）满足的定解问题。特别地，本研究假设外电场不太强，即外场强度 $\delta B \ll \min\{1, \zeta_0\}$ ，

其中 ζ_0 为未加外电场时介电液滴表面的无量纲 ζ 电势。

假定双电层厚度远小于系统的特征尺度 R^* ，即 $\delta \ll 1$ ，同时假定其他参数均为 $\mathcal{O}(1)$ 量级。如图 4.2 所示，对 $r > 1$ 的界面外侧区域，设置内变量 $Z = (r - 1)/\delta$ 用于描述双电层内部区域的输运行为，并设置 $\tilde{r}$ 为粗粒化的外变量用于描述双电层外部区域的输运行为。其中， $Z = 0$ 对应于 $r = 1$ 处的液液界面，而 $\tilde{r} \rightarrow 1_+$ 对应于 $Z \rightarrow \infty$ 的双电层外缘处， $\tilde{r} \rightarrow 1_-$ 则对应于 $Z = 0$ 的双电层内缘处。根据前文已有定义， $r > 1$ 和 $0 < r < 1$ 分别称作界面外侧和内侧区域，而 $0 \leq Z < \infty$ 称作双电层内部区域， $\tilde{r} > 1$ 和 $0 < \tilde{r} < 1$ 则分别称作界面外侧和内侧的双电层外部区域。

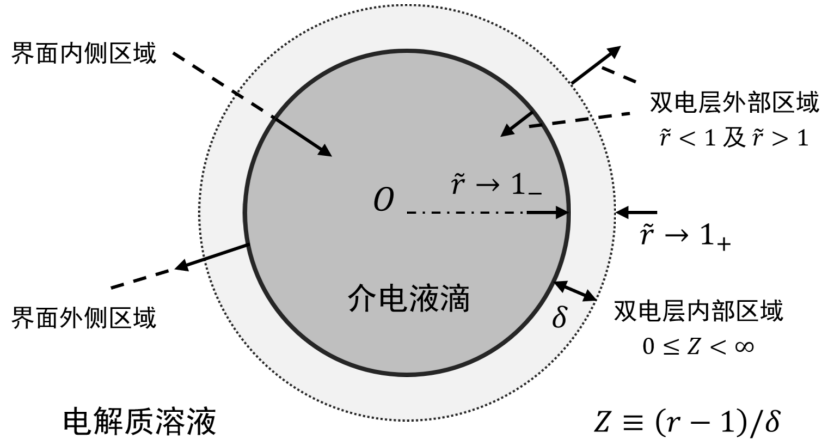


图 4.2 介电液滴电泳的匹配渐近展开示意图

作为各控制方程（尤其是 Stokes 方程）渐近展开和量级匹配的基础，首先分析梯度算子以及标量和矢量的拉普拉斯算子在局部坐标系中以内变量为自变量的表示形式。借助线性放缩变换 $r = 1 + \delta Z$ 表达式，有

$$\frac{\partial}{\partial r} = \frac{1}{\delta} \frac{\partial}{\partial Z} \quad (4.44)$$

以及

$$\nabla^2 \doteq \frac{1}{\delta^2} \frac{\partial^2}{\partial Z^2} + \frac{2}{\delta} \frac{\partial}{\partial Z} - 2Z \frac{\partial}{\partial Z} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \mathcal{O}(\delta). \quad (4.45)$$

考虑到系统关于 e_x 轴的轴对称性，任意矢量在球坐标系可写为 $\mathbf{A} \equiv A_r \mathbf{e}_r + A_\theta \mathbf{e}_\theta$ ，于是可写

$$(\nabla^2 \mathbf{A}) \cdot \mathbf{e}_r = \nabla^2 A_r - 2A_r + \mathcal{O}(\delta), \quad (4.46)$$

$$(\nabla^2 \mathbf{A}) \cdot \mathbf{e}_\theta = \nabla^2 A_\theta - \frac{A_\theta}{\sin^2 \theta} + 2 \frac{\partial A_r}{\partial \theta} + \mathcal{O}(\delta). \quad (4.47)$$

其中，内部区域均已默认取得 $r \rightarrow 1_+$ ， $\mathcal{O}(\delta)$ 均为相对于 $\delta \rightarrow 0$ 的极限而言（下同）。

为方便起见, 后文仍采用 r 表示外变量 $\tilde{r}$ 并用于刻画双电层外部区域, 而凡提及双电层内部区域则均采用内变量 Z 描述。

对于双电层内部区域的物理场, 由静电界面条件 (4.32) 和静电泊松方程 (4.23) 可依次估计电势场 φ 和浓度场 $c^\pm$ 均在 $\mathcal{O}(1)$ 量级。由切应力界面条件 (4.31) 可估计切向速度 v 在 $\mathcal{O}(1)$ 量级, 由连续性方程 (4.21) 和速度界面条件 (4.29) 可进一步估计法向速度 u 在 $\mathcal{O}(\delta)$ 量级。由 Stokes 方程 (4.22) 法向分量的 $\mathcal{O}(\delta^{-3})$ 量级展开式, 可估计压力在 $\mathcal{O}(\delta^{-2})$ 量级。将双电层内部区域的上述各物理量展开至下一阶, 可写为

$$\begin{cases} \varphi = \Phi_0(Z, \theta) + \delta\Phi_1(Z, \theta) + \dots, \\ c^\pm = C_0^\pm(Z, \theta) + \delta C_1^\pm(Z, \theta) + \dots, \\ v = V_0(Z, \theta) + \delta V_1(Z, \theta) + \dots, \\ u = \delta U_1(Z, \theta) + \dots, \\ p = \delta^{-2}P_{-2}(Z, \theta) + \delta^{-1}P_{-1}(Z, \theta) + \dots. \end{cases} \quad (4.48)$$

在浓度-电荷表象下, 可类似地写得

$$\begin{cases} c = C_0(Z, \theta) + \delta C_1(Z, \theta) + \dots, \\ q = Q_0(Z, \theta) + \delta Q_1(Z, \theta) + \dots, \\ \mathbf{e}_r \cdot \mathbf{j} = J_0(Z, \theta) + \delta J_1(Z, \theta) + \dots, \\ \mathbf{e}_r \cdot \mathbf{i} = I_0(Z, \theta) + \delta I_1(Z, \theta) + \dots. \end{cases} \quad (4.49)$$

对于界面外侧的外部区域 $r > 1$ 的任一物理场 f , 作形式上的量级展开 $f = f_0 + \delta f_1 + \dots$, 则由静电泊松方程 (4.23) 有

$$q_0 = 0, \quad q_1 = 0, \quad (4.50)$$

从而

$$c_0^\pm = c_0, \quad c_1^\pm = c_1. \quad (4.51)$$

由此, 代入离子浓度通量和电流表达式 (4.39) 可得

$$\mathbf{j}_0 = -\nabla c_0, \quad \mathbf{i}_0 = -c_0 \nabla \varphi_0. \quad (4.52)$$

由守恒方程 (4.40), 可知 c_0 和 φ_0 服从对流扩散方程和电荷守恒方程

$$\nabla^2 c_0 = \mathcal{A} \mathbf{u}_0 \cdot \nabla c_0, \quad (4.53)$$

$$\nabla \cdot (c_0 \nabla \varphi_0) = 0. \quad (4.54)$$

而由连续性方程 (4.21) 和 Stokes 方程 (4.22) 可得

$$\nabla \cdot \mathbf{u}_0 = 0, \quad (4.55)$$

$$\nabla p_0 = \nabla^2 \mathbf{u}_0 + \nabla^2 \varphi_0 \nabla \varphi_0. \quad (4.56)$$

对于界面内侧的外部区域 $0 < r < 1$ 的物理场, 可采用类似展开形式地给出

$$\nabla \cdot \bar{\mathbf{u}}_0 = 0, \quad (4.57)$$

$$\nabla \bar{p}_0 = \nabla^2 \bar{\mathbf{u}}_0, \quad (4.58)$$

$$\nabla^2 \bar{\varphi}_0 = 0. \quad (4.59)$$

内外解的匹配条件给出了双电层内部区域物理场 $Z \rightarrow \infty$ 和界面外侧外部区域物理场 $r \rightarrow 1_+$ 时的衔接要求^[327]。对于首阶内外解, 要求当 $Z \rightarrow \infty$ 时成立

$$C_0^\pm \rightarrow c_0, \quad \Phi_0 \rightarrow \varphi_0, \quad V_0 \rightarrow v_0, \quad (4.60)$$

以及 $r = 1$ 处的静电和切应力界面条件 (4.31) 和 (4.32) 给出

$$\frac{\partial \Phi_0}{\partial Z} \rightarrow 0, \quad \frac{\partial V_0}{\partial Z} \rightarrow 0. \quad (4.61)$$

对于高阶内外解, 则对应地要求当 $Z \rightarrow \infty$ 时成立

$$\Phi_1 \rightarrow \varphi_1, \quad \frac{\partial \Phi_1}{\partial Z} \rightarrow \frac{\partial \varphi_0}{\partial r}, \quad C_1^\pm \rightarrow c_1, \quad \frac{\partial V_1}{\partial Z} \rightarrow \frac{\partial v_0}{\partial r}. \quad (4.62)$$

4.1.2.2 内部区域首阶解: 准平衡态双电层与待定切应力边界

下面将给出双电层内部区域的首阶解, 其适用于任意带电量的介电液滴界面。结果将表明, 外场诱导电荷将导致液液界面的非均匀带电从而使得切向电场在双电层法向不再均匀, 这将使得介电液滴表现出与气泡不同的低表面电势条件下的离子浓度极化效应。由于界面外侧外部区域离子浓度和电荷密度场零阶解的平凡性, 上述离子浓度极化行为将耦合速度场和高阶离子浓度场。由于液液界面的流动为切应力驱动, 这里也将形式地给出应力连接条件在不同量级下的形式表示, 其中粘性应力也将与高阶压力和电势扰动相联系。

首先考察界面外侧的外部区域。由离子浓度和电荷守恒方程 (4.40) 的 $\mathcal{O}(\delta^{-1})$ 项可得, 在 $r = 1$ 处有

$$\frac{\partial c_0}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial \varphi_0}{\partial r} = 0. \quad (4.63)$$

结合零阶浓度对流扩散方程 (4.53) 及相应的无穷远边界条件可知

$$c_0 \equiv 1. \quad (4.64)$$

代入零阶电荷守恒方程 (4.54) 可得其满足拉普拉斯方程

$$\nabla^2 \varphi_0 = 0, \quad (4.65)$$

结合上述 $r = 1$ 处边界条件及相应的无穷远边界条件可得

$$\varphi_0 = -B \left(r + \frac{1}{2r^2} \right) \cos \theta, \quad q_0 = 0. \quad (4.66)$$

由此, Stokes 方程 (4.56) 退化为

$$\nabla p_0 = \nabla^2 \mathbf{u}_0, \quad (4.67)$$

而相应的液滴受力平衡条件退化为

$$\oint_{r=1} (-p_0 \mathbf{I} + \mathbf{T}_0^\eta) \cdot \mathbf{e}_r dA = 0. \quad (4.68)$$

对于内部区域的浓度和电荷分布, 由离子浓度守恒方程 (4.24) 的 $\mathcal{O}(\delta^{-1})$ 项为零并结合 $Z = 0$ 处的界面条件 (4.34), 可得零阶的径向离子通量为零, 双电层处于电化学准平衡态。由此, 离子浓度的首阶解满足玻尔兹曼分布, 再结合 $Z \rightarrow \infty$ 的匹配条件 (4.60) 可给出其具体形式为

$$C_0^\pm = c_0 e^{\pm \Psi}, \quad (4.69)$$

其中 $\Psi \equiv \Phi_0 - \varphi_0$ 满足当 $Z \rightarrow \infty$ 时 $\Psi \rightarrow 0$ 。由静电泊松方程 (4.23) 的 $\mathcal{O}(1)$ 项

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial Z^2} = c_0 \sinh \Psi \Rightarrow \frac{\partial \Psi}{\partial Z} = -2\sqrt{c_0} \sinh \frac{\Psi}{2}. \quad (4.70)$$

设 $\zeta = \Psi(Z = 0)$, 结合当 $Z \rightarrow \infty$ 时 $\Psi \rightarrow 0$, 有

$$\tanh \frac{\Psi}{4} = e^{-Z\sqrt{c_0}} \tanh \frac{\zeta}{4}. \quad (4.71)$$

为给出待定的 ζ 电势, 利用 $Z = 0$ ($r \rightarrow 1_-$) 处的静电边界 (4.32)

$$\left. \frac{\partial \Psi}{\partial Z} \right|_{Z=0} = \epsilon_r \frac{\partial \bar{\varphi}}{\partial r} - \sigma \equiv -2\sqrt{c_0} \sinh \frac{\zeta}{2}. \quad (4.72)$$

这里已要求外电场诱导介电表面产生电势的量级满足 $\bar{\varphi} \equiv \delta \bar{\varphi} = \mathcal{O}(\delta) \ll 1$, 可看作对原 $\mathcal{O}(1)$ 项标准展开的 $\mathcal{O}(\delta)$ 修正。介电液滴内部的诱导电势分布 $\bar{\varphi}$ 假设可由界面介电常数失配条件近似给出

$$\bar{\varphi} = \zeta - \frac{3}{2 + \epsilon_r} B r \cos \theta, \quad 0 < r < 1, \quad (4.73)$$

这意味着上述量级要求等价于 $\delta B \ll 1$ 。代入前式即可确定含诱导电荷效应的 ζ 电势分布满足

$$2\sqrt{c_0} \sinh \frac{\zeta(\theta)}{2} = \sigma + \frac{3\epsilon_r}{2 + \epsilon_r} \delta B \cos \theta. \quad (4.74)$$

对该式两边直接求导, 可得

$$\frac{d\zeta}{d\theta} = -\frac{1}{\cosh(\zeta/2)} B \frac{3\delta\epsilon_r}{2+\epsilon_r} \sin\theta \equiv -\frac{1}{\cosh(\zeta/2)} B \xi_\epsilon \Theta(\theta), \quad (4.75)$$

其中已记 $\xi_\epsilon \equiv \delta \cdot \epsilon_r / (1 + \epsilon_r/2)$ 和 $\Theta(\theta) \equiv (3/2) \sin\theta$, 并利用了 $c_0 \equiv 1$ 。若记 $\zeta_0 = 2 \sinh^{-1}(\sigma/2)$, 则上述结果在 $\zeta \ll 1$ 时可近似为

$$\zeta(\theta) = \zeta_0 + \frac{3\epsilon_r}{2+\epsilon_r} \delta B \cos\theta. \quad (4.76)$$

上述结果反映了 ζ 随 θ 的变化, 本质上来源于介电表面的诱导带电效应和界面带电的球对称性破缺, 是本研究区别于前人工作的重要贡献。由此, 外场微扰条件要求 $\delta B \ll \zeta_0$ [315,416], 因此在后续不涉及 $\partial\zeta/\partial\theta$ 的位置将不区分 ζ 和 ζ_0 。

由式 (4.71) 和 (4.74), 可注意到 Ψ 、 $C_0 = \cosh\Psi$ 和 $Q_0 = \sinh\Psi$ 均可写为以 $g_1(Z)g_2(\zeta(\theta))$ 为宗量的形式, 且由式 (4.70) 可知其均满足 $\partial(\cdot)/\partial Z$ 仅为 Ψ 本身的函数, 这些特征对于高阶解的解析求解十分关键。此外, 双电层内零阶切向电场可求得

$$\frac{\partial\Phi_0}{\partial\theta} = \frac{\partial\Psi}{\partial\theta} + \frac{\partial\varphi_0}{\partial\theta} \Big|_{r=1} = -\frac{2 \sinh(\Psi/2)}{\sinh\zeta} B \xi_\epsilon \Theta(\theta) + B \Theta(\theta), \quad (4.77)$$

上式可通过对 Ψ 表达式 (4.71) 两边直接求导并整理得到, 其中需要用到前面 $d\zeta/d\theta$ 的结果。由上述结果可见, 零阶切向电场沿双电层法向将不再均匀, 其中对 Z 的依赖项 $\partial\Psi/\partial\theta$ 大致呈现 e^{-Z} 的变化趋势。

至此, 电化学准平衡态带电介电液滴附近的电荷和浓度分布均与固体颗粒类似, 而核心差异将在于前者的有效滑移速度和有效界面切应力共同驱动机制将代替后者的有效滑移速度单一驱动机制, 这将在应力匹配条件的如下推导中清晰地看出。而在考虑介电表面诱导带电的上述情形下, 尽管准平衡态双电层的总电荷量为零, 但非均匀带电引发的额外切向电场将贡献非零的总有效切应力。这一切应力在低表面电势条件下为 ζ 量级, 这与忽略界面诱导带电的气泡电泳十分不同 [213], 而与金属液滴的电毛细运动行为有一定相似之处 [58,207]。

对于内部区域的流动状态, 考察 Stokes 方程 (4.22) 沿 r 方向 $\mathcal{O}(\delta^{-3})$ 量级项的平衡

$$\frac{\partial P_{-2}}{\partial Z} = \frac{\partial^2 \Psi}{\partial Z^2} \frac{\partial \Psi}{\partial Z}, \quad (4.78)$$

沿 Z 方向从 Z 到 ∞ 积分可得,

$$P_{-2} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \Psi}{\partial Z} \right)^2. \quad (4.79)$$

其中已利用当 $Z \rightarrow \infty$ 时 $P_{-2} \rightarrow 0$ 及 $\partial\Phi_0/\partial Z \rightarrow 0$ 的结论。然后考察 Stokes 方程

(4.22) 沿 θ 方向 $\mathcal{O}(\delta^{-2})$ 量级项的平衡

$$\frac{\partial P_{-2}}{\partial \theta} = \frac{\partial^2 V_0}{\partial Z^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial Z^2} \frac{\partial \varphi_0}{\partial \theta}, \quad (4.80)$$

其中压力梯度项可计算得到

$$\frac{\partial P_{-2}}{\partial \theta} = \frac{\partial \Psi}{\partial Z} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial Z \partial \theta} = \sinh \Psi \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} (\equiv -Q_0 \frac{\partial \Psi}{\partial \theta}). \quad (4.81)$$

对式 (4.80) 两边从 Z 到 ∞ 积分, 并利用 $Z \rightarrow \infty$ 时 $\Psi \rightarrow 0$ 、 $\partial \Psi / \partial Z \rightarrow 0$ 和 $\partial V_0 / \partial Z \rightarrow 0$, 可得

$$\frac{\partial V_0}{\partial Z} = \frac{2 \sinh^2 \Psi / 2}{\sinh \zeta} B_{\xi_\epsilon} \Theta(\theta) - \frac{\partial \Psi}{\partial Z} \frac{\partial \varphi_0}{\partial \theta}. \quad (4.82)$$

对上式两边再次从 Z 到 ∞ 积分, 并利用 $Z \rightarrow \infty$ 时 $V_0 \rightarrow v_0$, 可得

$$v_0 - V_0 = \Psi \frac{\partial \varphi_0}{\partial \theta} + B_{\xi_\epsilon} \Theta(\theta) \frac{4 \sinh^2(\Psi/4)}{\sinh \zeta}. \quad (4.83)$$

在 $Z = 0$ 处利用 $\zeta \equiv \Psi(Z = 0)$ 的定义, 有

$$\begin{aligned} v_0 - V_0|_{Z=0} &= \zeta \frac{\partial \varphi_0}{\partial \theta} + B_{\xi_\epsilon} \Theta(\theta) \frac{4 \sinh^2(\zeta/4)}{\sinh \zeta} \\ &= B_{\zeta} \Theta(\theta) + B_{\xi_\epsilon} \Theta(\theta) \frac{\tanh(\zeta/4)}{\cosh(\zeta/2)}. \end{aligned} \quad (4.84)$$

对于固体壁面可直接给出 $V_0|_{Z=0}$ 从而给出速度边界, 而对于液液界面则 $V_0|_{Z=0}$ 无法直接确定, 若要速度-压力场定解还要补充切应力界面条件。

最后考察切应力界面条件 (4.31), 其在 $\mathcal{O}(\delta^{-1})$ 量级项的平衡可得

$$\frac{\partial V_0}{\partial Z} = \sigma \frac{\partial \varphi_0}{\partial \theta} \Big|_{r=1}. \quad (4.85)$$

实际上, 在式 (4.82) 中取 $Z = 0$ 并结合静电界面条件 (4.72), 可类似地得到

$$\frac{\partial V_0}{\partial Z} = \frac{2 \sinh^2 \zeta / 2}{\sinh \zeta} B_{\xi_\epsilon} \Theta(\theta) - \frac{\partial \Psi}{\partial Z} \frac{\partial \varphi_0}{\partial \theta} \Big|_{r=1} \equiv \tilde{\sigma} \frac{\partial \varphi_0}{\partial \theta} \Big|_{r=1} + \mathcal{O}(B^2). \quad (4.86)$$

其中, $\tilde{\sigma} = \sigma + \mathcal{O}(\epsilon_r \zeta)$ 为含诱导电荷效应的界面电荷密度, 形式与前相同。因此, 需要考察切应力界面条件在 $\mathcal{O}(1)$ 量级项的平衡

$$\frac{\partial V_1}{\partial Z} - V_0 - \eta_r \left(\frac{\partial \bar{v}}{\partial r} - \bar{v} \right) = \sigma \frac{\partial \varphi_1}{\partial \theta}. \quad (4.87)$$

由此, 需要通过求解高阶解以确定上述切应力关系中 $\partial V_1 / \partial Z$ 和 $\partial v_0 / \partial r$ 的匹配关系从而给出完整的应力匹配有效边界条件, 这即为下一部分的核心目标。

4.1.2.3 内部区域高阶解: 切应力边界与离子通量边界的确定

由前可知, 液滴界面首阶应力匹配有效界面条件形式的确定和附近离子浓度极化行为的捕捉需要进一步借助内部区域的高阶解。其中, 前者需利用含高阶压

力项的动量方程给出界面处的切应力匹配，后者则需求解高阶电势和离子浓度以给出高阶离子浓度场的定解条件。需要指出的是，本研究引入了介电表面外场诱导电荷造成的界面 ζ 电势的球对称性破缺，这将深刻影响离子浓度极化行为并进入切向速度边界、切应力边界和离子通量边界。

为确定切应力匹配条件，考察 Stokes 方程 (4.22) 沿 r 方向 $\mathcal{O}(\delta^{-2})$ 量级项的平衡

$$\begin{aligned}\frac{\partial P_{-1}}{\partial Z} &= \left(2 \frac{\partial \Phi_0}{\partial Z}\right) \frac{\partial \Phi_0}{\partial Z} + \left(\frac{\partial^2 \Phi_0}{\partial Z^2}\right) \frac{\partial \Phi_1}{\partial Z} + \left(\frac{\partial^2 \Phi_1}{\partial Z^2}\right) \frac{\partial \Phi_0}{\partial Z} \\ &= 2 \left(\frac{\partial \Phi_0}{\partial Z}\right)^2 + \frac{\partial}{\partial Z} \left(\frac{\partial \Phi_0}{\partial Z} \frac{\partial \Phi_1}{\partial Z}\right).\end{aligned}\quad (4.88)$$

注意速度非均匀项 $\nabla^2 \mathbf{u}$ 至多贡献 $\mathcal{O}(\delta^{-1})$ 量级，因此未进入上述平衡式。对上式在 Z 到 ∞ 上积分，利用 $\partial \Phi_1 / \partial Z \equiv \partial \Psi / \partial Z$ ，可得

$$-P_{-1} = 8 \int_Z^\infty \sinh^2 \frac{\Psi(Z')}{2} dZ' - \frac{\partial \Psi}{\partial Z} \frac{\partial \Phi_1}{\partial Z}, \quad (4.89)$$

这里已利用 Ψ 在 $Z \rightarrow \infty$ 下的指数衰减性质。进一步积分可得到 P_{-1} 的显式表达

$$P_{-1} = -16 \sinh^2 \frac{\Psi}{4} + \frac{\partial \Psi}{\partial Z} \frac{\partial \Phi_1}{\partial Z}. \quad (4.90)$$

接着考察 Stokes 方程 (4.22) 沿 θ 方向 $\mathcal{O}(\delta^{-1})$ 量级项的平衡

$$\frac{\partial P_{-1}}{\partial \theta} = \frac{\partial^2 V_1}{\partial Z^2} + 2 \frac{\partial V_0}{\partial Z} + \left(\frac{\partial^2 \Phi_1}{\partial Z^2} + 2 \frac{\partial \Psi}{\partial Z}\right) \frac{\partial \varphi_0}{\partial \theta} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial Z^2} \left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial \theta} - Z \frac{\partial \varphi_0}{\partial \theta}\right), \quad (4.91)$$

其中前两项来自速度非均匀性 $\nabla^2 \mathbf{u}$ ，后两项来自 $\nabla^2 \varphi \nabla \varphi$ ，其中关于 Z 的线性项来自 $(1/r) \partial / \partial \theta$ 展开式的 $\mathcal{O}(\delta)$ 项。对上式由 Z 到 ∞ 积分可给出 $\partial V_1 / \partial Z$ 的显式表达

$$\left. \frac{\partial v_0}{\partial r} - \frac{\partial V_1}{\partial Z} \right|_{Z=0} = 4B\xi_\epsilon \Theta(\theta) \frac{\tanh(\zeta/4)}{\cosh(\zeta/2)} + \zeta \frac{\partial \varphi_0}{\partial \theta} - \bar{\sigma} \frac{\partial \Phi_1}{\partial \theta} + 2 \int_0^\infty \frac{\partial \Psi}{\partial Z} \frac{\partial^2 \Phi_1}{\partial Z \partial \theta} dZ. \quad (4.92)$$

有关推导细节见附录 B 第 B.1 节。结合切向应力 (4.82) 和速度滑移 (4.84) 的摄动表达式可给出

$$\left(\frac{\partial v_0}{\partial r} - v_0\right) - \eta_r \left(\frac{\partial \bar{v}_0}{\partial r} - \bar{v}_0\right) = 3B\xi_\epsilon \Theta(\theta) \frac{\tanh(\zeta/4)}{\cosh(\zeta/2)} + 2 \int_0^\infty \frac{\partial \Psi}{\partial Z} \frac{\partial^2 \Phi_1}{\partial Z \partial \theta} dZ. \quad (4.93)$$

式右侧第一项为显式表达，代表介电表面诱导电荷带来法向非均匀电场的贡献；第二项则与高阶电势场有关，需要结合离子浓度与电势的高阶方程给出，反映了离子浓度极化的相关效应。

为给出 $\partial \Phi_1 / \partial \theta$ ，下面依次考察静电泊松方程 (4.23) 沿 r 方向的 $\mathcal{O}(\delta)$ 阶形式

$$\frac{\partial^2 \Phi_1}{\partial Z^2} + 2 \frac{\partial \Psi}{\partial Z} = \frac{1}{2} (C_1^- - C_1^+), \quad (4.94)$$

和离子浓度守恒方程 (4.24) 沿 r 方向的 $\mathcal{O}(1)$ 阶形式

$$\mp C_0^\pm \frac{\partial \Phi_1}{\partial Z} \mp C_1^\pm \frac{\partial \Phi_0}{\partial Z} - \frac{\partial C_1^\pm}{\partial Z} = 0. \quad (4.95)$$

设 $C_1^\pm = A^\pm e^{\pm \Psi}$ 可解出 $A^\pm = \mp \Phi_1 + A_0^\pm$, 结合无穷远边界条件进一步确定 $A_0^\pm = c_1 \pm (\varphi_1 \pm \Phi_1)$, 即

$$C_1^\pm = [c_1 \pm (\varphi_1 \pm \Phi_1)] e^{\mp \Psi}. \quad (4.96)$$

由此可知, 由于沿 r 的径向流动引起的离子对流输运可忽略, $C_1^\pm$ 仍服从玻尔兹曼分布。代入静电泊松方程, 有

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial Z^2} - \cosh \Psi \right) \Phi_1 = -2 \frac{\partial \Psi}{\partial Z} + c_1 \sinh \Psi - \varphi_1 \cosh \Psi, \quad (4.97)$$

对应边界条件为

$$\Phi_1 \rightarrow \varphi_1, \quad C_1^\pm \rightarrow c_1, \quad Z \rightarrow \infty \quad (4.98)$$

$$\frac{\partial \Phi_1}{\partial Z} = 0, \quad Z = 0, \quad (4.99)$$

其中后者为静电界面条件的 $\mathcal{O}(1)$ 项。上述定解问题的近似解可写为

$$\frac{\partial \Phi_1}{\partial \theta} = - \left(\frac{\partial c_1}{\partial \theta} - \frac{2B\xi_\epsilon \Theta(\theta)}{\sinh \zeta} \right) \sinh \frac{\Psi}{2} \left(Z + \frac{1}{\cosh(\zeta/2)} \right) + \frac{\partial \varphi_1}{\partial \theta}. \quad (4.100)$$

代入式 (4.93), 可积分得到如下的应力匹配有效界面条件最终形式

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial v_0}{\partial r} - v_0 \right) - \eta_r \left(\frac{\partial \bar{v}_0}{\partial r} - \bar{v}_0 \right) &= B\xi_\epsilon \Theta(\theta) \frac{\tanh(\zeta/4)}{\cosh(\zeta/2)} \left(3 + \frac{2}{\cosh(\zeta/2)} \right) \\ &\quad - 4 \frac{\sinh^2(\zeta/4)}{\cosh(\zeta/2)} \frac{\partial c_1}{\partial \theta}. \end{aligned} \quad (4.101)$$

其中, (4.100) 和 (4.101) 两式的推导细节见附录 B 第 B.2 节。

为确定上式中涉及的界面外侧外部区域的离子浓度极化效应项 $\partial c_1 / \partial \theta$, 需要给出 c_1 满足的控制方程和定解条件。由离子浓度的对流扩散方程 (4.24) 及前面已得到的 $c_0 \equiv 1$ 和 $q_0 \equiv 0$, 可知 c_1 满足如下的对流扩散方程

$$\nabla^2 c_1 = \mathcal{A} \mathbf{u}_0 \cdot \nabla c_1. \quad (4.102)$$

其定解条件为 $r \rightarrow \infty$ 处的无穷远边界条件

$$c_1 \rightarrow 1, \quad (4.103)$$

以及 $r = 1$ 处的内外解匹配条件

$$\left. \frac{\partial c_1}{\partial r} \right|_{r=1} = -J_1(Z \rightarrow \infty). \quad (4.104)$$

其中, 离子法向通量可通过双电层内部区域的对流扩散方程给出

$$\begin{aligned}
 J_1(Z \rightarrow \infty) = & -6B \cos \theta \left((1 + 2\mathcal{A}) \sinh \frac{\zeta}{2} - \mathcal{A}\zeta \cosh \frac{\zeta}{2} \right) \\
 & + 3\xi_\epsilon B \cos \theta \left(\tanh \frac{\zeta}{2} + \mathcal{A} \frac{2 \tanh(\zeta/4) \sinh^2(\zeta/4)}{\cosh(\zeta/2)} \right) \\
 & - \frac{4\mathcal{A} \sinh^2(\zeta/4)}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} (v_0 \sin \theta).
 \end{aligned} \quad (4.105)$$

有关推导细节见附录 B 第 B.3 节。

4.2 介电液滴电泳的离子浓度极化效应

本小节将首先整理上一小节通过粗粒化的匹配渐近展开求得的外部区域定解问题形式并讨论其物理意义, 然后在特定参数极限下给出其解析解并讨论其中的离子浓度极化效应机理。

4.2.1 外部区域粗粒化定解问题的初步分析

现整理已有结果, 取薄双电层极限 $\delta \rightarrow 0$ 并将 c_1 改记为 c , φ 和 $\mathbf{u}$ 均代表首阶项, 由此可写出双电层外部区域的粗粒化定解问题。浓度场 c 的控制方程为

$$\nabla^2 c = \mathcal{A} \mathbf{u} \cdot \nabla c, \quad r > 1 \quad (4.106)$$

其在 $r = 1$ 处的离子浓度法向通量边界条件为

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial c}{\partial r} = & 6B \cos \theta \left((1 + 2\mathcal{A}) \sinh \frac{\zeta}{2} - \mathcal{A}\zeta \cosh \frac{\zeta}{2} \right) \\
 & - 3\xi_\epsilon B \cos \theta \left(\tanh \frac{\zeta}{2} + \mathcal{A} \frac{2 \tanh(\zeta/4) \sinh^2(\zeta/4)}{\cosh(\zeta/2)} \right) \\
 & + \frac{4\mathcal{A} \sinh^2(\zeta/4)}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} (v \sin \theta) \\
 \equiv & 6B \cos \theta \mathcal{Z}_1(\zeta) + \frac{\mathcal{Z}_2(\zeta)}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} (v \sin \theta),
 \end{aligned} \quad (4.107)$$

其中 $\mathcal{Z}_1 = \mathcal{O}(\zeta)$ 且 $\mathcal{Z}_2 = \mathcal{O}(\zeta^2)$ (对于 $\zeta \rightarrow 0$)。在 $r \rightarrow \infty$ 处的无穷远条件为

$$c \rightarrow 0. \quad (4.108)$$

速度和压力场 $\mathbf{u}$ ($\bar{\mathbf{u}}$) 和 p ($\bar{p}$) 的控制方程为

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0, \quad \nabla p = \nabla^2 \mathbf{u}, \quad r > 1 \quad (4.109)$$

$$\nabla \cdot \bar{\mathbf{u}} = 0, \quad \nabla \bar{p} = \nabla^2 \bar{\mathbf{u}}, \quad 0 < r < 1 \quad (4.110)$$

其在 $r = 1$ 处的边界条件包括法向不可穿透

$$u = \bar{u} = 0, \quad (4.111)$$

切向速度跳跃

$$v - \bar{v} = B\Theta(\theta) \left(\zeta - \xi_\varepsilon \frac{\tanh(\zeta/4)}{\cosh(\zeta/2)} \right) \equiv B\Theta(\theta) \mathcal{Z}_3(\zeta), \quad (4.112)$$

其中 $\mathcal{Z}_3 = \mathcal{O}(\zeta)$ (对于 $\zeta \ll 1$)，以及切应力匹配

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial v}{\partial r} - v \right) - \eta_r \left(\frac{\partial \bar{v}}{\partial r} - \bar{v} \right) &= B\xi_\varepsilon \Theta(\theta) \frac{\tanh(\zeta/4)}{\cosh(\zeta/2)} \left(3 + \frac{2}{\cosh(\zeta/2)} \right) - 4 \frac{\sinh^2(\zeta/4)}{\cosh(\zeta/2)} \frac{\partial c}{\partial \theta} \\ &\equiv B\Theta(\theta) \mathcal{Z}_4(\zeta) - \frac{\partial c}{\partial \theta} \mathcal{Z}_5(\zeta) \end{aligned} \quad (4.113)$$

其中 $\mathcal{Z}_4 = \mathcal{O}(\zeta)$ 且 $\mathcal{Z}_5 = \mathcal{O}(\zeta^2)$ (对于 $\zeta \rightarrow 0$)。在 $r \rightarrow \infty$ 处的无穷远条件为

$$u \rightarrow -\mathcal{U} \cos \theta, \quad v \rightarrow \mathcal{U} \sin \theta. \quad (4.114)$$

在 $r = 0$ 处满足有限速度条件

$$\bar{u}, \bar{v} < \infty. \quad (4.115)$$

最后，还需要补充液滴受力平衡条件

$$\oint_{r=1} (-p\mathbf{I} + (\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T)) \cdot \mathbf{e}_r dA = 0. \quad (4.116)$$

由介电液滴电泳粗粒化定解问题的上述理论形式，可对双电层两侧外部区域的输运特征作如下的初步分析。

(1) 从多物理场耦合的角度，浓度场和速度场通过界面 $r = 1$ 处的边界条件相互耦合，其中速度场主要通过界面对流输运影响浓度场，而浓度场则主要通过引起界面非均匀渗透压影响速度场，这对应于对流诱导离子浓度极化效应，二者相互耦合的特征系数 $\mathcal{Z}_2$ 和 $\mathcal{Z}_5$ 的量级均在 $\mathcal{O}(\zeta^2)$ 。本研究通过引入诱导电荷效应，进一步考虑了界面非均匀带电对离子浓度极化效应的贡献，其特征系数 $\mathcal{Z}_1$ 和 $\mathcal{Z}_4$ 的量级均在 $\mathcal{O}(\zeta)$ 。上述结果意味着，在低表面电势条件下外电场和诱导切向电场的线性项主要起作用，而在高表面电势条件下则为界面对流和扩散渗的非线性项起主要作用。值得注意的是，尽管推导中涉及双电层内部区域及其外缘处的高阶电势场 Φ_1 和 φ_1 ，但其最终表述形式并不包含高阶电势场微扰 φ_1 。这一结果主要来自 Stokes 动量方程 (4.22) 量级估计中最高阶的阶次，其由应力边界条件 (4.31) 确认的速度场量级所决定。此外，液滴在电泳时若界面形状变化微小，其法向变形量可通过液滴表面 $r = 1$ 处的法向应力匹配条件求得并与 Ca 有关^[101]。

(2) 从控制参数作用的角度，外电场强度 B 在 $r = 1$ 处的离子浓度通量边界、

切向速度跳跃条件、切应力匹配条件中均为线性作用，而界面 ζ 电势的影响则与动力粘度比 η_r 及介电常数比 ε_r 的量级密切相关。当 η_r 不可忽略时，特征速度 $\mathcal{U}$ 需要联立切向速度跳跃条件和切应力匹配条件获得，其在低表面电势 ζ 条件下的量级由速度边界决定，可估计为 $\mathcal{O}(\zeta)$ 。此时，切应力匹配中的离子浓度极化效应主要在高介电常数比 $\varepsilon_r \gtrsim 1$ 和高表面电势 $\zeta \gtrsim 1$ 条件下较为显著，而在低表面电势 ζ 时则仅为原结果的小量修正。当 $\eta_r \rightarrow 0$ 时，特征速度 $\mathcal{U}$ 的量级可通过切应力匹配条件估计得到，下面按照参数 ζ 的量级分情况讨论。对于 $\zeta \ll 1$ 的低表面电势情形，若 $\varepsilon_r \neq 0$ ， $\mathcal{Z}_4$ 项为关于 ζ 的首阶项，电泳速度为 $\mathcal{O}(\zeta)$ 量级；而若 $\varepsilon_r \ll 0$ ，其中 $\mathcal{Z}_5$ 项成为了首阶项，电泳速度则在 $\mathcal{O}(\zeta^3)$ 量级。而对于 $\zeta \gtrsim 1$ 的高表面电势情形，界面诱导非均匀带电的特征系数 $\mathcal{Z}_4$ 将趋于 0，而离子对流浓度极化的特征系数 $\mathcal{Z}_1$ 和 $\mathcal{Z}_2$ 将关于 ζ 呈现显著的非线性效应，由此引发的界面扩散渗效应特征系数 $\mathcal{Z}_5$ 则在 $\mathcal{O}(1)$ 量级。此外，对于离子的水动力学粘性耦合系数 $\mathcal{A}$ ，其主要通过对流扩散方程及 $r = 1$ 边界处浓度法向通量的对流项影响离子输运行为，其中法向通量边界处的特征系数与界面处的过剩离子浓度 $\mathcal{Z}_2$ 有关；不过，即使 $\mathcal{A} \rightarrow 0$ ，离子浓度分布仍有可能通过外电场 $\mathcal{B}$ 的作用而进入法向通量边界，进而引发离子浓度极化行为。

(3) 从不同体系对比的角度，当 $\eta_r \rightarrow \infty$ 时，前述切应力匹配条件的量级估计将给出 $\bar{v} = 0$ ，此时问题退化为切向速度跳跃条件，因此将给出与固体颗粒相同的结论，这一推断可由下面的解析解形式所验证。当 $\eta_r \rightarrow 0$ 时，此时将给出气泡电泳的电泳结果。特别地，由于气泡通常满足 $\varepsilon_r \rightarrow 0$ ，此时上述定解问题将退化为前人气泡电泳研究中的表达形式^[213]。在前人研究中，常直接取 $\eta_r = \varepsilon_r = 0$ ，这将导致特征速度 $\mathcal{U}$ 仅由切应力匹配条件中与离子浓度极化相关的 $\mathcal{O}(\zeta^3)$ 项决定，这可以部分解释前人低表面电势 $\zeta \ll 1$ 条件下采用关于 ζ 线性展开得到气泡电泳速度为零的结果，但本文推导表明电泳速度在低表面电势下对 ζ 的非线性依赖性和非零小参数 $\eta_r, \varepsilon_r \ll 1$ 的线性依赖性难以区分，因此需要对小参数量级影响作进一步估计。而对于金属液滴，其界面和内部均不存在粘性力以外其他与双电层电场力相平衡的应力，这使得其经由应力边界条件的速度场量级估计与介电液滴呈现出显著差异^[207,338]。此时，定解问题的最终形式将由高阶电势场 φ_1 而非高阶浓度场 c_1 表述，这与金属液滴在外电场作用下存在显著的诱导带电效应的物理图像是一致的。

4.2.2 极限参数条件下的解析解与讨论

在应力散度为零条件下,可直接写出球面两侧区域流场的流函数^[328,330,333,505]

$$\psi = -\frac{1}{2}\mathcal{U}\left(r^2 - \frac{1}{r}\right)\sin^2\theta, \quad r > 1 \quad (4.117)$$

$$\bar{\psi} = -\frac{3}{4}\bar{\mathcal{U}}(r^4 - r^2)\sin^2\theta, \quad 0 < r < 1 \quad (4.118)$$

后者对应于 Hill 涡结构。上述流函数将给出如下的内外侧区域的流场解

$$u = -\mathcal{U}\left(1 - \frac{1}{r^3}\right)\cos\theta, \quad (4.119)$$

$$v = \mathcal{U}\left(1 + \frac{1}{2r^3}\right)\sin\theta, \quad (4.120)$$

$$\bar{u} = -\frac{3}{2}\bar{\mathcal{U}}(r^2 - 1)\cos\theta, \quad (4.121)$$

$$\bar{v} = 3\bar{\mathcal{U}}\left(r^2 - \frac{1}{2}\right)\sin\theta. \quad (4.122)$$

其已经自然满足 $r \rightarrow \infty$ 处的无穷远边界、 $r = 0$ 处的有限速度条件、应力散度为零条件以及 $r = 1$ 处的法向不可穿透条件。为确定参数 $\mathcal{U}$ 和 $\bar{\mathcal{U}}$, 需要结合切向速度跳跃、切应力匹配条件并进一步给出浓度场的解。特别地,这一部分解析解将主要涉及满足如下拉普拉斯方程的浓度场

$$\nabla^2 c = 0, \quad r > 1 \quad (4.123)$$

其首阶非平凡通解的形式为

$$c = \mathcal{W}\frac{\cos\theta}{r^2}. \quad (4.124)$$

在低表面电势极限 $\zeta \ll 1$ 下,各相应特征系数估计为

$$\mathcal{Z}_1 = \left(1 - \frac{3}{2}\xi_\epsilon\right)\zeta + \mathcal{O}(\zeta^3) + o(\zeta^3), \quad (4.125)$$

$$\mathcal{Z}_2 = \mathcal{O}(\zeta^2) = o(\zeta), \quad (4.126)$$

$$\mathcal{Z}_3 = \left(1 - \frac{\xi_\epsilon}{4}\right)\zeta + o(\zeta), \quad (4.127)$$

$$\mathcal{Z}_4 = \frac{5}{4}\xi_\epsilon\zeta + o(\zeta), \quad (4.128)$$

$$\mathcal{Z}_5 = \mathcal{O}(\zeta^2) = o(\zeta). \quad (4.129)$$

边界处的离子浓度法向通量为 $\mathcal{O}(\zeta)$ 阶,切向速度跳跃和切应力跳跃也均为 $\mathcal{O}(\zeta)$ 阶,因此不妨对 $\mathbf{u}$ 和 c 作缩放变换 $\mathbf{u} = \delta\tilde{\mathbf{u}}$ 和 $c = \delta\tilde{c}$, 此时浓度场 $\tilde{c}$ 满足拉普拉斯方程从而适用上述通解。代入定解条件 (4.107)、(4.112) 和 (4.113), 联立可解得

$$\mathcal{U} = B\zeta\frac{3\eta_r(1 - \xi_\epsilon/4) - (5\xi_\epsilon/4)}{3\eta_r + 2}. \quad (4.130)$$

容易看到, 其在 $\eta_r \rightarrow \infty$ 时退化为固体颗粒电泳的 Smoluchowski 公式, 而在 $\xi_\epsilon \rightarrow 0$ 时则可退化为 Booth 解^[59]。这里提到的两个已有解析解均依赖于低表面电势条件, 与这里的假设相容。这里的结果与 Marinova 等的实验结果定性一致^[140], 即液滴电泳迁移率在相同溶液参数条件下与液滴粘度呈正相关关系。值得注意的是, 该条件隐含了 $3\eta_r [1 - \xi_\epsilon(\epsilon_r)/4] - [5\xi_\epsilon(\epsilon_r)/4] > 0$ 的因果约束, 这是本文采用诱导带电假设的结果。图 4.3 给出了典型油相与水溶液物性比的分布图, 可以看到即使双电层较厚 ($\delta \lesssim 1$) 时上述约束条件仍然能够被满足, 因此对于一般的薄双电层情形 ($\delta \ll 1$) 上述因果约束将始终成立。

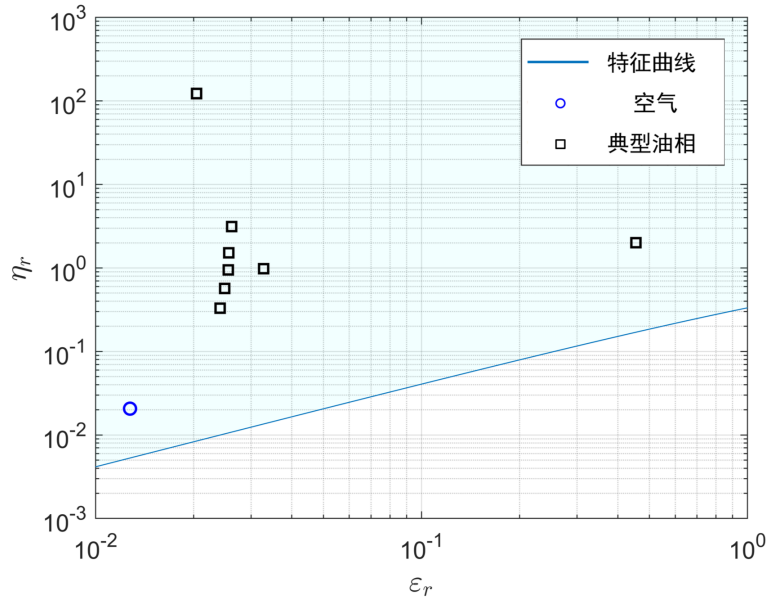


图 4.3 典型非水相的物性比 η_r 和 ϵ_r 分布, 由左至右依次为空气、石蜡油、辛烷、癸烷、十二烷、十六烷、二甲苯、硝基苯, 实验数据为常压与 25 °C 温度下的测量值^[140,415,506-507]。其中, 特征曲线对应于 $3\eta_r [1 - \xi_\epsilon(\epsilon_r)/4] = 5\xi_\epsilon(\epsilon_r)/4$, 并已取极限情形下的参数值 $\delta = 1$ 。

在弱外电场极限 $B \ll 1$ 下, 可类似地估计浓度场 c 和速度场 u 的量级为 $\mathcal{O}(B)$ 。由此对 u 和 c 作缩放变换 $u = B\tilde{u}$ 和 $c = B\tilde{c}$, 此时浓度场 $\tilde{c}$ 满足拉普拉斯方程从而适用上述通解。类似地代入定解条件 (4.107)、(4.112) 和 (4.113), 联立可解得

$$\mathcal{V} = B \frac{3\eta_r \mathcal{Z}_3 - \mathcal{Z}_4 + 2\mathcal{Z}_1 \mathcal{Z}_5}{3\eta_r + 2 + \mathcal{Z}_2 \mathcal{Z}_5}. \quad (4.131)$$

容易验证, 该式在 $\zeta \rightarrow 0$ 时将退化为上述低表面电势极限下的结果, 而其本身还适用于可能引发显著离子浓度极化的较高表面电势 ζ 情形, 这也是本研究区别于前人的重要贡献。下图显示了不同粘度比 η_r 参数下 $\mathcal{V}$ 对 ζ 的依赖性。其中, 低粘度比条件下, 低表面电势 ζ 下满足 ζ^3 标度关系; (b) 高粘度比条件下, 低表面电势 ζ 下满足线性标度关系。在 ζ 较高时, 各粘度比情形均表现出对 ζ 的非单调依赖, 这正是离子浓度极化的结果。本文首次以解析解形式捕捉到了这一非单调依赖效

应，其与前人考虑界面吸附动力学的数值解定性相符^[77]。作为介电液滴在高粘度比 $\eta_r \rightarrow \infty$ 时的退化形式，介电固体颗粒电泳在高 ζ 条件下也会呈现离子浓度极化等非线性输运效应，相关讨论见附录 C。

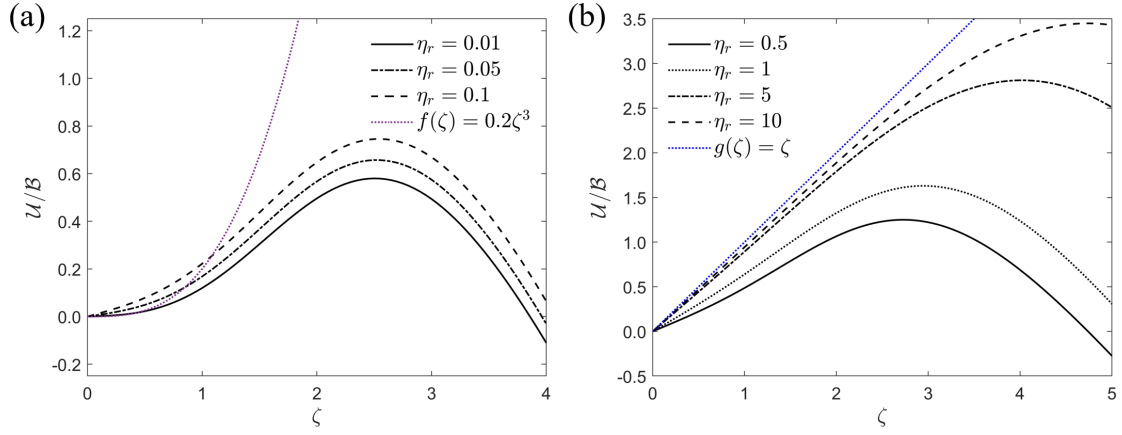


图 4.4 不同粘度比条件下介电液滴电泳速度对界面 ζ 电势的依赖性。(a) 低粘度比条件下，低表面电势 ζ 下满足 ζ^3 标度关系；(b) 高粘度比条件下，低表面电势 ζ 下满足线性标度关系。在 ζ 较高时，各粘度比情形均表现出对 ζ 的非单调依赖。

4.3 非极性油吸附带电的机理建模

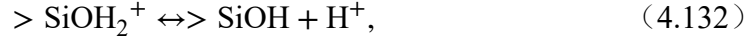
本节将采用前述介电液滴电泳的解析解，基于前人的液滴电泳实验测量结果开展非极性油吸附带电机理的定量建模。值得指出的是，笔者曾开发了基于电荷调整边界的界面带电相关的多场景求解算法并形成了完整的说明文档。其中，集成了单位点和多位点等多种界面带电三电层模型，可覆盖界面带电本构模型参数拟合、独立或重叠双电层物理场求解、带电表面间薄膜分离压计算等多种场景，包含给定环境参数、给定界面电势和给定界面电荷密度等条件下的非线性静电泊松方程和界面带电参数求解的子程序。

下面将首先针对界面三电层模型的求解算法展开验证，然后结合大粘度比假设基于电泳迁移率对 pH 的依赖性开展了带电机理建模。与前人模型相比，本文建立的带电模型在较宽 pH 范围内与实验数据的契合度更好，并具有更清晰的物理意义和更为简洁的模型形式。

4.3.1 界面三电层模型的求解算法验证

界面带电三电层模型的基本形式已在第 2 章第 2.1.2 节简要叙述。这里选取二氧化硅-盐水表面开展算法验证与实验对比^[455]，重点就给定溶液化学环境参数 (pH, 离子浓度 c_i^∞) 条件下独立双电层的界面 ζ 电势和有效界面电荷密度 $\sigma_s = -\sigma_d$ 的求解方法展开验证。

对于该带电表面体系，位于 0-平面离子 H^+ 的化学反应为



位于 β -平面离子 M^+ 的化学反应为



相应的界面反应平衡常数分别取为 $\lg K_1 = 11.71$ 、 $\lg K_2 = -6.73$ 与 $\lg K_M = -0.25$ 。界面硅氧基团总数恒定可给出

$$\Gamma_0 = \Gamma_{SiOH} + \Gamma_{SiO^-} + \Gamma_{SiOH_2^+} + \Gamma_{SiOM}, \quad (4.135)$$

其中 $\Gamma_0 = 5 \text{ nm}^{-2}$ ，而 0-平面和 β -平面的电荷量与界面基团面密度 (nm^{-2}) 将给出

$$\sigma_0 = e(\Gamma_{SiOH_2^+} - \Gamma_{SiO^-} - \Gamma_{SiOM}), \quad (4.136)$$

$$\sigma_\beta = e\Gamma_{SiOM}. \quad (4.137)$$

其余均为通用的静电方程，相关电容参数为 $C_1 = 1.07 \text{ F/m}^2$ 和 $C_2 = 0.2 \text{ F/m}^2$ 。

选取各层电势 φ_i ($i = 0, \beta, d$)、界面各基团面密度 Γ_i ($i = +, H, -, M$) 作为待求变量，先对方程作无量纲化然后采用牛顿法求解。其中，对各层电势采用热电压 $k_B T/e$ 无量纲化为 Φ_i ，界面基团面密度采用 Γ_0 无量纲化为 $\hat{\Gamma}_i$ ，界面电容 C_i ($i = 1, 2$) 采用 $e\sqrt{8\epsilon_w k_B T n_\infty}/k_B T$ 无量纲化为 $\hat{C}_i$ ，反应平衡常数 K_i ($i = 1, 2, M$) 则依次分别采用 $c_{H^+}^\infty$ 、 $c_{H^+}^\infty$ 和 $1/c_{M^+}^\infty$ 无量纲化为 $\hat{K}_i$ 。由此可将无量纲方程组写为

$$\begin{cases} f_1 = \Phi_0 - \Phi_\beta - (\hat{\Gamma}_+ - \hat{\Gamma}_- - \hat{\Gamma}_M) \frac{\hat{\Gamma}_0}{\hat{C}_1} = 0, \\ f_2 = \Phi_\beta - \Phi_d - \sinh\left(\frac{\Phi_d}{2}\right) \frac{1}{\hat{C}_2} = 0, \\ f_3 = (\hat{\Gamma}_+ - \hat{\Gamma}_-) \hat{\Gamma}_0 - \sinh\left(\frac{\Phi_d}{2}\right) = 0, \\ f_4 = \hat{\Gamma}_H / \hat{K}_1 - \hat{\Gamma}_+ e^{\Phi_0} = 0, \\ f_5 = \hat{\Gamma}_- / \hat{K}_2 - \hat{\Gamma}_H e^{\Phi_0} = 0, \\ f_6 = \hat{\Gamma}_M / \hat{K}_M - \hat{\Gamma}_- e^{-\Phi_\beta} = 0, \\ f_7 = \hat{\Gamma}_H + \hat{\Gamma}_- + \hat{\Gamma}_+ + \hat{\Gamma}_M - 1 = 0. \end{cases} \quad (4.138)$$

记 $\mathbf{x} = (\Phi_0, \Phi_\beta, \Phi_d, \hat{\Gamma}_+, \hat{\Gamma}_H, \hat{\Gamma}_-, \hat{\Gamma}_M)^T$ ，由此上述约束方程组可写为

$$\mathbf{f}(\mathbf{x}) = 0. \quad (4.139)$$

选取合适的初值 $\mathbf{x}_0$ ，可采用如下的多元非线性方程牛顿法求解

$$\mathbf{x}_{n+1} = \mathbf{x}_n - \mathbf{J}_n^{-1} \cdot \mathbf{f}(\mathbf{x}_n) \Rightarrow \lim_{n \rightarrow \infty} \mathbf{f}(\mathbf{x}_n) = 0. \quad (4.140)$$

其中，Jacobi 矩阵的具体形式为

$$\mathbf{J} \equiv \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \mathbf{x}} = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 & -\hat{f}_0/\hat{C}_1 & 0 & \hat{f}_0/\hat{C}_1 & \hat{f}_0/\hat{C}_1 \\ 0 & 1 & -1 - \frac{1}{2\hat{C}_2} \cosh \frac{\Phi_d}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{2} \cosh \frac{\Phi_d}{2} & \hat{f}_0 & 0 & -\hat{f}_0 & 0 \\ -\hat{f}_+ e^{\Phi_0} & 0 & 0 & -e^{\Phi_0} & 1/\hat{K}_1 & 0 & 0 \\ -\hat{f}_- e^{\Phi_0} & 0 & 0 & 0 & -e^{\Phi_0} & 1/\hat{K}_2 & 0 \\ 0 & \hat{f}_- e^{-\Phi_\beta} & 0 & 0 & 0 & -e^{-\Phi_\beta} & 1/\hat{K}_M \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}. \quad (4.141)$$

相应结果如图 4.5 所示，与前人理论解和实验值相吻合，验证了求解程序正确性。

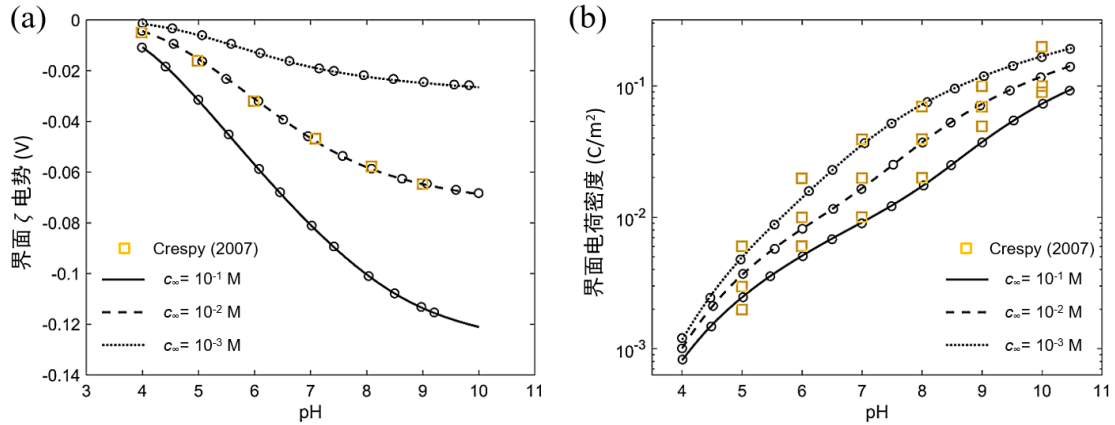


图 4.5 二氧化硅-盐水表面带电机理模型的算法验证与实验对比，分别对应于 (a) 界面 ζ 电势和 (b) 界面电荷密度 σ_s 随 pH 变化。其中，线图为本研究带电机理模型求解结果，圆形符号为 Wang 等的模型结果^[455,508]，橙色方块符号为 Crespy 等的实验值^[509]。

4.3.2 非极性油表面的带电机理模型及讨论

引言部分已经提到，界面附近的氢键网络可能为氢氧根离子提供吸附位点，但（水合）氢离子相比氢氧根离子可能更接近非极性油-水界面处的吉布斯界面。这一看似矛盾的结果可以采用如图 4.6 (a) 的三电层模型说明。实际上，众多惰性疏水相的电泳实验和上一章的两相流动电势实验均表明，决定电动输运的界面有效带电量中氢氧根的贡献更大，由此使得非极性油-水界面处的 ζ 电势为负。为给出非极性油带电机理的定量建模，这里采取与前人四电层模型、表面电导修正模型更为简洁直接的三电层模型。需要指出的是，为突出与其他已有带电模型的对比差异，这里在由液滴电泳迁移率获得界面 ζ 电势时沿用了前人实验工作中均采用的大粘

度比假设，此时前述电泳解析解将退化为 Smoluchowski 公式。由此，可获得对应的不同非极性相在不同 pH 条件下的界面 ζ 电势实验测量结果，如图 4.6 (b) 所示。

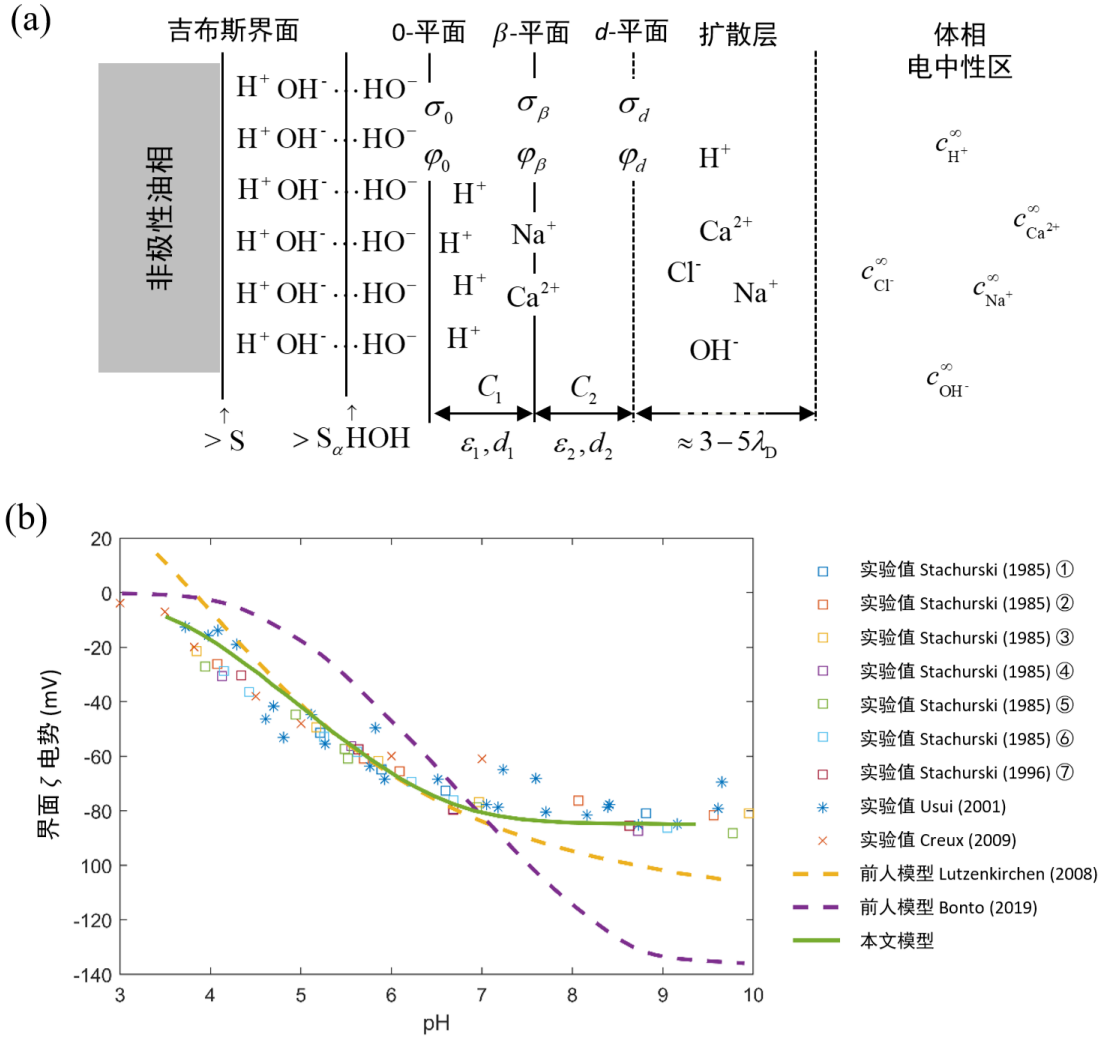


图 4.6 非极性油表面带电的 (a) 物理图像与 (b) 模型验证。其中，前人液滴（气泡）电泳实验中采用的惰性疏水相自上而下分别为，壬烷（C₉H₂₀）、癸烷（C₁₀H₂₂）、十二烷（C₁₂H₂₆）、十三烷（C₁₃H₂₈）、十四烷（C₁₄H₃₀）、十八烷（C₁₈H₃₈）（前述各数据均来自同一篇文献^[231]）、十三烷（C₁₃H₂₈）^[232]、二十六碳醇（C₂₆H₅₃OH）^[235]、氮气^[243]。实验中的支撑离子来自 NaCl 或 KCl 的 1:1 型电解质；氮气的数据是在支撑电解质离子浓度为 0 时测得的，其余均为 1 mM 的支撑电解质离子浓度。

三电层模型的数学描述和求解与上一小节类似，这里不赘述相关细节，这里仅就模型参数对比和核心物理图像作以简要讨论。本文模型中，界面氢氧根饱和吸附密度为 $\Gamma_{\text{OH}^-, \text{max}} = 1/17 \text{ nm}^{-2}$ ，其与表 1.1 中 Marinova 等的工作一致；涉及的其他参数为界面电容拟合参数，其取值为 $C_1 = 3.098 \text{ F/m}^{-2}$ 和 $C_2 = 2.25 \text{ F/m}^{-2}$ 。表 4.1 对比了不同理论模型的界面反应平衡参数，其中考虑到缺乏可对比性故未列出采用更复杂四电层模型的 Lutzenkirchen 等的工作^[268]。如图 4.6 (b) 所示，结果表明，本研究选取的简单模型反而能够给出非极性油界面带电更为准确的描述，而

这主要来源于前人模型对氢氧根的界面饱和吸附密度参数选取不准确。

表 4.1 本研究模型与前人带电机理模型的参数比较

	PHREEQCv3 (2013) ^[510]	Bonto (2019) ^[262]	本文模型
$\lg K_1$	8.93	-6.23	-3.6
$\lg K_{\text{Na}^+}$	0	0.53	0
$\lg K_{\text{Ca}^{2+}}$	3.08	1.63	1.5

为更清晰地理解上述氢氧根饱和吸附密度结果的物理意义，可写出其对应的 Stern 型吸附等温线^[140]

$$\frac{\Gamma_{>\text{S-OH}^-}}{\Gamma_{>\text{S-OH}^-, \max}} = \frac{x_{\text{OH}^-}^{\infty} \exp\left(-\frac{\Delta g_a + z_{\text{OH}^-} e \varphi_s}{k_B T}\right)}{1 + x_{\text{OH}^-}^{\infty} \exp\left(-\frac{\Delta g_a + z_{\text{OH}^-} e \varphi_s}{k_B T}\right)}, \quad (4.142)$$

其中， Δg_a 为氢氧根离子在界面的有效吸附自由能。与此同时，在不含高价阳离子的情形下，可唯象地写出氢氧根离子满足的有效界面吸附反应为



其化学反应平衡常数的形式为

$$K^{\text{eq}} = \frac{\Gamma_{>\text{S-OH}^-}}{\Gamma_{>\text{S}}} \frac{1}{c_{\text{OH}^-}^{\infty} \exp(-z_{\text{OH}^-} e \varphi_s / k_B T)}. \quad (4.144)$$

该常数既可与吸附等温线中的有效吸附自由能 Δg_a

$$K^{\text{eq}} c_{\text{OH}^-}^{\infty} = x_{\text{OH}^-}^{\infty} \exp\left(\frac{\Delta g_a}{k_B T}\right), \quad (4.145)$$

也可通过水的离子积 $K_w = c_{\text{H}^+}^{\infty} c_{\text{OH}^-}^{\infty}$ 与本模型的反应平衡常数 K_1 相关联

$$K_w = K_1 K^{\text{eq}}. \quad (4.146)$$

这意味着，可由本模型拟合得到的 K_1 值反推出 Δg_a 约为 $-25k_B T$ 量级。通过分子间力的定量估计可知，单个氢氧根离子对应氢键的结合能也约在 $-10k_B T \cdot 2 \simeq -20k_B T$ 量级^[271]，这符合前述氢氧根吸附的氢键网络形成机制。

最后，对上述过程中采用的液滴与溶液之间大粘度比假设作以简要讨论。容易看出，当考虑液滴与溶液的有限粘度比时，由实验测定的同一电泳迁移率 U/B 将对应于更高的表面 ζ 电势。从定性角度，对于具有不同粘度的非极性相（如图 4.3 所示），其液滴电泳迁移率摄动理论解的最大值和最大值点均随粘度增加而增加（如图 4.4 所示）。这与 Marinova 等的实验结果定性一致^[140]，即液滴电泳迁移率在相同溶液参数条件下与液滴粘度呈正相关关系，但图 4.6 (b) 中 Stachurski 等

的电泳迁移率对 pH 依赖曲线与液滴粘度近似无关。这从侧面反映了乳液体系制备过程中表面活性杂质的可能影响。实际上, Marinova 等的实验工作较早地系统讨论了去除杂质的特殊处理方案及其重要作用^[140], 而 Stachurski 等及更早的实验工作则并未提及杂质去除的特殊处理^[231-232], 因此后者可能引入表面活性杂质从而削弱了液滴粘度本身的影响。从定量角度, Marinova 等的实验中电泳迁移率测量结果的最大值大致对应于在 3.5 到 4 之间, 但注意到实验中采用非极性相的粘度比在 0.5 到 5 的范围, 此时摄动理论解的电泳迁移率只能达到 1 到 3 之间。上述差异可能来源于理论建模或其求解过程的误差, 前者包括前述简化理论模型中忽略的界面吸附动力学、界面离子切向迁移率等^[77,336], 后者则包括前述摄动求解中忽略的有限扩散层厚度下表面电导效应、离子通量积分采用的高阶浓度场近似等。需要特别指出的是, 前文在考虑诱导电荷效应时曾将 $\delta\bar{\varphi}$ 简记为 $\bar{\varphi} = \mathcal{O}(\delta)$, 因此这意味着诱导电荷效应 (即 ξ_e) 实际上只有 $\mathcal{O}(\delta)$ 量级的贡献, 这与前人文献中将 $\bar{\varphi}_{-1} = \bar{\varphi}\delta$ 作为 $\mathcal{O}(\delta^1)$ 量级的标记是有所区别的^[315,511]。为进一步验证上述理论模型和求解方法, 还需要后续工作基于更为复杂的宏观理论模型开展数值求解。

4.4 本章小结

液滴电泳是最为常用的非极性油-水界面带电量测量方案, 但当前仍缺乏考虑高带电量条件下离子浓度极化机理的解析解, 其主要难点在于界面附近多物理耦合输运引发的非线性特征和介电液滴有限粘度比及介电常数比引发的求解复杂性。本研究采用匹配渐近展开方法给出了介电液滴电泳的解析解, 其可适用于较高表面带电量 and 中等强度外场的情形。通过给出浓度通量边界、速度滑移边界、切应力匹配条件等有效界面条件, 可有效捕捉离子浓度极化效应、表面诱导带电效应及其二者的耦合作用机制。在低表面电势条件下, 该解析解可在大粘度比极限下退化为固体颗粒电泳的 Smoluchowski 解, 而在小介电常数比极限下退化为 Booth 解; 在弱外电场条件下, 首次以解析解形式捕捉到了介电液滴电泳迁移率随表面 ζ 电势的非单调依赖性, 这也是离子浓度极化的典型结果。

本研究开发了基于电荷调整边界的界面带电相关的多场景求解算法并形成了完整的说明文档。其中, 集成了单位点和多位点等多种界面带电三电层模型, 可覆盖界面带电本构模型参数拟合、独立或重叠双电层物理场求解、带电表面间薄膜分离压计算等多种场景。基于介电液滴电泳解析解, 根据前人液滴电泳实验测量结果开展了非极性油吸附带电机理的定量建模。与前人模型相比, 本文模型在较宽 pH 范围内与实验数据的契合度更好, 且物理意义更清晰、模型形式更简洁。

第 5 章 极性油界面的两相平行电渗机理研究

离子在液液界面的吸附或分配效应强烈依赖于体系组分的界面物理化学性质，而离子 i 的分配系数 $P_i^{\beta/\alpha}$ 与油相介电常数和溶质离子半径同时相关^[295,415,512-513]。对于前面两张涉及的由非极性油或无机溶质离子组成的油水界面体系而言，油相溶解的溶质离子很少、分配带电效应通常可忽略。而对含极性油和有机溶质离子的体系而言，油相溶解的溶质离子将不可忽略、其非均衡分配引起的界面自发带电不可忽略，此时溶剂混合层的电容充电效应将对液液界面附近的电势和离子分布带来重要影响^[40]。然而，前人研究常常混淆溶剂混合层电势降和液液界面两侧分布电势的概念，这使其无法给出有效的理论预测^[339,344]。

与此同时，考虑到溶剂混合层厚度可能与界面两侧的净电荷扩散层厚度类似，这使得液液界面的扩散界面特征在解释其电动输运行为时至关重要。一方面，受外电场影响的净电荷扩散层内的界面剪切率通常很大，界面流场将对溶剂混合层内的动力粘度变化非常敏感；另一方面，离子分配和离子吸附带电带来的界面电极化和离子分布特征迥异，两种带电机制对不同带电油水界面体系的影响可能存在显著差别。然而，前人研究通常只关注单一带电机制^[313,315-316,416]，而即便同时研究两种带电机制^[59,77,339]，也未能将分配和吸附等自发带电的特征参数与系统的特异性界面物理化学性质建立联系，其采用的间断界面模型也难以给出油水粘度比较大、净电荷扩散层较薄的体系的准确预测，难以适应实际调控需求。

本章采用扩散界面模型以准确解析溶质混合层有限厚度对液液界面电动输运行为的影响。具体而言，这里以两相平行电渗为模型系统，通过纳入溶质溶剂相互作用的真实附加自由能参数捕捉了实际 ITIES 体系中的电荷调整特征，构建了弱外电场条件下通过正则摄动展开实现复杂非线性体系的数值求解方法，定量考察了溶剂混合效应和离子分配效应对溶剂介电常数和粘度、溶质类型和浓度等参数的依赖性。本研究强调了大粘度比、分配带电主导下溶剂混合效应的重要影响和采用扩散界面描述的必要性，给出了间断界面电势跳跃的半经验关联式并提供了扩散界面粘度插值函数的使用建议，揭示了极性油组成的 ITIES 体系中两相流量对杂质浓度和 pH 条件的非单调依赖性。

本研究展现了采用基于极性油和有机离子的 ITIES 体系在两相平行电渗流量比调控中的重要潜力，其发展的数值模型和摄动方法也可实现溶剂混合效应和复杂带电机理的有效描述与求解，为后续复杂几何、界面大变形、润湿动力学等多相电动输运体系中复杂非平衡输运行为的机理研究提供了重要途径。

5.1 扩散界面模型与摄动求解方案

5.1.1 平衡态带电与非平衡输运的数学描述

为了刻画液液界面附近的离子分布，需要首先引入液液界面本身的扩散界面描述。实际上，在第2.1.2节中已经给出了一般形式的相场模型，这里只考虑溶剂混合效应 $\mathcal{F}^{\text{mix}}$ 的影响，其对应的 Landau-Ginzburg 自由能形式为

$$\mathcal{F}^{\text{mix}}[\phi] = \int \left[\frac{\Lambda}{2} \left((\nabla\phi)^2 + \frac{(\phi^2 - 1)^2}{2\epsilon_{\text{pf}}^2} \right) \right] dV. \quad (5.1)$$

其中，第一项和第二项分别决定了界面的相分离行为和给出了溶剂混合层的界面过剩能量 ($\Lambda \equiv \Lambda_\phi$)，由此可计算得到溶剂混合的化学势

$$\mu_\phi^{\text{mix}} \equiv \frac{\delta \mathcal{F}^{\text{mix}}}{\delta \phi} = \Lambda \left[-\nabla^2 \phi + \frac{(\phi^2 - 1)\phi}{\epsilon_{\text{pf}}^2} \right]. \quad (5.2)$$

由此可通过沿界面法向积分获得界面张力系数的表达式

$$\gamma = \int_{-\infty}^{\infty} \left[\frac{\Lambda}{2} \left((\nabla\phi)^2 + \frac{(\phi^2 - 1)^2}{2\epsilon_{\text{pf}}^2} \right) \right] dn = \frac{2\sqrt{2}}{3} \frac{\Lambda}{\epsilon_{\text{pf}}}, \quad (5.3)$$

故界面不混溶对应于 $\Lambda > 0$ 。令 $\mu_\phi^{\text{mix}} = 0$ ，可获得平衡态扩散界面的相参数分布

$$\phi(\mathbf{x}) \equiv \tilde{\phi}(d_s) = \tanh \left(\frac{d_s(\mathbf{x})}{d_{\text{pf}}} \right). \quad (5.4)$$

其中， $d_s \equiv d_s(\mathbf{x})$ 是点 $\mathbf{x}$ 到液液界面 $\phi = 0$ 的有向距离， $d_{\text{pf}} = \sqrt{2}\epsilon_{\text{pf}}$ 是界面溶剂混合层的特征厚度， ϕ_α ($\alpha = \text{w}, \text{o}$) 为相 α 的局部相分数

$$\phi_o = \frac{1 + \phi}{2}, \quad \phi_w \equiv 1 - \phi_o = \frac{1 - \phi}{2}. \quad (5.5)$$

由非平衡热力学理论和分子动力学模拟结果，当温度远小于溶剂的临界温度时，液-液不混溶两相界面的溶剂混合层厚度 d_{pf} 一般在 $0.1\text{-}1\text{ nm}$ ^[141]。由式(5.3)可知，只要界面张力系数 γ 和界面厚度参数 d_{pf} 给定，界面相分离参数 Λ 便已确定。

在热力学平衡态条件下，界面离子服从含有附加自由能修正的玻尔兹曼分布

$$n_i = n_{i,\text{w}} \exp \left[-\frac{z_i e \varphi}{k_B T} - \frac{\Delta g_i(\phi)}{k_B T} \right], \quad (5.6)$$

其中，附加自由能剖面 $\Delta g_i(\phi) \equiv \Delta_w g_i(\phi) \equiv \mu_i^0(\phi) - \mu_i^0(-1)$ 刻画了界面离子的分配-吸附行为，且假定仅依赖于相参数 ϕ ； n_i 是离子 i 的数密度， $n_{i,\text{w}} \equiv n_{i,\infty}^{(\text{w})}$ 是离子 n_i 在水相电中性区域（体相）中的浓度。为了确定具体的界面离子分布，需要给出附加自由能修正在液液界面附近的剖面形式，这里将其写为离子分配和离子吸附效应的叠加作用，以实现简单分配、简单吸附和分配吸附耦合三种可能带电机理

的统一描述

$$\Delta g_i(\phi) = \Delta g_i^{(t)}(\phi) + \Delta g_i^{(a)}(\phi), \quad (5.7)$$

其中, 离子分配相关的附加自由能为

$$\Delta g_i^{(t)}(\phi) = \begin{cases} 0, & \phi \leq \tilde{\phi}(d_{\text{part}}), \\ \Delta g_{t,i}, & \phi > \tilde{\phi}(d_{\text{part}}), \end{cases} \quad (5.8)$$

离子特异性吸附相关的附加自由能为

$$\Delta g_i^{(a)}(\phi) = \begin{cases} 0, & \phi \leq \tilde{\phi}(d'_{\text{ad}}) \text{ or } \phi \geq \tilde{\phi}(d_{\text{ad}}), \\ \Delta g_{a,i}, & \tilde{\phi}(d'_{\text{ad}}) < \phi < \tilde{\phi}(d_{\text{ad}}). \end{cases} \quad (5.9)$$

为简便起见, 这里将自由能项的表达式简写为了 $\Delta g_{t,i} \equiv \Delta_{\text{w}}^0 g_{t,i}^0$ 和 $\Delta g_{a,i} \equiv \Delta_{\text{w}}^s g_{a,i}^0$ 。相参数 ϕ 关于 $\mathbf{x}$ 的间断进一步通过光滑算子 $S_n(\mathbf{x}, s_0)$ 抹平以增强数值稳定性, 算子作用后的自由能剖面连接处的过渡层厚度为 $d_s = |\tilde{\phi}^{-1}(d_s(\mathbf{x}) + s_0/2) - \tilde{\phi}^{-1}(d_s(\mathbf{x}) - s_0/2)| \simeq s_0/|\tilde{\phi}'(d_s(\mathbf{x}))|$, 且具有关于 $\tilde{\phi}$ 的 n 阶连续可导性。对于特异性吸附离子, 默认采用 $d_{\text{ad}} = -d'_{\text{ad}} = d_{\text{pf}}$ (及算子 $S_2(\pm d_{\text{pf}}, 0.01)$), 而对于非均衡分配离子, 默认对简单分配和分配吸附耦合分别采用 $d_{\text{part}} = 0$ (及算子 $S_2(0, 1)$) 和 $d_{\text{part}} = -d'_{\text{ad}} \equiv -d_{\text{pf}}$ (及算子 $S_2(-d_{\text{pf}}, 0.01)$)。

在非平衡输运条件下, 相界面的演化遵循如下的 Cahn-Hilliard 方程

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \phi = \nabla \cdot (\mathcal{M} \nabla \mu_\phi), \quad (5.10)$$

其中, $\mathcal{M} = \chi(\phi) \epsilon_{\text{pf}}^2$ 为决定相分离特征时间的迁移率参数。 $\mathbf{u}$ 为局部流体速度, 其遵循不可压缩流 Navier-Stokes 方程组

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \mathbf{u} &= 0, \\ \bar{\rho} \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \bar{\rho} \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} &= -\nabla p + \nabla \cdot (\bar{\eta} \nabla \mathbf{u}) + \mathbf{F}_{\text{st}} + \mathbf{F}_{\text{e}}. \end{aligned} \quad (5.11)$$

其中, p 为压力场。 $\mathbf{F}_{\text{st}} \equiv -\phi \nabla \mu_\phi$ 为界面张力的原始形式, 可等价地写为 $\tilde{\mathbf{F}}_{\text{st}} = \mu_\phi \nabla \phi$ 并仍记为 $\mathbf{F}_{\text{st}}$ 而将保守力项 $-\nabla(\mu_\phi \phi)$ 吸收进压力梯度项, 此时只需要离散 ϕ 的二阶导数从而降低了数值求解的要求。 $\mathbf{F}_{\text{e}} = \rho_e \mathbf{E} - (1/2) E^2 \nabla \bar{\epsilon}$ 是麦克斯韦应力对应的电耦合作用力, 其中 ρ_e 为局部电荷量, 这里已将作为保守力的电伸缩一项吸收进压力梯度项中。电场 $\mathbf{E} = -\nabla \varphi$ 满足如下的静电泊松方程

$$-\nabla \cdot (\bar{\epsilon} \nabla \varphi) = \rho_e = \sum_i e z_i n_i. \quad (5.12)$$

离子输运满足如下的含附加自由能修正的 Nernst-Planck 方程

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + \nabla \cdot \left(n_i \mathbf{u} - \bar{D}_i \left(\nabla n_i + n_i \nabla \ln \gamma_i^\phi \right) - \frac{z_i e \bar{D}_i}{k_B T} n_i \nabla \varphi \right) = 0, \quad (5.13)$$

其中

$$\gamma_i^\phi \equiv \exp\left(\frac{\Delta g_i(\phi)}{k_B T}\right). \quad (5.14)$$

上述控制方程中，物性参数 $\bar{\rho}, \bar{\eta}, \bar{\epsilon}$ 为相参数插值平均后的流体密度、动力粘度和介电常数，如无特别说明均采用如下的线性插值形式

$$\begin{cases} \bar{\epsilon} \equiv \epsilon(\phi) = \sum_{\alpha} \epsilon_{\alpha} \phi_{\alpha}, \\ \bar{\rho} \equiv \rho(\phi) = \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} \phi_{\alpha}, \\ \bar{\eta} \equiv \eta(\phi) = \sum_{\alpha} \eta_{\alpha} \phi_{\alpha}. \end{cases} \quad (5.15)$$

这里 ϕ_{α} 为相 α 的相分数。前人研究表明，采用线性插值形式的 $\epsilon(\phi)$ 与梯度理论和调和平均插值的结果无明显差别^[294,398]，而 ρ, η 的线性插值形式的选取则沿袭了前人研究^[400,452]。需要注意的是，因非定常和惯性效应在本研究考虑的两相电渗过程中影响较小，因而 $\rho(\phi)$ 取上述形式是合适的；但当液液两相的粘度比 $\eta_r = \eta_o/\eta_w$ 将对结果有显著影响，此时 $\eta(\phi)$ 的形式需要谨慎选取，见第 5.2.1 小节的讨论。此外，对于这里关注的稀电解质溶液和弱外电场体系，焦耳热效应及其引发的温度不均匀和物性参数变化可忽略不计。

5.1.2 弱外场下界面电动输运的正则摄动解

容易看到，描述界面非平衡电动输运的方程组具有强非线性特征，其直接数值求解的计算成本通常较大。通常而言，对于溶质离子浓度在 10^{-5}M 到 10^{-1}M 的强电解质溶液，其通常具有较薄的双电层和较高的局部电场强度（可达 $1 \times 10^6 \text{V/m}$ ）。与电流体力学通常关注介电液体或弱电解质界面的外电场诱导带电和强外电场下的电动输运行为不同，电动理学主要关注强电解质界面的界面物理化学自发带电和弱外电场下的电动输运行为。实际上，电动理学中采用的外电场强度通常不高于 $1 \times 10^4 \text{V/m}$ 量级，远小于自发物理化学带电的界面电场强度（不妨称之为双电层电场）。此时，在界面演化的每一时刻，均可将外电场的影响看作是叠加在双电层电场 φ^{eq} 基础上的一个微小扰动 $\delta\varphi/\varphi^{\text{eq}} \ll 1$ 。因此，在这种外电场强度 E 不大的条件下，对外场特征强度 B_E 进行摄动展开求解是一种有效的降低计算量的方式。然而，目前尚无针对液液界面电动介观模型的正则摄动方法，其主要难点在于界面变形运动的处理，这里将建立其一般方法并应用于两相平行电渗的求解中。

为方便起见，只考虑无固体壁面约束的系统，即水相可以延伸到无穷远 $\phi_{\infty} = 1$ ，且远场边界满足离子浓度和电场维持均匀恒定值 n_{∞} 和 $\mathbf{E}$ 、流体总应力为零。相关讨论容易推广到更为复杂的边界条件，如给定界面电荷密度的固体壁面、给定界面

电势的金属电极、延伸到无穷远（或无穷大储液池）的两相平行界面、给定接触角的三相接触线等。由于外加电场带来的电势和离子浓度场较小，参考单相电动输运摄动的方案^[4]，每一时刻多相电动输运的平衡态被假定为给定界面位置 $\phi(t)$ 和附加自由能分布 $\Delta g_i(\phi)$ 下的电势和离子浓度平衡分布以及准静态速度场 $\mathbf{u}^{\text{eq}}(t) = 0$ ，从而可写

$$\varphi = \varphi^{\text{eq}} + \delta\varphi, \quad n_i = n_i^{\text{eq}} + \delta n_i, \quad \mathbf{u} = \mathbf{0} + \delta\mathbf{u}, \quad p = p^{\text{eq}} + \delta p. \quad (5.16)$$

由此，零阶方程组只包含平衡态项并给出实时的准平衡解

$$\nabla \cdot (\bar{\epsilon} \nabla \varphi^{\text{eq}}) = - \sum_i z_i e n_i^{\text{eq}}, \quad (5.17)$$

$$\nabla \cdot \left(\left(\nabla n_i^{\text{eq}} + n_i^{\text{eq}} \nabla \ln \gamma_i^\phi \right) - \frac{z_i e n_i^{\text{eq}}}{k_B T} \nabla \varphi^{\text{eq}} \right) = 0, \quad (5.18)$$

$$0 = -\nabla p^{\text{eq}} + \mathbf{F}_e^{\text{eq}}, \quad (5.19)$$

其对应无穷远处的边界条件为

$$\varphi^{\text{eq}} = 0, \quad \nabla \varphi^{\text{eq}} = 0, \quad n_i^{\text{eq}} = n_{i,\infty}, \quad p^{\text{eq}} = 0. \quad (5.20)$$

这里，平衡态的电场力 $\mathbf{F}_e^{\text{eq}} = - \sum_i z_i e n_i^{\text{eq}} \nabla \varphi^{\text{eq}}$ 为一保守无旋场。

通过只保留线性扰动项，将扰动项的乘积作为高阶项舍去^[4]，可获得一阶的控制方程组

$$\nabla \cdot (\bar{\epsilon} \nabla \delta\varphi) = - \sum_i z_i e \delta n_i, \quad (5.21)$$

$$\frac{\partial \delta n_i}{\partial t} + \nabla \cdot (n_i^{\text{eq}} \delta \mathbf{u} + \delta \mathbf{J}^{**}) = 0, \quad (5.22)$$

$$\nabla \cdot \delta \mathbf{u} = 0, \quad (5.23)$$

$$\bar{\rho} \frac{\partial \delta \mathbf{u}}{\partial t} = -\nabla \delta p + \nabla \cdot (\bar{\eta} \nabla \delta \mathbf{u}) + \mu_\phi \nabla \phi + \delta \mathbf{F}_e. \quad (5.24)$$

这里，离子 i 的通量和电场力的线性扰动可分别写为

$$\delta \mathbf{J}^{**} = -\bar{D}_i \left(\nabla \delta n_i + \delta n_i \nabla \ln \gamma_i^\phi \right) - \frac{z_i e \bar{D}_i}{k_B T} (\delta n_i \nabla \varphi^{\text{eq}} + n_i^{\text{eq}} \nabla \delta \varphi), \quad (5.25)$$

和

$$\delta \mathbf{F}_e = - \sum_i z_i e (\delta n_i \nabla \varphi^{\text{eq}} + n_i^{\text{eq}} \nabla \delta \varphi) - \frac{1}{2} E^2 \nabla \bar{\epsilon}. \quad (5.26)$$

相应的边界条件可写为

$$\delta \varphi = 0, \quad \nabla \delta \varphi = -E_\infty, \quad \delta n_i = 0, \quad (5.27)$$

$$\delta \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{n} \equiv [-(\delta p) \mathbf{I} + \bar{\eta} (\nabla \delta \mathbf{u} + (\nabla \delta \mathbf{u})^T)] \cdot \mathbf{n} = 0. \quad (5.28)$$

注意上述分解在界面吸附主导的强非平衡输运条件下将不再成立，此时需要在界面处增加动理学源项。

在实际应用中，为进一步简化电势的线性扰动场的求解，在近平衡输运条件下可设法避免直接求解复杂的线性扰动形式的修正 Nernst-Planck 方程和泊松方程。考虑稳态离子输运，可忽略电荷的对流弛豫效应（即置 $\delta \mathbf{u} = 0$ ），由此可得

$$\nabla \cdot (\bar{\epsilon} \nabla \delta \varphi) = - \sum_i z_i e \delta n_i, \quad (5.29)$$

$$\nabla \cdot \left\{ \bar{D}_i n_i^{\text{eq}} \left[\nabla (\delta \ln n_i) + \frac{z_i e}{k_B T} \nabla \delta \varphi \right] \right\} = 0. \quad (5.30)$$

然而，即使这一近似方程组也难以对于所有的系统给出封闭解析解。对于如液滴电泳的复杂多相电动输运系统，近年来的许多研究采用 $\delta n_i = 0$ 的近平衡态离子分布的近似。结合式 (5.29) 和 (5.30)，若取 $\delta n_i = 0$ ，可得

$$\nabla \cdot (\bar{\epsilon} \nabla \delta \varphi) = 0, \quad (5.31)$$

$$\nabla \cdot (\bar{D}_i n_i^{\text{eq}} \nabla \delta \varphi) = 0, \quad (5.32)$$

这里称式 (5.31) 为基于介电常数的电势扰动方程，而另一式将给出

$$\nabla \cdot (\bar{\mathcal{K}} \nabla \delta \varphi) = 0 \quad (5.33)$$

这里称式 (5.33) 为基于电导率的电势扰动方程，而 $\bar{\mathcal{K}} = (e^2/k_B T) \sum_i z_i^2 \bar{D}_i n_{i,\infty}^{\text{eq}}$ 是由插值平均扩散系数 $\bar{D}_i$ 和平衡态离子分布定义的局部电导率。其中，

$$\bar{D}_i \equiv D_i(\phi) = \sum_{\alpha} D_{i,\alpha} \phi_{\alpha}. \quad (5.34)$$

实际上，这种近似处理方式存在内在矛盾，需要进一步划分出扩散过渡边界层才能更准确地定量求解。具体而言，考虑到介电常数、离子电导率、溶液电导率通常非均匀且并非互成比例，因此上述基于介电常数和电导率的电势扰动方程在一般的非均匀带电油水界面体系条件下可能并不相容。实际上，从上述方程中选取合理的计算方案与界面的可极化性密切相关，这与溶质离子和溶剂类型同时有关。若对离子分配系数较低且界面为部分不可极化的极性油界面，则采用基于电导率的电势扰动方程能够给出电荷扩散弛豫的较好描述；若对离子分配系数极低和界面为部分可极化的非极性油界面，则采用基于介电常数的电势扰动方程往往能够同时确保物理结果的近似准确和相对较好的数值稳定性。注意到上述不相容性主要来源于不同物理场的特征尺度差异，更准确的处理方案是直接采用 (5.29) 和 (5.30) 两式，尽管其仍然忽略了电荷对流弛豫效应。按照距带电界面的距离和主导输运机理，将系统划分出近平衡净电荷扩散层 (Debye diffuse layer)、非平衡扩散边界层 (diffusive boundary layer) 和体相电中性区 (bulk region)，在不同区域

分别求解控制方程的相应摄动近似形式。这实际上正是匹配渐近展开的思想，但在液液界面电动输运中仍鲜有应用^[101,207,213,336,416]。

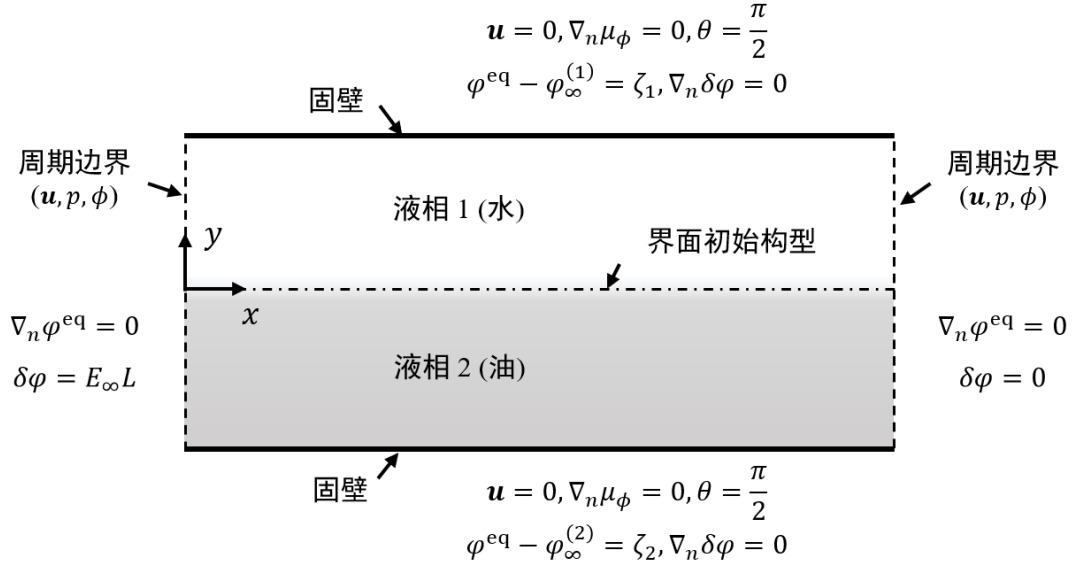


图 5.1 本章研究的两相平行电渗体系的示意图

本章将重点关注无限长微通道中的两相平行电渗，其中界面自发带电引发的双电层电场与沿流向施加的外电场相互垂直，如图 5.1 所示。这一体系被广泛应用于微流动系统中的介电液体或弱导电介电液体的电耦合泵送中。取直通道的初始宽度为 $d_{\text{tot}} \gtrsim 1 \mu\text{m}$ ，其中液相 α 占据宽度 d_α 并假设 $d_w > 0.5 \mu\text{m}$ 。离子强度满足 $I_w = \sum_i z_i^2 n_{i,w}/2 \lesssim 1 \text{ mM}$ ，此时水相一侧的德拜长度

$$\lambda_{D,w} = \left[\frac{e^2}{\epsilon_w k_B T} \sum_i z_i^2 n_{i,w} \right]^{-1/2} \ll d_w, \quad (5.35)$$

这意味着水侧的固液界面和液液界面扩散层不会相互重叠。

值得注意的是，两相平行电渗的系统构型恰好避免了内外电场耦合处理的困难，此时界面离子在输运过程中保持电化学平衡态，且其相对于界面局部坐标系的分布始终保持不变。实际上，容易写出其 $\delta n_i = 0$ 且 $\nabla \delta\varphi = -E_\infty$ 的平凡解，此时只需求解修正泊松-玻尔兹曼方程。为获得线性扰动方程的解，可结合数值模拟的优势。具体而言，在每一时刻，在求得相参数分布 (5.10) 后，联立离子玻尔兹曼分布律 (5.18) 和静电泊松方程 (5.17) 得到修正泊松-玻尔兹曼方程，进而获得电势和离子浓度的平衡分布 φ^{eq} 和 n^{eq} ；由此，可通过叠加速度相关的线性扰动方程 (5.19)、(5.23) 和 (5.24) 还原回 Navier-Stokes 方程组 (5.11) 直接求得稳态速度剖面，其中的体积力项包含界面张力和总的电场力。

在固壁处，流体满足无滑移条件，溶剂化学势 μ_ϕ 满足零通量条件 $\nabla_n \mu_\phi =$

0^[514]。尽管本研究体系不涉及三相接触线，但接触角仍取为恒定值 $\theta = \pi/2$ 并采用几何方式给定 $\nabla_n \phi = |\nabla \phi| \cos \theta$ ^[386]，其可能移动也已通过相扩散的方式实现了间接捕捉^[514]。进出口处的 u, p, ϕ 满足周期性边界

$$u_{\text{in}} = u_{\text{out}}, p_{\text{in}} - p_{\text{out}} = \Delta p, \phi_{\text{in}} = \phi_{\text{out}}. \quad (5.36)$$

其中， Δp 默认为 0，这与两相平行电渗是相容的。在液液界面处，将根据具体研究需求的不同，在研究扩散界面的溶剂混合效应时直接给定界面分布电势和吸附电荷密度等参数，而在研究真实体系的离子分配效应时则将根据油水界面物性估计相应的转移和吸附自由能参数；后面将要看到，二者在物理建模的意义上是基本等价的。

按照正则摄动的要求，应分别对双电层电场 φ 和外加电场 $\delta\varphi$ 提相应的静电势边界条件。对于前者，在与相 α 接触的固壁 $\Sigma_{\text{sl}}^{(\alpha)}$ 处满足常 ζ 电势条件

$$(\varphi - \varphi_{\infty}^{(\alpha)}) = \zeta_{\text{ls}}^{(\alpha)}, \quad (5.37)$$

而在进出口处近似满足零电荷密度条件（忽略固壁附近的进出口效应）

$$\mathbf{n} \cdot \epsilon_{\alpha} \nabla \varphi = -\sigma_{\text{ls}}^{(\alpha)} \equiv 0. \quad (5.38)$$

其中， $\mathbf{n}$ 为边界处指向溶液内部的单位法向量。对于后者，在进出口处满足如图 5.1 所示的给定电势边界（进口处 $\delta\varphi = E_{\infty} L$ ，出口处 $\delta\varphi = 0$ ），而固壁处满足零电荷密度条件。这里， E_{∞} 为给定的外加电场强度， L 为选取的模拟段通道长度。需要注意的是，这里忽略了固体内部的电极化效应，这在固壁材料介电常数远小于电解质溶液时是可以接受的。

本研究将采用基于 COMSOL Multiphysics 6.1 的有限元求解器求解上述正则摄动形式的两相平行电渗问题。空间离散方面，相场 ϕ 、电势 φ^{eq} 和 $\delta\varphi$ 均采用二阶单元离散， u, p 分别采用一阶和二阶单元离散。为了完整解析液液界面电动输运中的界面非线性多物理过程并使计算成本保持在可接受的范围内，在初始构型的带电固液界面和液液界面附近处进行了网格选择性加密。其中，液液界面处最大单元尺寸取为 $\Delta_{\text{max}}^{\text{surf}} = 0.1\epsilon_{\text{pf}}$ 以保证溶剂混合层被完整解析，体相单元及其与带电界面之间的过渡区域的最大单元尺寸取为 $\Delta_{\text{max}}^{\text{bulk}} = 2.5 \text{ nm} < \lambda_{\text{D,w}}$ 。收敛判据中的容许相对误差限设置为 10^{-5} 。

为了实现更好的数值稳定性，在模拟中首先根据相界面的初始构型初始化形成了相对光滑的相场分布，然后基于泊松-玻尔兹曼方程计算了系统的平衡态电势分布，进而采用电势稳态分布的全耦合求解和相场和流场瞬态演化的分离式求解获得了最终的稳态结果。特别地，为确定模拟中不同物理量弛豫到稳态所需的时间，这里可估计溶剂相扩散、溶质离子扩散和流体流动的特征时间尺度。界面

张力系数取为纯水和正癸烷之间的典型值 $\gamma = 0.05 \text{ N/m}$ ，相界面厚度参数取为 $\epsilon_{\text{pf}} = 0.5 \text{ nm}$ ，相迁移率参数取为 $\chi(\phi) \equiv \chi_0 = 10 \text{ m} \cdot \text{s/kg}$ ，由此可估计得到相扩散的特征时间为 $\tau_\chi \sim (8\sqrt{2}/3)\epsilon_{\text{pf}}/\gamma\chi_0 \sim 2.7 \times 10^{-9} \text{ s}$ 。在溶质离子扩散特征时间 $\tau_D = \lambda_{D,\alpha}^2/D_{i,\alpha} \sim 1 \times 10^{-8} \text{ s}$ 和流体粘性流动特征时间 $\tau_v = d_{\text{tot}}^2/\nu_\alpha \sim 1 \times 10^{-6} \text{ s}$ 内，已足够相参数分布经历充分的扩散弛豫。特别地，经过实际测试，与直接数值模拟（见第 6 章）用时一般需要数天相比，正则摄动方法在数小时内即可给出模拟结果，这表明后者在提高数值求解效率方面具有重要意义。

此外，为确保相界面在非平衡输运过程中保持其初始形状，需要抑制网格离散各向异性带来的虚假力和虚假速度，对此已通过单元阶次和网格尺寸无关性检验。对于一般的多相电动输运过程，液液界面在系统演化的过程中可能经历较大的变形量或可观的位移，此时为了平衡计算精度/稳定性和计算效率，可能需要采用网格动态自适应加密和三角形单元。值得注意的是，前人研究往往为了降低数值求解成本而对液液界面采用了固定构型的策略，这使其难以应用到复杂相界面演化的强非平衡输运场景^[312,325,352,503]。

5.2 液液扩散界面的溶剂混合效应

本小节将采用直接给定的界面分布电势和界面吸附带电量等特征参数验证前述数值方法并确认扩散界面物理模型，其中分布电势和界面电荷密度将作为自由参数用于参数化研究或定量拟合。特别地，介电常数和流体粘度的影响将分别在验证和确认两小节中分别强调。这里，给定界面分布电势 Φ_∞ 和离子分配比 $n_r \equiv n_{\pm,0}/n_{\pm,w}$ 的转移自由能可由下面两式联立求得

$$-\frac{G_{t,+} + G_{t,-}}{2} = \ln n_r, \quad -\frac{G_{t,+} - G_{t,-}}{2} = \Phi_\infty. \quad (5.39)$$

为直观起见，这里只考虑 1:1 电解质（即电解质可解离出成对的一价阳离子和一价阴离子）的情形。对于离子的特异性吸附，假定特异性吸附离子的界面电荷密度为给定常数 σ_{ll} ，则可写出其对应的界面等效体电荷密度 ρ_{fix}

$$\rho_{\text{fix}}(\phi) = \begin{cases} \frac{\sigma_{\text{ll}}}{2d_{\text{pf}}}, & |\phi| \leq \tilde{\phi}(d_{\text{pf}}) \\ 0, & |\phi| > \tilde{\phi}(d_{\text{pf}}) \end{cases} \quad (5.40)$$

其与 $\Delta g_{a,i}$ 类似地采用光滑算子 $S_2(\pm d_{\text{pf}}, 0.01)$ 处理以确保数值稳定性。此时，静电泊松方程中的体电荷密度 ρ_e 可形式地写为自由电荷密度 $\rho_{\text{free}} = \sum_i z_i e n_i$ 以及特异性吸附引起的给定电荷密度 ρ_{fix} 之和。于是，通过设置所有离子的 $G_{a,i} \gg 1$ 使其界面处浓度满足 $\rho_{\text{free}} \rightarrow 0$ ，即可保证界面附近仅存在给定电荷密度对应的假定特异

性吸附离子。注意这里放宽了平衡分布电势和离子分配比与溶剂介电常数比之间的约束而使前者可自由取值，并默认 σ_{11} 的取值已根据体相离子浓度和相应表面的吸附等温线取得合理值。

为突出液液界面电动输运的扩散界面特征，将主要采取与间断界面模型对比的方式。为此，下面将通过对比间断界面模型下两相平行电渗的解析解，展示介电常数和动力粘度依赖的溶剂混合效应影响，也将为基于扩散界面模型结果对间断界面模型的修正提供基准。其中，间断界面模型的解析解形式及其推导过程见附录 D；同时，为纳入包括自发吸附和自发分配在内的一般带电机理，将电势写为了偏移形式 $\tilde{\varphi}/V_T \equiv (\varphi - \Delta_w^0 \varphi_\infty)/V_T$ ，而将速度剖面则写为了无量纲形式 $U \equiv \rho_w u d_{\text{tot}}/\eta_w$ 。

5.2.1 介电常数的影响：与间断界面模型对比

不失一般性，选取 $d_{\text{tot}} = 1 \mu\text{m}$ 和 $d_1 = d_2 \equiv d = d_{\text{tot}}/2$ 作为系统尺寸。水相的物性参数参考第 5.1.2 节，溶液电解质为 1:1 类型、浓度为 $c_w \equiv n_w/N_A = 1 \text{ mM}$ ， N_A 为阿伏伽德罗常数。油相的物性参数和离子浓度通过如下的比例给定

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon_o}{\varepsilon_w}, \eta_r = \frac{\eta_o}{\eta_w}, \rho_r = \frac{\rho_o}{\rho_w}, n_r = \frac{n_o}{n_w}, \quad (5.41)$$

其中，离子的扩散系数取为 $D_{i,\alpha} \equiv D_0 = 5 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ，在必要时将用于计算溶液电导率 $\bar{\kappa}$ 。固壁处的电势默认为 $\zeta_1 = \zeta_2 = V_T$ ，油水两相间的所有物性参数比值 $\varepsilon_r, \eta_r, \rho_r$ 和体相离子浓度比值 n_r 均默认为 1。下面首先给出温和参数下电势和速度剖面的扩散界面结果验证，然后研究大介电常数比下扩散界面的溶剂混合效应。

图 5.2 为液液界面无自发带电时的结果，其中扩散界面的数值结果与间断界面解析解大多吻合良好。但在图 5.2 (a) 中的 $|\zeta_l/V_T| > 1$ 条件下，间断界面理论的线性化泊松-玻尔兹曼方程给出了显著偏离扩散界面精确解的结果，这来源于其线性化近似的小界面电势条件不再成立。图 5.2 (b–d) 表明即使液液界面无自发带电，其电动输运行为仍然可以通过液相的其他性质调节，如油水两相的离子浓度比、介电常数比和动力粘度比。这一效应已经在毛细管中不带电液滴的流动电势现象中被广泛应用^[172,515-516]。图 5.3 和 5.4 进一步分别考察了非均衡分配和特异性吸附带电对界面电势分布和电渗流动的影响。由图 5.3 和 5.4 的子图 (a–b) 可见，当油水两相的物性参数和离子浓度均相互匹配（即比值为 1）时，分配和吸附带电将导致具有不同对称性的速度剖面。特别地，当介电常数比为 1 时，扩散界面与间断界面模型的结果几乎吻合良好，除了图 5.3 (d) 和 5.4 (c) 的大离子浓度比 n_r 情形，以及图 5.3 和 5.4 的子图 (e–f) 中的小动力粘度比 η_r 情形。前一差异来源于油相侧固液和液液双电层的重叠效应，这放大了间断界面模型在液液界面处的电势连接条件误差；后一差异来源于油相动力粘度降低时扩散界面模型的粘度线性插值平均

函数 $\eta(\phi)$ 将使其向油相内延伸到扩散层相当的距离，这在液液界面高剪切率的电动输运条件下将对界面切应力匹配条件带来较大误差。上述结果偏差也表明，即便对于两相平行电渗这一最简单的体系，若要对高介电常数或低粘度油相界面的应力和速度剖面的精确描述，均有必要采用扩散界面描述其液液界面及其多物理输运。这主要来源于液液界面电动流动的界面高剪切率和多物理非线性耦合输运特征。

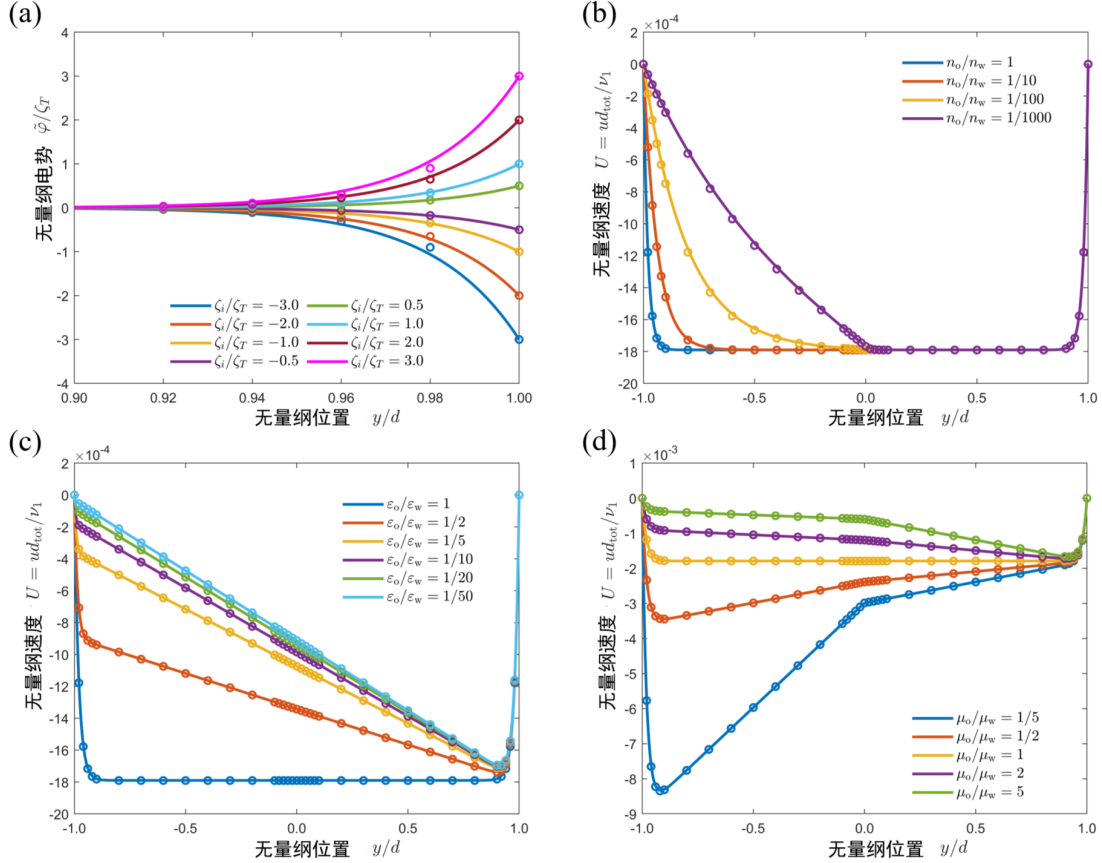


图 5.2 液液界面无自发带电时的无量纲相对电势和速度剖面。空心圆为扩散界面模型的求解结果，线为间断界面模型的结果。默认两相物性参数比 $\epsilon_r, \eta_r, \rho_r$ 和体相离子浓度比 n_r 均取为 1，固壁边界的电势为 $\zeta_1 = \zeta_2 = V_T$ 。

如图 5.5 (c) 和 (e) 所示，当非均衡分配主导液液界面带电时，扩散界面刻画的溶剂混合效应将对其电势分布和电渗速度剖面产生显著影响。当 $\epsilon_r \equiv \epsilon_o/\epsilon_w < 1/20$ 时，间断界面和扩散界面速度剖面结果的误差最高可达液液界面速度跳跃的 20%。通常而言，在非均衡分配带电主导时，间断界面模型的理论结果往往高估油水两相的相对速度和界面切应力，而在界面特异性吸附主导时其反而将显著低估。这主要来源于间断界面模型中通过将连续过渡的物性参数人为划分成了由吉布斯平面分割的物理量间断面，其对介电常数的划分显著影响了液液界面电动输运中界面电势分布的预测结果。这削弱了两侧界面法向电势梯度的差异并降低了跨界面

电势跳跃量，从而造成了间断界面模型的预测误差。

考虑到实际问题中界面电荷密度取值范围的广泛性，上述误差难以通过对每个案例逐个平移吉布斯平面以对物性参数“再分配”的方式给出统一形式的修正。本研究提出采用半经验的修正公式给出间断界面模型中的溶剂混合层电势跳跃。首先基于不考虑溶剂混合层电势跳跃（即 $\Delta\varphi_s = 0 \text{ mV}$ ）的间断界面模型，计算得

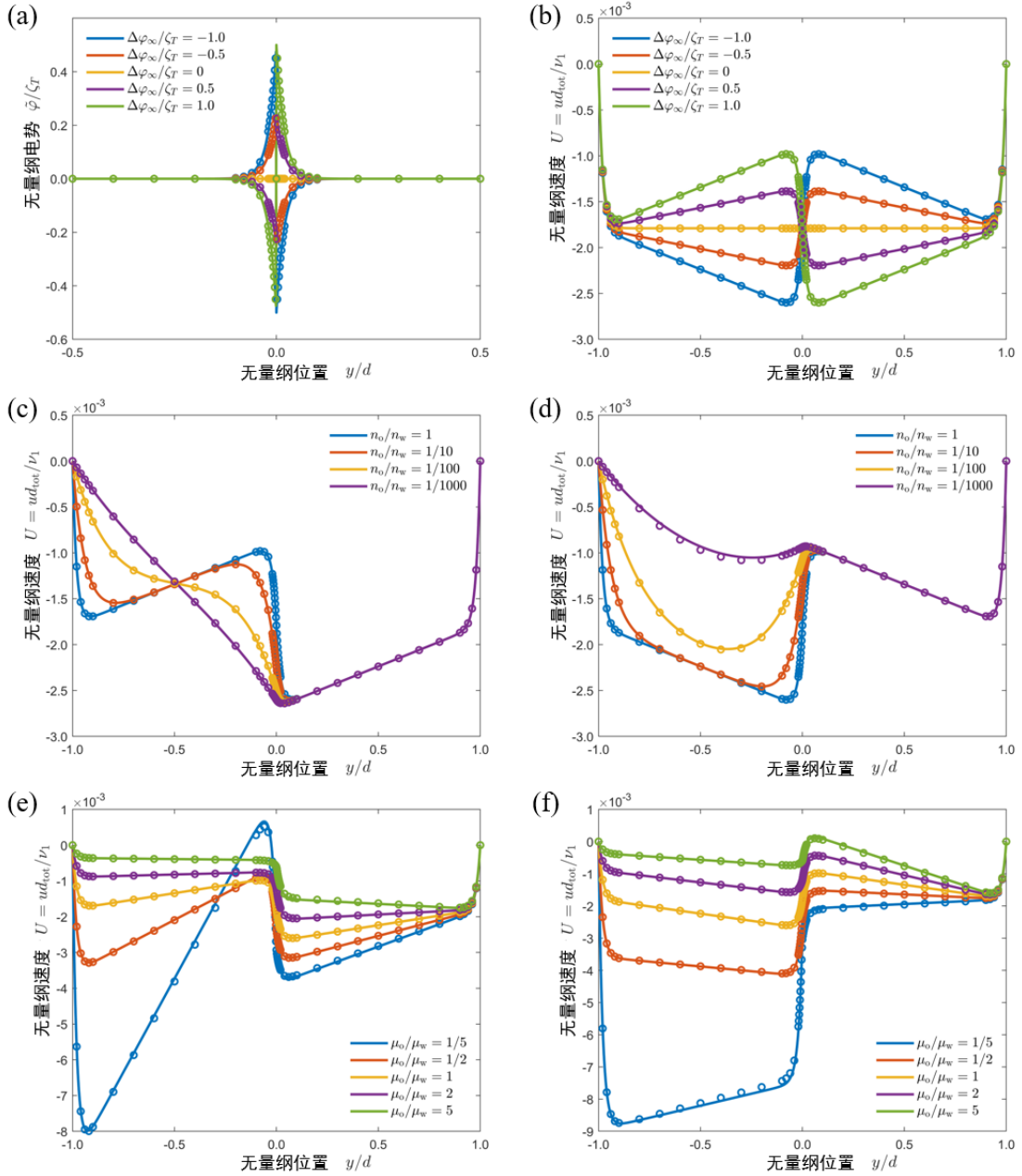


图 5.3 液液界面只存在分配带电时的无量纲相对电势和速度剖面。空心圆和线分别代表扩散界面和间断界面模型的结果。默认两相物性参数比 $\epsilon_r, \eta_r, \rho_r$ 和体相离子浓度比 n_r 均取为 1，固壁边界的电势为 $\zeta_1 = \zeta_2 = V_T$ 。图 (c) 和 (e) 中的分布电势 $\Delta\varphi_\infty$ 取为 V_T ，图 (d) 和 (f) 中取为 $-V_T$ 。

到液液界面处指向相 α 内部的局部电势梯度

$$\partial_y \varphi_{\alpha,s} = (-1)^{\alpha+1} \frac{V_T}{\lambda_{D,\alpha}} \frac{Z_\alpha - f_\alpha}{\sinh H_\alpha}, \quad (5.42)$$

接着，可对溶剂混合层的电势跳跃作如下估计

$$\delta \Delta \varphi_s = (\varepsilon_+ \partial_y \varphi_{w,s} + \varepsilon_- \partial_y \varphi_{o,s}) \frac{\varepsilon_w - \varepsilon_o}{\varepsilon_w + \varepsilon_o} \left(1 - \frac{4|\sigma_{\parallel}|d_{pf}}{\varepsilon_s V_T} \right) \quad (5.43)$$

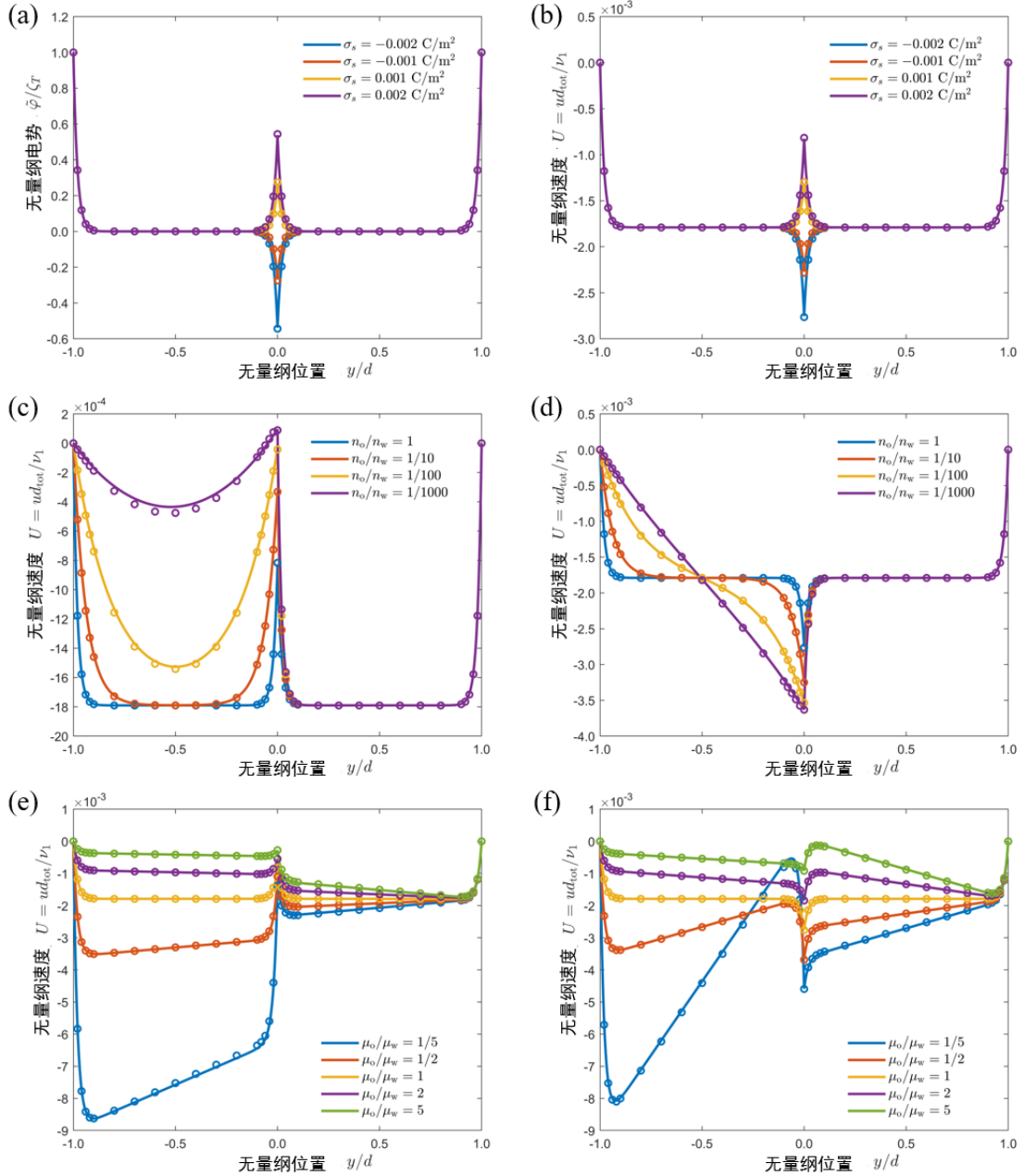


图 5.4 液液界面只存在吸附带电时的无量纲相对电势和速度剖面。空心圆和线分别代表扩散界面和间断界面模型的结果。默认两相物性参数比 $\varepsilon_r, \eta_r, \rho_r$ 和体相离子浓度比 n_r 均取为 1，固壁边界的电势为 $\zeta_1 = \zeta_2 = V_T$ 。图 (c) 和 (e) 的界面电荷密度 $\sigma_{\parallel}^{(w)}$ 取为 0.002 C/m^2 ，图 (d) 和 (f) 中取为 -0.002 C/m^2 。

其中 $\epsilon_s = (\epsilon_w + \epsilon_o)/2$ 为界面相的有效介电常数, $\epsilon_{\pm} = (\epsilon_s \pm \epsilon_o)/(\epsilon_w + \epsilon_o)$ 则为表达两侧电势梯度贡献的拟合参数。上述修正公式经验证在大分配比 (可达 $n_t \simeq 1/1000$) 条件下仍然成立, 可直接用于复杂条件下宏观模型的解析求解或数值模拟研究中。

5.2.2 流体粘度的影响：与平直界面实验对比

平直界面技术发明于上世纪 70 年代, 主要用于测量气水界面的表面电荷密度^[254]。其中, 水溶液被置于敞口长方体容器内、上表面即为气水界面。测量时, 通过埋在电解质溶液内的成对电极间施加外部电压, 驱动表面带电 (包括带电固壁和带电气水界面) 的水溶液形成电渗流动, 然后采用粒子成像测速法通过捕捉溶液中分散的随体微粒的位置变化来测量速度剖面, 由此可拟合得到固液和气水界面的表面电荷密度。在前人研究中, 溶质离子包括离子型表面活性剂和简单无机离子, 此时气液界面由于吸附有表面活性剂而被认为满足无滑移条件 (即所谓“界面固化效应”), 由此可采用单相电动模型开展建模。尽管其中涉及的是气液界面, 这一问题能够为一大类在界面薄层存在剧烈物性变化 (如这里有效固化界面处的表面活性剂层) 的体系提供参考, 此时界面溶剂混合层物性参数的过渡形式对其电动输运行行为的预测将产生显著影响。这一部分将采用前人的平直界面技术测量结果确认本研究的扩散界面模型, 同时通过动力粘度插值平均函数选取的影响体现粘度相关的溶剂混合效应。

具体而言, 实验中的容器深度 H 取值为 1 mm 至 3 mm, 表面活性剂浓度为 $c_{\text{SDS}} = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$, 其余参数为 $\text{pH} = 5.5$ 、 $c_{\text{NaCl}} = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$, 由此可给出德拜长度的估计值 $\lambda_{\text{D,w}} \simeq 10 \text{ nm} \ll H$ 。界面带电参数通过拟合单相电动模型获得, 其中应用了气液界面处的无滑移边界, 其结果为 $\zeta_{\text{sl}} = -110 \text{ mV}$ 和 $\sigma_{\text{lg}} = -0.17 \text{ C/m}^2$, 如图 5.6 的蓝色点划线所示。其中, 到容器底部的距离 h 已采用容器总深度 H 无量纲化, 并置 $H_0 = 1 \text{ mm}$ 从而总深度采用 $\tilde{H} \equiv H/H_0$ 记录。气液界面的 ζ 电势 ζ_{lg} 可进而采用 Grahame 方程计算得到 -230 mV , 这与前人文章中是一致的^[254]。

在扩散界面建模中, 系统构型仍如图 5.1 所示, 其中流体相 1 和 2 被替换为空气和水溶液。为了贴合平直界面测量中的水溶液电渗无净流量条件, Δp 被取为非零值以使得水溶液的总质量流量为零。为了贴合气液界面的固定边界, 流体相 1 即已经固化了的空气相的粘度假定为水相的 1000 倍, 由此有动力粘度比 $\eta_t = 1000$ 、介电常数比 $\epsilon_t = 1/80$ 和密度比 $\rho_t = 1/1000$ 。界面带电参数 ζ_{sl} 和 σ_{lg} 可通过与前类似的拟合实验结果获得, 固化了的空气相上表面假定为无滑移边界。注意, 由于离子在空气相将完全耗尽, 因此这里选取 $G_{t,\pm} = 300$, 且 ζ_{sg} 的具体取值并不影响最终结果 (这里取 0 mV 。为了数值模拟的方便, 可不失一般性地设置 H 为 $10 \mu\text{m}$, 此时可保证双电层不相重叠从而可保证与真实实验体系的相似性。此外, 式 (5.9)

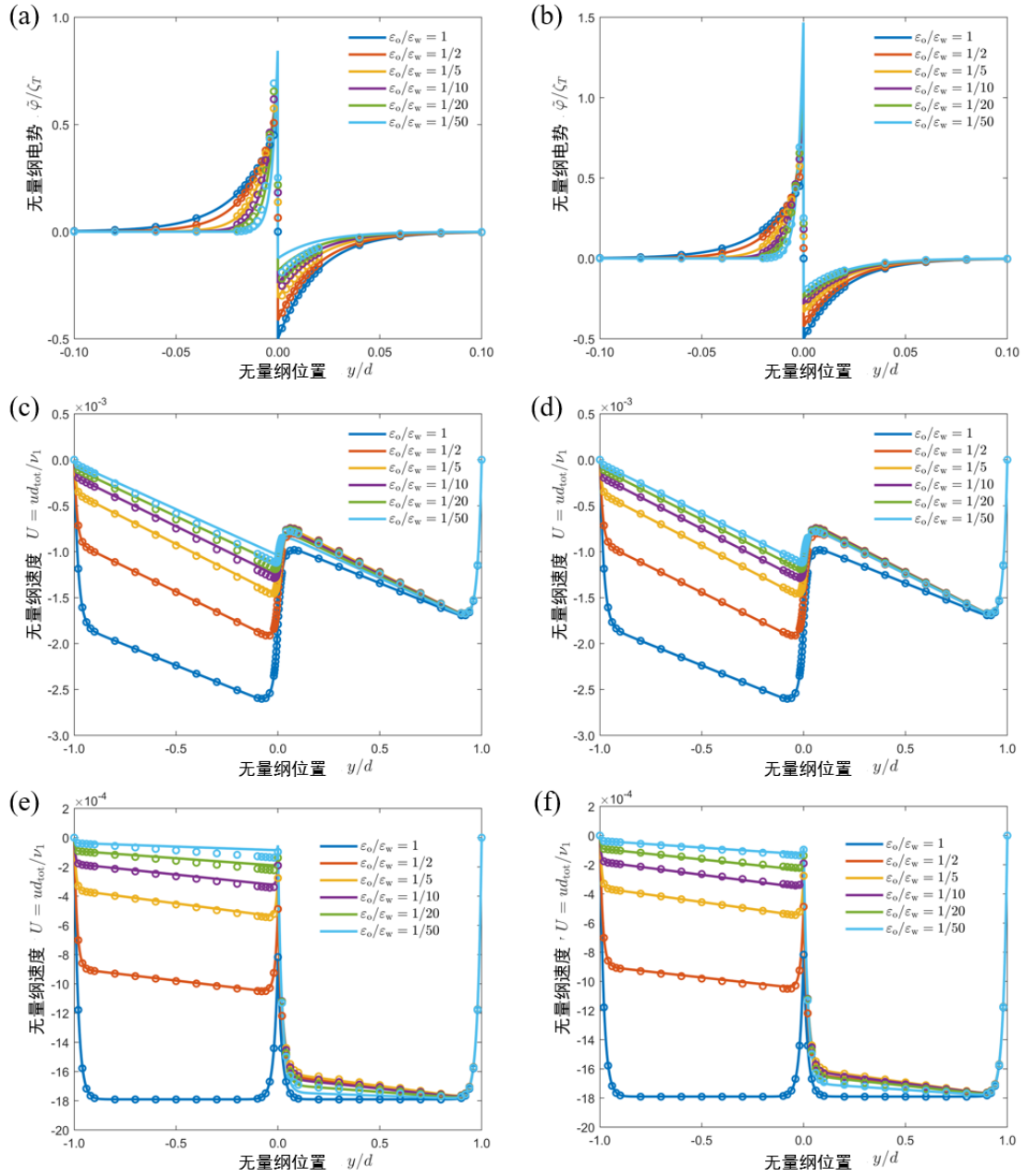


图 5.5 采用溶剂混合层电势跳跃修正前后的无量纲相对电势和速度剖面。空心圆和线分别代表扩散界面和间断界面模型的结果。默认两相物性参数比 $\varepsilon_r, \eta_r, \rho_r$ 和体相离子浓度比 n_r 均取为 1，固壁边界的电势为 $\zeta_1 = \zeta_2 = V_T$ 。子图 (a-d) 对应于 $\Delta\varphi_\infty = -V_T$ 的简单分配带电，子图 (e-f) 对应于 $\sigma_{II}^w = 0.002 \text{ C/m}^2$ 的简单吸附带电。特别地，子图 (a)、(c) 和 (e) 中的间断界面解析解中取 $\Delta\varphi_s = 0$ ，而子图 (b)、(d) 和 (f) 则取 $\Delta\varphi_s$ 为式 (5.43) 中的 $\delta\Delta\varphi_s$ 。由图易知，采用溶剂混合层电势跳跃修正后的间断界面模型预测与扩散界面结果吻合良好。

中提到的 d'_{ad} 这里取为零以保证气水界面处的净电荷分布与单相电动模型相同，而给定界面电荷密度 $\rho_{\text{fix}}(\phi)$ 也相应地修改为区域 $\tilde{\phi}(0) < \phi < \tilde{\phi}(d_{\text{pf}})$ 内的 $\sigma_{\text{II}}/d_{\text{pf}}$ 。

与前一部分类似地，这里首先采用了动力粘度的线性插值平均函数 $\eta(\phi)$ ，其对应速度剖面结果如图 5.6 的蓝色实线所示。容易看到，气水界面附近的电渗速度被显著地低估了，这是由于气水界面附近（尤其是扩散层区域）线性插值平均得到的动力粘度值与实际相比显著偏高，这使得对于用于抵消电渗作用力的相同量级的粘性切应力而言，形成的流体剪切率变小。采用相同的界面带电参数，下面尝试了动力粘度的不同插值平均函数，包括如下的线性插值、阶跃插值和调和插值

$$\eta_{\text{lin}}(\phi) = \phi_{\text{w}}\eta_{\text{w}} + \phi_{\text{a}}\eta_{\text{a}}, \quad (5.44)$$

$$\eta_{\text{heav}}(\phi) = \eta_{\text{w}} + (\eta_{\text{a}} - \eta_{\text{w}})\mathcal{H}(\phi_{\text{a}} - 0.5), \quad (5.45)$$

$$\eta_{\text{harm}}(\phi) = \frac{1}{\phi_{\text{w}}/\eta_{\text{w}} + \phi_{\text{a}}/\eta_{\text{a}}}, \quad (5.46)$$

这里 ϕ_{α} 为相 α 的局部相分数， $\mathcal{H}(x)$ 为 Heaviside 函数（满足 $x > 0$ 上取值为 1 而在 $x \leq 0$ 上取值为 0）。上述插值函数的结果如图 5.6 中的实线所示，其中后两种插值策略与单相电动结果最为接近，这表明采用动力粘度的不同插值策略拟合得到的界面带电参数可能显著不同。前人研究曾经给出调和插值能给出较好速度剖面预测的原因，包括界面切应力连续、通量平衡精度提升、扩散层厚度无关性等^[373,517-518]。

上述结果表明，对于液流两相界面电动输运的实验结果，当物性参数比较大且扩散界面和溶剂混合层厚度相当（这一情形在实际中常见）时，溶剂混合层内物性参数的具体分布在定量解释实验测得的速度剖面时十分重要，且有望澄清前人研究的可能矛盾^[254]。实际上，无论在格子玻尔兹曼模型中增强数值稳定性^[519-520]，还是在流体体积模型中提高精度^[378,451]，物性插值平均函数的合理选取都很关键。然而，与前述出于数值计算的考虑不同，这里液流两相界面电动输运的物性插值平均不仅仅是数值问题，更与物理机理本身密切相关^[521-522]。

5.3 真实油水界面体系的离子分配效应

本小节将采用真实油水界面体系的物性参数确定的界面带电性质，以研究不同类型有机溶剂和杂质离子浓度对两种带电机制竞争的具体影响。对于离子分配行为，将采用 Born 势模型和非局域静电模型两种理论基于不同离子的实验结果尝试标定转移自由能，并最终采用一致的标定方案（非局域模型）以用于综合考察真实体系离子分配效应的介电常数依赖性。对于离子吸附行为，与上一小节不同，这里将采用一种更自然的方式即吸附自由能的形式描述，其能够很直接地推

广用于描述液液界面非均匀带电条件下的非平衡输运行为。定义水侧的 ζ 电势为 $\zeta_{\text{II}}^{(w)} = \varphi(\mathbf{x})|_{d_s(\mathbf{x}) \ll -\lambda_{D,w}}^{d_s(\mathbf{x}) = -d_{\text{pf}}}$ ，于是

$$\sigma_{\text{II}} \simeq z_{s_0} e \cdot 2d_{\text{pf}} K_{a,s_0} n_{s_0,w} \exp\left(-\frac{z_{s_0} e \zeta_{\text{II}}^{(w)}}{k_B T}\right) \equiv 2d_{\text{pf}} K_{a,s_0} \rho_{\text{II}}, \quad (5.47)$$

其中， $\mathcal{G}_{a,s_0} \sim 1$ ， $\mathcal{G}_{a,\bar{s}_0} \gg 1$ ，及 $\rho_{\text{fix}} = 0$ 。这里， s_0 在界面的特异性吸附离子，而 $\bar{s}_0$ 为其余假定在界面浓度耗尽的离子， $K_{a,s_0} = \exp(-\mathcal{G}_{a,s_0})$ 是离子 s_0 的特异性吸附常数。显然，此时界面电荷密度 σ_{II} 与 $\zeta_{\text{II}}^{(w)}$ 平面处的自由电荷局部体积密度 ρ_{II} 成正比，即反映了给定吸附自由能 $\mathcal{G}_{a,s_0}$ 条件下的线性吸附等温线。需要注意的是，由于 $|\Delta\varphi_s| \ll |\zeta_{\text{II}}^{(w)}|$ 对于液液界面而言不总是成立，因此上述基于吸附自由能对界面吸附电荷密度的估计存在着 $\exp(\pm\Phi_s)$ 的偏差且溶剂混合层的电势降可能也对此有重要影响。

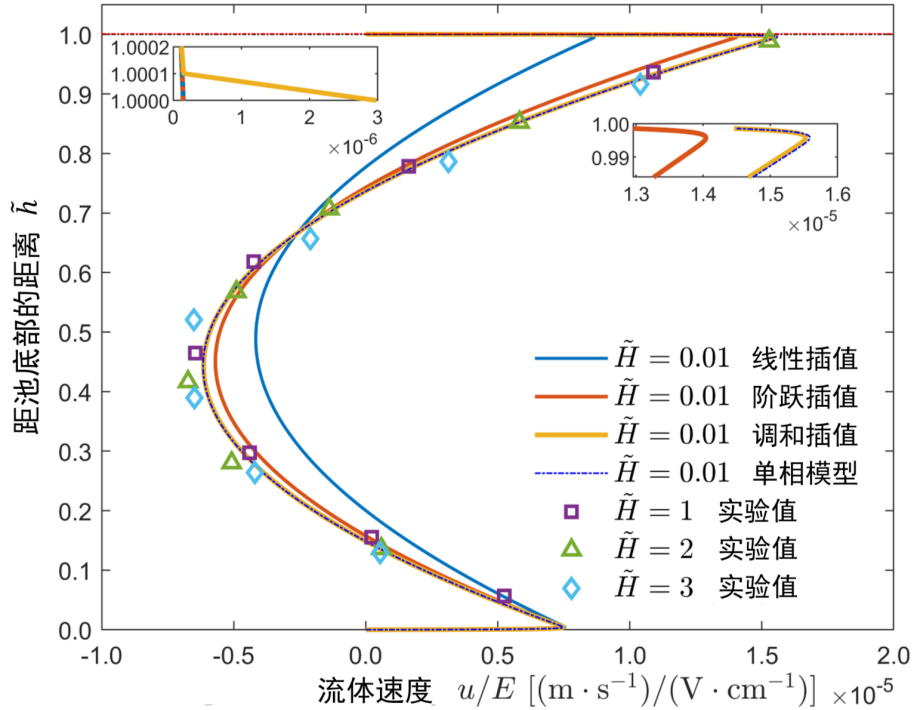


图 5.6 基于平直界面方法实验结果对比的扩散界面模型确认。敞口长方体容器的上表面用黑色虚线标明，扩散界面建模中虚拟空气相的上表面用红色虚线标明。速度剖面结果采用无量纲变量表达，其中距底面距离的变量已采用对应容器总深度 H 进行了无量纲化。粒子成像测速法的结果采用了不同点状符号标明，其基本落在同一无量纲速度剖面上，这意味着不同尺度容器内的两相平行电渗现象具有相似性。速度剖面的拟合结果如蓝色点划线标明，其采用基于气液界面无滑移条件的单相电动模型拟合，相关带电参数为 $\zeta_{\text{sl}} = -110 \text{ mV}$ 和 $\sigma_{\text{lg}} = -0.17 \text{ C/m}^2$ 。扩散界面模型中对溶剂混合层的粘度变化依次尝试了线性、阶跃、调和插值平均函数处理，分别对应于蓝色、红色、橙色实线，容易看到液液界面电动运输的物理模型预测结果强烈依赖于粘度插值平均函数的选取。

5.3.1 真实油水界面体系的物性参数选取与标定

本研究将选取正癸烷和硝基苯分别作为非极性油（下标 np）和极性油（下标 p）的代表体系，并选取 H^+ , OH^- 作为吸附带电的电势决定离子， Ph_4As^+ 作为杂质有机离子， K^+ , Cl^- 作为支撑电解质离子。上述体系的选取既保证了充分反映非极性油和极性油体系的差异，又能够确保物性参数的标定有足够的实验数据支撑。离子在水相（下标 w）和油相的物性参数取为

$$\begin{aligned}\varepsilon_w &= 80\varepsilon_0, \eta_w = 1.00 \text{ mPa} \cdot \text{s}, \rho_w = 1.0 \times 10^3 \text{ kg/m}^3, \\ \varepsilon_o^{(np)} &= 2\varepsilon_0, \eta_o^{(np)} = 0.85 \text{ mPa} \cdot \text{s}, \rho_o^{(np)} = 0.73 \times 10^3 \text{ kg/m}^3, \\ \varepsilon_o^{(p)} &= 35\varepsilon_0, \eta_o^{(p)} = 1.86 \text{ mPa} \cdot \text{s}, \rho_o^{(p)} = 1.2 \times 10^3 \text{ kg/m}^3.\end{aligned}$$

离子在水相中的裸半径和水合半径取为^[271,523]

$$\begin{aligned}r_{H_3O^+, \text{hydra}} &= 0.28 \text{ nm}, r_{H^+, \text{bare}} = 0.112 \text{ nm}, \\ r_{OH^-, \text{hydra}} &= 0.30 \text{ nm}, r_{OH^-, \text{bare}} = 0.176 \text{ nm}, \\ r_{K^+, \text{hydra}} &= 0.33 \text{ nm}, r_{K^+, \text{bare}} = 0.133 \text{ nm}, \\ r_{Cl^-, \text{hydra}} &= 0.33 \text{ nm}, r_{Cl^-, \text{bare}} = 0.181 \text{ nm}, \\ r_{Ph_4As^+, \text{hydra}} &\simeq r_{Ph_4As^+, \text{bare}} = 0.428 \text{ nm}.\end{aligned}$$

水相中离子的扩散系数取为

$$\begin{aligned}D_{H^+, w} &= 9.312 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}, D_{OH^-, w} = 5.260 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}, \\ D_{K^+, w} &= 1.957 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}, D_{Cl^-, w} = 2.032 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}, \\ D_{Ph_4As^+, w} &\simeq 0.85 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}.\end{aligned}$$

其中，关于文献中缺少的离子 Ph_4As^+ 的物性参数，其水合半径取为与裸半径近似相同（考虑到其非极性苯环壳结构包裹住了中心金属离子使其水合作用较弱）^[271]，而其扩散系数则取为离子半径类似的 Pt_4N^+ 的相同值^[523]。稀溶液极限条件下可采用 Stokes-Einstein 关系计算油相的溶质离子扩散系数

$$\frac{D_{i,o}}{D_{i,w}} = \frac{r_{i,w}\eta_w}{r_{i,o}\eta_o}, \quad (5.48)$$

这里 $r_{i,\alpha}$ 代表离子 i 在相 α 中的有效半径。

由于这里涉及超过两种溶质离子，因此需要将第 2.1.1 节中两组分体系平衡态浓度和电势的计算公式推广到多组分体系^[39]。为后文叙述方便，这里对重要物性参数采用无量纲形式表达。对于界面平衡分布电势 $\Delta_w^\circ \varphi_\infty$ 、溶剂混合层电势降 $\Delta \varphi_s$ 和吸附/转移自由能 $\Delta g_{a,i}$ 和 $\Delta g_{t,i}$ ，采用特征参数 $V_T \equiv k_B T/e$ 和 $k_B T$ 分

别无量纲化后, 记作 Φ_∞ 、 Φ_s 和 $\mathcal{G}_{\text{alt},i}$ 。具体而言, 包括体相浓度 $c_{i,\alpha} \equiv c_{i,\infty}^{(\alpha)}$ ($i = \text{H}^+, \text{OH}^-, \text{K}^+, \text{Cl}^-, \text{Ph}_4\text{As}^+$ 及 $\alpha = \text{w}, \text{o}$) 和平衡态分布电势 $\Phi_\infty \equiv e\Delta_w^0\varphi_\infty/k_B T$ 在内, 共有 11 个参数待确定。相关约束包括两侧体相的电中性条件

$$\sum_i z_i c_{i,\text{w}} = 0, \sum_i z_i c_{i,\text{o}} = 0, \quad (5.49)$$

每种溶质离子的电化学势平衡

$$c_{i,\text{o}} = c_{i,\text{w}} P_i \exp(-z_i \Phi_\infty), \quad (5.50)$$

以及水相关离子的弱电解质平衡

$$c_{\text{H}^+,\text{w}} c_{\text{OH}^-, \text{w}} = K_{\text{w}}. \quad (5.51)$$

其中, P_i 为离子 i 的分配系数 $P_i^{o/w}$, $K_{\text{w}} \equiv 10^{-14} \text{ M}^2$ 是水在常温的解离平衡常数。由此, 共有 3 个可自由选取的独立参数, 这里选为分别对应于电势决定离子 OH^- 、支撑电解质 KCl 和杂质离子 Ph_4As^+ 的三个量 pH 、 $c_{\text{Cl}^-, \text{w}}$ 和 $c_{\text{Ph}_4\text{As}^+, \text{w(o)}}$ 。由此, 便可计算得到分布电势 Φ_∞ 和溶液总离子浓度比 $n_{\text{r}} \equiv I_{\text{r}} \equiv \sum_i z_i^2 c_{i,\text{o}} / \sum_i z_i^2 c_{i,\text{w}}$ 。

至此, 还需要确定上述离子的转移自由能 $\Delta g_{\text{t},i}$ 和吸附自由能 $\Delta g_{\text{a},i}$, 其与液液界面的分布电势 (刻画离子非均衡分配带电) 和吸附电荷密度 (刻画离子特异性吸附带电) 分别相关。对于本研究关注的体系, 转移自由能高度依赖于溶质离子的半径尺寸和油相的介电常数, 而吸附自由能与溶质离子性质紧密相关但几乎不依赖于油相的介电常数。实际上, 对于无表面可解离基团油相的简单离子吸附, 不同类型油相的界面带电量对溶液离子浓度和 pH 的依赖性呈现出显著的相似性, 特别是在水相在 OH^- 的稀溶液极限下即 $3 < \text{pH} < 6.5$ 时近似满足线性吸附等温线特征^[140,236], 此时可采用前述吸附自由能描述。根据前人液滴电泳实验, 含惰性表面的非极性油和极性油的界面吸附自由能可取为 $\mathcal{G}_{\text{a},\text{OH}^-}^{(\text{exp})} = -25$ 和 $\mathcal{G}_{\text{a},\text{others}}^{(\text{exp})} \simeq 0$ ^[140,243], 而如下典型溶质离子对于硝基苯的转移自由能已由前人实验测量给出^[415,524]

$$\mathcal{G}_{\text{t},\text{Ph}_4\text{As}^+}^{(\text{p},\text{exp})} = (-14.3 \pm 0.2), \mathcal{G}_{\text{t},\text{K}^+}^{(\text{p},\text{exp})} = (9.2 \pm 0.6), \mathcal{G}_{\text{t},\text{Cl}^-}^{(\text{p},\text{exp})} = (13.2 \pm 0.9). \quad (5.52)$$

然而, 其余溶质离子在油水界面的转移自由能仍然缺乏必要的实验数据支撑, 因此需要通过理论标定。

首先尝试描述转移自由能的 Born 势理论拟合, 其表达式为

$$\Delta g_{\beta}^{\alpha,0}(\text{Born}) = \frac{z_i^2 e^2}{2\epsilon_0 r_{i,\text{bare}}} \left(\frac{1}{\epsilon_\alpha} - \frac{1}{\epsilon_\beta} \right), \quad (5.53)$$

其中, $r_{i,\text{bare}}$ 是离子 i 的裸半径, 而 $\epsilon_{\alpha(\beta)} \equiv \epsilon_{\alpha(\beta),0}$ 为相 α (β) 的低频相对介电常数。

由此可得

$$\mathcal{G}_{t,\text{Ph}_4\text{As}^+}^{(\text{p,Born})} = 13.2, \mathcal{G}_{t,\text{K}^+}^{(\text{p,Born})} = 42.5, \mathcal{G}_{t,\text{Cl}^-}^{(\text{p,Born})} = 31.2. \quad (5.54)$$

显然, 这一模型高估了转移自由能, 因此需要采用非局域静电理论描述。从数学角度, 后者包含了更多自由参数, 从而可能更好地拟合转移自由能的已有实验结果。

具体而言, 描述转移自由能的非局域静电模型可写为

$$\begin{aligned} \Delta_{\beta}^{\alpha} g_{t,i}^0(\text{nonloc}) &= \Delta_{\beta}^{\alpha} g_{t,i}^0(\text{el}) + \Delta_{\beta}^{\alpha} g_{t,i}^0(\text{ne}) \\ &\equiv \Delta_{\text{vac}}^{\alpha} g_{t,i}^0(\text{el}) - \Delta_{\text{vac}}^{\beta} g_{t,i}^0(\text{el}) + \Delta_{\beta}^{\alpha} g_{t,i}^0(\text{ne}) \end{aligned} \quad (5.55)$$

其中, 静电部分可采用非局域静电方法获得

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{vac}}^{\alpha} g_{t,i}^0(\text{el}) &= -\frac{z_i^2 e^2}{2\epsilon_0 r_i} \left[1 - \frac{1}{\epsilon_{\alpha_1}} + \left(\frac{1}{\epsilon_{\alpha_1}} - \frac{1}{\epsilon_{\alpha_2}} \right) \xi_v \left(\frac{2r_i}{\lambda_{\alpha_2}} \right) \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{1}{\epsilon_{\alpha_2}} - \frac{1}{\epsilon_{\alpha_3}} \right) \xi_v \left(\frac{2r_i}{\lambda_{\alpha_3}} \right) \right], \end{aligned} \quad (5.56)$$

而非静电部分采用半经验的 Uhlig 公式表达

$$\Delta_{\beta}^{\alpha} g_{t,i}^0(\text{ne}) = 4\pi r_i^2 \gamma_{\alpha\beta} \text{sign}(\gamma_{\alpha 0} - \gamma_{\beta 0}). \quad (5.57)$$

这里, r_i 为离子 i 的有效半径, $\epsilon_{\alpha_1}, \epsilon_{\alpha_2}, \epsilon_{\alpha_3}$ 为相 α 溶剂的特征介电常数, $\lambda_{\alpha_2}, \lambda_{\alpha_3}$ 为作为拟合参数的相干长度, 函数 $\xi_v(x) = 1 - (1 - e^{-x})/2$, 而 $\gamma_{\alpha\beta}$ 为溶剂间平直界面的界面张力, $\gamma_{\alpha 0}$ ($\gamma_{\beta 0}$) 是溶剂 α (β) 与真空之间形成表面的表面张力。

在本研究中, 特征介电常数和相干长度取自前人文献, 即 $\epsilon_{w,1} \equiv n_{w,\text{op}}^2 \epsilon_0 = 1.78\epsilon_0$, $\epsilon_{w,2} = 4.9\epsilon_0$, $\epsilon_{w,3} \equiv \epsilon_{w,0} = 80\epsilon_0$ 和 $\lambda_{w,2} = 0.1 \text{ nm}$, $\lambda_{w,3} = 0.7 \text{ nm}^{[415]}$ 。对于作为极性油的硝基苯, 给定 $\epsilon_{o,1}^{(\text{p})} = 2.4\epsilon_0$, $\epsilon_{o,2}^{(\text{p})} = 3.7\epsilon_0$, $\epsilon_{o,3}^{(\text{p})} = 35.0\epsilon_0$, 可采用 K^+ 、 Cl^- 和 Ph_4As^+ 在硝基苯-水溶液界面的实验结果拟合得到

$$\lambda_{o,2}^{(\text{p})} = 0.28 \text{ nm}, \lambda_{o,3}^{(\text{p})} = 0.40 \text{ nm}, \quad (5.58)$$

由此可得到其估计值

$$\mathcal{G}_{t,\text{Ph}_4\text{As}^+}^{(\text{p,nonloc})} = -16.75, \mathcal{G}_{t,\text{K}^+}^{(\text{p,nonloc})} = 5.47, \mathcal{G}_{t,\text{Cl}^-}^{(\text{p,nonloc})} = 18.66. \quad (5.59)$$

特别地, 氢离子在计算转移自由能时的半径取为 $r_{\text{H}_3\text{O}^+}$, 而其余离子则取为其裸半径。对于作为非极性油的正癸烷, 特征介电常数取为 $\epsilon_{o,1}^{(\text{np})} = \epsilon_{o,2}^{(\text{np})} = \epsilon_{o,3}^{(\text{np})} = 2\epsilon_0$, 而相干长度由于实验数据的缺乏而取为与二氯甲烷的对应值 $\lambda_{o,2}^{(\text{np})} = 0.1 \text{ nm}$, $\lambda_{o,3}^{(\text{np})} = 0.5 \text{ nm}$ 。由于非极性油的介电常数很低, 因此由此计算得到的转移自由能结果对相干长度并不敏感。

综上, 下面列举了各溶质离子在典型非极性油 (正癸烷) 和极性油 (硝基苯)

和水溶液界面的转移和吸附自由能标定结果

$$\begin{aligned}
 G_{a,OH^-} &= -25, G_{a,others} \simeq 10 \gg 1, \\
 G_{t,OH^-}^{(np)} &= 471.05, G_{t,OH^-}^{(p)} = 18.45, \\
 G_{t,H^+}^{(np)} &= 353.65, G_{t,H^+}^{(p)} = 7.51, \\
 G_{t,K^+}^{(np)} &= 533.96, G_{t,K^+}^{(p)} = 5.47, \\
 G_{t,Cl^-}^{(np)} &= 464.26, G_{t,Cl^-}^{(p)} = 18.66, \\
 G_{t,Ph_4As^+}^{(np)} &= 244.80, G_{t,Ph_4As^+}^{(p)} = -16.75.
 \end{aligned}$$

特别地，对 Ph_4As^+ 杂质离子，当有机溶剂为介电常数很低的正癸烷时，其倾向于绝大多数溶解在水中；而当有机溶剂为介电常数相对较高的硝基苯时，其倾向于多数溶解在极性油相。需要注意的是，上述结论来源于非局域经典理论，其中只考虑了静电力和界面张力，而没有考虑溶质离子和溶剂分子之间的分子间作用力和体积排斥力等非静电相互作用。

5.3.2 真实油水界面电动的离子分配效应

在这部分研究中，离子强度 I_w 取值为 1 mM，对应于 $c_{Cl^-,w} = 1 \text{ mM}$ 。需注意此处杂质离子浓度选为远低于 1 mM，此时其对界面张力的影响可忽略不计；同时假设杂质离子呈惰性，故 Ph_4As^+ 与 Cl^- 等离子的潜在化学反应不予考虑。直通道的几何尺寸及液相初始构型设为 $d_{tot} = 1 \mu\text{m}$ 与 $d_1 = d_2 \equiv d = d_{tot}/2$ （不失一般性）。固体边界的 ζ 电位如前所述设为 $\zeta_1 = \zeta_2 = V_T$ 。非极性与极性油的模拟结果及其关键系统特性如图 5.7 所示。

如图 5.7 (a–d) 所示，非极性与极性油的核心差异体现于对杂质离子的敏感性 & 两种带电机制的相互作用。具体而言，非极性油-水界面的带电与电动流动行为在不同 pH 下对杂质离子 ($pOrg_w \equiv pPh_4As_w$ 在 7 至 15 之间) 不敏感；而极性油在各 pH 条件下 ($pOrg_o \equiv pPh_4As_o$ 为 6.2、10.2、19.4) 则呈现显著差异。这源于水与非极性油的高介电常数比导致油相内离子几乎完全耗尽 ($n_r \ll 1$)，形成较大的 $\lambda_{D,o}^{(np)}$ ，使其本质上表现为图 5.7 (a) 和 (c) 所示的介电行为。相反，对于极性油，介电常数比不高，油相内的屏蔽效应仍显著，离子浓度比 n_r 对杂质离子敏感，从而引发体系从介电材料-强电解质溶液界面向不混溶电解质溶液界面（即 ITIES）的转变，导致截然不同的电动行为（图 5.7 (b) 和 (d)）。就带电机制耦合而言，图 5.7 (d) 显示非极性油体系的流速对 pH 影响在各杂质浓度下呈单调性，而极性体系则表现出复杂关系。由于已排除化学反应机制，两类油相的特异性吸附机制应无显著差异，这表明分配机制导致的界面带电差异是两体系电渗行为分化的根源。

实际上, 扩散层电容比 $\epsilon_r/\lambda_{D,r}$ 决定了双电层间电势降的分配比例^[34]。通过计算不同油相体系的该比值 (见图 5.8 (a-b) 上方及右侧 y 轴), 发现非极性油具有极低的电容比, 使分配电势主要存在于油相, 导致离子分配引起的双电层电荷失衡可忽略。因此, 尽管非极性体系的分配电势 Φ_∞ 远大于热电压 V_T (见图 5.8 (b) 下方), 其界面电荷密度 σ_{II} 仍呈现对杂质不敏感的亚线性标度关系, 且电动行为由特异性吸附主导。与之对比, 极性油的双电层电容比显著更高 (见图 5.8 (b) 上方及右侧 y 轴), 表明分配电势对双电层电荷非均衡的影响更大。图 5.8 (b) 下方表明, 低杂质浓度时, 界面电荷与非极性体系相似; 而高浓度下, 分配电势的增强使界面电荷大幅增加。需指出, 高杂质浓度时的大表面电荷密度暗示需考虑位阻效应等离子关联作用, 虽需进一步研究但不会改变本研究基本定性结论。

最显著且复杂的现象出现在极性油体系。为更清晰展示速度剖面与溶液性质 (如 pH 和杂质浓度) 的依赖关系, 图 5.8 (c-d) 绘制了相平均速度。尽管电势分布在 pH 与杂质浓度下呈单调变化 (图 5.7 (b)), 图 5.8 (d) 显示水相流速对杂质浓度

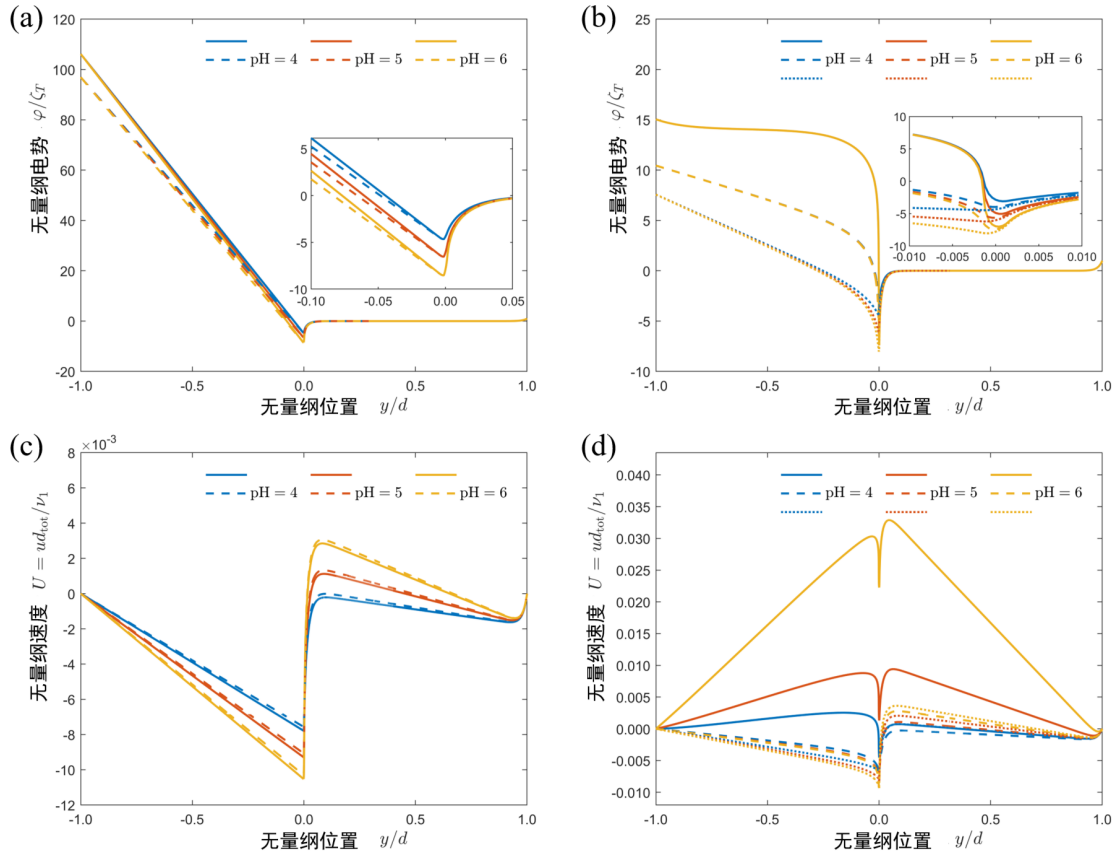


图 5.7 正癸烷 ($\epsilon_o^{(\text{np})} = 2\epsilon_0$) 和硝基苯 ($\epsilon_o^{(\text{p})} = 35\epsilon_0$) 的无量纲电势和速度剖面。对前一种非极性油的结果如子图 (a) 和 (c) 所示, 对后一种极性油的结果如子图 (b) 和 (d) 所示。物性参数和自由能取值见前文第 5.1.2 小节。对非极性油, 实线和虚线分别为对应 $p\text{Org}_w = 7$ 和 15 的结果; 对极性油, 实线、虚线、点线分别为对应 $p\text{Org}_0 = 5, 7$ 和 15 的结果, 其分别对应于 $p\text{Org}_w \simeq 6.2, 10.2$ 和 19.4。

存在非单调响应，且界面两侧流速对称性随 pH 演化。后者即流速对称性对 pH 依赖性的机理较直接，当 pH 升高而杂质浓度恒定时，液液界面特异性吸附的 OH^- 增加，双电层电容较大的水相（图 5.8 (d)）将积累更多离子，导致其电渗速度高于油相。至于水相流速的非单调性，本质源于两种带电机制的竞争。当杂质浓度从低值增加时，分配电势及其在油相的占比上升，而吸附电荷变化微小（图 5.8 (d)），这会增强油相电渗流而抑制水相流速；但当杂质浓度继续增至足够高时，吸附诱导的界面电荷显著增加（图 5.8 (b)），将逆转分配电势的衰减效应，显著提升水相流速。这些结果表明，即使油相离子浓度未达 ITIES 体系水平，当两液相介电常数相近时，两带电机制的复杂耦合仍存在，为理解液液电动现象提供了新视角，并预示了丰富的应用潜力。

需指出，本研究未考虑固体表面电荷、界面张力系数及接触角对体相离子浓度的依赖性。此外，由于本研究将附加吉布斯自由能剖面定义为相序参量的单变量函数，故假设由相间转移与界面吸附引起的离子法向分布不依赖其他场量（如离子浓度与速度），即特异性吸附系数沿界面呈均匀分布。若固体边界双电层与液

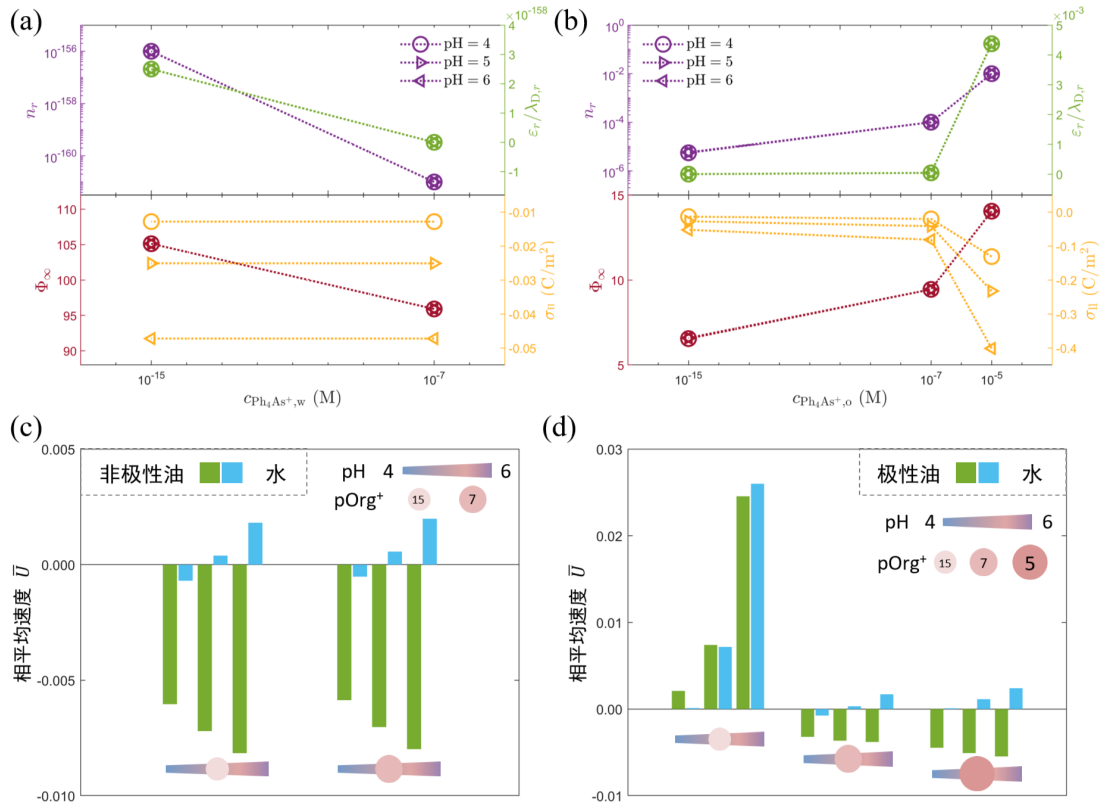


图 5.8 正癸烷 ($\epsilon_0^{(\text{np})} = 2\epsilon_0$) 和硝基苯 ($\epsilon_0^{(\text{p})} = 35\epsilon_0$) 对应的无量纲特征参数和相平均速度。前一种非极性油的结果如子图 (a) 和 (c) 所示，对后一种极性油的结果如子图 (b) 和 (d) 所示。物性参数和自由能取值见前文第 5.1.2 小节。在子图 (a-b) 中，不同 pH 下的结果用不同符号表示，点线仅用于示意。

液界面双电层重叠或存在离子浓度切向梯度，则需采用电荷调节边界条件替代恒电位/恒电荷条件^[302]，且液液界面特异性吸附系数需基于局部浓度确定非均匀分布^[525-526]。同时，本研究满足 $d_{\text{pf}} \equiv \sqrt{2\epsilon_{\text{pf}}} \lesssim \lambda_{\text{D},\alpha}$ ，可忽略溶剂混合层内离子分布的细节变化；当 d_{pf} 与 $\lambda_{\text{D},\alpha}$ 相当，则需考虑非均匀介电条件下纳米级溶剂混合层的微观相互作用及自由电荷强屏蔽效应，这超出了本研究的关注范围。值得注意的是，本研究最小系统尺度约 $1\text{ }\mu\text{m} \gg 10\text{ nm}$ ，故表面/界面间范德华力可忽略；否则需通过润滑理论或涨落流体力学将其对界面运动的影响纳入 Cahn-Hilliard-Navier-Stokes 方程^[527-528]，仍有待后续研究。

5.4 本章小结

尽管溶剂混合效应在液液电化学领域已有初步研究，但关于其在液液界面电动流动中的作用机制仍未得到充分阐释，特别是溶剂混合层内电势降和粘度变化的影响。此外，液液界面两类带电机理（非均衡分配与特异性吸附）迄今仅被单独研究，其相互作用尚未揭示，而这种耦合效应在含有机离子杂质的油水界面体系中普遍存在。特别地，对于扩散界面模型描述的非平衡电动输运过程，前人研究只能给出纳米尺度体系纳秒量级的数值结果，难以应用于微米尺度体系。如图 5.9 所示，本研究基于扩散界面模型和修正自由能的统一框架，采用正则摄动方法系统研究了上述因素对液液界面带电及电动流动的影响。

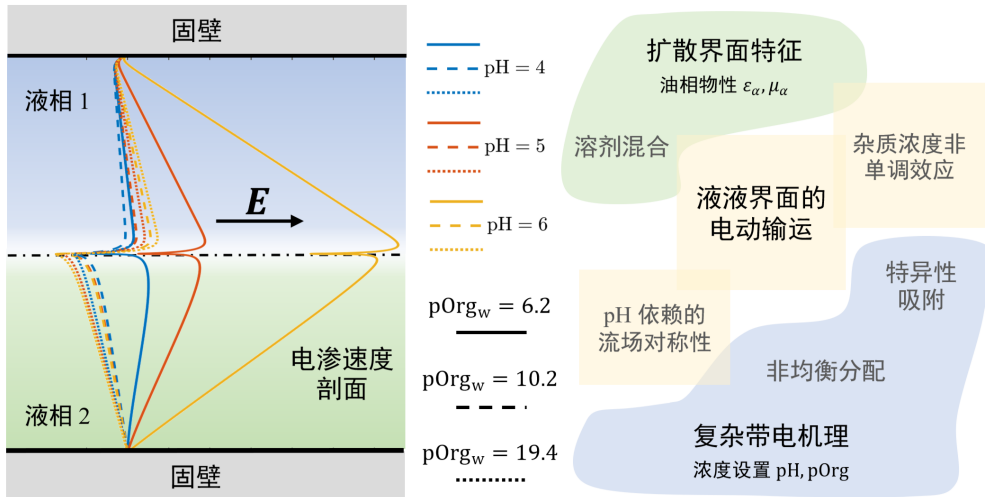


图 5.9 本研究的系统构型、关键物理机制和主要结论

通过与间断界面模型解析解的对比，首次揭示了溶剂混合效应的影响。研究表明，处理含极性油和有机溶质离子的液液界面多相电动输运问题时，必须采用考虑具体带电机理的扩散界面模型。相较于前人研究^[339]，本研究提出了液液界面

带电的完整本构关系，包括界面带电参数体系（包括分布电势 $\Delta_w^\circ \varphi_\infty$ 、界面电荷密度 σ_{11} 及混合层电势降 $\Delta_w^\circ \varphi_s$ ）并通过实际体系的物理化学特性和离子浓度确定其具体值，以及对间断界面模型的半经验修正公式。通过与平面界面技术（测量气-液界面电荷密度）实验数据的对比验证，发现对于高粘度比的液液界面，粘度插值模型 $\eta(\phi)$ 对电渗速度剖面定量关系的解释具有关键影响。这表明液液界面扩散界面的本质特征可能深刻改变液液界面带电电动测量的理论基础，并有助于调和以往关于界面带电的争议^[42,254]。相较于仅关注吸附带电的研究^[140,284]，本研究还首次通过杂质离子和油相介电常数效应，揭示了实际体系中两种带电机制的相互作用。

非极性油和极性油的核心差异在于对杂质离子的敏感性，以及当介电常数比适中（约 $\varepsilon_r \simeq 1/2$ ）时带电机制的竞争效应。研究深入阐释了速度剖面 pH 依赖性对称演化及水相速度对杂质浓度非单调响应的内在机理，指出其根源在于界面带电状态对杂质浓度、pH 等物化条件的依赖性，这也为两相平行电渗流量比的定量调控提供了重要参考。本研究发展的理论和求解框架也为后续研究提供了重要工具，包括生物细胞电泳与电凝聚^[82,179,309,529]、离子介导润湿性调控与接触线动力学^[385,530-532]，以及受限介质中油团在电场下的演化^[533-535]。本研究的发现也将推动生物物理领域自驱动液滴设计与细胞趋附性机制^[82,113,123,214,536]、地球物理中非侵入式自然电位探测^[165]以及能源与动力工程中基于浸液滑移结构的能量收集^[127]等研究，其中液液界面带电本构关系具有关键作用。

第 6 章 含极性油浸液滑移表面的电动机理研究

在上一章两相平行电渗系统的数值求解中，采用了基于修正泊松-玻尔兹曼方程的正则摄动求解方法。对于存在界面诱导带电和切向浓度极化较为明显的强非平衡电动输运情形时，如液滴电泳、两相流动电势、浸没有导电介电液体的滑移表面电动，上述基于电化学准平衡假设的方法将难以适用。实际上，对于由极性油和有机离子组成的 ITIES 体系，其在热力学平衡态下的分布电势为均匀分布。而在存在界面切向非平衡势场的非平衡输运条件下，如引言中图 1.6 的浸液滑移表面所示，其界面本身对流行为及离子具有非零切向迁移率将使其天然存在非均匀的界面带电。由此将可能引发非均匀带电量或分布电势，这也将反过来对界面非平衡电动流动行为产生影响。此时，只能采用基于扩散界面模型的直接数值模拟方法。

本章在验证直接数值模拟求解可行性的基础上，选取浸液滑移表面系统作为模型系统开展研究，展示多相电动输运对实现微纳尺度流动调控的应用潜力，这也突出了本文发展的扩散界面模型对开展液液界面电动输运机理定量研究的重要意义。具体而言，分别考察了极性油耗尽效应对界面电渗的影响和双侧带电耦合效应对界面流动电势的影响。由于相关体系计算成本较高，作为初步研究，这里主要采用了定性和半定量的案例分析手段。

6.1 基于扩散界面模型的直接数值模拟

为实现基于扩散界面模型的直接数值模拟，由于液液界面复杂电动输运标准算例的缺乏，这里将选取其典型退化情形对基于 COMSOL Multiphysics 6.1 的有限元求解器开展验证，并简要讨论其目前面临的主要挑战与可能解决方案。其中，扩散界面模型的完整形式在第 5 章中已给出，这里不再赘述。

作为在电化学准平衡态条件下的退化情形，需要验证静电泊松方程、修正 Nernst-Planck 方程和 Cahn-Hilliard-Navier-Stokes 方程组的直接数值求解方案。这里选取在上一章已提及的两相平行电渗系统作为模型系统，将与基于正则摄动方法的求解结果作对比验证。

两相平行电渗的系统构型如图 5.1 所示。为简便起见，这里仅考虑分配带电的液液界面情形。油水两相的物性比为 $\eta_r = \rho_r = \varepsilon_r = 1$ ，体系中仅含 1:1 型电解质。其中，溶质离子扩散系数依据 KCl 对应离子确定，其中在油相中的扩散系数采用上一章已提及的 Stokes-Einstein 关系计算。油水两相的溶液浓度均为 $c_\infty = 1 \text{ mM}$ ，其平衡态分布电势为 $\Delta\varphi_\infty = -2V_T$ 。微通道半宽度为 $0.5 \mu\text{m}$ ，由此

可得双电层特征厚度为 $\lambda_D \simeq 10 \text{ nm}$ 从而可忽略双电层重叠效应。模拟段通道长度为 $L = 5 \mu\text{m}$ ，外加电场强度为 $E_\infty = 10^5 \text{ V/m}$ ，由此可得相 α 进出口边界处电势差为 $\varphi_{\text{out},\alpha} - \varphi_{\text{in},\alpha} = E_\infty L = 0.5 \text{ V}$ ，而速度、压力、浓度场均采用周期性边界（其中 $p_{\text{out}} - p_{\text{in}} = 0$ ）。

由于真实油水界面体系中无穷远处仍存在界面两侧电中性区域之间的分布电势差，即应当满足

$$\varphi_{\text{out},2} - \varphi_{\text{out},1} = \varphi_{\text{in},2} - \varphi_{\text{in},1} = \Delta\varphi_\infty. \quad (6.1)$$

原则上，进口和出口处的跨界面电势分布也应当满足电化学准平衡态。然而在数值求解中，后一种边界条件的施加并不直接。因此，这里在进出口处分别施加均匀电势

$$\varphi_{\text{in}} = \text{const}, \quad \varphi_{\text{out}} = \text{const} + E_\infty L, \quad (6.2)$$

或跨界面阶跃分布电势

$$\varphi_{\text{in}}(\phi) = \Delta\varphi_\infty H(\phi), \quad \varphi_{\text{out}} = \Delta\varphi_\infty H(\phi) + E_\infty L, \quad (6.3)$$

并通过增加通道总长度的方式以提供进出口效应的缓冲区。实际上，上述进出口条件可分别对应于上下游布有丝网电极且油水界面处有/无挡板的油水界面两相平行电渗体系，经测试，本研究选取的 $5 \mu\text{m}$ 总长度可充分排除进出口处的电势非平衡效应。

图 6.1 和 6.2 的子图 (a–b) 分别展示了两相平行电渗直接数值模拟验证中电势场和速度场分布的稳态结果，其中从速度场分布中可明显看出进出口边界处施加均匀电势时的进出口效应。子图 (c) 为阶跃分布电势边界的电势场和速度场剖面演化，可看出其最终将与子图 (d) 所示的正则摄动解相吻合，由此验证了扩散界面模型的直接数值模拟能够复现电化学准平衡态条件下的退化情形。

值得注意的是，与采用间断界面模型描述的带电液滴电泳相比，目前对其采用基于扩散界面模型的直接数值模拟目前仍具有不小挑战。实际上，即使不涉及自发分配带电的情形，仅考虑液液多相软界面处的自发吸附带电及相关的界面非平衡输运行为，其基于扩散界面模型的数值模拟也存在计算域难以适应实际大尺度需求的突出困难。例如，与电流体力学体系中常采用扩散层厚度较大的弱导电介电体不同，对于液滴电泳这类扩散层较薄的体系，溶剂混合层的有限厚度可能发挥重要作用，从而极大加剧网格自适应加密的成本，这也使得现有相关数值模拟研究或局限于小尺度体系^[389]、或界面解析精度可能存疑^[317,405]。相比之下，采用间断界面模型开展液滴电泳的数值求解更为常见，但此时通常仅在界面形状固定的条件下实现定量求解，且前人通常未能有效捕捉溶剂混合层影响。对于溶剂

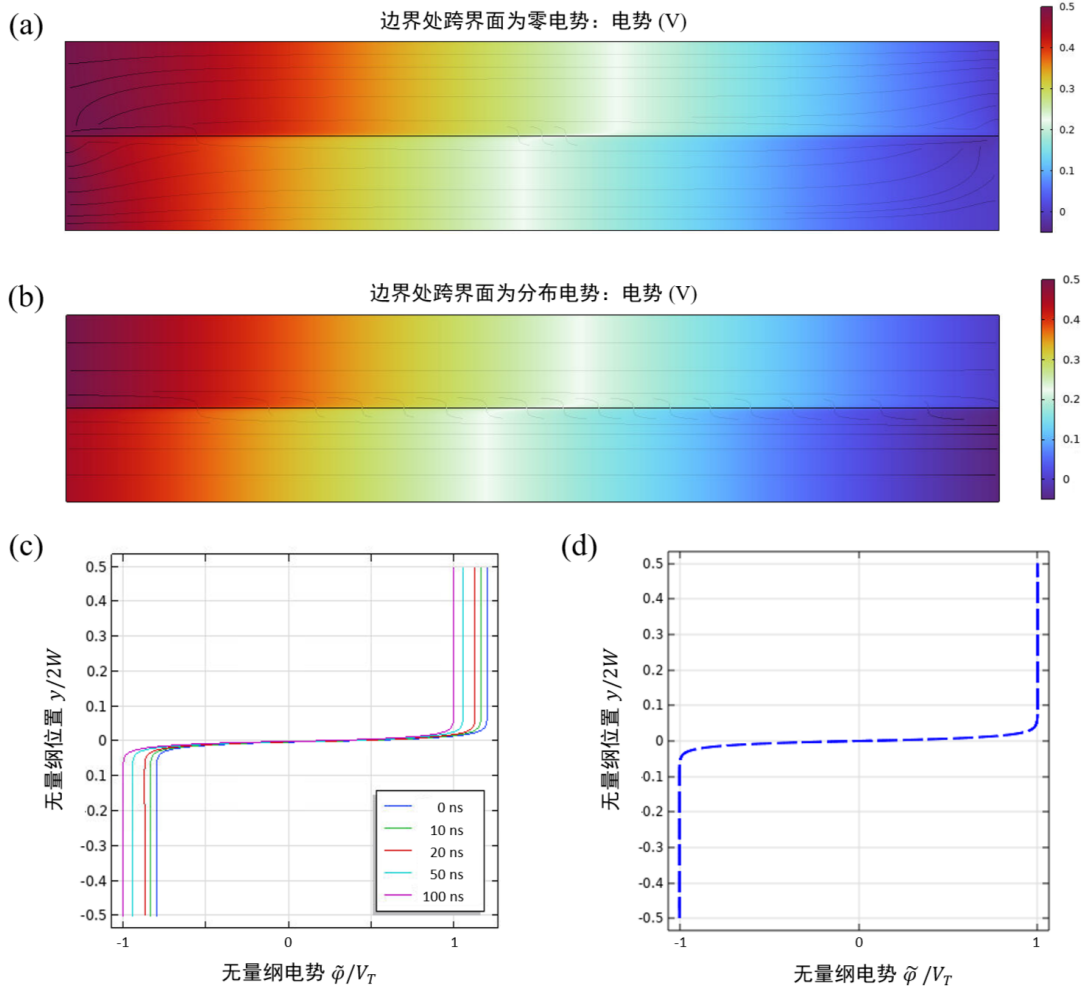


图 6.1 两相平行电渗直接数值模拟的模型验证：电势场分布演化。(a) 和 (b) 分别为边界处跨界面为零电势和分布电势时的电势场稳态分布。(c) 和 (d) 分别为直接数值模拟的电势分布演化和基于正则摄动解的电势分布结果对比。

混合层影响，可以通过前文已述的基于介观模型的界面条件修正；若采用基于渐近展开的有效界面条件表达，还可实现在的同时给出界面微小形状变化的定量结果。这里对直接数值模拟的分析进一步表明了本文的两项升尺度建模工作对液液界面电动输运未来研究的重要意义。

6.2 浸液滑移表面电动调控的典型影响机制

本节将考察浸液滑移表面电动调控的典型影响机制，重点关注了极性油耗尽效应对电渗的影响以及双侧带电耦合效应对流动电势的影响，其系统构型如图 6.3 所示。为简便起见，这里均假定油水两相的物性比为 $\eta_r = \rho_r = \epsilon_r = 1$ ，体系中仅含 1:1 型电解质。不失一般性，界面厚度参数设置为 $\epsilon_{pf} = 0.5 \text{ nm}$ ，相迁移率参数设置为 $\chi(\phi) \equiv \chi_0 = 10 \text{ m} \cdot \text{s/kg}$ ，接触角固定为 $\pi/2$ ，油水表面张力为 $\gamma = 0.7 \text{ N/m}$ 。

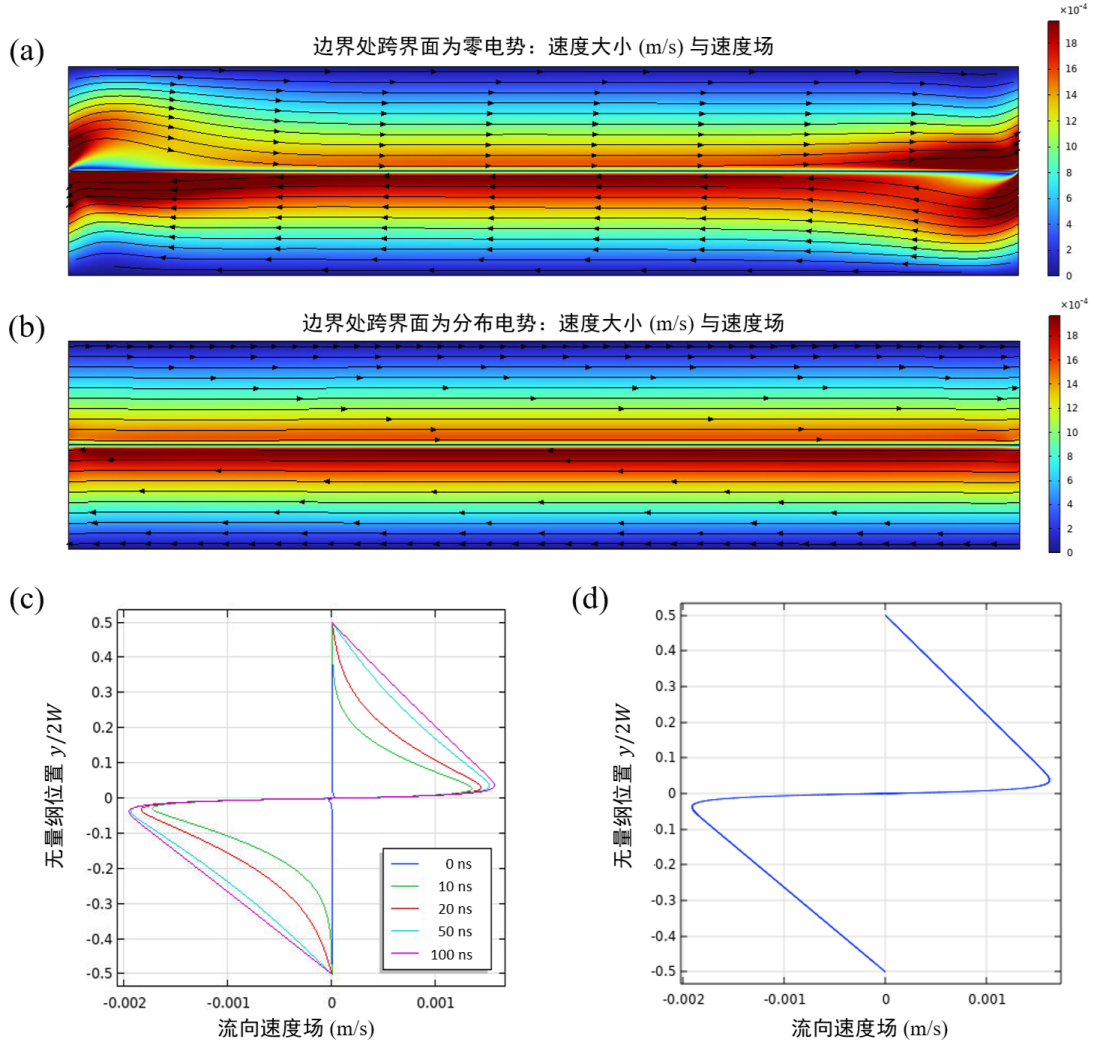


图 6.2 两相平行电渗直接数值模拟的模型验证：速度场分布演化。(a) 和 (b) 分别为边界处跨界面为零电势和分布电势时的速度场稳态分布。(c) 和 (d) 分别为直接数值模拟的速度剖面分布演化和基于正则摄动解的速度剖面分布结果对比。

6.2.1 几何约束相关的电渗速度反转效应

对于表面速度滑移对浸液滑移表面电渗的强化效应,前人已有广泛研究。其中,通常假定液液界面在输运过程中与固液界面始终保持持平,此时可基于线性耗散理论和能量互易原理渐近地给出滑移速度与界面带电和液液界面有效滑移长度的关系^[125]。此后,陆续有学者对凹槽各向异性等因素的影响展开细致研究^[124,202]。然而,有研究表明,界面剪切可能带来凹槽内液体的流失(即耗尽效应)^[366],由此可能带来浸液滑移表面的滑移性能失效^[367]。

为考察上述凹槽油相耗尽效应对浸液表面电渗滑移效应的影响,本研究采用如图 6.3 (a) 所示的系统构型。其中,为满足无穷远处的无应力条件同时维持计算量在可接受的范围,采用了长度和宽度为 $0.4 \times 1 \mu\text{m}^2$ 的主通道尺寸,浸液凹槽

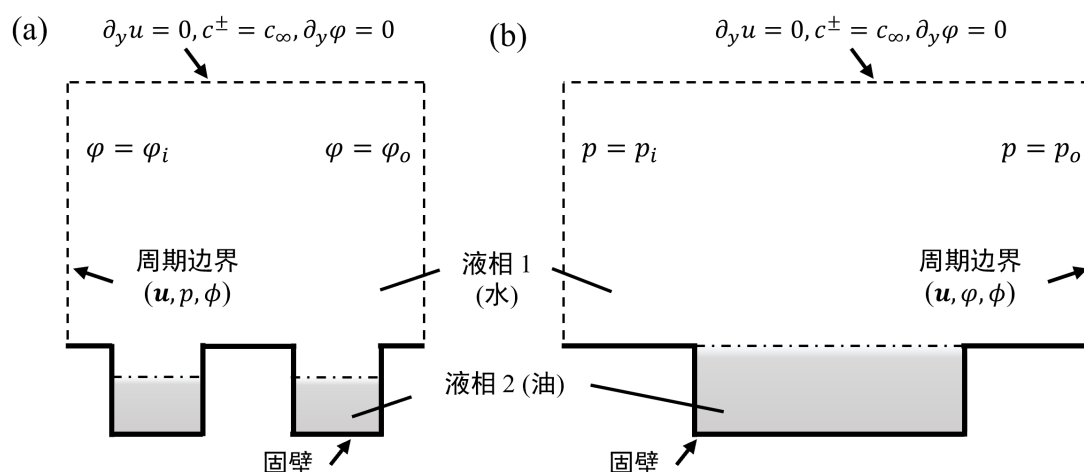


图 6.3 浸液滑移表面电动输运的两种系统构型：(a) 电渗和 (b) 流动电势。

尺寸为 $0.1 \times 0.1 \mu\text{m}^2$ ，进出口边界处的速度和压力均为周期边界，外加电场强度为 $E_\infty = 10^5 \text{ V/m}$ ，从而 $\phi_{\text{out}} - \phi_{\text{in}} = E_\infty L$ 。此处液液界面假定为吸附带电且带正电，并采用无机离子组成的电解质溶液，电解质浓度为 1 mM 。故液液界面可认为是单侧扩散层，固液界面的滑移长度设定为 0.1 nm ^[537]。

为模拟极性油耗尽效应，凹槽内的初始油相高度相对凹槽总高度的比例设置为 $1.0, 0.8, 0.6, 0.4, 0.2$ ，其分别对应于 $0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ 的耗尽比例。当固液界面不带电和与液液界面带电量相同时，不同耗尽程度的极性油凹槽对应的电渗滑移速度大小如表 6.1 所示（其中速度单位为 mm/s ，液液界面带电量为 $2\sqrt{2} \text{ C/m}^2$ ）。测试表明，亚纳米量级的滑移长度和作为微扰的外电场强度等参数的选取对上述定性结果无明显影响。由表 6.1 可知，若固液界面不带电，无耗尽效应（最右侧子图）时电渗滑移速度与电场方向反向，这是由于此时液液界面扩散层带负电。随着耗尽效应的逐渐增强，电渗滑移速度逐渐从反向转换为正向。而若固液界面与液液界面带相同的电荷密度，其电渗滑移速度方向始终与固液界面引发电渗的方向相同，但其最小值发生在耗尽比例为 0.6 的情形。

表 6.1 不同固液界面带电量下的电渗滑移速度

耗尽比例	$\sigma_{\text{sl}} = 0$	$\sigma_{\text{sl}} = \sigma_{\text{ll}}$
0	-9.86×10^{-2}	-1.70×10^0
0.2	-3.94×10^{-2}	-9.89×10^{-1}
0.4	-3.22×10^{-3}	-6.12×10^{-1}

(接续下页)

表 6.1 不同固液界面带电量下的电渗滑移速度 (续表)

0.6	5.38×10^{-3}	-5.31×10^{-1}
0.8	5.40×10^{-3}	-5.35×10^{-1}

上述结果可由图 6.4 所示的速度大小云图给出定性解释。实际上,当固壁不带电时,如图 6.4 (a) 所示,主流通道区域的电渗滑移区域完全由带电液液界面的电渗流动所引起。此时,随着耗尽效应的增强,凹槽对液液界面流动的几何约束逐渐增强,最终在凹槽与主流通道的交界区域形成明显漩涡,这种由界面构型和几何约束带来的涡量作用范围的演化可能是凹槽外主流通道速度方向与凹槽内紧邻液液界面上方处的电渗流动方向发生反转的重要原因。而当固壁与液液界面带相同电荷时,如图 6.4 (b) 所示,尽管主流通道区域的电渗滑移速度始终与固液界面的电渗方向保持一致,但耗尽比例为 0.6 时凹槽附近区域的剪切明显增强使得速度耗散更快,从而降低了主流区域的电渗滑移速度。

6.2.2 分配带电相关的双侧流动电势效应

对于浸液滑移表面主流通道中的流动电势效应,前人已有广泛研究,但仍局限于单侧吸附带电的惰性疏水体系^[127,167-168]。对于极性油和有机离子组成的 ITIES 体系的研究,尚未见相关报道。Pascall 和 Squires 曾将浸液滑移表面作为液滴电泳的简化情形,考察了浸没有导电介电液体的滑移表面电渗机理^[42]。其中的重要假定是,默认了凹槽内导电介电液体的法向电化学平衡,此时液液界面在凹槽内侧双电层中离子所受的切向电场与非均匀带电引发的切向渗透压梯度作用相平衡,由此将导致凹槽内液体的体相电中性区域电场为零。然而,若界面存在分配带电效应,凹槽内侧双电层中的离子在切向非平衡输运条件下,也可能将向下游积累从而在凹槽内建立起非零的反向电场。

为考察上述双侧带电耦合效应,这里关注浸液滑移表面的两相流动电势效应,其系统构型如图 6.3 (b) 所示。对于离子分配导致的液液界面带电,两侧扩散层带电符号相反,其始终存在双侧耦合。特别地,其在相同对流速度条件下将诱导产生相反符号的流动电势,这又将反过来引发两侧分布电势和扩散层带电量的非均匀分布。为了突出凹槽内可能的流动电势效应,这里选取长度和深度为 $0.2 \times 0.05 \mu\text{m}^2$ 的凹槽结构,其占充满水溶液的主流通道长度的一半,主流通道的半宽度为 $0.2 \mu\text{m}$ 。选取相同的两相离子浓度,使得 $\lambda_D = 0.01 \mu\text{m}$ 从而小于系统的凹槽深度。固液界面带电量为零,液液界面为分配带电且分布电势为 $\Delta\varphi_\infty = -0.5V_T$ 。进出口边界处施加的压差为 $\Delta p \equiv p_{\text{out}} - p_{\text{in}} = 5 \text{ kPa}$,电势与速度均为周期性条件。模拟总时间

为 $1 \times 10^{-5} \text{s}$ ，系统已达到稳态，其速度和电势分布的典型结果如图 6.5 所示。

由图 6.5 (a) 所示，主动通道中的压力驱动流对于凹槽内流体而言为典型的平板驱动流动，其中呈现出典型的漩涡结构，且在凹槽半深处的速度方向与主流通道的流动方向相反（如图 6.5 (c)）。对于带电液液界面流动引发的电势场，其电势和电场线分布如图 6.5 (b) 所示。在主流通道中，液液界面附近的阳离子在对流的作用下向下游输运，并最终积累在下游的三相接触线附近，由此形成了如图 6.5 (d) 所示的通道四分之一宽度处的周期电势分布。这一分布形式的来源是在主流通道流动电势建立后，可分别沿流向和逆流两个方向经电解质溶液导电而形成内部的闭合回路，最终形成约 0.15 mV 的流动电势。与主流通道不同，如图 6.5 (c) 所

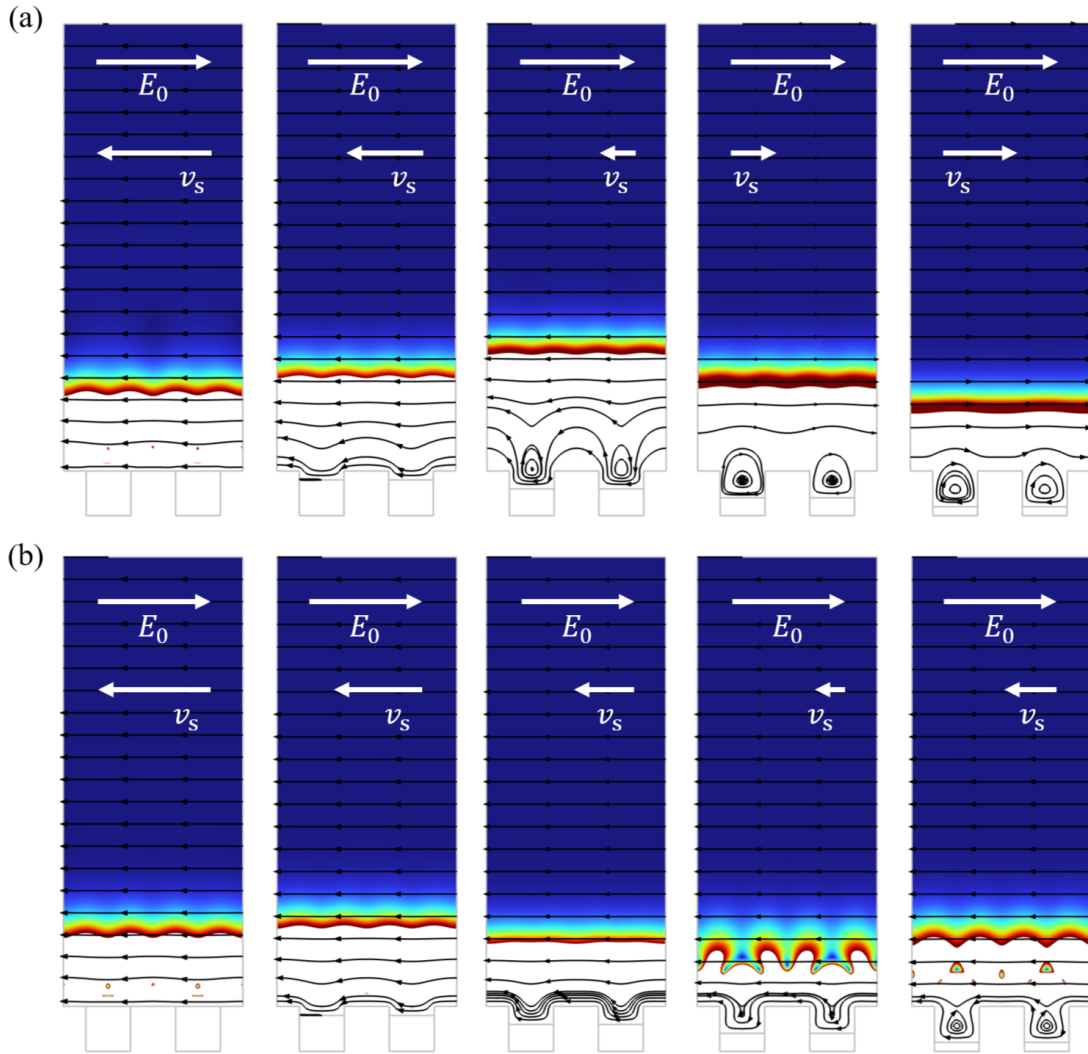


图 6.4 浸液滑移表面电渗的速度场结果定性对比：(a) 固液界面不带电；(b) 固液界面与液液界面带电量相同。其中，由左至右的凹槽油相耗尽比例分别为 0、0.2、0.4、0.6、0.8。液液界面假定为吸附带电并始终带正电，颜色代表与无应力区域速度大小（即电渗滑移速度 v_s ）的相对比例，其中蓝色区域该比例为 1、白色区域为低于给定比例的截断值。

示，凹槽内的流动电势为约 0.35 mV 左右。

这里简要分析呈现上述现象的可能原因。若依据内侧界面阴离子对流运输的机理分析，其上下游间的流动电势本应为负值。但由于凹槽为封闭结构，其沿流向的净流量为零，这将引发凹槽内阴离子在上下游间的掺混作用，由此降低由对流作用形成的流动电势效应。而由于分配带电主导的液液界面存在双侧扩散层带电的耦合作用，在主流通道侧阳离子向下游积累的同时，凹槽内阴离子由于分布电势的影响也会形成类似电势差，即

$$\begin{aligned}
 \varphi_{\text{int,down}} - \varphi_{\text{int,up}} &= (\varphi_{\text{int,down}} - \varphi_{\text{ext,down}}) + (\varphi_{\text{ext,down}} - \varphi_{\text{ext,up}}) + (\varphi_{\text{ext,up}} - \varphi_{\text{int,up}}) \\
 &= \Delta\varphi_{\infty} + (\varphi_{\text{ext,down}} - \varphi_{\text{ext,up}}) + (-\Delta\varphi_{\infty}) \\
 &= \varphi_{\text{ext,down}} - \varphi_{\text{ext,up}}.
 \end{aligned} \tag{6.4}$$

容易看到，上述推导依赖于液液界面附近维持电化学平衡态。当液液界面分配电量较大时，这一平衡态可能被打破，从而可能形成典型的扩散边界层和表面电导效应。

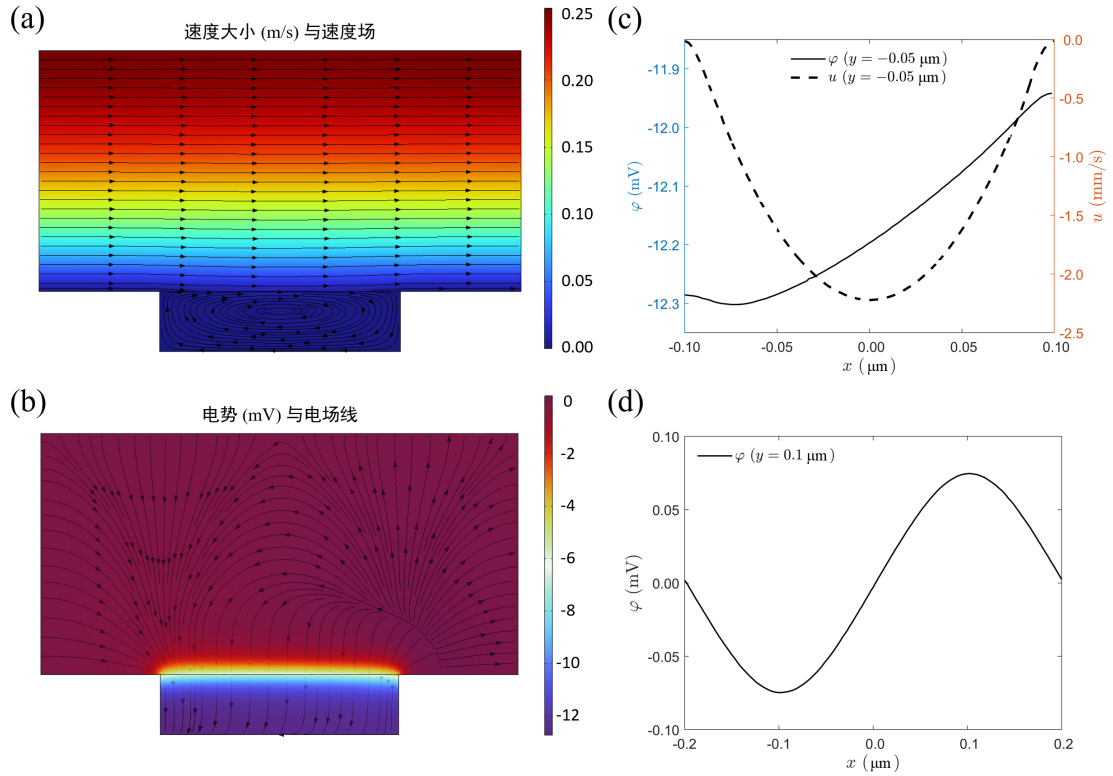


图 6.5 浸液滑移表面流动电势的速度和电势分布典型结果：(a) 和 (b) 为速度场和电势场分布，(c) 和 (d) 分别为凹槽区域 $y = -0.05 \mu\text{m}$ 和主流区域 $y = 0.1 \mu\text{m}$ 的速度和电势剖面分布。

6.3 本章小结

本章采用基于扩散界面模型的直接数值模拟方法,开展了浸液滑移表面的电动输运机理研究,探索了微纳尺度多相流动电动调控的典型影响机制。首先通过两相平行电渗等基本模型系统,验证了直接模拟方案处理界面带电过程的离子弛豫效应的有效性。然后针对浸液滑移表面的电渗和流动电势等典型体系,考察了极性油耗尽效应和双侧带电耦合效应的作用机理,发现了几何构型诱导的电渗速度反转效应和掺混与分配带电诱导的双侧流动电势效应,为微纳尺度多相流动定量调控方案的理性设计提供了基础参考和启发。

第7章 结论与展望

7.1 本文工作及主要结论

不混溶两相流体的电动输运是典型的微纳尺度界面多物理过程。对液-液不混溶两相界面的自发带电和电动输运现象的关注源自于早期对生物膜功能、元电荷测量等研究，但对其电动输运机理的认识仍不充分。除跨领域研究的技术科学视角较为缺乏外，多相带电界面输运研究所需实验与模拟条件较高是定量研究仍不成熟的重要原因。近年来，随着微纳加工与测量技术和计算机模拟工具的飞速发展，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。在研究上，液液界面可以在很大程度上借鉴固液界面的研究成果，但同时也应注意到，二者在多物理带电机理和非线性电动输运机理上存在着巨大差异，亟需建立全新理论模型与有效求解手段以支撑相关机理研究。

本论文关注由不混溶的有机相和水相组成的自发带电油水界面，包括由非极性油组成的惰性疏水界面和由极性油组成的不混溶电解质溶液两相界面（ITIES）体系，采用充电与电动描述相结合、宏观与介观图像相结合的研究方法，系统构建了多相电动输运的跨尺度建模与求解框架，进而藉由模型系统研究了典型体系和关键场景的关键机理。论文的主要结论如下：

（1）构建了扩散界面介观模型、间断界面宏观模型及渐近匹配摄动模型跨尺度研究方法，提供了从介观到宏观再到摄动视角的升尺度建模方案，为一般多相电动输运体系的高效数值求解提供了理论支撑。宏观模型上，梳理了液液界面带电机理和电动输运的一般表述，给出了双侧扩散层的模型分类和溶质离子界面组分连接条件的完整表述。介观模型上，指出了将扩散界面模型引入液液界面电动输运描述的必要性，提出了采用修正等效界面作用势的扩散界面模型，实现了自发分配和吸附带电机理及非平衡输运的统一描述，为后续研究提供了有力的模型支撑。模型衔接上，提供了宏观和介观模型的适用性建议，给出了升尺度建模的案例示范，提炼了描述输运机理的关键特征参数，为未来的广泛深入研究奠定了基础；特别地，针对介电液滴电泳采用奇异摄动方法给出了液滴电泳宏观模型的粗粒化形式，针对两相平行电渗采用介观模型结果给出了宏观模型溶剂混合层电势降的修正公式。

（2）采用宏观模型和基于薄双电层假设的解析求解方法，研究了非极性油-水界面带电测量系统的电动输运机理。针对两相流动电势方案，采用准二维流动的修正函数，获得了考虑三维效应和固液界面影响的解析解；发现采用聚合物涂层

可将液液界面对流动电势的贡献提升至 97%，成功测得不同条件下正癸烷-氯化钾溶液界面的带电量。针对液滴电泳方案，采用匹配渐近展开方法，应用奇异摄动形式揭示了离子浓度极化与表面诱导带电的耦合机制，给出了较高表面带电量条件下的解析解，揭示了在弱外电场条件下电泳迁移率随 ζ 电势的非单调依赖性；结合前人实验结果建立了形式简洁、物理意义清晰的非极性油带电机理定量模型。综上，对于非极性油表面带电机理解析需求，不同 pH 下的测量结果表明其与氢氧根离子吸附主要带电机理的解释相吻合，采用带电机理的定量建模进一步指出氢键网络可能是氢氧根离子吸附的重要原因。

(3) 采用基于介观模型的数值求解方法，研究了极性油-水界面体系的微纳尺度电动输运机理。针对两相平行电渗体系，基于弱外电场假设，提出了扩散界面模型的正则摄动解法，构建了线性扰动定解问题的一般形式，指出了小介电常数比和大粘度比条件下物性插值函数选取对定量预测的重要性；发现极性油体系水相流量对有机杂质离子浓度的非单调响应，指出其由分配与吸附带电机制竞争导致。针对浸液滑移表面电动体系，通过两相平行电渗验证了扩散界面模型的直接数值模拟方案，发现了极性油耗尽和几何构型诱导的电渗速度反转，成功捕捉到掺混与分配带电诱导的双侧流动电势效应。综上，对于微尺度多相流动输运调控需求，上述研究提供了基于分配带电和电动响应机制的全新视角，并为基于几何结构和体系选取的理性设计提供了基础性启发。

7.2 本文创新点

本文围绕能源、环境和化工等领域的国家重大需求，采用介观-宏观-摄动观点相结合的跨尺度研究视角，系统研究了液-液不混溶两相界面典型体系的电动输运机理。具体而言，在基础模型、求解方法和机理认识等方面的主要创新点包括：

(1) 建立了基于附加自由能修正的液液界面带电机理与电动输运介观模型，实现了分配与吸附带电机理及界面非平衡电动输运的统一描述，提出了界面电势跳跃修正模型；

(2) 基于正则摄动和奇异摄动求解方法，获得了液液-电动模型在弱外电场和薄双电层条件下的解析解，为发展高效数值求解算法和相关实验测量方法提供了理论基础；

(3) 揭示了分配吸附竞争引发的两相平行电渗非单调流量比效应，阐明了液滴电泳中离子浓度极化与诱导表面带电的耦合机理，发现了电泳迁移率对界面带电的非单调变化规律。

7.3 未来工作展望

本文研究还可进行如下改进:

(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, 简称 REV) 的拓展研究。本论文采用的扩散界面模型基于约化溶剂混合层厚度形式的修正等效自由能, 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, 但这对于纳米尺度通道、三相接触线附近及极快界面作用过程的多相流动输运可能是重要的, 此时需要基于相场模型平均场描述和分子动力学模拟升尺度对现有介观模型的合理性开展进一步评估 (微观 $\rightarrow$ 介观); 论文对间断界面模型仅基于溶剂混合层充电效应作了界面电势跳跃的修正, 其速度跳跃、切应力跳跃等条件仍需细致考察标定, 如存在表面活性剂时界面流变性质调整的影响 (介观 $\rightarrow$ 宏观); 论文基于奇异摄动方法给出了介电液体的渐近定解问题, 但对部分不可极化界面的渐近定解问题仍有待建立 (宏观 $\rightarrow$ 摄动), 而基于粗粒化定解问题的多孔介质代表单元体尺度输运机理研究的数值模拟方案也仍有待构建 (摄动 $\rightarrow$ REV)。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或可发挥重要作用。

(2) 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。本论文主要处理了热力学可极化的带电液液界面, 并就两相平行电渗和浸液滑移表面的基础带电和电动输运机理做了初步的尝试性探索。对于导电介电液体构成的不可极化界面, 目前尚缺乏其液滴电泳、浸液滑移表面等多相电动输运场景中双侧浓度极化耦合机理的深入认识。基于本论文发展的介观模型及摄动方法有望促进该体系研究, 但直接数值模拟求解仍然面临数值技术层面的诸多挑战, 如带电液液界面附近的网格动态自适应加密、非线性多尺度动力系统的稳定数值格式构建、三相接触线附近的多尺度耦合效应有效捕捉等; 与此同时, 目前针对 ITIES 体系的实验研究多局限于电化学领域, 对于与多相流动相结合的多相电动输运行为, 相关的成熟实验体系和标准对照案例仍然十分缺乏。

(3) 液液界面带电原位测量和微纳流动调控方案工程设计。本论文对液液界面带电的两相流动电势测量系统作了细致的理论评估, 但目前仍然只能给出定性结果, 需要采用原位测量优化或与其他测量方法相结合开展综合考察的方案。笔者对原位测量曾开展过不少调研与初步探索, 见附录 A。对于微纳尺度的多相流动调控, 本论文基于液液界面电动输运的机理认识, 从离子分配效应、几何构型影响、双侧带电耦合等角度提供了基础建议, 具体调控方案的工程设计仍需结合复杂几何设计开展, 其中特别需要详细考察通道或孔隙结构、三相润湿动力学等因素的影响。

参考文献

- [1] Hunter R J, Ottewill R H, Rowell R L. Zeta potential in colloid science. principles and applications[M]. Academic Press, 1981.
- [2] Probstein R F. Physicochemical hydrodynamics[M]. New York: John Wiley & Sons, 1994.
- [3] Lyklema J. Fundamentals of interface and colloid science II: Solid-liquid interfaces[M]. Academic Press, 1995.
- [4] Jacob H. Masliyah S B. Electrokinetic and colloid transport phenomena[M]. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2006.
- [5] Saville D. Electrokinetic effects with small particles[J]. Annual Review of Fluid Mechanics, 1977, 9(1): 321-337.
- [6] Hunter R J. Recent developments in the electroacoustic characterisation of colloidal suspensions and emulsions[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1998, 141(1): 37-66.
- [7] Lyklema J. Electrokinetics after smoluchowski[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2003, 222(1): 5-14.
- [8] Kirby B J, Hasselbrink Jr E F. Zeta potential of microfluidic substrates: 1. Theory, experimental techniques, and effects on separations[J]. ELECTROPHORESIS, 2004, 25(2): 187-202.
- [9] Ghosal S. Electrokinetic flow and dispersion in capillary electrophoresis[J]. Annual Review of Fluid Mechanics, 2006, 38(1): 309-338.
- [10] Tandon V, Bhagavatula S K, Nelson W C, et al. Zeta potential and electroosmotic mobility in microfluidic devices fabricated from hydrophobic polymers: 1. The origins of charge[J]. ELECTROPHORESIS, 2008, 29(5): 1092-1101.
- [11] Bockris J O, Conway B E, Yeager E. Comprehensive treatise of electrochemistry: The double layer[M]. New York: Springer, 1985.
- [12] Bockris J O, Reddy A K N, Gamboa-Aldeco M. Modern electrochemistry 2a: Fundamentals of electrochemistry[M]. New York: Springer, 2000.
- [13] Uematsu Y. Electrification of water interface[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2021, 33(42): 423001.
- [14] Onsager L, Fuoss R M. Irreversible processes in electrolytes. diffusion, conductance and viscous flow in arbitrary mixtures of strong electrolytes[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1931, 36: 2689-2778.
- [15] Onsager L. Theories and problems of liquid diffusion[J]. Annals of the New York Academy of Sciences, 1945, 46(5): 241-265.
- [16] Onsager L, Machlup S. Fluctuations and irreversible processes[J]. Physical Review, 1953, 91(6): 1505-1512.
- [17] Machlup S, Onsager L. Fluctuations and irreversible process. II. systems with kinetic energy [J]. Physical Review, 1953, 91(6): 1512-1515.

-
- [18] Quincke G. Ueber die fortführung materieller theilchen durch strömende elektricität[J]. *Annalen der Physik*, 1861, 189(8): 513-598.
- [19] Lippmann G. Relations entre les phénomènes électriques et capillaires[J]. *Ann. Chim. Phys.*, 1875, 5(11): 494-549.
- [20] Chapman D L. Li. a contribution to the theory of electrocapillarity[J]. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 1913, 25(148): 475-481.
- [21] Gouy M. Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte[J]. *J. Phys. Theor. Appl.*, 1910, 9(1): 457-468.
- [22] Grahame D C. The electrical double layer and the theory of electrocapillarity[J]. *Chemical Reviews*, 1947, 41(3): 441-501.
- [23] Senter G. General and physical chemistry[J]. *Annual Reports on the Progress of Chemistry*, 1912, 9(0): 1-35.
- [24] Ellis R. A neutral oil emulsion as a model of a suspension colloid[J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1913, 9: 14-25.
- [25] Lewis W. Note on the electric charge on an oil droplet in an emulsion[J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1932, 28: 597-607.
- [26] Lewis W. On adherence and coalescence in emulsions[J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1934, 30: 958-967.
- [27] Lewis W. The electric charge at an oil-water interface[J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1937, 33: 708-713.
- [28] Dean R. Potentials at oil-water interfaces[J]. *Nature*, 1939, 144(3635): 32.
- [29] Dean R. Adsorption potentials. Part II. Oil-water potentials[J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1940, 35: 166-173.
- [30] Dean R, Gatty O. Adsorption potentials. Part III. Air-water potentials[J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1940, 35: 173-179.
- [31] McTaggart H. XLV. Electrification at liquid gas-surfaces[J]. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 1914, 28(165): 367-378.
- [32] McTaggart H A. XXXVIII. On the electrification at the boundary between a liquid and a gas [J]. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 1922, 44(260): 386-395.
- [33] Bull H B, Gortner R A. Studies on electrokinetic potentials: IX. The electrical field of force at liquid-liquid interfaces[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 1931, 17(5): 288-294.
- [34] Verwey E J W, Niessen K F. XL. the electrical double layer at the interface of two liquids[J]. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 1939, 28 (189): 435-446.
- [35] Verwey E. Theory of the electric double layer of stabilized emulsion[J]. *Proc. Konink. Nederland. Akad. Wetenschap*, 1950, 53: 375.
- [36] Donnan F. The osmotic pressure of colloidal salts[J]. *Nature*, 1911, 87(2176): 45-45.

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

-
- [57] Frumkin A, Bagotskaja J. The potentials of falling drops[J]. The Journal of Physical and Colloid Chemistry, 1948, 52(1): 1-11.
- [58] Levich V. Physicochemical hydrodynamics[M]. Russia: Fizmatgiz Moscow, 1959.
- [59] Booth F. The cataphoresis of spherical fluid droplets in electrolytes[J]. The Journal of Chemical Physics, 1951, 19(11): 1331-1336.
- [60] Jordan D, Taylor A J. The electrophoretic mobilities of hydrocarbon droplets in water and dilute solutions of ethyl alcohol[J]. Transactions of the Faraday Society, 1952, 48: 346-355.
- [61] Fedosov A. [J]. Zhurn. Fiz. Khim, 1955, 29: 822.
- [62] Taylor A J, Wood F W. The electrophoresis of hydrocarbon droplets in dilute solutions of electrolytes[J]. Transactions of the Faraday Society, 1957, 53: 523-529.
- [63] Millikan R A. The isolation of an ion, a precision measurement of its charge, and the correction of stokes's law[J]. Physical Review (Series I), 1911, 32(4): 349-397.
- [64] Millikan R A. On the elementary electrical charge and the avogadro constant[J]. Physical Review, 1913, 2(2): 109-143.
- [65] Gill E W B, Alfrey G F. Electrification of liquid drops[J]. Nature, 1949, 164(4180): 1003-1003.
- [66] Zeleny J. The electrical discharge from liquid points, and a hydrostatic method of measuring the electric intensity at their surfaces[J]. Physical Review, 1914, 3(2): 69-91.
- [67] Allan R S, Mason S G, Marion L E. Particle behaviour in shear and electric fields I. Deformation and burst of fluid drops[J]. Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences, 1962, 267(1328): 45-61.
- [68] Taylor G I. Disintegration of water drops in an electric field[J]. Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences, 1964, 280(1382): 383-397.
- [69] Taylor G I, McEwan A D. The stability of a horizontal fluid interface in a vertical electric field [J]. Journal of Fluid Mechanics, 1965, 22(1): 1-15.
- [70] Taylor G I, McEwan A D, de Jong L N J. Studies in electrohydrodynamics. I. The circulation produced in a drop by an electric field[J]. Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences, 1966, 291(1425): 159-166.
- [71] Yih C S. Stability of a horizontal fluid interface in a periodic vertical electric field[J]. The Physics of Fluids, 1968, 11(7): 1447-1449.
- [72] Melcher J R, Taylor G I. Electrohydrodynamics: A review of the role of interfacial shear stresses [J]. Annual Review of Fluid Mechanics, 1969, 1(1): 111-146.
- [73] Melcher J R. Electric fields and moving media[J]. IEEE Transactions on Education, 1974, 17 (2): 100-110.
- [74] Sherwood J D. Breakup of fluid droplets in electric and magnetic fields[J]. Journal of Fluid Mechanics, 1988, 188: 133-146.
- [75] Ohshima H, Healy T W, White L R. Electrokinetic phenomena in a dilute suspension of charged mercury drops[J]. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics, 1984, 80(12): 1643-1667.

- [76] Baygents J, Saville D. The migration of charged drops and bubbles in electrolyte gradients: diffusiophoresis[J]. *Physico-Chemical Hydrodynamics*, 1988, 10: 543-560.
- [77] Baygents J C, Saville D. Electrophoresis of drops and bubbles[J]. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1991, 87(12): 1883-1898.
- [78] Saville D A. Electrohydrodynamics: The Taylor-Melcher leaky dielectric model[J]. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 1997, 29(1): 27-64.
- [79] Dukhin S S, Deryagin B V. The thermodynamics of irreversible processes, as applied to the theory of capillary osmosis and diffusiophoresis[C]//*Doklady Akademii Nauk: Vol. 159. Russian Academy of Sciences*, 1964: 401-404.
- [80] Nadim A, Borhan A. Effects of surfactants on the motion and deformation of a droplet in thermocapillary migration[J]. *PCH. Physicochemical hydrodynamics*, 1989, 11(5-6): 753-764.
- [81] Schlüter M, Herres-Pawlis S, Nieken U, et al. Small-scale phenomena in reactive bubbly flows: Experiments, numerical modeling, and applications[J]. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 2021, 12(1): 625-643.
- [82] Dwivedi P, Pillai D, Mangal R. Self-propelled swimming droplets[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2022, 61: 101614.
- [83] Choi K, Ng A H C, Fobel R, et al. Digital microfluidics[J]. *Annual Review of Analytical Chemistry*, 2012, 5(1): 413-440.
- [84] Mugele F, Baret J C. Electrowetting: from basics to applications[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2005, 17(28): R705-R774.
- [85] Mugele F, Heikenfeld J. Electrowetting: fundamental principles and practical applications[M]. *John Wiley & Sons*, 2019.
- [86] Vlahovska P M. Electrohydrodynamics of drops and vesicles[J]. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 2019, 51(1): 305-330.
- [87] Papageorgiou D T. Film flows in the presence of electric fields[J]. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 2019, 51(1): 155-187.
- [88] Aogaki R, Kitazawa K, Fueki K, et al. Theory of polarographic maximum current–i. Conditions for the onset of hydrodynamic instability in a liquid metal electrode system[J]. *Electrochimica Acta*, 1978, 23(9): 867-874.
- [89] Aogaki R, Kitazawa K, Fueki K, et al. Theory of polarographic maximum current–II. Growth or decay rate of the electrochemical and hydrodynamic instability[J]. *Electrochimica Acta*, 1978, 23(9): 875-880.
- [90] Xiang W, Lu Y, Wang H, et al. Liquid-metal-based magnetic fluids[J]. *Nature Reviews Materials*, 2024, 9(6): 433-449.
- [91] Mutschke G, Weier T. Directed transfer of liquid metal droplets between electrodes[J]. *Nature Chemical Engineering*, 2024, 1(4): 275-276.
- [92] Qiu Z, Texter J. Ionic liquids in microemulsions[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2008, 13(4): 252-262.
- [93] Santos C S, Baldelli S. Gas-liquid interface of room-temperature ionic liquids[J]. *Chemical Society Reviews*, 2010, 39(6): 2136-2145.

-
- [94] Rotenberg B, Pagonabarraga I. Electrokinetics: insights from simulation on the microscopic scale[J]. *Molecular Physics*, 2013, 111(7): 827-842.
- [95] Lu Y, Xia Y, Luo G. Phase separation of parallel laminar flow for aqueous two phase systems in branched microchannel[J]. *Microfluidics and Nanofluidics*, 2011, 10(5): 1079-1086.
- [96] Hardt S, Hahn T. Microfluidics with aqueous two-phase systems[J]. *Lab on a Chip*, 2012, 12(3): 434-442.
- [97] Chao Y, Shum H C. Emerging aqueous two-phase systems: from fundamentals of interfaces to biomedical applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2020, 49(1): 114-142.
- [98] Chao Y, Ramírez-Soto O, Bahr C, et al. How liquid-liquid phase separation induces active spreading[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2022, 119(30): e2203510119.
- [99] Hester E W, Carney S, Shah V, et al. Fluid dynamics alters liquid-liquid phase separation in confined aqueous two-phase systems[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2023, 120(49): e2306467120.
- [100] Marbach S, Bocquet L. Osmosis, from molecular insights to large-scale applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2019, 48(11): 3102-3144.
- [101] Ma M, Booty M R, Siegel M. A model for the electric field-driven flow and deformation of a drop or vesicle in strong electrolyte solutions[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 2022, 943: A47.
- [102] Pratt L R, Pohorille A. Hydrophobic effects and modeling of biophysical aqueous solution interfaces[J]. *Chemical Reviews*, 2002, 102(8): 2671-2692.
- [103] Pan B, Valappil M O, Rateick R, et al. Hydrophobic nanoporous carbon scaffolds reveal the origin of polarity-dependent electrocapillary imbibition[J]. *Chemical Science*, 2023, 14(6): 1372-1385.
- [104] Bazant M Z. Electrokinetics meets electrohydrodynamics[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 2015, 782: 1-4.
- [105] Kovalchuk N M, Vollhardt D. Marangoni instability and spontaneous non-linear oscillations produced at liquid interfaces by surfactant transfer[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2006, 120(1): 1-31.
- [106] Dubey A, Bewley G P, Gustavsson K, et al. Critical charges for droplet collisions[J]. *Physical Review Fluids*, 2024, 9(7): 074302.
- [107] Craster R V, Matar O K. Dynamics and stability of thin liquid films[J]. *Reviews of Modern Physics*, 2009, 81(3): 1131-1198.
- [108] Wei Z, Li Y, Cooks R G, et al. Accelerated reaction kinetics in microdroplets: Overview and recent developments[J]. *Annual Review of Physical Chemistry*, 2020, 71(Volume 71, 2020): 31-51.
- [109] de Gennes P G. Wetting: statics and dynamics[J]. *Reviews of Modern Physics*, 1985, 57(3): 827-863.
- [110] van Honschoten J W, Brunets N, Tas N R. Capillarity at the nanoscale[J]. *Chemical Society Reviews*, 2010, 39(3): 1096-1114.
- [111] Liu C, Sun Y, Huanng J, et al. External-field-induced directional droplet transport: A review [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2021, 295: 102502.

- [112] Hartmann J, Schür M T, Hardt S. Manipulation and control of droplets on surfaces in a homogeneous electric field[J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 289.
- [113] Maass C C, Krüger C, Herminghaus S, et al. Swimming droplets[J]. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, 2016, 7(1): 171-193.
- [114] Li M, Ma X, Eisener J, et al. How bulk nanobubbles are stable over a wide range of temperatures [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 596: 184-198.
- [115] Ma X, Li M, Pfeiffer P, et al. Ion adsorption stabilizes bulk nanobubbles[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 606: 1380-1394.
- [116] Ma X, Li M, Sun C. Effect of ionic environment in aqueous solution on nucleation and stabilization of bulk nanobubbles[J]. *Applied Surface Science*, 2024, 656: 159726.
- [117] Gupta A, Eral H B, Hatton T A, et al. Nanoemulsions: formation, properties and applications [J]. *Soft Matter*, 2016, 12(11): 2826-2841.
- [118] Bashkatov A, Hossain S S, Yang X, et al. Oscillating hydrogen bubbles at Pt microelectrodes [J]. *Physical Review Letters*, 2019, 123(21): 214503.
- [119] Bashkatov A, Hossain S S, Mutschke G, et al. On the growth regimes of hydrogen bubbles at microelectrodes[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2022, 24(43): 26738-26752.
- [120] Bashkatov A, Babich A, Hossain S S, et al. H₂ bubble motion reversals during water electrolysis [J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 2023, 958: A43.
- [121] Bashkatov A, Bürkle F, Demirkır c, et al. Electrolyte spraying within H₂ bubbles during water electrolysis[A]. 2024.
- [122] Suda S, Suda T, Ohmura T, et al. Straight-to-curvilinear motion transition of a swimming droplet caused by the susceptibility to fluctuations[J]. *Physical Review Letters*, 2021, 127(8): 088005.
- [123] Michelin S. Self-propulsion of chemically active droplets[J]. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 2023, 55(1): 77-101.
- [124] Belyaev A V, Vinogradova O I. Electro-osmosis on anisotropic superhydrophobic surfaces[J]. *Physical Review Letters*, 2011, 107(9): 098301.
- [125] Squires T M. Electrokinetic flows over inhomogeneously slipping surfaces[J]. *Physics of Fluids*, 2008, 20(9): 092105.
- [126] Dehe S, Rofman B, Bercovici M, et al. Electro-osmotic flow enhancement over superhydrophobic surfaces[J]. *Physical Review Fluids*, 2020, 5(5): 053701.
- [127] Fan B, Bhattacharya A, Bandaru P R. Enhanced voltage generation through electrolyte flow on liquid-filled surfaces[J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 4050.
- [128] Ma Y, Sun M, Duan X, et al. Dimension-reconfigurable bubble film nanochannel for wetting based sensing[J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 814.
- [129] Onsager L. Life in the early days[M]//Mintz S L, Widmayer S M. *Quantum Statistical Mechanics in the Natural Sciences: A Volume Dedicated to Lars Onsager on the Occasion of his Seventieth Birthday*. Boston, MA: Springer US, 1974: 1-14.
- [130] Christenson H K, Claesson P M. Cavitation and the interaction between macroscopic hydrophobic surfaces[J]. *Science*, 1988, 239(4838): 390-392.

-
- [131] Israelachvili J, Wennerström H. Role of hydration and water structure in biological and colloidal interactions[J]. *Nature*, 1996, 379(6562): 219-225.
- [132] Chandler D. Interfaces and the driving force of hydrophobic assembly[J]. *Nature*, 2005, 437(7059): 640-647.
- [133] Meyer E E, Rosenberg K J, Israelachvili J. Recent progress in understanding hydrophobic interactions[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2006, 103(43): 15739-15746.
- [134] Bjořneholm O, Hansen M H, Hodgson A, et al. Water at interfaces[J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(13): 7698-7726.
- [135] Bergfreund J, Bertsch P, Fischer P. Effect of the hydrophobic phase on interfacial phenomena of surfactants, proteins, and particles at fluid interfaces[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2021, 56: 101509.
- [136] Widom B, Bhimalapuram P, Koga K. The hydrophobic effect[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2003, 5(15): 3085-3093.
- [137] Kronberg B. The hydrophobic effect[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2016, 22: 14-22.
- [138] Monroe J, Barry M, DeStefano A, et al. Water structure and properties at hydrophilic and hydrophobic surfaces[J]. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 2020, 11(1): 523-557.
- [139] Rego N B, Patel A J. Understanding hydrophobic effects: Insights from water density fluctuations[J]. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, 2022, 13(1): 303-324.
- [140] Marinova K G, Alargova R G, Denkov N D, et al. Charging of oil-water interfaces due to spontaneous adsorption of hydroxyl ions[J]. *Langmuir*, 1996, 12: 2045-2051.
- [141] Dryfe R A W. The electrified liquid-liquid interface[J]. *Advances in Chemical Physics*, 2009, 141: 153-215.
- [142] Bastos-González D, Pérez-Fuentes L, Drummond C, et al. Ions at interfaces: the central role of hydration and hydrophobicity[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2016, 23: 19-28.
- [143] Poli E, Jong K H, Hassanali A. Charge transfer as a ubiquitous mechanism in determining the negative charge at hydrophobic interfaces[J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 901.
- [144] Boymelgreen A, Schiffbauer J, Khusid B, et al. Synthetic electrically driven colloids: A platform for understanding collective behavior in soft matter[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2022, 60: 101603.
- [145] Chen C, Gao Y, Li M, et al. Unraveling the phase behavior and stability of surfactant-free microemulsions: From molecular interactions to macroscopic properties[J]. *Langmuir*, 2024.
- [146] Li M, Yi L, Sun C. Spontaneously formed multiscale nano-domains in monophasic region of ternary solution[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 628: 223-235.
- [147] Lohse D, Zhang X. Surface nanobubbles and nanodroplets[J]. *Reviews of Modern Physics*, 2015, 87(3): 981-1035.
- [148] Calgaroto S, Wilberg K Q, Rubio J. On the nanobubbles interfacial properties and future applications in flotation[J]. *Minerals Engineering*, 2014, 60: 33-40.

-
- [149] Ralston J, Dukhin S S, Mishchuk N A. Wetting film stability and flotation kinetics[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2002, 95(2): 145-236.
- [150] Lima E R A, Boström M, Sernelius B E, et al. Forces between air-bubbles in electrolyte solution [J]. *Chemical Physics Letters*, 2008, 458(4): 299-302.
- [151] Feng M, Ma X, Zhang Z, et al. How sodium chloride extends lifetime of bulk nanobubbles in water[J]. *Soft Matter*, 2022, 18(15): 2968-2978.
- [152] Ma X, Li M, Xu X, et al. Coupling effects of ionic surfactants and electrolytes on the stability of bulk nanobubbles: Vol. 12[Z]. 2022.
- [153] Ma X, Li M, Xu X, et al. On the role of surface charge and surface tension tuned by surfactant in stabilizing bulk nanobubbles[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 608: 155232.
- [154] Chen Y, Hu Y, Wang B, et al. Interfacial thermal fluctuations stabilize bulk nanobubbles[J]. *Physical Review Letters*, 2024, 133(10): 104001.
- [155] Li M, Gao Y, Ma X, et al. How bulk nanobubbles respond to elevated external pressures[J]. *Physics of Fluids*, 2024, 36(9): 092003.
- [156] Ma Y, Huang M, Mutschke G, et al. Nucleation of surface nanobubbles in electrochemistry: Analysis with nucleation theorem[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, 654: 859-867.
- [157] Zhang P, Chen C, Feng M, et al. Hydroxide and hydronium ions modulate the dynamic evolution of nitrogen nanobubbles in water[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146(28): 19537-19546.
- [158] Revil A, Linde N, Cerepi A, et al. Electrokinetic coupling in unsaturated porous media[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 313(1): 315-327.
- [159] Glover P W, Jackson M D. Borehole electrokinetics[J]. *The Leading Edge*, 2010, 29(6): 724-728.
- [160] Jackson M D. Multiphase electrokinetic coupling: Insights into the impact of fluid and charge distribution at the pore scale from a bundle of capillary tubes model[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 2010, 115(B7).
- [161] Jackson M D, Vinogradov J. Impact of wettability on laboratory measurements of streaming potential in carbonates[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2012, 393: 86-95.
- [162] Kemna A, Binley A, Cassiani G, et al. An overview of the spectral induced polarization method for near-surface applications: Near surface geophysics[J]. *Near Surface Geophysics*, 2012(10): 453-468.
- [163] Revil A. Spectral induced polarization of shaly sands: Influence of the electrical double layer [J]. *Water Resources Research*, 2012, 48(2).
- [164] Revil A, Jardani A. The self-potential method: Theory and applications in environmental geosciences[M]//Revil A, Jardani A. *The Self-Potential Method: Theory and Applications in Environmental Geosciences*. Cambridge: Cambridge University Press, 2013: iii-iii.

-
- [165] Revil A, Finizola A, Gresse M. Self-potential as a tool to assess groundwater flow in hydrothermal systems: A review[J]. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 2023, 437: 107788.
 - [166] Yao Y, Bennett R K A, Xu Y, et al. Wettability-based ultrasensitive detection of amphiphiles through directed concentration at disordered regions in self-assembled monolayers[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2022, 119(43): e2211042119.
 - [167] Fan B, Bandaru P R. Modulation of the streaming potential and slip characteristics in electrolyte flow over liquid-filled surfaces[J]. *Langmuir*, 2019, 35(18): 6203-6210.
 - [168] Fan B, Bandaru P R. Tensorial modulation of electrokinetic streaming potentials on air and liquid filled surfaces[J]. *Langmuir*, 2019, 35(46): 14812-14817.
 - [169] Zhang J, Zhan K, Wang S, et al. Soft interface design for electrokinetic energy conversion[J]. *Soft Matter*, 2020, 16(12): 2915-2927.
 - [170] Zhang J, Zhan K, Zhang S, et al. Discontinuous streaming potential via liquid gate[J]. *eScience*, 2022.
 - [171] Wang S, Yang X, Wu F, et al. Inner surface design of functional microchannels for microscale flow control[J]. *Small*, 2020, 16(9): 1905318.
 - [172] Sherwood J D, Xie Y, van den Berg A, et al. Theoretical aspects of electrical power generation from two-phase flow streaming potentials[J]. *Microfluidics and Nanofluidics*, 2013, 15(3): 347-359.
 - [173] Carenza L N, Biferale L, Gonnella G. Multiscale control of active emulsion dynamics[J]. *Physical Review Fluids*, 2020, 5(1): 011302.
 - [174] Adkins R, Kolvin I, You Z, et al. Dynamics of active liquid interfaces[J]. *Science*, 2022, 377(6607): 768-772.
 - [175] Marchetti M C, Joanny J F, Ramaswamy S, et al. Hydrodynamics of soft active matter[J]. *Reviews of Modern Physics*, 2013, 85(3): 1143-1189.
 - [176] Stenhammar J, Tiribocchi A, Allen R J, et al. Continuum theory of phase separation kinetics for active brownian particles[J]. *Physical Review Letters*, 2013, 111(14): 145702.
 - [177] Bell S, Lin S Z, Rupprecht J F, et al. Active nematic flows over curved surfaces[J]. *Physical Review Letters*, 2022, 129(11): 118001.
 - [178] Palacci J. A soft active matter that can climb walls[J]. *Science*, 2022, 377(6607): 710-711.
 - [179] Lohse D, Zhang X. Physicochemical hydrodynamics of droplets out of equilibrium[J]. *Nature Reviews Physics*, 2020, 2(8): 426-443.
 - [180] De Wit A. Chemo-hydrodynamic patterns and instabilities[J]. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 2020, 52(1): 531-555.
 - [181] Shim S. Diffusiophoresis, diffusioosmosis, and microfluidics: Surface-flow-driven phenomena in the presence of flow[J]. *Chemical Reviews*, 2022, 122(7): 6986-7009.
 - [182] Wang Z, Orejon D, Takata Y, et al. Wetting and evaporation of multicomponent droplets[J]. *Physics Reports*, 2022, 960: 1-37.
 - [183] Wehking J. Electrohydrodynamic manipulation of liquid droplet emulsions in a microfluidic channel[D]. University of Central Florida, 2013.

- [184] Luo X, Yin H, Ren J, et al. Electrocoalescence criterion of conducting droplets suspended in a viscous fluid[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(32): 19588-19595.
- [185] 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[J]. *北京化工大学学报 (自然科学版)*, 2020, 47(5): 24-29.
- [186] 李蕾. 电场对乳液动力学行为的调控机理研究[D]. 东南大学, 2023.
- [187] Cañizares P, Martínez F, Lobato J, et al. Break-up of oil-in-water emulsions by electrochemical techniques[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 145(1): 233-240.
- [188] Bird J C, Ristenpart W D, Belmonte A, et al. Critical angle for electrically driven coalescence of two conical droplets[J]. *Physical Review Letters*, 2009, 103(16): 164502.
- [189] Ristenpart W D, Bird J C, Belmonte A, et al. Non-coalescence of oppositely charged drops[J]. *Nature*, 2009, 461(7262): 377-380.
- [190] Sengupta R, Khair A S, Walker L M. Electric fields enable tunable surfactant transport to microscale fluid interfaces[J]. *Physical Review E*, 2019, 100(2): 023114.
- [191] Hua C K, Lee D W, Kang I S. Analyses on a charged electrolyte droplet in a dielectric liquid under non-uniform electric fields[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2010, 372(1): 86-97.
- [192] Jaworek A, Sobczyk A T, Krupa A. Electrospray application to powder production and surface coating[J]. *Journal of Aerosol Science*, 2018, 125: 57-92.
- [193] Kavadiya S, Biswas P. Electrospray deposition of biomolecules: Applications, challenges, and recommendations[J]. *Journal of Aerosol Science*, 2018, 125: 182-207.
- [194] Soares R M D, Siqueira N M, Prabhakaram M P, et al. Electrospinning and electrospray of bio-based and natural polymers for biomaterials development[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2018, 92: 969-982.
- [195] Huang S, Mansouri J, Le-Clech P, et al. A comprehensive review of electrospray technique for membrane development: Current status, challenges, and opportunities[J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, 646: 120248.
- [196] Chen N, Gan Y, Luo Y, et al. A review on the technology development and fundamental research of electrospray combustion of liquid fuel at small-scale[J]. *Fuel Processing Technology*, 2022, 234: 107342.
- [197] 杜中林, 吴健, 黄俊宇, 等. 电流体动力学传导泵研究进展[J]. *中国科学: 技术科学*, 2022, 52(11): 1623-1648.
- [198] Lohse D. Fundamental fluid dynamics challenges in inkjet printing[J]. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 2022, 54(1): 349-382.
- [199] Yang W, Duan Y, Gao J, et al. Addressable electrohydrodynamic jetting via tuning the potential drop of liquid within the printhead[J]. *Physics of Fluids*, 2022, 34(9): 092005.
- [200] Brask A, Goranović G, Jensen M J, et al. A novel electro-osmotic pump design for nonconducting liquids: theoretical analysis of flow rate-pressure characteristics and stability[J]. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2005, 15(4): 883.
- [201] Rothstein J P. Slip on superhydrophobic surfaces[J]. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 2009, 42(1): 89-109.

- [202] Bahga S S, Vinogradova O I, Bazant M Z. Anisotropic electro-osmotic flow over super-hydrophobic surfaces[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 2010, 644: 245-255.
- [203] Wong T S, Kang S H, Tang S K Y, et al. Bioinspired self-repairing slippery surfaces with pressure-stable omniphobicity[J]. *Nature*, 2011, 477(7365): 443-447.
- [204] Volkov A G, Markin V S. Chapter 4 Electric properties of oil/water interfaces[M]//*Interface Science and Technology: Vol. 4*. Elsevier, 2004: 91-182.
- [205] Bard A J, Faulkner L R, White H S. *Electrochemical methods: fundamentals and applications* [M]. John Wiley & Sons, 2022.
- [206] Wang Y, Jia K, Suo Z. Non-faradaic junction sensing[J]. *Nature Reviews Materials*, 2024.
- [207] Schnitzer O, Frankel I, Yariv E. Electrokinetic flows about conducting drops[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 2013, 722: 394-423.
- [208] Smoluchowski M v. Contribution to the theory of electro-osmosis and related phenomena[J]. *Bull. Int. Acad. Sci. Cracovie*, 1903, 3: 184-199.
- [209] Dukhin S S. Non-equilibrium electric surface phenomena[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 1993, 44: 1-134.
- [210] Dukhin S S. Electrochemical characterization of the surface of a small particle and nonequilibrium electric surface phenomena[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 1995, 61: 17-49.
- [211] Lyklema J, Minor M. On surface conduction and its role in electrokinetics[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1998, 140(1-3): 33-41.
- [212] Lyklema J. Surface conduction[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2001, 13(21): 5027.
- [213] Schnitzer O, Frankel I, Yariv E. Electrophoresis of bubbles[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 2014, 753: 49-79.
- [214] Anderson J L. Colloid transport by interfacial forces[J]. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 1989, 21(1): 61-99.
- [215] Anderson D M, McFadden G B, Wheeler A A. Diffuse-interface methods in fluid mechanics [J]. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 1998, 30(1): 139-165.
- [216] 赵亚溥. 表面与界面物理力学[M]. 北京: 科学出版社, 2012.
- [217] Buch V, Milet A, Vacha R, et al. Water surface is acidic[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2007, 104(18): 7342-7347.
- [218] Beattie J K, Djerdjev A M, Gray-Weale A, et al. pH and the surface tension of water[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2014, 422: 54-57.
- [219] Sugimoto Y. Seeing how ice breaks the rule[J]. *Science*, 2022, 377(6603): 264-265.
- [220] Zhang P, Feng M, Xu X. Double-layer distribution of hydronium and hydroxide ions in the air-water interface.[M]. *ChemRxiv*, 2023.
- [221] Tandon V, Kirby B J. Zeta potential and electroosmotic mobility in microfluidic devices fabricated from hydrophobic polymers: 2. Slip and interfacial water structure[J]. *ELECTROPHORESIS*, 2008, 29(5): 1102-1114.
- [222] Lyklema J. Simple hofmeister series[J]. *Chemical Physics Letters*, 2009, 467(4-6): 217-222.

- [223] Kékicheff P. The long-range attraction between hydrophobic macroscopic surfaces[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2019, 270: 191-215.
- [224] Jungwirth P. Ions at aqueous interfaces[J]. *Faraday Discussions*, 2009, 141(0): 9-30.
- [225] Lo Nostro P, Ninham B W. Hofmeister phenomena: An update on ion specificity in biology[J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112(4): 2286-2322.
- [226] Jungwirth P, Cremer P S. Beyond hofmeister[J]. *Nature Chemistry*, 2014, 6(4): 261-263.
- [227] Devlin S W, Benjamin I, Saykally R J. On the mechanisms of ion adsorption to aqueous interfaces: air-water vs. oil-water[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2022, 119(42): e2210857119.
- [228] Agmon N, Bakker H J, Campen R K, et al. Protons and hydroxide ions in aqueous systems[J]. *Chemical reviews*, 2016, 116(13): 7642-7672.
- [229] Carruthers J C. The electrophoresis of certain hydrocarbons and their simple derivatives as a function of pH[J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1938, 34: 300-.
- [230] Dickinson W. The effect of pH upon the electrophoretic mobility of emulsions of certain hydrocarbons and aliphatic halides[J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1941, 37.
- [231] Stachurski J, Michałek M. The zeta potential of emulsion droplets of the aliphatic hydrocarbons in aqueous solutions[J]. *Colloids and Surfaces*, 1985, 15: 255-259.
- [232] Stachurski J, Michalek M. The effect of the zeta potential on the stability of a non-polar oil-in-water emulsion[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1996, 184(2): 433-436.
- [233] Ho C C, Ahmad K. Electrokinetic behavior of palm oil emulsions in dilute electrolyte solutions [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1999, 216(1): 25-33.
- [234] Yang B, Matsumura H, Kise H, et al. Aggregation behavior of hexadecane emulsions induced by egg yolk pc vesicles[J]. *Langmuir*, 2000, 16(7): 3160-3164.
- [235] Usui S, Healy T W. Zeta potential of insoluble monolayer of long-chain alcohol at the air-aqueous solution interface[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2001, 240(1): 127-132.
- [236] Chibowski E, Wiacek A. Electrokinetics of n-alkane oil-in-water emulsions[J]. *Surfactant science series*, 2002, 106: 893-931.
- [237] Graciaa A, Creux P, Dicharry C, et al. Measurement of the zeta potential of oil drops with the spinning tube zetameter[J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2002, 23(1-3): 301-307.
- [238] Beattie J K, Djerdjev A M. The pristine oil/water interface: Surfactant-free hydroxide-charged emulsions[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2004, 43(27): 3568-3571.
- [239] Beattie J K, Djerdjev A M, Franks G V, et al. Dipolar anions are not preferentially attracted to the oil/water interface[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(33): 15675-15676.
- [240] Franks G V, Djerdjev A M, Beattie J K. Absence of specific cation or anion effects at low salt concentrations on the charge at the oil/water interface[J]. *Langmuir*, 2005, 21(19): 8670-4.
- [241] Djerdjev A M, Beattie J K. Electroacoustic and ultrasonic attenuation measurements of droplet size and ζ -potential of alkane-in-water emulsions: effects of oil solubility and composition[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2008, 10(32): 4843-4852.

- [242] Beattie J K, Djerdjev A M, Warr G G. The surface of neat water is basic[J]. *Faraday Discussions*, 2009, 141(0): 31-39.
- [243] Creux P, Lachaise J, Graciaa A, et al. Strong specific hydroxide ion binding at the pristine oil/water and air/water interfaces[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2009, 113(43): 14146-14150.
- [244] Beattie J K, Gray-Weale A. Oil/water interface charged by hydroxide ions and deprotonated fatty acids: A comment[J]. *Angewandte Chemie*, 2012, 124.
- [245] Roger K, Cabane B. Why are hydrophobic/water interfaces negatively charged?[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2012, 51(23): 5625-5628.
- [246] Roger K, Cabane B. Uncontaminated hydrophobic/water interfaces are uncharged: A reply[J]. *Angewandte Chemie*, 2012, 124(52): 13117-13119.
- [247] Gan W, Wu W, Yang F, et al. The behavior of hydroxide and hydronium ions at the hexadecane-water interface studied with second harmonic generation and zeta potential measurements[J]. *Soft Matter*, 2017, 13.
- [248] Yang F, Wu W, Chen S, et al. The ionic strength dependent zeta potential at the surface of hexadecane droplets in water and the corresponding interfacial adsorption of surfactants[J]. *Soft Matter*, 2017, 13(3): 638-646.
- [249] Kirby B J, Hasselbrink J, E. F. Zeta potential of microfluidic substrates: 2. data for polymers [J]. *ELECTROPHORESIS*, 2004, 25(2): 203-13.
- [250] Zimmermann R, Freudenberg U, Schweiß R, et al. Hydroxide and hydronium ion adsorption – a survey[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2010, 15(3): 196-202.
- [251] Usui S, Sasaki H, Matsukawa H. The dependence of zeta potential on bubble size as determined by the dorn effect[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1981, 81(1): 80-84.
- [252] Usui S, Imamura Y, Sasaki H. Measurement of zeta potential at aqueous solution surface by means of plane interface technique[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1987, 118(2): 335-342.
- [253] Li C, Somasundaran P. Reversal of bubble charge in multivalent inorganic salt solutions—effect of magnesium[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1991, 146(1): 215-218.
- [254] Sasaki H, Muramatsu A, Arakatsu H, et al. ζ potential measurement by means of the plane interface technique[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1991, 142(1): 266-271.
- [255] Graciaa A, Morel G, Saulner P, et al. The ζ -potential of gas bubbles[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1995, 172(1): 131-136.
- [256] Kelsall G H, Tang S, Yurdakul S, et al. Electrophoretic behaviour of bubbles in aqueous electrolytes[J]. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1996, 92(20): 3887-3893.
- [257] Yang C, Dabros T, Li D, et al. Measurement of the zeta potential of gas bubbles in aqueous solutions by microelectrophoresis method[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2001, 243(1): 128-135.
- [258] Takahashi M. ζ potential of microbubbles in aqueous solutions: electrical properties of the gas water interface[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(46): 21858-21864.

- [259] Najafi A S, Drelich J, Yeung A, et al. A novel method of measuring electrophoretic mobility of gas bubbles[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 308(2): 344-350.
- [260] Healy T W, Fuerstenau D W. The isoelectric point/point-of zero-charge of interfaces formed by aqueous solutions and nonpolar solids, liquids, and gases[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 309(1): 183-188.
- [261] Dunstan D E, Saville D. Electrokinetic potential of the alkane/aqueous electrolyte interface[J]. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1993, 89(3): 527-529.
- [262] Bonto M, Eftekhari A A, Nick H M. An overview of the oil-brine interfacial behavior and a new surface complexation model[J]. *Scientific Reports*, 2019, 9(1): 6072.
- [263] Vácha R, Horinek D, Buchner R, et al. Comment on “an explanation for the charge on water’s surface” by A. Gray-Weale and JK Beattie, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, 11, 10994[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010, 12(42): 14362-14363.
- [264] Uematsu Y, Bonthuis D J, Netz R R. Nanomolar surface-active charged impurities account for the zeta potential of hydrophobic surfaces[J]. *Langmuir*, 2020, 36(13): 3645-3658.
- [265] Gray-Weale A, Beattie J K. An explanation for the charge on water’s surface[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2009, 11(46): 10994-11005.
- [266] Benjamin I. Molecular structure and dynamics at liquid-liquid interfaces[J]. *Annual Review of Physical Chemistry*, 1997, 48(1): 407-451.
- [267] Vácha R, Buch V, Milet A, et al. Autoionization at the surface of neat water: is the top layer pH neutral, basic, or acidic?[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2007, 9(34): 4736-4747.
- [268] Lützenkirchen J, Preočanin T, Kallay N. A macroscopic water structure based model for describing charging phenomena at inert hydrophobic surfaces in aqueous electrolyte solutions[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2008, 10(32): 4946-4955.
- [269] Leroy P, Jougnot D, Revil A, et al. A double layer model of the gas bubble/water interface[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, 388(1): 243-256.
- [270] Karniadakis G, Beskok A, Aluru N. *Microflows and nanoflows: fundamentals and simulation*: Vol. 29[M]. Springer Science & Business Media, 2006.
- [271] Israelachvili J N. *Intermolecular and surface forces* (third edition)[M]. San Diego: Academic Press, 2011.
- [272] Mucha M, Frigato T, Levering L M, et al. Unified molecular picture of the surfaces of aqueous acid, base, and salt solutions[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(16): 7617-7623.
- [273] Vacha R, Rick S W, Jungwirth P, et al. The orientation and charge of water at the hydrophobic oil droplet-water interface[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(26): 10204-10210.
- [274] Warszynski P, Szyk-Warszynska L, Wilk K A, et al. Adsorption of cationic multicharged surfactants at liquid-gas interface[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2022, 59: 101577.
- [275] Horinek D, Herz A, Vrbka L, et al. Specific ion adsorption at the air/water interface: The role of hydrophobic solvation[J]. *Chemical Physics Letters*, 2009, 479(4): 173-183.

- [276] Gray-Weale A, Beattie J K. Reply to the ‘comment on “an explanation for the charge on water’s surface”’ by R. Vácha, D. Horinek, R. Buchner, B. Winter and P. Jungwirth, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, 12[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010, 12(42): 14364-14366.
- [277] Leroy P, Lassin A, Azaroual M, et al. Predicting the surface tension of aqueous 1:1 electrolyte solutions at high salinity[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(19): 5427-5442.
- [278] Tamashiro M N, Constantino M A. Ions at the water-vapor interface[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2010, 114(10): 3583-3591.
- [279] Manciu M, Ruckenstein E. Ions near the air/water interface: I. Compatibility of zeta potential and surface tension experiments[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2012, 400: 27-35.
- [280] Manciu M, Ruckenstein E. Ions near the air/water interface. II: Is the water/air interface acidic or basic? Predictions of a simple model[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2012, 404: 93-100.
- [281] Manciu M, Manciu F S, Ruckenstein E. On the surface tension and zeta potential of electrolyte solutions[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2017, 244: 90-99.
- [282] Duignan T T, Peng M, Nguyen A V, et al. Detecting the undetectable: The role of trace surfactant in the Jones-Ray effect[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2018, 149(19): 194702.
- [283] Uematsu Y, Bonthuis D J, Netz R R. Charged surface-active impurities at nanomolar concentration induce Jones-Ray effect[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2018, 9(1): 189-193.
- [284] Uematsu Y, Bonthuis D J, Netz R R. Impurity effects at hydrophobic surfaces[J]. *Current Opinion in Electrochemistry*, 2019, 13: 166-173.
- [285] Uematsu Y. Physics of the surface tension at the interface of electrolyte solutions[J]. *JSAP Review*, 2024, 2024.
- [286] Karraker K A, Radke C J. Disjoining pressures zeta potentials and surface tensions of aqueous non-ionic surfactant/electrolyte solutions: theory and comparison to experiment[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2002, 96(1-3): 231-264.
- [287] Ruckenstein E, Manciu M. Specific ion effects via ion hydration: II. Double layer interaction [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2003.
- [288] Lima E R A, Horinek D, Netz R R, et al. Specific ion adsorption and surface forces in colloid science[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2008, 112(6): 1580-1585.
- [289] Pushkarova R A, Horn R G. Bubble-solid interactions in water and electrolyte solutions[J]. *Langmuir*, 2008, 24(16): 8726-8734.
- [290] Wang L, Yoon R H. Effect of pH and NaCl concentration on the stability of surfactant-free foam films[J]. *Langmuir*, 2009, 25(1): 294-297.
- [291] Iyota H, Krastev R. Equilibrium thickness of foam films and adsorption of ions at surfaces: Water and aqueous solutions of sodium chloride, hydrochloric acid, and sodium hydroxide[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 565: 405-415.
- [292] Stillinger F H, Ben-Naim A. Liquid-vapor interface potential for water[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1967, 47(11): 4431-4437.

- [293] Conway B E. The state of water and hydrated ions at interfaces[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 1977, 8(2): 91-211.
- [294] Sweeney J B, Scriven L E, Davis H T. Gradient theory of the electric double layer at hydrocarbon-water interfaces[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1987, 87(10): 6120-6127.
- [295] Volkov A G, Deamer D W, Tanelian D L, et al. Electrical double layers at the oil/water interface [J]. *Progress in Surface Science*, 1996, 53(1): 1-134.
- [296] Ninham B W, Yaminsky V. Ion binding and ion specificity: the Hofmeister effect and onsager and lifshitz theories[J]. *Langmuir*, 1997, 13(7): 2097-2108.
- [297] Boström M, Williams D R M, Ninham B W. Surface tension of electrolytes: specific ion effects explained by dispersion forces[J]. *Langmuir*, 2001, 17(15): 4475-4478.
- [298] Boström M, Williams D R M, Ninham B W. Influence of Hofmeister effects on surface pH and binding of peptides to membranes[J]. *Langmuir*, 2002, 18(22): 8609-8615.
- [299] Boström M, Williams D R M, Ninham B W. Ion specificity of micelles explained by ionic dispersion forces[J]. *Langmuir*, 2002, 18(16): 6010-6014.
- [300] Manciu M, Ruckenstein E. Specific ion effects via ion hydration: I. Surface tension[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2003, 105(1-3): 63-101.
- [301] Volkov A G, Markin V S. Electrochemical double layers: Liquid-liquid interfaces[J]. *Encyclopedia of Electrochemistry*: Online, 2007.
- [302] Tian H, Wang M. Electrokinetic mechanism of wettability alternation at oil-water-rock interface [J]. *Surface Science Reports*, 2017, 72(6): 369-391.
- [303] Liu F, Wang M. Review of low salinity waterflooding mechanisms: Wettability alteration and its impact on oil recovery[J]. *Fuel*, 2020, 267: 117112.
- [304] Usui S, Sasaki H. Zeta potential measurements of bubbles in aqueous surfactant solutions[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1978, 65(1): 36-45.
- [305] Takeya M, Shimokawara M, Elakneswaran Y, et al. Effect of acid number on the electrokinetic properties of crude oil during low-salinity waterflooding[J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33(5): 4211-4218.
- [306] Takeya M, Shimokawara M, Elakneswaran Y, et al. Predicting the electrokinetic properties of the crude oil/brine interface for enhanced oil recovery in low salinity water flooding[J]. *Fuel*, 2019, 235: 822-831.
- [307] Saeed M, Jadhawar P, Zhou Y, et al. Triple-layer surface complexation modelling: Characterization of oil-brine interfacial zeta potential under varying conditions of temperature, pH, oil properties and potential determining ions[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 633: 127903.
- [308] Sherwood J D. Electrophoresis of gas bubbles in a rotating fluid[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 1986, 162: 129-137.
- [309] Rashidi M, Zargartalebi M, Benneker A M. Mechanistic studies of droplet electrophoresis: A review[J]. *ELECTROPHORESIS*, 2021, 42(7-8): 869-880.
- [310] Linton M, Sutherland K. Dynamic surface forces, drop circulation, and liquid-liquid mass transfer: Vol. 1[Z]. 1957: 494-502.

- [311] Anderson P J. The relation of the electrokinetic potential to adsorption at the oil/water interface [J]. Transactions of the Faraday Society, 1959, 55(0): 1421-1429.
- [312] Li M, Li D. Redistribution of mobile surface charges of an oil droplet in water in applied electric field[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2016, 236: 142-151.
- [313] Mori Y, Young Y N. From electrodiffusion theory to the electrohydrodynamics of leaky dielectrics through the weak electrolyte limit[J]. Journal of Fluid Mechanics, 2018, 855: 67-130.
- [314] Ohshima H. A simple expression for the electrophoretic mobility of charged mercury drops[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1997, 189(2): 376-378.
- [315] Schnitzer O, Yariv E. The Taylor-Melcher leaky dielectric model as a macroscale electrokinetic description[J]. Journal of Fluid Mechanics, 2015, 773: 1-33.
- [316] Uematsu Y, Ohshima H. Electrophoretic mobility of a water-in-oil droplet separately affected by the net charge and surface charge density[J]. Langmuir, 2022, 38(14): 4213-4221.
- [317] Rivas N, Frijters S, Pagonabarraga I, et al. Mesoscopic electrohydrodynamic simulations of binary colloidal suspensions[J]. The Journal of Chemical Physics, 2018, 148(14): 144101.
- [318] Oliveira C, Rubio J. Zeta potential of single and polymer-coated microbubbles using an adapted microelectrophoresis technique[J]. International Journal of Mineral Processing, 2011, 98(1): 118-123.
- [319] Rashidi M, Benneker A M. pH-Tunable electrokinetic movement of droplets[J]. Soft Matter, 2023, 19(17): 3136-3146.
- [320] Lee J S H, Li D. Electroosmotic flow at a liquid-air interface[J]. Microfluidics and Nanofluidics, 2006, 2(4): 361-365.
- [321] Josseland J, Lager G, Jensen H, et al. Contact Galvani potential differences at liquid liquid interfaces: Part II. Contact diffusion potentials in microsystems[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2003, 546: 1-13.
- [322] Schnitzer O, Frankel I, Yariv E. Streaming-potential phenomena in the thin-Debye-layer limit. Part 2. Moderate Péclet numbers[J]. Journal of Fluid Mechanics, 2012, 704: 109-136.
- [323] Lee J S H, Barbulovic-Nad I, Wu Z, et al. Electrokinetic flow in a free surface-guided microchannel[J]. Journal of Applied Physics, 2006, 99(5): 054905.
- [324] Wang C, Song Y, Pan X, et al. Electrokinetic motion of an oil droplet attached to a water-air interface from below[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2018, 122(5): 1738-1746.
- [325] Wang C, Song Y, Pan X, et al. Translational velocity of a charged oil droplet close to a horizontal solid surface under an applied electric field[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2019, 132: 322-330.
- [326] Watanabe M, Shirai H, Hirai T. Liquid-liquid two-layer electrohydrodynamic flow system[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2003, 94(3): 267-270.
- [327] Van Dyke M. Perturbation methods in fluid mechanics[M]. Parabolic Press, 1975.
- [328] Leal L G. Advanced transport phenomena: fluid mechanics and convective transport processes: Vol. 7[M]. Cambridge university press, 2007.
- [329] Eckhaus W. Matched asymptotic expansions and singular perturbations[M]. Elsevier, 2011.

- [330] Henry D. The cataphoresis of suspended particles. Part I.—The equation of cataphoresis[J]. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, 1931, 133(821): 106-129.
- [331] Overbeek J T G. Quantitative interpretation of the electrophoretic velocity of colloids[J]. Advances in Colloid Science, 1950, 3: 797-823.
- [332] Booth F, Mott N F. The cataphoresis of spherical, solid non-conducting particles in a symmetrical electrolyte[J]. Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences, 1950, 203(1075): 514-533.
- [333] O'Brien R W, White L R. Electrophoretic mobility of a spherical colloidal particle[J]. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics, 1978, 74 (0): 1607-1626.
- [334] Lou J, Lee E. Diffusiophoresis of concentrated suspensions of liquid drops[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(32): 12455-12462.
- [335] Yariv E. An asymptotic deviation of the thin-Debye-layer limit for electrokinetic phenomena [J]. Chemical Engineering Communications, 2009, 197(1): 3-17.
- [336] Hill R J. Roles of interfacial-exchange kinetics and interfacial-charge mobility on fluid-sphere electrophoresis[J]. Journal of Fluid Mechanics, 2025, 1005: A1.
- [337] Baygents J C, Saville D A. The circulation produced in a drop by an electric field: A high field strength electrokinetic model[J]. AIP Conference Proceedings, 1990, 197(1): 7-17.
- [338] Schnitzer O, Yariv E. Nonlinear electrokinetic flow about a polarized conducting drop[J]. Physical Review E, 2013, 87(4): 041002.
- [339] Choi W, Sharma A, Qian S, et al. On steady two-fluid electroosmotic flow with full interfacial electrostatics[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2011, 357(2): 521-526.
- [340] Ganchenko G S, Demekhin E A, Mayur M, et al. Electrokinetic instability of liquid micro- and nanofilms with a mobile charge[J]. Physics of Fluids, 2015, 27(6): 062002.
- [341] Demekhin E A, Ganchenko G S, Navarkar A, et al. The stability of two layer dielectric-electrolyte micro-flow subjected to an external electric field[J]. Physics of Fluids, 2016, 28 (9): 092003.
- [342] Stone H A. Interfaces: in fluid mechanics and across disciplines[J]. Journal of Fluid Mechanics, 2010, 645: 1-25.
- [343] Zhao H. Electro-osmotic flow over a charged superhydrophobic surface[J]. Physical Review E, 2010, 81(6): 066314.
- [344] Ding Z, Jian Y, Tan W. Electrokinetic energy conversion of two-layer fluids through nanofluidic channels[J]. Journal of Fluid Mechanics, 2019, 863: 1062-1090.
- [345] Gao Y, Wang C, Wong T N, et al. Electro-osmotic control of the interface position of two-liquid flow through a microchannel[J]. Journal of Micromechanics and Microengineering, 2007, 17 (2): 358.
- [346] Gao Y, Wong T N, Yang C, et al. Two-fluid electroosmotic flow in microchannels[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 284(1): 306-314.

- [347] Gao Y, Wong T N, Yang C, et al. Transient two-liquid electroosmotic flow with electric charges at the interface[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2005, 266(1): 117-128.
- [348] Choi W, Sharma A, Qian S, et al. Is free surface free in micro-scale electrokinetic flows?[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 347(1): 153-155.
- [349] Su J, Jian Y J, Chang L, et al. Transient electro-osmotic and pressure driven flows of two-layer fluids through a slit microchannel[J]. *Acta Mechanica Sinica*, 2013, 29(4): 534-542.
- [350] Navarkar A, Amiroudine S, Demekhin E A. On two-liquid AC electroosmotic system for thin films[J]. *ELECTROPHORESIS*, 2016, 37(5-6): 727-735.
- [351] Huang K H, Huang H F. Two-liquid electroosmotic thrusters for micro propulsion applications [J]. *Physics of Fluids*, 2019, 31(12): 122003.
- [352] Wang C, Gao Q, Song Y. Electrokinetic effect of a two-liquid interface within a slit microchannel [J]. *Langmuir*, 2023.
- [353] Liu M, Liu Y, Guo Q, et al. Modeling of electroosmotic pumping of nonconducting liquids and biofluids by a two-phase flow method[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2009, 636(1): 86-92.
- [354] Movahed S, Khani S, Wen J Z, et al. Electroosmotic flow in a water column surrounded by an immiscible liquid[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, 372(1): 207-211.
- [355] Shit G C, Mondal A, Sinha A, et al. Two-layer electro-osmotic flow and heat transfer in a hydrophobic micro-channel with fluid-solid interfacial slip and zeta potential difference[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2016, 506: 535-549.
- [356] Gopmandal P P, Ohshima H. Modulation of electroosmotic flow through electrolyte column surrounded by a dielectric oil layer[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2017, 295(7): 1141-1151.
- [357] Saha S, Gopmandal P P, Ohshima H. Steady/unsteady electroosmotic flow through nanochannel filled with electrolyte solution surrounded by an immiscible liquid[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2017, 295(12): 2287-2297.
- [358] Xie Z Y, Jian Y J. Entropy generation of two-layer magnetohydrodynamic electroosmotic flow through microparallel channels[J]. *Energy*, 2017, 139: 1080-1093.
- [359] 解智勇. 两层微流体系统中的电动流动及传热分析[D]. 内蒙古大学, 2019.
- [360] Banerjee D, Pati S, Biswas P. Analytical study of two-layered mixed electro-osmotic and pressure-driven flow and heat transfer in a microchannel with hydrodynamic slippage and asymmetric wall heating[J]. *Physics of Fluids*, 2022, 34(3): 032013.
- [361] Zheng J, Jian Y. Rotating electroosmotic flow of two-layer fluids through a microparallel channel[J]. *International Journal of Mechanical Sciences*, 2018, 136: 293-302.
- [362] Niazi M D K, Xu H. Modelling two-layer nanofluid flow in a micro-channel with electro-osmotic effects by means of buongiorno's mode[J]. *Applied Mathematics and Mechanics*, 2020, 41(1): 83-104.
- [363] Yih C S. Instability due to viscosity stratification[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 1967, 27(2): 337-352.

- [364] Dehe S, Hartmann M, Bandopadhyay A, et al. The spatial structure of electrostatically forced faraday waves[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 2022, 939: A6.
- [365] Dehe S, Hartmann M, Bandopadhyay A, et al. Controlling the electrostatic faraday instability using superposed electric fields[J]. *Physical Review Fluids*, 2022, 7(8): L082002.
- [366] Wexler J S, Jacobi I, Stone H A. Shear-driven failure of liquid-infused surfaces[J]. *Physical Review Letters*, 2015, 114(16): 168301.
- [367] Vega-Sánchez C, Neto C. Slightly depleted lubricant-infused surfaces are no longer slippery[J]. *Langmuir*, 2022, 38(34): 10568-10574.
- [368] Sundaresan S, Ozel A, Kolehmainen J. Toward constitutive models for momentum, species, and energy transport in gas-particle flows[J]. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 2018, 9(1): 61-81.
- [369] Dixon A G, Partopour B. Computational fluid dynamics for fixed bed reactor design[J]. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 2020, 11(1): 109-130.
- [370] Shiea M, Buffo A, Vanni M, et al. Numerical methods for the solution of population balance equations coupled with computational fluid dynamics[J]. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 2020, 11(1): 339-366.
- [371] Fries L. Modeling food particle systems: A review of current progress and challenges[J]. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 2021, 12(1): 97-113.
- [372] Maes J, Soulaire C. A new compressive scheme to simulate species transfer across fluid interfaces using the volume-of-fluid method[J]. *Chemical Engineering Science*, 2018, 190: 405-418.
- [373] Maes J, Soulaire C. A unified single-field volume-of-fluid-based formulation for multi-component interfacial transfer with local volume changes[J]. *Journal of Computational Physics*, 2020, 402: 109024.
- [374] Deising D, Marschall H, Bothe D. A unified single-field model framework for volume-of-fluid simulations of interfacial species transfer applied to bubbly flows[J]. *Chemical Engineering Science*, 2016, 139: 173-195.
- [375] Bhattacharyya S, Majee P S. Nonlinear electrophoresis of a charged polarizable liquid droplet [J]. *Physics of Fluids*, 2018, 30(8): 082008.
- [376] 罗康. 电热对流格子-Boltzmann 模拟及稳定性分析[D]. 哈尔滨工业大学, 2019.
- [377] 刘凡犁. 离子调控水驱的机理研究: 润湿性改变及其影响[D]. 清华大学, 2022.
- [378] Liu Q, Zhang J, Wu J. Direct numerical simulations of incompressible multiphase electrohydrodynamic flow with single-phase transportation schemes[A]. 2022.
- [379] 郭照立, 郑楚光. 格子 Boltzmann 方法的原理及应用[M]. 北京: 科学出版社, 2009.
- [380] 何雅玲, 王勇, 李庆. 格子 Boltzmann 方法的理论及应用[M]. 北京: 科学出版社, 2009.
- [381] Krüger T, Kusumaatmaja H, Kuzmin A, et al. The lattice Boltzmann method: Principles and practice[M]. Springer, 2017.
- [382] Chen H, Boghosian B M, Coveney P V, et al. A ternary lattice Boltzmann model for amphiphilic fluids[J]. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2000, 456(2000): 2043-2057.

- [383] Riaud A, Zhao S, Wang K, et al. Lattice-Boltzmann method for the simulation of multiphase mass transfer and reaction of dilute species[J]. *Physical Review E*, 2014, 89(5): 053308.
- [384] Akai T, Blunt M J, Bijeljic B. Pore-scale numerical simulation of low salinity water flooding using the lattice Boltzmann method[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 566: 444-453.
- [385] An S, Zhan Y, Mahani H, et al. Kinetics of wettability alteration and droplet detachment from a solid surface by low-salinity: A lattice-Boltzmann method[J]. *Fuel*, 2022, 329: 125294.
- [386] Liu F, Wang M. Wettability effects on mobilization of ganglia during displacement[J]. *International Journal of Mechanical Sciences*, 2022, 215: 106933.
- [387] van der Sman R G M, van der Graaf S. Diffuse interface model of surfactant adsorption onto flat and droplet interfaces[J]. *Rheologica Acta*, 2006, 46(1): 3-11.
- [388] Kian Far E, Gorakifard M, Fattahi E. Multiphase phase-field lattice Boltzmann method for simulation of soluble surfactants[J]. *Symmetry*, 2021, 13(6).
- [389] Rotenberg B, Pagonabarraga I, Frenkel D. Coarse-grained simulations of charge, current and flow in heterogeneous media[J]. *Faraday Discussions*, 2010, 144(0): 223-243.
- [390] Zhang J, Kwok D Y. A 2D lattice Boltzmann study on electrohydrodynamic drop deformation with the leaky dielectric theory[J]. *Journal of Computational Physics*, 2005, 206(1): 150-161.
- [391] Huang W, Li Y, Liu Q. Application of the lattice Boltzmann method to electrohydrodynamics: Deformation and instability of liquid drops in electrostatic fields[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2007, 52(24): 3319-3324.
- [392] Li Z T, Li G J, Huang H B, et al. Lattice Boltzmann study of electrohydrodynamic drop deformation with large density ratio[J]. *International Journal of Modern Physics C*, 2011, 22(07): 729-744.
- [393] Bararnia H, Ganji D D. Breakup and deformation of a falling droplet under high voltage electric field[J]. *Advanced Powder Technology*, 2013, 24(6): 992-998.
- [394] Liu X, Chai Z, Shi B. A phase-field-based lattice Boltzmann modeling of two-phase electrohydrodynamic flows[J]. *Physics of Fluids*, 2019, 31(9): 092103.
- [395] Cui Y, Wang N, Liu H. Numerical study of droplet dynamics in a steady electric field using a hybrid lattice Boltzmann and finite volume method[J]. *Physics of Fluids*, 2019, 31(2): 022105.
- [396] Kupershtokh A L, Medvedev D A. Lattice Boltzmann equation method in electrohydrodynamic problems[J]. *Journal of Electrostatics*, 2006, 64(7): 581-585.
- [397] Luo K, Wu J, Yi H L, et al. Numerical analysis of two-phase electrohydrodynamic flows in the presence of surface charge convection[J]. *Physics of Fluids*, 2020, 32(12): 123606.
- [398] Luo K, Zhang Y, Wu J, et al. Lattice Boltzmann modeling of two-phase electrohydrodynamic flows under unipolar charge injection[J]. *Physical Review E*, 2022, 105(6): 065304.
- [399] Fontelos M A, Grün G, Kindelán U, et al. Numerical simulation of static and dynamic electrowetting[J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2012, 26(12-17): 1805-1824.
- [400] He D, Huang H. A contact line dynamic model for a conducting water drop on an electrowetting device[J]. *Communications in Computational Physics*, 2016, 20(3): 811-834.

- [401] Pillai D S, Sahu K C, Narayanan R. Electrowetting of a leaky dielectric droplet under a time-periodic electric field[J]. *Physical Review Fluids*, 2021, 6(7): 073701.
- [402] Dwivedi R K, Muralidhar K. Contact line dynamics of a water drop spreading over a textured surface in the electrowetting-on-dielectric configuration[J]. *Physical Review E*, 2022, 106(4): 045111.
- [403] Huang J J, Shu C, Feng J J, et al. A phase-field-based hybrid lattice-Boltzmann finite-volume method and its application to simulate droplet motion under electrowetting control[J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2012, 26(12-17): 1825-1851.
- [404] 刘强. 气-液两相电流体动力学流动数值模拟研究[Z]. 哈尔滨工业大学, 2022.
- [405] Shardt O, Mitra S K, Derksen J J. Simulations of charged droplet collisions in shear flow[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 302: 314-322.
- [406] Xu X, Wang F, Qin Z, et al. Electrowetting lattice Boltzmann method for micro- and nano-droplet manipulations[J]. *Physical Review E*, 2023, 107(4): 045305.
- [407] Hua J, Lim L K, Wang C H. Numerical simulation of deformation/motion of a drop suspended in viscous liquids under influence of steady electric fields[J]. *Physics of Fluids*, 2008, 20(11): 113302.
- [408] Lauricella M, Melchionna S, Montessori A, et al. Entropic lattice Boltzmann model for charged leaky dielectric multiphase fluids in electrified jets[J]. *Physical Review E*, 2018, 97(3): 033308.
- [409] Torrie G M, Valleau J P. Double layer structure at the interface between two immiscible electrolyte solutions[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1986, 206(1): 69-79.
- [410] Bier M, Zwanikken J, van Roij R. Liquid-liquid interfacial tension of electrolyte solutions[J]. *Physical Review Letters*, 2008, 101(4): 046104.
- [411] Mareček V, Samec Z, Koryta J. Charge transfer across the interface of two immiscible electrolyte solutions[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 1988, 29(1): 1-78.
- [412] Girault H. Charge transfer across liquid-liquid interfaces[M]//*Modern Aspects of Electrochemistry*. Springer, 1993: 1-62.
- [413] Markin V S, Volkov A G. Distribution potential in small liquid-liquid systems[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(36): 13807-13812.
- [414] Kakiuchi T, Senda M. Thermodynamics of the electrocapillarity of oil-water interfaces[J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1983, 56(10): 2912-2918.
- [415] Markin V S, Volkov A G. The gibbs free energy of ion transfer between two immiscible liquids [J]. *Electrochimica Acta*, 1989, 34(2): 93-107.
- [416] Yang F, Shin S, Stone H A. Diffusiophoresis of a charged drop[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 2018, 852: 37-59.
- [417] Stern O. Zur theorie der elektrolytischen doppelschicht[J]. *Zeitschrift für Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie*, 1924, 30(21-22): 508-516.
- [418] 田欢欢. 石油-盐水-岩石系统中离子改变润湿性的电动机理[Z]. 清华大学, 2018.
- [419] 张力. 微孔介质内离子的多物理化学输运研究[D]. 清华大学, 2018.

- [420] 杨元凯. 致密多孔介质内多场作用下离子扩散的多尺度模拟与分析[D]. 清华大学, 2019.
- [421] Petsev D N, van Swol F, Frink L J D. Molecular theory of electric double layers[M]. IOP Publishing, 2021.
- [422] Verwey E. Electrical double layer and stability of emulsions[J]. Transactions of the Faraday Society, 1940, 35: 192-203.
- [423] Gavach C, Seta P, D'epenoux B. The double layer and ion adsorption at the interface between two non miscible solutions: Part I. Interfacial tension measurements for the water-nitrobenzene tetraalkylammonium bromide systems[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1977, 83(2): 225-235.
- [424] Samec Z, Mareček V, Homolka D. The double layer at the interface between two immiscible electrolyte solutions: Part i. capacity of the water/nitrobenzene interface[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1981, 126(1): 121-129.
- [425] Samec Z, Mareček V, Homolka D. Double layers at liquid/liquid interfaces[J]. Faraday Discussions of the Chemical Society, 1984, 77(0): 197-208.
- [426] Samec Z, Mareček V, Homolka D. The double layer at the interface between two immiscible electrolyte solutions: Part II. Structure of the water/nitrobenzene interface in the presence of 1:1 and 2:2 electrolytes[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1985, 187(1): 31-51.
- [427] Samec Z, Mareček V, Holub K, et al. The double layer at the interface between two immiscible electrolyte solutions: Part III. Capacitance of the water/1,2-dichloroethane interface[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1987, 225(1): 65-78.
- [428] van den Tempel M. Stability of oil-in-water emulsions I: The electrical double layer at the oil-water interface[J]. Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas, 1953, 72(5): 419-432.
- [429] Kakiuchi T, Kobayashi M, Senda M. The effect of the electrical potential difference on the adsorption of the hexadecyltrimethylammonium ion at the polarized nitrobenzene-water interface [J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1987, 60(9): 3109-3115.
- [430] Lyklema J. The structure of the electrical double layer on porous surfaces[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1968, 18(4): 341-348.
- [431] Perram J W. Structure of the double layer at the oxide/water interface[J]. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics, 1973, 69(0): 993-1003.
- [432] Bergmann E, Vořnov M. Extension of the gouy-chapman double-layer theory to the interface between a liquid and a solid electrolyte[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1976, 67(2): 145-154.
- [433] Reid J D, Melroy O R, Buck R P. Double layer charge and potential profiles at immiscible liquid/liquid electrolyte interfaces[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1983, 147(1): 71-82.
- [434] Reid J D, Vanýsek P, Buck R P. Potential dependence of capacitance at a polarizable (blocked) liquid/liquid interface[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1984, 161(1): 1-15.

- [435] Koczorowski Z. On the surface and zero charge potentials at the water/nitrobenzene interface [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1985, 190(1): 257-260.
- [436] Kakiuchi T. Electrochemical instability of the liquidliquid interface in the presence of ionic surfactant adsorption[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2002, 536(1): 63-69.
- [437] Kakiuchi T. Electrochemical instability at liquid/liquid interfaces[M]//*Interfacial Nanochemistry*. Springer, 2005: 155-170.
- [438] Volkova-Gugeshashvili M I, Volkov A G, Markin V S. Adsorption at liquid interfaces: The generalized Frumkin isotherm and interfacial structure[J]. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2006, 42(10): 1073-1078.
- [439] Kitazumi Y, Kakiuchi T. A model of the electrochemical instability at the liquid-liquid interface based on the potential-dependent adsorption and gouy's double layer theory[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2010, 648(1): 8-14.
- [440] Castellanos A. *Electrohydrodynamics: Vol. 380*[M]. Springer Science & Business Media, 1998.
- [441] Chen C H. Electrohydrodynamic stability[M]//*Electrokinetics and electrohydrodynamics in microsystems*. Springer, 2011: 177-220.
- [442] Ramos A. *Electrokinetics and electrohydrodynamics in microsystems: Vol. 530*[M]. Springer Science & Business Media, 2011.
- [443] Bird R, Stewart W, Lightfoot E. *Transport phenomena*[M]. Wiley, 2006.
- [444] Onsager L. The motion of ions: Principles and concepts[J]. *Science*, 1969, 166(3911): 1359-1364.
- [445] Krishna R, Wesselingh J A. The Maxwell-Stefan approach to mass transfer[J]. *Chemical Engineering Science*, 1997, 52(6): 861-911.
- [446] 李钰航. 介电液体中多种电荷输运的格子-Boltzmann 模拟及传热分析[Z]. 哈尔滨工业大学, 2017.
- [447] 苏正刚. 非牛顿介电液体电热对流失稳与传热的数值研究[D]. 哈尔滨工业大学, 2021.
- [448] Brenner H. Navier-stokes revisited[J]. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 2005, 349(1-2): 60-132.
- [449] Landau L D, Bell J S, Kearsley M, et al. *Electrodynamics of continuous media: Vol. 8*[M]. elsevier, 2013.
- [450] Zhakin A I. Electrohydrodynamics of charged surfaces[J]. *Physics-Uspekhi*, 2013, 56(2): 141-163.
- [451] Tomar G, Gerlach D, Biswas G, et al. Two-phase electrohydrodynamic simulations using a volume-of-fluid approach[J]. *Journal of Computational Physics*, 2007, 227(2): 1267-1285.
- [452] López-Herrera J M, Popinet S, Herrada M A. A charge-conservative approach for simulating electrohydrodynamic two-phase flows using volume-of-fluid[J]. *Journal of Computational Physics*, 2011, 230(5): 1939-1955.
- [453] Manikantan H, Squires T M. Surfactant dynamics: hidden variables controlling fluid flows[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 2020, 892: P1.

- [454] Aziz R, Joekar-Niasar V, Martínez-Ferrer P J, et al. Novel insights into pore-scale dynamics of wettability alteration during low salinity waterflooding[J]. *Scientific Reports*, 2019, 9(1): 9257.
- [455] Liu F, Wang M. Electrokinetic mechanisms and synergistic effect on ion-tuned wettability in oil-brine-rock systems[J]. *Transport in Porous Media*, 2021, 140(1): 7-26.
- [456] Mahani H, Keya A L, Berg S, et al. Insights into the mechanism of wettability alteration by low-salinity flooding (lsf) in carbonates[J]. *Energy & Fuels*, 2015, 29(3): 1352-1367.
- [457] 曹仁义, 黄涛, 程林松, 等. 水驱油藏中原油极性物质对吸附和润湿性影响的分子模拟[J]. *计算物理*, 2021, 38(05): 595-602.
- [458] Khosravi V, Mahmood S M, Yeap S P. Unveiling the molecular interactions of surface wetting modification in porous medium: A groundbreaking insight into wettability alteration[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2023.
- [459] Girault H H J, Schiffrin D J. Theory of the kinetics of ion transfer across liquid/liquid interfaces [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1985, 195(2): 213-227.
- [460] Girault H H. Electrochemistry at the interface between two immiscible electrolyte solutions[J]. *Electrochimica Acta*, 1987, 32(3): 383-385.
- [461] Wandlowski T, Marecek V, Holub K, et al. Ion transfer across liquid-liquid phase boundaries: electrochemical kinetics by faradaic impedance[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1989, 93(25): 8204-8212.
- [462] Senda M, Kakiuchi T, Osakai T. Electrochemistry at the interface between two immiscible electrolyte-solutions[J]. *Electrochimica Acta*, 1991, 36(2): 253-262.
- [463] Wandlowski T, Mareček V, Samec Z, et al. Effect of temperature on the ion transfer across an interface between two immiscible electrolyte solutions: Ion transfer dynamics[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1992, 331(1): 765-782.
- [464] Vanýsek P, Basáez Ramírez L. Interface between two immiscible liquid electrolytes: A review [J]. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 2008, 53(2).
- [465] Cao Y, Zhou W, Shen C, et al. Proton Coulomb blockade effect involving covalent oxygen-hydrogen bond switching[J]. *Physical Review Letters*, 2024, 132(18): 188401.
- [466] Zholkovskij E K, Masliyah J H, Czarnecki J A N. An electrokinetic model of drop deformation in an electric field[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 2002, 472: 1-27.
- [467] Feng J Q, Scott T C. A computational analysis of electrohydrodynamics of a leaky dielectric drop in an electric field[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 1996, 311: 289-326.
- [468] Onuki A. Ginzburg-landau theory of solvation in polar fluids: Ion distribution around an interface[J]. *Physical Review E*, 2006, 73(2): 021506.
- [469] Onuki A, Okamoto R, Araki T. Phase transitions in soft matter induced by selective solvation [J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 2011, 84(6): 569-587.
- [470] Landau L D, Lifshitz E. *Statistical physics, Part I: Vol. 5*[M]. Elsevier, 1980.
- [471] Onuki A. Nonionic and ionic surfactants at an interface[J]. *Europhysics Letters*, 2008, 82(5): 58002.

- [472] Horányi G. State of art: Present knowledge and understanding[M]. John Wiley & Sons, Ltd, 2007.
- [473] de Vos W M, Lindhoud S. Overcharging and charge inversion: Finding the correct explanation(s)[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2019, 274: 102040.
- [474] Swenson H, Stadie N P. Langmuir's theory of adsorption: A centennial review[J]. *Langmuir*, 2019, 35(16): 5409-5426.
- [475] Koopal L, Tan W, Avena M. Equilibrium mono- and multicomponent adsorption models: From homogeneous ideal to heterogeneous non-ideal binding[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2020, 280: 102138.
- [476] Li Q, Luo K H, Kang Q J, et al. Lattice Boltzmann methods for multiphase flow and phase-change heat transfer[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2016, 52: 62-105.
- [477] Schoeler A M, Josephides D N, Sajjadi S, et al. Charge of water droplets in non-polar oils[J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, 114(14): 144903.
- [478] Yang S H, Im D J. Electrostatic origins of the positive and negative charging difference in the contact charge electrophoresis of a water droplet[J]. *Langmuir*, 2017, 33(48): 13740-13748.
- [479] Lu Y, Jiang L, Yu Y, et al. Liquid-liquid triboelectric nanogenerator based on the immiscible interface of an aqueous two-phase system[J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 5316.
- [480] Aziz R, Niasar V, Erfani H, et al. Impact of pore morphology on two-phase flow dynamics under wettability alteration[J]. *Fuel*, 2020, 268: 117315.
- [481] Mahani H, Berg S, Ilic D, et al. Kinetics of low-salinity-flooding effect[J]. *SPE Journal*, 2014, 20(01): 8-20.
- [482] Mishchuk N A, Dukhin S S. Electrophoresis of solid particles at large peclet numbers[J]. *ELECTROPHORESIS*, 2002, 23(13): 2012-2022.
- [483] Rubinstein I, Shtilman L. Voltage against current curves of cation exchange membranes[J]. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, 1979, 75(0): 231-246.
- [484] Dukhin S S. Electrokinetic phenomena of the second kind and their applications[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 1991, 35: 173-196.
- [485] Cox R. Electroviscous forces on a charged particle suspended in a flowing liquid[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 1997, 338: 1-34.
- [486] Yariv E, Schnitzer O, Frankel I. Streaming-potential phenomena in the thin-Debye-layer limit. Part 1. General theory[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 2011, 685: 306-334.
- [487] Krylov V S. Hydrodynamics and mass exchange at the phase boundaries with regular dissipative structures[M]//Kazarinov V E. *The Interface Structure and Electrochemical Processes at the Boundary Between Two Immiscible Liquids*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1987: 47-75.
- [488] Squires T M, Quake S R. Microfluidics: Fluid physics at the nanoliter scale[J]. *Reviews of Modern Physics*, 2005, 77(3): 977-1026.
- [489] Bonn D, Eggers J, Indekeu J, et al. Wetting and spreading[J]. *Reviews of Modern Physics*, 2009, 81(2): 739-805.

- [490] Popescu M N, Oshanin G, Dietrich S, et al. Precursor films in wetting phenomena[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2012, 24(24): 243102.
- [491] Snoeijer J H, Andreotti B. Moving contact lines: Scales, regimes, and dynamical transitions[J]. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 2013, 45(Volume 45, 2013): 269-292.
- [492] Herrada M A, Ponce-Torres A, Rubio M, et al. Stability and tip streaming of a surfactant-loaded drop in an extensional flow. influence of surface viscosity[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 2022, 934: A26.
- [493] Zhao C X, Middelberg A P J. Two-phase microfluidic flows[J]. *Chemical Engineering Science*, 2011, 66(7): 1394-1411.
- [494] Maurice A, Theisen J, Gabriel J C P. Microfluidic lab-on-chip advances for liquid-liquid extraction process studies[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2020, 46: 20-35.
- [495] Burgreen D, Nakache F. Electrokinetic flow in ultrafine capillary slits[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1964, 68(5): 1084-1091.
- [496] Alizadeh A, Huang Y, Liu F, et al. A streaming-potential-based microfluidic measurement of surface charge at immiscible liquid-liquid interface[J]. *International Journal of Mechanical Sciences*, 2023, 247: 108200.
- [497] Parreira H, Schulman J H. Streaming potential measurements on paraffin wax[J]. *Advances in Chemistry Series*, 1961.
- [498] Dunstan D E, Saville D. Electrophoretic mobility of colloidal alkane particles in electrolyte solutions[J]. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1992, 88(14): 2031-2033.
- [499] Jabłoński J, Janusz W, Szczypa J. Adsorption properties of the stearic acid-octadecane particles in aqueous solutions[J]. *Journal of dispersion science and technology*, 1999, 20(1-2): 165-175.
- [500] Zimmermann R, Dukhin S, Werner C. Electrokinetic measurements reveal interfacial charge at polymer films caused by simple electrolyte ions[J/OL]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2001, 105(36): 8544-8549. DOI: 10.1021/jp004051u.
- [501] Alizadeh A, Hsu W L, Daiguji H, et al. Temperature-regulated surface charge manipulates ionic current rectification in tapered nanofluidic channel[J]. *International Journal of Mechanical Sciences*, 2021, 210: 106754.
- [502] Lyklema J. Fundamentals of interface and colloid science III: Liquid-liquid interfaces[M]. Academic Press, 2000.
- [503] Wu Y, Fan L, Jian E, et al. Electrophoresis of a highly charged dielectric fluid droplet in electrolyte solutions[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 598: 358-368.
- [504] Mahapatra P, Ohshima H, Gopmandal P P. Electrophoresis of dielectric and hydrophobic spherical fluid droplets possessing uniform surface charge density[J]. *Langmuir*, 2022, 38(37): 11421-11431.
- [505] Ohshima H, Healy T W, White L R. Approximate analytic expressions for the electrophoretic mobility of spherical colloidal particles and the conductivity of their dilute suspensions[J]. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, 1983, 79(11): 1613-1628.

- [506] Megnassan E, Le Goff D, Proutiere A. Dielectric constant and density variations in pure liquids. Theoretical relations, comparison with experiment[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 1994, 59(1): 37-58.
- [507] Klein T, Yan S, Cui J, et al. Liquid viscosity and surface tension of n-hexane, n-octane, n-decane, and n-hexadecane up to 573 K by surface light scattering[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2019, 64(9): 4116-4131.
- [508] Wang M, Revil A. Electrochemical charge of silica surfaces at high ionic strength in narrow channels[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 343(1): 381-386.
- [509] Crespy A, Bolève A, Revil A. Influence of the Dukhin and Reynolds numbers on the apparent zeta potential of granular porous media[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 305(1): 188-194.
- [510] Parkhurst D L, Appelo C A J. Description of input and examples for phreeqc version 3: a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations: 6-A43[R/OL]. 2013. DOI: 10.3133/tm6A43.
- [511] Schnitzer O, Yariv E. Dielectric-solid polarization at strong fields: Breakdown of smoluchowski's electrophoresis formula[J]. *Physics of Fluids*, 2012, 24(8): 082005.
- [512] Marcus Y. Single ion Gibbs free energies of transfer from water to organic and mixed solvents [J]. *Reviews in Analytical Chemistry*, 1980, 5(1-2): 53-137.
- [513] Marcus Y. Thermodynamic functions of transfer of single ions from water to nonaqueous and mixed solvents: Part I - Gibbs free energies of transfer to nonaqueous solvents[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 1983, 55(6): 977-1021.
- [514] Jacqmin D. Contact-line dynamics of a diffuse fluid interface[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 2000, 402: 57-88.
- [515] Lac E, Sherwood J D. Streaming potential generated by a drop moving along the centreline of a capillary[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 2009, 640: 55-77.
- [516] Sherwood J, Lac E. Streaming potential generated by two-phase flow in a polygonal capillary [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 349(1): 417-423.
- [517] Kim J. Phase-field models for multi-component fluid flows[J]. *Communications in Computational Physics*, 2012, 12(3): 613-661.
- [518] Zu Y Q, He S. Phase-field-based lattice Boltzmann model for incompressible binary fluid systems with density and viscosity contrasts[J]. *Physical Review E*, 2013, 87(4): 043301.
- [519] Inamuro T, Ogata T, Tajima S, et al. A lattice Boltzmann method for incompressible two-phase flows with large density differences[J]. *Journal of Computational Physics*, 2004, 198(2): 628-644.
- [520] Lee T, Lin C L. A stable discretization of the lattice Boltzmann equation for simulation of incompressible two-phase flows at high density ratio[J]. *Journal of Computational Physics*, 2005, 206(1): 16-47.
- [521] Rohlf W, Dietze G F, Haustein H D, et al. Two-phase electrohydrodynamic simulations using a volume-of-fluid approach: A comment[J]. *Journal of Computational Physics*, 2012, 231(12): 4454-4463.

- [522] Yang Q, Li B Q, Ding Y. 3D phase field modeling of electrohydrodynamic multiphase flows [J]. *International Journal of Multiphase Flow*, 2013, 57: 1-9.
- [523] Marcus Y. Thermodynamics of solvation of ions. Part 6.—The standard partial molar volumes of aqueous ions at 298.15 K[J]. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1993, 89(4): 713-718.
- [524] Marcus Y, Kamlet M, Taft R. Linear solvation energy relationships: standard molar Gibbs free energies and enthalpies of transfer of ions from water into nonaqueous solvents[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1988, 92(12): 3613-3622.
- [525] He Y, Yazhgur P, Salonen A, et al. Adsorption-desorption kinetics of surfactants at liquid surfaces[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2015, 222: 377-384.
- [526] Zhang L, Wang M. Modeling of electrokinetic reactive transport in micropore using a coupled lattice Boltzmann method[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 2015, 120(5): 2877-2890.
- [527] Abu-Al-Saud M O, Esmaeilzadeh S, Riaz A, et al. Pore-scale study of water salinity effect on thin-film stability for a moving oil droplet[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 569: 366-377.
- [528] Donev A, Garcia A L, Péraud J P, et al. Fluctuating hydrodynamics and Debye-Hückel-Onsager theory for electrolytes[J]. *Current Opinion in Electrochemistry*, 2019, 13: 1-10.
- [529] Yu S, Jing Y, Fan Y, et al. Ultrahigh efficient emulsification with drag-reducing liquid gating interfacial behavior[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2022, 119(29): e2206462119.
- [530] Levich V, Krylov V. Surface-tension-driven phenomena[J]. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 1969, 1(1): 293-316.
- [531] Payatakes A C. Dynamics of oil ganglia during immiscible displacement in water-wet porous media[J]. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 1982, 14(1): 365-393.
- [532] Lei W, Lu X, Wu T, et al. High-performance displacement by microgel-in-oil suspension in heterogeneous porous media: Microscale visualization and quantification[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 627: 848-861.
- [533] Al-Housseiny T T, Christov I C, Stone H A. Two-phase fluid displacement and interfacial instabilities under elastic membranes[J]. *Physical Review Letters*, 2013, 111(3): 034502.
- [534] Zhao B, MacMinn C W, Primkulov B K, et al. Comprehensive comparison of pore-scale models for multiphase flow in porous media[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2019, 116(28): 13799-13806.
- [535] Lei W, Lu X, Wang M. Multiphase displacement manipulated by micro/nanoparticle suspensions in porous media via microfluidic experiments: From interface science to multiphase flow patterns[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2023, 311: 102826.
- [536] Moran J L, Posner J D. Phoretic self-propulsion[J]. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 2017, 49(1): 511-540.
- [537] Lauga E, Stone H A. Effective slip in pressure-driven stokes flow[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 2003, 489: 55-77.

附录 A 微流控实验平台的原位测量优化探索

这里探索了基于微流控的流动电势原位电势测量系统的构建方案设计，如图 A.1 所示。在实验操作技术上，特别需要同时实现测量单元的电磁屏蔽和减震功能，目前已经初步实现了其中的电磁屏蔽功能（如图 A.2）。上述基于微电极的两相流动电势原位测量设计仍然处于在技术方案上的探索阶段，既需要在架构设计基础上测试并选取有效可行的制造封装策略，也需要基于单相流动电势测量开展更充分的平台验证。这里分别予以简要讨论。

A.1 讨论一：架构设计及制造和封装策略的选取

两相流动电势的微流控测量系统设计的核心难点在于需要保证芯片材料选取方面保证固壁材质的一致性，同时实现金属电极配合不易遇油溶胀、刻蚀精度较高的均质硅基微流控芯片封装。实际上，采用金属电极配合纯 PDMS（聚二甲基硅氧烷）或 PDMS-树脂/硅基（如二氧化硅、硅单质、玻璃等）芯片材料在设计和封装上较为简单，在目前的研究中广为采用，可具体分为芯片/流道处于同侧和处于异侧两种方案^{[2][3][4]}。相比之下，金属电极配合均质硅基芯片封装的工作，因相关的气相沉积与干法刻蚀成本较高，在微化工和微流控领域仍较为少见；而两相流动电势测量对微流体流道有着较高的密封需求，这也带来了额外的特殊封装要求。对于基于微电极测量两相流动电势的前述设想，这里在制造和封装策略等方面进一步细化了芯片的架构设计和制造方案，如表 A.1 所示。

表 A.1 芯片架构设计与对应制造和封装策略比较

架构代号	L2	L2p	L3
架构形式 (由上至下)	流道层-[电极-基底]层	[盖板-电极]层-流道层	[盖板-电极]层-粘接层-流道层
含电极层	玻璃上沉积金电极，有蒸镀、溅射、离子电镀三种方案		
流道层	玻璃/单晶硅	PDMS	玻璃/单晶硅
键合/粘接层	高温/阳极键合或紫外光刻胶粘接	等离子/化学粘接	PDMS 粘接

（接续下页）

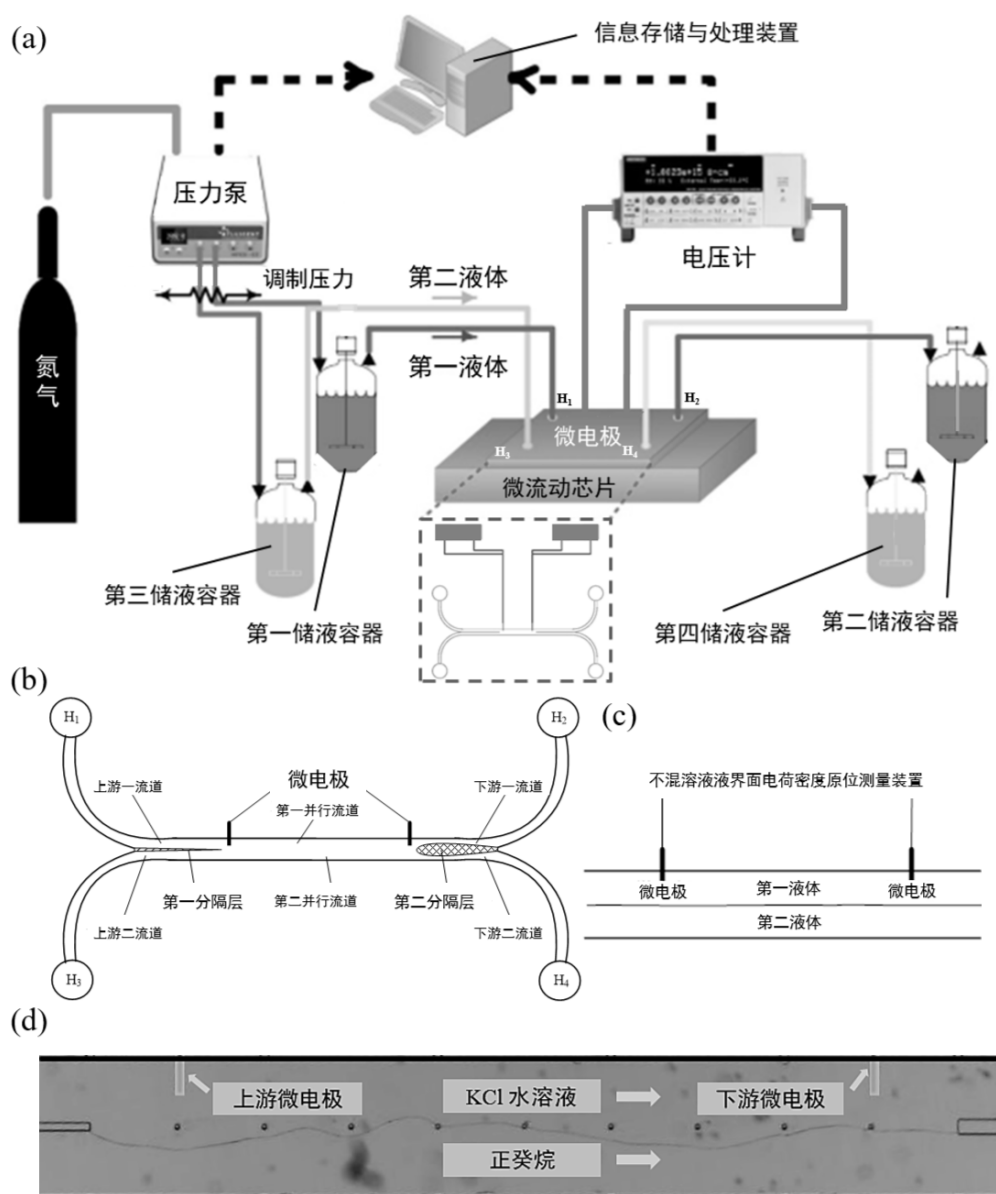


图 A.1 基于微流控的液液界面两相流动电势原位测量系统设计方案。(a) 原位测量系统示意；(b) 流道几何构型（俯视图）；(c) 微电极与油水界面的位置关系；(d) 含微电极的微流控芯片实拍。

图 A.2 两相流动电势原位测量系统的电磁屏蔽方案。(a) 电磁屏蔽箱外形实拍；(b) 电磁屏蔽箱内部构造。

表 A.1 芯片架构设计与对应制造和封装策略比较（续表）

架构代号	L2	L2p	L3
流道材料	全玻璃，或 3 侧玻璃与 1 侧单晶硅	3 侧 PDMS 与 1 侧玻璃	2 侧玻璃与 2 侧为玻璃-PDMS 混合
方案优点	流道全硅质、形式简单，实验干扰少且建模相对容易	工艺简单且相对成熟，建模相对容易	流道对电动主要由硅质贡献、对建模影响小，制造工艺相对成熟
方案难点	封装。高温键合可能使金属电极薄膜蒸发，阳极键合在含有电极时可行性未知	溶胀。PDMS 对部分有机溶剂的溶胀明显，对十六烷的溶胀度可达 14%，无法用于长时间连续测量	异质。玻璃-PDMS 混合一侧为异质界面，将引入额外噪声并干扰理论建模与机理分析，且粘接层中空难以与两侧对齐

A.2 讨论二：单相流动电势原位测量的初步探索

单相流动电势的电路构建、芯片选型和测量结果如图 A.3–A.4 所示，其中第一代芯片为 L3 型、第二代芯片为 L2 型。液液界面两相流动电势作为典型的微纳尺度界面多物理输运现象，其对界面的几何结构和化学性质非常敏感。这为其芯片制造和精密测量等过程带来了细节上的诸多要求，图 A.3 (c) 与图 A.4 (d-f) 分别反映出了相应挑战，也需要与芯片供应源的共同努力。

需要注意的是，在上述系统中还在原位压力测量和平直稳定液液界面构建等方面存在有待克服的技术难点^[2222]。对于前者，需要将静水压力信号转换为其他容易测量的光电信号，有反射/折射/干涉等光波长方案、压电阻/压电电荷/电容等压电方案、有效电阻/光强等压敏方案以及界面位移/空气柱体积等机械方案^[222]，而更为简单易行的方案则是充分借助数值模拟工具以实现准确的原位压力测量或定量标定，此时两相流动电势测量对压力泵的量程（压力变化范围）和分辨率（测量精度）同时提出了较高要求；对于后者，需要通过芯片结构和表面性质优化处理，如固壁表面选择性改性、通道引导结构设计等^[2222]，这使得芯片的架构设计与其制造封装方案相互耦合，需要迭代多个周期开展测试。

图 A.3 单相流动电势原位测量系统的电路构建和第一代和第二代芯片选型。(a) 测量系统的电路分析；(b) 芯片电极外接初步探索方案；(c) 第一代和 (d) 第二代芯片实拍。

图 A.4 单相流动电势原位测量系统的和 (a-c) 第一代和 (d-f) 第二代芯片测量结果。其中，(d-f) 的第二代芯片由于含有盲孔型压力测点，气泡溶解对测量干扰较大；(d) 中气泡未完全溶解，而 (e-f) 为尽力溶解气泡并增强了电磁屏蔽的结果。

附录 B 介电液滴电泳双电层输运高阶解的计算细节

B.1 式 (4.92) 中有效切应力的积分

为积分式 (4.92)，先将其改写为

$$\frac{\partial^2 V_1}{\partial Z^2} = \frac{\partial P_{-1}}{\partial \theta} - \frac{\partial^2 \Phi_1}{\partial Z^2} \frac{\partial \varphi_0}{\partial \theta} - 2 \left(\frac{\partial V_0}{\partial Z} + \frac{\partial \Psi}{\partial Z} \frac{\partial \varphi_0}{\partial \theta} \right) - \frac{\partial \Psi^2}{\partial Z^2} \left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial \theta} - Z \frac{\partial \varphi_0}{\partial \theta} \right). \quad (\text{B.1})$$

其中，切向压力梯度项具体写为

$$\frac{\partial P_{-1}}{\partial \theta} = 2 \frac{\partial \Psi}{\partial Z} \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} + \frac{\partial \Psi}{\partial Z} \frac{\partial^2 \Phi_1}{\partial Z \partial \theta} + \frac{\partial \Phi_1}{\partial Z} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial Z \partial \theta}. \quad (\text{B.2})$$

利用 Ψ 的表达式计算

$$\frac{\partial \Psi}{\partial Z} \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} = \left(-2 \sinh \frac{\Psi}{2} \right) \left(-\frac{2 \sinh(\Psi/2)}{\sinh \zeta} B_{\xi_\epsilon} \Theta(\theta) \right) \equiv \frac{4 \sinh^2 \Psi/2}{\sinh \zeta} B_{\xi_\epsilon} \Theta(\theta), \quad (\text{B.3})$$

再结合式 (4.82)，原式可简化为

$$\frac{\partial^2 V_1}{\partial Z^2} = 2 \frac{\partial \Psi}{\partial Z} \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} + \frac{\partial \Psi}{\partial Z} \frac{\partial^2 \Phi_1}{\partial Z \partial \theta} + \frac{\partial \Phi_1}{\partial Z} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial Z \partial \theta} - \frac{\partial^2 \Phi_1}{\partial Z^2} \frac{\partial \varphi_0}{\partial \theta} - \frac{\partial \Psi^2}{\partial Z^2} \left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial \theta} - Z \frac{\partial \varphi_0}{\partial \theta} \right). \quad (\text{B.4})$$

上式逐项由 0 到 ∞ 积分，整理即得正文中结果。其中，式左边将给出

$$\int_0^\infty \frac{\partial^2 V_1}{\partial Z^2} dZ = \frac{\partial v_0}{\partial r} - \frac{\partial V_1}{\partial Z} \Big|_{Z=0}. \quad (\text{B.5})$$

右边第一项给出

$$\int_0^\infty 2 \frac{\partial \Psi}{\partial Z} \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} dZ = \int_0^\infty \frac{8 \sinh^2 \Psi/2}{\sinh \zeta} B_{\xi_\epsilon} \Theta(\theta) dZ = 4 B_{\xi_\epsilon} \Theta(\theta) \frac{\tanh(\zeta/4)}{\cosh(\zeta/2)}. \quad (\text{B.6})$$

右边第三项给出

$$\int_0^\infty \frac{\partial \Phi_1}{\partial Z} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial Z \partial \theta} dZ = B_{\xi_\epsilon} \Theta(\theta) \int_0^\infty \frac{\partial \Phi_1}{\partial Z} \frac{\sinh \Psi}{\sinh \zeta} dZ, \quad (\text{B.7})$$

式中积分可作如下变形

$$\left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial Z} \int_0^Z \frac{\sinh \Psi(Z')}{\sinh \zeta} dZ' \right) \Big|_0^\infty - \int_0^\infty \frac{\partial^2 \Phi_1}{\partial Z^2} \int_0^Z \frac{\sinh \Psi(Z')}{\sinh \zeta} dZ' dZ. \quad (\text{B.8})$$

由 $\partial \Phi_1 / \partial Z$ 在 $Z = 0$ 和 $Z \rightarrow \infty$ 处均为 0，及 $\Psi(Z') \sim \zeta e^{-Z'}$ 为 Z' 的快变函数，上式积分估计近似为零。类似可知右边第四项的积分亦为 0。右边第五项给出

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \frac{\partial \Psi^2}{\partial Z^2} \left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial \theta} - Z \frac{\partial \varphi_0}{\partial \theta} \right) dZ &= \left[\frac{\partial \Psi}{\partial Z} \left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial \theta} - Z \frac{\partial \varphi_0}{\partial \theta} \right) \right] \Big|_0^\infty - \int_0^\infty \frac{\partial \Psi}{\partial Z} \left(\frac{\partial^2 \Phi_1}{\partial Z \partial \theta} - \frac{\partial \varphi_0}{\partial \theta} \right) dZ \\ &= \frac{\partial \Psi}{\partial Z} \Big|_{Z=0} \frac{\partial \Phi_1}{\partial \theta} - \int_0^\infty \frac{\partial \Psi}{\partial Z} \frac{\partial^2 \Phi_1}{\partial Z \partial \theta} dZ - \zeta \frac{\partial \varphi_0}{\partial \theta}. \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

B.2 式 (4.100) 和 (4.101) 中切向电场的计算与积分

由于应力匹配条件只涉及 $\partial\Phi_1/\partial\theta$ ，故将原方程对 θ 求偏导数，可得^[2]

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2}{\partial Z^2} - \cosh \Psi \right) \frac{\partial\Phi_1}{\partial\theta} = & \left(\frac{\partial c_1}{\partial\theta} - \frac{2B\xi_\epsilon \Theta(\theta)}{\sinh \zeta} \right) \sinh \Psi - \frac{\partial\varphi_1}{\partial\theta} \cosh \Psi \\ & + [c_1 \cosh \Psi + (\Phi_1 - \varphi_1) \sinh \Psi] \frac{\partial\Psi}{\partial\theta}. \end{aligned} \quad (\text{B.10})$$

为求得该方程的近似解，需要考察算子 $(\partial^2/\partial Z^2 - \cosh \Psi)$ 的特性。

显然，由于其只含有对变量 Z 的偏导数，当作用于任一 $f(\theta)$ 形式的函数时均可给出 $-f(\theta) \cosh \Psi$ 。而对于 $g(z)h(\Psi)$ 形式的函数，上述算子作用后则将给出

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial Z^2} - \cosh \Psi \right) \sinh \frac{\Psi}{2} = 0, \quad (\text{B.11})$$

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial Z^2} - \cosh \Psi \right) \cosh \frac{\Psi}{2} = -\cosh \frac{\Psi}{2}, \quad (\text{B.12})$$

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial Z^2} - \cosh \Psi \right) \left(Z \sinh \frac{\Psi}{2} \right) = -\sinh \Psi, \quad (\text{B.13})$$

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial Z^2} - \cosh \Psi \right) \left(Z \cosh \frac{\Psi}{2} \right) = 1 - \cosh \Psi - Z \cosh \frac{\Psi}{2}. \quad (\text{B.14})$$

由此，可写出原方程近似解的一般形式

$$\frac{\partial\Phi_1}{\partial\theta} = A_0 \sinh \frac{\Psi}{2} - \left(\frac{\partial c_1}{\partial\theta} - \frac{2B\xi_\epsilon \Theta(\theta)}{\sinh \zeta} \right) Z \sinh \frac{\Psi}{2} + \frac{\partial\varphi_1}{\partial\theta}, \quad (\text{B.15})$$

其中已省略了高阶项 $\mathcal{O}(B)X_1$ ($X = c, \varphi, \Phi$)。结合 $Z = 0$ 处 $\partial\Phi_1/\partial Z = 0$ ，有

$$\frac{\partial}{\partial Z} \left(\frac{\partial\psi}{\partial\theta} \right) = \frac{\partial^2\psi}{\partial Z \partial\theta} = \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\frac{\partial\psi}{\partial Z} \right) = 0, \quad (\text{B.16})$$

由此可定出待定系数

$$A_0 = -\frac{1}{\cosh(\zeta/2)} \left(\frac{\partial c_1}{\partial\theta} - \frac{2B\xi_\epsilon \Theta(\theta)}{\sinh \zeta} \right), \quad (\text{B.17})$$

代入上述近似解形式即得正文中结果 (4.100)。

为计算应力匹配有效边界条件 (4.101) 中的积分，注意到外变量 φ_1 在内部区域恒为 $r \rightarrow 1_+$ 处的常数，有

$$\frac{\partial}{\partial Z} \left(\frac{\partial\varphi_1}{\partial\theta} \right) = 0, \quad (\text{B.18})$$

于是

$$\begin{aligned} 2 \int_0^\infty \frac{\partial\Psi}{\partial Z} \frac{\partial^2\Phi_1}{\partial Z \partial\theta} dZ \equiv & 2 \left(\frac{\partial c_1}{\partial\theta} - \frac{2B\xi_\epsilon \Theta(\theta)}{\sinh \zeta} \right) \\ & \cdot \int_0^\infty \frac{\partial\Psi}{\partial Z} \frac{\partial}{\partial Z} \left[\left(Z + \frac{1}{\cosh(\zeta/2)} \right) \sinh \frac{\Psi}{2} \right] dZ. \end{aligned} \quad (\text{B.19})$$

记 $B_0 = \cosh(\zeta/2)$, 上式中的积分可计算如下

$$\begin{aligned} I &\equiv \int_0^\infty \frac{\partial \Psi}{\partial Z} \frac{\partial}{\partial Z} \left[(Z + B_0) \sinh \frac{\Psi}{2} \right] dZ \\ &= (Z + B_0) \sinh \frac{\Psi}{2} \frac{\partial \Psi}{\partial Z} \Big|_0^\infty - \int_0^\infty (Z + B_0) \sinh \frac{\Psi}{2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial Z^2} dZ \\ &\equiv I_1 + I_2, \end{aligned} \quad (\text{B.20})$$

依次计算可得

$$I_1 = -2(Z + B_0) \sinh^2 \frac{\Psi}{2} \Big|_0^\infty = 2B_0 \sinh^2 \frac{\zeta}{2}, \quad (\text{B.21})$$

$$\begin{aligned} I_2 &= - \int_0^\infty (-2) \left[\frac{\partial}{\partial Z} \left(\sinh \frac{\Psi}{2} \right) \right] (Z + B_0) \sinh \frac{\Psi}{2} dZ \\ &= (Z + B_0) \sinh^2 \frac{\Psi}{2} \Big|_0^\infty - \int_0^\infty \sinh^2 \frac{\Psi}{2} dZ \\ &= -B_0 \sinh^2 \frac{\zeta}{2} + \frac{1}{2} \int_0^\infty \sinh \frac{\Psi}{2} \frac{\partial \Psi}{\partial Z} dZ \\ &= -B_0 \sinh^2 \frac{\zeta}{2} + \left(1 - \cosh \frac{\zeta}{2} \right), \end{aligned} \quad (\text{B.22})$$

$$I = I_1 + I_2 = \frac{\sinh^2(\zeta/2)}{\cosh(\zeta/2)} + \left(1 - \cosh \frac{\zeta}{2} \right) = \frac{2 \sinh^2(\zeta/4)}{\cosh(\zeta/2)}. \quad (\text{B.23})$$

代入积分前常数即得正文中结果 (4.101)。

B.3 式 (4.105) 中法向离子通量的计算

为计算 $J_1(Z \rightarrow \infty)$, 需应用离子对流扩散方程 (4.24) 的 $\mathcal{O}(1)$ 项

$$\frac{\partial J_1}{\partial Z} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta \cdot j_{\theta,0}) + \mathcal{A} U_1 \frac{\partial C_0}{\partial Z} = 0. \quad (\text{B.24})$$

其中, 已做分解 $\mathbf{j} = j_r \mathbf{e}_r + j_\theta \mathbf{e}_\theta$, 而 J_1 即为 j_r 的 $\mathcal{O}(\delta)$ 对应项。为给出上式的显式表达, 需计算

$$j_{\theta,0} = -Q_0 \frac{\partial \Phi_0}{\partial \theta} = \sinh \Psi B \Theta(\theta) \left(1 - \xi_\epsilon \frac{2 \sinh(\Psi/2)}{\sinh \zeta} \right), \quad (\text{B.25})$$

其中已应用了式 (4.77) 的结果。于是, 原方程的切向浓度通量的散度为

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta \cdot j_{\theta,0}) = 3B \sinh \Psi \cos \theta \left(1 - \xi_\epsilon \frac{2 \sinh(\Psi/2)}{\sinh \zeta} \right) + \mathcal{O}(B \xi_\epsilon^2). \quad (\text{B.26})$$

由此从 0 至 ∞ 积分原方程并利用 $J_1(Z = 0) = 0$ 的边界条件, 可得

$$J_1(Z \rightarrow \infty) = -3B \cos \theta \int_0^\infty \sinh \Psi \left(1 - \xi_\epsilon \frac{2 \sinh(\Psi/2)}{\sinh \zeta} \right) dZ - \mathcal{A} \int_0^\infty U_1 \frac{\partial C_0}{\partial Z} dZ. \quad (\text{B.27})$$

这里已忽略高阶项 $\mathcal{O}(B\xi_\varepsilon^2)$ 的贡献。

为计算式右边第二项，改写 dC_0 为 $d(C_0 - 1)$ 并作分部积分，可得

$$\int_0^\infty U_1 \frac{\partial C_0}{\partial Z} dZ = U_1(C_0 - 1)|_0^\infty - \int_0^\infty (C_0 - 1) \frac{\partial U_1}{\partial Z} dZ, \quad (\text{B.28})$$

其中，由 $U_1(Z = 0) = 0$ 和 $C_0(Z \rightarrow \infty) = 1$ 可知上式右侧第一项为零。而由连续性方程 (4.21) 的 $\mathcal{O}(1)$ 项

$$\frac{\partial U_1}{\partial Z} = -\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (V_0 \sin \theta), \quad (\text{B.29})$$

于是右侧第二项可表示为

$$\begin{aligned} & - \int_0^\infty (C_0 - 1) \left[-\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (V_0 \sin \theta) \right] dZ \\ &= \frac{1}{\sin \theta} \int_0^\infty (\cosh \Psi - 1) \frac{\partial}{\partial \theta} (V_0 \sin \theta) dZ \\ &= \frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} (v_0 \sin \theta) \int_0^\infty (\cosh \Psi - 1) dZ \\ & \quad - 3B \cos \theta \int_0^\infty (\cosh \Psi - 1) \left[\Psi - \xi_\varepsilon \frac{4 \sinh^2(\Psi/4)}{\sinh \zeta} \right] dZ \\ & \quad + \mathcal{O}(B^2), \end{aligned} \quad (\text{B.30})$$

这里已应用了速度匹配条件 (4.84)。

为给出 $J_1(Z \rightarrow \infty)$ 的最终表达式，需依次计算如下积分

$$\int_0^\infty \sinh \Psi dZ = 2 \sinh \frac{\zeta}{2}, \quad (\text{B.31})$$

$$\int_0^\infty \sinh \Psi \sinh \frac{\Psi}{2} dZ = \sinh^2 \frac{\zeta}{2}, \quad (\text{B.32})$$

$$\int_0^\infty (\cosh \Psi - 1) dZ = 4 \sinh^2 \frac{\zeta}{4}, \quad (\text{B.33})$$

$$\int_0^\infty \Psi (\cosh \Psi - 1) dZ = 2 \left(\zeta \cosh \frac{\zeta}{2} - 2 \sinh \frac{\zeta}{2} \right), \quad (\text{B.34})$$

$$\int_0^\infty (\cosh \Psi - 1) \sinh^2 \frac{\Psi}{4} dZ = \frac{1}{4} \cosh \zeta - \cosh \frac{\zeta}{2} + \frac{3}{4}. \quad (\text{B.35})$$

代入原式即得正文中结果 (4.105)，其中已忽略了高阶项 $\mathcal{O}(B^2)$ 的贡献。

附录 C 介电颗粒电泳的非线性输运效应研究

作为介电液滴在高粘度比 $\eta_r \rightarrow \infty$ 时的退化形式，介电固体颗粒电泳在高 ζ 条件下也会呈现离子浓度极化效应。这里通过与前人的简化解析解，对比考察与之类似的非线性输运效应^[7]。颗粒电泳的系统构型与介电液滴电泳基本相同，如图 4.1 所示。Henry 解采用了低表面电势 $\zeta/V_T \ll 1$ 和弱外电场 $B_E \ll 1$ 假设，通过求解 Debye-Hückel 近似下的线性化泊松-玻尔兹曼方程获得双电层离子浓度和电势分布，并假定双电层内建电场与外加电场可相互叠加，由此求得了任意双电层特征厚度 λ_D 条件下的电泳迁移率 $\mathcal{V} \equiv \mathcal{U}/E_\infty$ 。其中，对于介电固体颗粒而言，其界面处的电势边界应取为恒定电荷边界 $\sigma = \sigma_s$ ，相当于忽略了诱导带电效应 $\epsilon_r \rightarrow 0$ 。在薄双电层极限和表面带电量不大的条件下，Henry 解与本文解析解形式相同。

在参数域的选取上，其核心控制参数为双电层无量纲厚度 $\delta \equiv \lambda_D/R \propto c_\infty^{-1/2}$ 与界面带电量 $\sigma_s \sim \zeta/V_T$ 。这里选取颗粒半径 $R = 100 \text{ nm}$ ，以突出双电层厚度的影响；浓度 c_∞ 取值为 0.01, 1, 100 mM，其分别对应于双电层无量纲厚度约为 $\delta = 1, 0.1, 0.01$ 的情形；计算域边长为 $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ ，以保证远大于颗粒尺寸和双电层厚度，使得无穷远边界条件可近似满足；界面电荷密度 σ_s 取值为 -1×10^{-4} , -1×10^{-3} , $-1 \times 10^{-2} \text{ C/m}^2$ ，其在不同溶液条件下对应的界面 ζ 电势如表 C.1 所示。为保证弱外电场条件成立，这里选取外电场强度为 100 V/m ，这与量级通常为 $10^5\text{--}10^6 \text{ V/m}$ 的双电层内建电场（ $\sim \zeta/\lambda_D$ ）相比可以忽略。

表 C.1 不同溶液浓度和界面带电量下的无量纲 ζ 电势

ζ/V_T		$\sigma_s \text{ (C/m}^2\text{)}$		
		10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}
c_∞ (mM)	100	0.0053	0.0534	0.5278
	1	0.0534	0.5278	3.4171
	0.01	0.5278	3.4171	7.9562

与介电液滴电泳类似，介电固体颗粒电泳中将外加电场 E_∞ 与电泳速度 $\mathcal{U}$ 相关联的核心约束条件是颗粒所受合力 F_{tot} 为零，这是一个典型的隐式约束。定量描述上，其表达形式与式 (4.38) 基本相同，只需将其中麦克斯韦应力替换为界面电荷所受的电场力即可。在直接数值模拟中，若坐标系选取为远场处保持静止的背景坐标系，则需要随颗粒运动而实施采取网格更新并对界面附近网格作自适应加密，

这将带来难以承受的额外计算代价；即使采用不必进行网格更新的背景网格法，其在处理电动输运这类界面多物理输运时也将面临界面力解析精度的挑战。因此，在实际模拟中，通常将坐标系取为与介电液滴类似的牵连坐标系、即与固体颗粒相对静止。此时，在稳态条件下的电泳速度被转换为远场条件 $\mathbf{u}(r \rightarrow \infty) = -\mathcal{U}\mathbf{e}_x$ ，其余物理量均保持不变。

然而，为了计算给定外加电场 E_∞ 下通过前述受力约束隐式对应的电泳速度，采用通常的打靶法即逐点尝试的计算量难以接受，故这里参考真实物理过程采取一种有效的近似优化策略，以实现颗粒速度从初始为零到最终电泳速度 $\mathcal{U}$ 的顺利过渡。具体而言，通过设置颗粒运动的实时远场速度 $\mathcal{U} \equiv \mathcal{U}_{\infty,t}$ 及其受力的近似运动方程

$$\frac{d\mathcal{U}}{dt} = \frac{F_{\text{tot}}}{m_{\text{virtual}}}, \quad (\text{C.1})$$

即可在适当的参数条件（固体颗粒的质量 m_{virtual} ）下使上述远场速度 $\mathcal{U}_{\infty,t}$ 最终收敛到 $F_{\text{tot}} = 0$ 对应的电泳速度 $\mathcal{U}$ ，如图 C.1 所示。需要注意的是，由于实时远场速度 $\mathcal{U}$ 与同一时刻的颗粒运动速度 $\mathcal{U}_p$ 在固体颗粒启动阶段并非完全相等，因此上述运动方程仅反映了中若将远场速度替换为颗粒运动速度则只能近似成立。由此可见，需要适当选取固体颗粒的质量以确保颗粒受力发生速度变化的非定常时间尺度与远场速度通过动量扩散到颗粒附近的粘性时间尺度相互匹配。

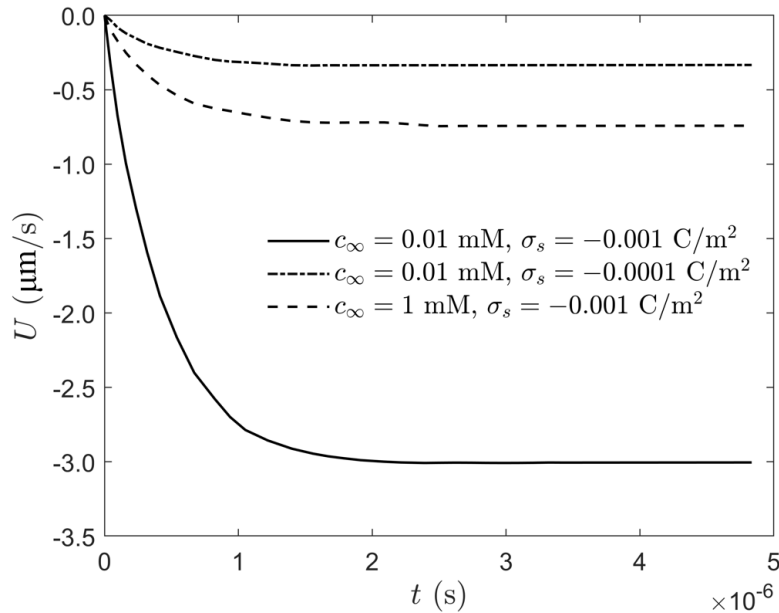


图 C.1 不同条件下固体颗粒电泳启动阶段的速度演化

采用与 Henry 解类似的电势和离子准平衡分布假设，最终计算得到的介电固体颗粒的电泳迁移率 $\mathcal{V}_{\text{cal}}$ 与 Henry 解析解 $\mathcal{V}_{\text{Henry}}$ 的对比如表 C.2 所示，其中相对

误差定义为 $\mathcal{R} \equiv (\mathcal{V}_{\text{cal}} - \mathcal{V}_{\text{Henry}})/\mathcal{V}_{\text{Henry}} \times 100$ (%), 参数 c_∞ 和 σ_s 的单位分别为 mM 和 C/m^2 , 电泳迁移率 $\mathcal{V}$ 的单位为 $(\mu\text{m s}^{-1})/(\text{V m}^{-1})$ 。容易看到, 二者在 $\zeta \lesssim 1$ 时吻合良好, 而 Henry 解在 ζ 较大时显著高估了 $\mathcal{V}$, 这是由于其忽略了高表面带电量的非线性本构引起的, 同时也与计算域尺寸有限带来的离散误差有关。在考虑离子浓度的对流及电迁移弛豫条件下, 将诱发离子浓度极化效应并导致类似结果。

表 C.2 不同溶液浓度和界面带电量下的介电固体颗粒无量纲电泳迁移率

参数设置 (c_∞, σ_s)	直接模拟值 $\mathcal{V}_{\text{cal}}$	Henry 解析解 $\mathcal{V}_{\text{Henry}}$	相对误差 $\mathcal{R}$
$(100, -1 \times 10^{-4})$	-7.7508×10^{-3}	-7.6959×10^{-3}	0.713
$(100, -1 \times 10^{-3})$	-7.7500×10^{-2}	-7.6959×10^{-2}	0.703
$(100, -1 \times 10^{-2})$	-7.6663×10^{-1}	-7.6959×10^{-1}	0.385
$(1, -1 \times 10^{-4})$	-6.0925×10^{-2}	-6.0671×10^{-2}	0.419
$(1, -1 \times 10^{-3})$	-6.0451×10^{-1}	-6.0671×10^{-1}	0.363
$(1, -1 \times 10^{-2})$	-4.245×10^0	-6.0671×10^0	30.032
$(0.01, -1 \times 10^{-4})$	-2.7573×10^{-1}	-2.8156×10^{-1}	2.071
$(0.01, -1 \times 10^{-3})$	-2.5192×10^0	-2.8156×10^0	10.527
$(0.01, -1 \times 10^{-2})$	-8.5871×10^0	-2.8156×10^1	69.502

附录 D 间断界面模型下两相平行电渗的解析解推导

这里将给出间断界面模型下两相平行电渗解析解的推导过程，该解析解可为扩散界面数值算法的理论结果验证与实验测量确认奠定基础。

首先写电势满足的静电场泊松方程

$$\epsilon_\alpha \frac{\partial^2 \varphi_\alpha}{\partial y^2} = -\rho_{e,\alpha}, \quad (\text{D.1})$$

其边界条件为固壁处的给定电势条件

$$\left(\varphi_1 - \varphi_\infty^{(1)} \right) \Big|_{y=d_1} = \zeta_{\text{sl}}^{(1)}, \quad \left(\varphi_2 - \varphi_\infty^{(2)} \right) \Big|_{y=-d_2} = \zeta_{\text{sl}}^{(2)}, \quad (\text{D.2})$$

和液液界面的连接条件

$$(\varphi_1 - \varphi_2) \Big|_{y=0} \equiv -\Delta_1^2 \varphi_s, \quad \left(\epsilon_1 \frac{\partial \varphi_1}{\partial y} - \epsilon_2 \frac{\partial \varphi_2}{\partial y} \right) \Big|_{y=0} = -\sigma_{\text{II}}. \quad (\text{D.3})$$

注意这里采用了间断界面模型，因此忽略了溶剂混合层的介电常数连续过渡，且各物性参数和电势在界面 $y = 0$ 处可能出现间断跳跃。不同相的体相物性和物理场量将采用下标 $\alpha (= 1, 2)$ 分别标记水相和油相，而 $\varphi_\infty^{(\alpha)}$ 记为 α 相内电中性区域的电势。值得注意的是，与前人研究通常只包含后两者相比，此处包括非均衡分配、特异性吸附和溶剂混合层电势跳跃等带电特征均已包含在上述界面连接条件中^[?]]。具体而言， $\Delta_1^2 \varphi_\infty = \varphi_\infty^{(2)} - \varphi_\infty^{(1)}$ 是非均衡分配带来的界面分布电势， σ_{II} 是特异性吸附引起的界面电荷密度， $\Delta_1^2 \varphi_s$ 则是溶剂混合层两侧的有效电势跳跃。在本小节中，上述三个参数可独立调节，尽管 $\Delta_1^2 \varphi_s$ 来源于溶剂混合层的有限电容因此应当依赖于两侧总分布电势 $\Delta_1^2 \varphi_\infty$ 和界面电荷密度 σ_{II} 。下面的间断界面解析解将用于定性理解扩散界面模型，进而采用半经验的理论关联式给出前者 $\Delta_1^2 \varphi_s$ 的具体形式。

选取 $\varphi_\infty^{(1)}$ 为电势的参考零点并置 $\tilde{\varphi}_1 = \varphi_1$ 和 $\tilde{\varphi}_2 = \varphi_2 - \Delta_1^2 \varphi_\infty$ ，平衡态离子浓度满足玻尔兹曼分布

$$\rho_{e,\alpha} = \sum_i z_i e n_i^{(\alpha)} = \sum_i z_i e n_{i,\infty}^{(\alpha)} \exp \left(-\frac{z_i e \tilde{\varphi}_\alpha}{k_B T} \right). \quad (\text{D.4})$$

采用 $\max \left\{ \left| \zeta_{\text{sl}}^{(\alpha)} \right|, \left| \Delta_1^2 \varphi_\infty \right|, \left| \sigma_{\text{II}} \lambda_{\text{D},\alpha} / \epsilon_\alpha \right| \right\} \ll V_T \equiv k_B T / e$ 假设下的 Debye-Hückel 近似，可获得线性化的泊松-玻尔兹曼方程

$$\lambda_{\text{D},\alpha}^2 \frac{\partial^2 \tilde{\varphi}_\alpha}{\partial y^2} = \tilde{\varphi}_\alpha. \quad (\text{D.5})$$

其中, 相 α 中包含各溶质离子 i 的电解质溶液的德拜长度为

$$\lambda_{D,\alpha} = \left[\frac{e^2}{\epsilon_\alpha k_B T} \sum_i z_i^2 n_{i,\infty}^{(\alpha)} \right]^{-1/2}. \quad (D.6)$$

上述电势控制方程对应的边界条件和界面条件为

$$\tilde{\varphi}_1|_{y=d_1} = \zeta_{sl}^{(1)}, \quad \tilde{\varphi}_2|_{y=-d_2} = \zeta_{sl}^{(2)}, \quad (D.7)$$

和

$$(\tilde{\varphi}_1 - \tilde{\varphi}_2)|_{y=0} = \Delta_1^2 \varphi_\infty - \Delta_1^2 \varphi_s, \quad (D.8)$$

$$\left(\epsilon_1 \frac{\partial \tilde{\varphi}_1}{\partial y} - \epsilon_2 \frac{\partial \tilde{\varphi}_2}{\partial y} \right) \Big|_{y=0} = -\sigma_{ll}. \quad (D.9)$$

不可压缩流满足 Stokes 方程

$$0 = \eta_\alpha \frac{\partial^2 u_\alpha}{\partial y^2} + \rho_{e,\alpha} E, \quad (D.10)$$

其带电固壁处的边界条件为

$$u_1|_{y=d_1} = 0, \quad u_2|_{y=-d_2} = 0, \quad (D.11)$$

而液液界面的界面条件为

$$(u_1 - u_2)|_{y=0} = 0, \quad \left(\eta_1 \frac{\partial u_1}{\partial y} - \eta_2 \frac{\partial u_2}{\partial y} \right) \Big|_{y=0} = -\sigma_{ll} E. \quad (D.12)$$

为求解上述线性控制方程组, 对物理量作如下的无量纲化

$$y_\alpha = y/d_\alpha, \quad H_\alpha = d_\alpha/\lambda_{D,\alpha}, \quad (D.13)$$

$$\Phi_\alpha = \tilde{\varphi}_\alpha/V_T, \quad U_\alpha = u_\alpha(d_1 + d_2)/v_1.$$

其中 $v_\alpha = \eta_\alpha/\rho_\alpha$ 为相 α 的运动粘度。采用待定系数法, 可解得

$$\Phi_1 = f_1 \frac{\cosh y_1 H_1}{\cosh H_1} + (Z_1 - f_1) \frac{\sinh y_1 H_1}{\sinh H_1}, \quad (D.14)$$

$$\Phi_2 = f_2 \frac{\cosh y_2 H_2}{\cosh H_2} - (Z_2 - f_2) \frac{\sinh y_2 H_2}{\sinh H_2}, \quad (D.15)$$

及

$$U_1 = U_{EO,1}^{(1)} (\Phi_1 - Z_1) - \frac{\chi U_s}{1 + \chi} (1 - y_1), \quad (D.16)$$

$$U_2 = U_{EO,1}^{(2)} (\Phi_2 - Z_2) + \frac{U_s}{1 + \chi} (1 + y_2). \quad (D.17)$$

从这一结果, 容易获得固壁处的界面电荷密度

$$\sigma_{sl}^{(\alpha)} = \frac{\epsilon_\alpha V_T}{\lambda_{D,\alpha}} [f_\alpha \tanh H_\alpha + (Z_\alpha - f_\alpha) \coth H_\alpha] \equiv \frac{\epsilon_\alpha V_T}{\lambda_{D,\alpha}} Q_\alpha. \quad (D.18)$$

通过代数计算，容易将电势和速度剖面 Φ_α 和 U_α 采用固壁电荷密度 Q_α 重新表达

$$f_\alpha = \frac{Q_\alpha - Z_\alpha \coth H_\alpha}{\tanh H_\alpha - \coth H_\alpha} \quad (\text{D.19})$$

最终结果可进一步通过线性变换 $(Z_1, Z_2) = \mathbf{Z}(Q_1, Q_2)$ 和 $(f_1, f_2) = \mathbf{f}(Q_1, Q_2)$ 获得，但其形式较复杂、这里不再赘述。

下面讨论上述结果中的特征参数，其中描述剖面形状的几何参数定义为

$$f_1 = \frac{Z_1 + BZ_2/A}{1 + B} + \left(\frac{Q_s + BZ_d}{1 + B} \right) \cosh H_1, \quad (\text{D.20})$$

$$f_2 = \frac{BZ_2 + AZ_1}{1 + B} + \left(\frac{Q_s - Z_d}{1 + B} \right) \cosh H_2, \quad (\text{D.21})$$

和

$$U_{\text{EO},\beta}^{(\alpha)} = \frac{U_{\text{EO}}^{(\alpha)}(d_1 + d_2)}{\nu_\beta}, \quad U_{\text{EO}}^{(\alpha)} = \frac{\varepsilon_\alpha V_T E}{\eta_\alpha}, \quad (\text{D.22})$$

$$U_s = U_{\text{EO},1}^{(1)} (\Phi_1(0) - Z_1) - U_{\text{EO},1}^{(2)} (\Phi_2(0) - Z_2). \quad (\text{D.23})$$

而体现物理机理的特征参数为

$$\begin{aligned} Z_\alpha &= \frac{\zeta_{\text{sl}}^{(\alpha)}}{V_T}, \quad Q_s = \frac{\sigma_{\text{ll}}/V_T}{(\varepsilon_1/\lambda_{\text{D},1}) \coth H_1}, \quad Z_d = \frac{\Delta_1^2 \varphi_\infty - \Delta_1^2 \varphi_s}{V_T}, \\ A &= \frac{\cosh H_2}{\cosh H_1}, \quad B = \frac{(\varepsilon_2/\lambda_{\text{D},2}) \coth H_2}{(\varepsilon_1/\lambda_{\text{D},1}) \coth H_1}, \quad \mathcal{X} = \frac{\eta_2/d_2}{\eta_1/d_1}. \end{aligned} \quad (\text{D.24})$$

由上可见， Q_s, Z_d 为液液界面的无量纲界面电荷密度和有效界面电势跳跃，而 $A, B, \mathcal{X}$ 为几何尺寸、扩散层电容、粘性切应力的有效比值。需要注意的是，上述结果的类似版本曾在部分前人研究中给出，但其未能正确体现其适用性和充分阐释其物理含义^[?]]。

个人简历、在学期间完成的相关学术成果

个人简历

2015 年 9 月考入清华大学航天航空学院工程力学（钱学森力学班）专业，2019 年 7 月本科毕业并获得工学学士学位。

2019 年 9 月免试进入清华大学航天航空学院攻读动力工程与工程热物理博士学位至今。

在学期间获得的学业奖励：

- 2025 北京市优秀毕业生（博士）
- 2023 清华大学博士生出席国际会议基金（A 级）
- 2021 清华大学研究生综合优秀奖一等奖（唐立新奖）
- 2019 清华大学博士生“未来学者奖学金”

在学期间完成的相关学术成果

期刊论文：

- [1] **Huang Y**, Wang M. Electrokinetic transport regulation at liquid-infused surface by liquid depletion and ion partition[J]. *Physical Review Fluids*, 2026, 6: 063702.
- [2] **Huang Y**, Wang M. Electrophoresis of charged dielectric droplet with ion concentration polarization effect[J]. *ELECTROPHORESIS*, 2026, e70118 (online).
- [3] **Huang Y**, Tian Z, Chen H, et al. Electrokinetic transport in saturated and unsaturated porous media: A pore-scale view[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2026, 349: 103755.
- [4] **Huang Y**, Wang M. Electrokinetic multiphase hydrodynamics[J]. *Applied Physics Reviews*, 2025, 12: 031322.
- [5] **Huang Y**, Wang M. Electrokinetics at liquid-liquid interfaces: Physical models and transport mechanisms[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2025, 342: 103518.
- [6] **Huang Y**, Wang M. Solvent mixing and ion partitioning effects in spontaneous charging and electrokinetic flow of immiscible liquid-liquid interface[J]. *Physical Review Fluids*, 2024, 9: 103701. (*Editors' Suggestion*)

- [7] **Huang Y**, Wang M. Nonnegative magnetoresistance in hydrodynamic regime of electron fluid transport in two-dimensional materials[J]. *Physical Review B*, 2021, 104: 155408.
- [8] **黄云帆**, 王沫然. 电动多相流体力学: 机理与应用 [J]. *力学学报*, 2025, 57: 2680.
- [9] **黄云帆**, 王沫然. 力学与数理融合: 浅谈相似性解方法 [J]. *力学与实践*, 2024, 46: 868.
- [10] Alizadeh A*, **Huang Y***, Liu F, et al. A streaming-potential-based microfluidic measurement of surface charge at immiscible liquid-liquid interface[J]. *International Journal of Mechanical Sciences*, 2023, 247: 108200.
- [11] Ran X*, **Huang Y***, Wang M. A hybrid Monte Carlo-discrete ordinates method for phonon transport in micro/nanosystems with rough interfaces[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2023, 201: 123634.
- [12] Liu W, **Huang Y**, Wang M. Instability and scaling transition near strongly polarized surfaces[J]. *Journal of Fluid Mechanics*. *Journal of Fluid Mechanics*, 2025, 1024: A8.
- [13] Lu X, Li Q, Yang G, **Huang Y**, Wang M. Geometry-mediated particle accumulation driven by nonhydrodynamic viscosity effect with flow control implications in porous media[J]. *Physical Review Fluids*, 2025, 10: 093304.
- [14] Zhang M, Tian Z, **Huang Y**, Wang M. Gas flow regimes and transition criteria in porous media[J]. *Physical Review Fluids*, 2025, 10: 024303.
- [15] Liu W, **Huang Y**, Wang M. Extended space charge and transport near ion-selective surfaces[J]. *International Journal of Mechanical Science*, 2025, 287: 109933.
- [16] Tian Z, **Huang Y**, Wang M. Analytical solution of inertia effect in high-speed flows through disordered porous media[J]. *Physical Review Fluids*, 2024, 9: L102101.
- [17] Li Q, Yang G, **Huang Y**, et al. Lattice Boltzmann method for particulate multiphase flow system[J]. *International Journal of Mechanical Sciences*, 2024, 273: 109217.
- [18] Li Y, **Huang Y**, Lu X, Wang M. Criteria of distribution transitions in dispersed multiphase systems based on an extended lattice model[J]. *Langmuir*, 2023, 39: 17021.
- [19] 刘彬, **黄云帆**, 王沫然. 纳尺度热传导中声子波动行为的物理及建模 [J]. *计算物理*, 2024, 41: 746.

会议论文：

- [20] 黄云帆, 王沫然. 高表面带电量介电液滴电泳的离子浓度极化效应研究: 中国力学大会-2025 [C]. 长沙, Accepted, 2025.
- [21] Huang Y, Liu W, Wang M. Electrokinetic multiphase flow at spontaneously charged liquid-liquid interface: A diffuse interface model with adsorption-induced interface charge: The 26th International Congress of Theoretical and Applied Mechanics (ICTAM2024)[C]. Daegu, South Korea, 2024.
- [22] Huang Y, Alizadeh A, Liu F, Wang M. Measurement of surface charge at immiscible liquid-liquid interface using streaming-potential-on-microfluidics: InterPore2023[C]. Edinburgh, UK, 2023.
- [23] 黄云帆, 王沫然. 基于流动电势的液液界面电荷密度测量方法: 第十二届全国流体力学学术会议 [C]. 西安, 2022.
- [24] 黄云帆, 王沫然. 微纳尺度低维电子输运的水动力学研究: 中国力学大会-2019 [C]. 杭州, 2019.

发明专利：

- [25] 王沫然, 黄云帆. 一种不混溶液体界面电荷密度原位测量方法、装置和系统: 中国, CN 118707295 B[P]. 2025-09-02.
- [26] 王沫然, 黄云帆, 刘凡犁. 一种测量液液界面电荷密度的方法及装置: 中国, CN 114216950 B[P]. 2024-04-12.

软件著作权：

- [27] 王沫然, 杨光, 陈航宇, 黄云帆. 多物理多相多尺度流动模拟软件 (μ^3 -FLOWS) V1.0. 登记号: 2024SR0160474.