

README

First version: 2024.11.28

Last updated: 2024.11.29

README

标题

信息

目录

什么是电动理学

为啥值得关注

核心图像、概念与人物

液液多相电动的历史渊源

液液界面带电

液液界面电动

为啥要研究液液多相电动

研究重要性

研究必要性

方法与结果

本系列研究的意义与贡献

标题

不混溶电解质溶液多相界面系统电动：对现象的历史回顾与对机理的初步探索

信息

Huang, Y. & Wang, M. Solvent mixing and ion partitioning effects in spontaneous charging and electrokinetic flow of immiscible liquid-liquid interface. *Physical Review Fluids* **9**, 103701 (2024). [http://doi.org/10.1103/PhysRevFluids.9.103701](https://doi.org/10.1103/PhysRevFluids.9.103701) (Highlighted as **Editors' Suggestion**)

Huang, Y. & Wang, M. Review of spontaneous charging and electrokinetic flow at liquid-liquid interface: phenomena, physics and methods (I-III). (to be submitted)

本文第一作者为2019级博士研究生黄云帆，清华大学工程力学系热物理专业。主要研究方向为电解质溶液中的电动流体力学、固体电子中的量子流体力学等复杂流体体系中的非常规输运机理，关注其界面或介观视角的物理化学动理学建模与升尺度理论，兼顾相关介观-宏观模拟算法开发和微流动实验平台搭建。曾获国家奖学金、唐立新奖学金、清华大学优秀学生干部、院系优秀助教等荣誉。已在Physical Review B、Physical Review Fluids等期刊发表 SCI 论文十余篇，申请/授权发明专利2项，获批软件著作权1项。本系列研究受到国家自然科学基金面上项目 (No. 12272207) 等资助，特此致谢。

个人主页：<https://huangyf15.github.io/>

课题组主页：[Moran Wang's Laboratory](#)

目录

- 什么是电动理学
 - 为啥值得关注
 - 核心图像、概念与人物
- 液液多相电动的历史渊源

- 液液界面带电
- 液液界面电动
- 为啥要研究液液多相电动
 - 研究重要性
 - 研究必要性
 - 方法与结果
- 本系列研究的意义与贡献

注：本文前半部分偏重综述，中间部分对应上述文章，最后部分为系列研究的总体概括。两部分存在内在逻辑关联，但也可独立成章，读者可按需阅读。

什么是电动理学

电动理学 (electrokinetics, 也可称作电动流体力学) 关注电解质溶液中带电表面附近溶质离子与溶剂分子流体背景的耦合输运，大致属于复杂流体力学 (complex hydrodynamics, 其关注复杂流体的非常规流动行为) 的分支。

为啥值得关注

- 电动理学是微纳表界面现象，连接了微纳技术和先进制造前沿
 - 如：生化病毒微流控检测、微化工限域体系构建、薄膜材料制备
- 电动理学是电·流多物理耦合，代表着外场驱动和能量转换可能
 - 如：流体界面电化学调控、盲端孔隙粒子输送、蒸腾作用发电
- 电动理学是带电多组分系统，可启发复杂多体强关联体系研究
 - 如：离子液体、电浆 (等离子体)、(固体电子) 费米液体等体系

核心图像、概念与人物

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新分布使界面附近正负电荷中心分离，从而积累异号等量净电荷层（此即广义上的双电层）形成相间电势差的现象。

对于电解质溶液中的带电界面，便产生了非平衡势场驱动界面附近净电荷溶液层中的离子迁移进而拖曳流体运动的可能性，这就是电动流动行为的最基本图像。

因此，溶液中的平衡态界面为何带电和界面净电荷层内离子如何分布，以及界面净电荷层附近离子非平衡输运与界面流动如何耦合，是电动流体力学关注的核心问题。

其中，固液界面的带电机理、双电层、颗粒电泳运动、流体电渗流动、双电层极化、双电层弛豫、离子浓度极化、表面电导等均是电动流体力学中的经典核心概念。

该领域在 20 世纪有不少代表性的国际学者，包括但不限于 P.J.W. Debye 和 L. Onsager、V.G. Levich、S.S. Dukhin 和 B.V. Derjaguin、D.A. Saville、I. Rubinstein 和 B. Zaltzman、R. J. Hunter、J.L. Anderson、L. Lyklema、R.F. Probstein、H. Ohshima 等。

液液多相电动的历史渊源

液液界面带电

不混溶液液界面的带电效应广泛存在，已有百余年的研究历史。

自 G. Quincke 在 1861 年最早发表对自发带电固液界面附近电动流动现象的研究不久，D.L. Chapman 便在 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，其中提到了最晚 1900 年人们便开始了对该类系统电毛细效应的实验测量，这也是可查的关于含电解质溶液的带电液液界面体系的最早研究，当时可大致归于电化学领域的研究范畴。在这篇文章中，Chapman 基于这一液液界面的实验系统，几乎与 M. Gouy 同时建立了扩散双电层模型，而后者则是针对固液界面提出的纯理论模型。水银界面系统以及 Chapman 的理论模型极大地启发了后续一般带电界面附近双电层结构理论的发展，如后来 D.C. Grahame 在 1947 年对电毛细效应的深入研究等。

与水银界面不同，油水界面自发带电的发现则主要来自胶体与界面科学领域在 1911 年前后对电解质影响乳液系统稳定性的实验研究，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，相关研究后来也陆续拓展到气泡体系。然而，油滴两侧可能存在分配带电的双侧扩散层理论直到 1940 年前后才由 E.J.W. Verwey 和 K.F. Niessen 提出。

尽管油水界面的分配带电机理早已提出，但由于在传统乳液体系中通常只涉及简单无机离子组成的电解质溶液，且其中的非水相侧通常导电性较差，界面的分配带电效应对油滴带电的影响并不显著，因此传统油水界面体系中的分配带电效应始终未引起胶体与界面科学领域的足够重视。而在另一边，以细胞膜为代表的生物膜对组分（尤其是离子）的选择透过性是其维持其正常生理功能的重要特征，这引发了胶体科学界对离子选择性膜跨膜运输机理的研究，其最早可追溯到 1890 年。不混溶电解质溶液界面 (Interface between Two Immiscible Electrolyte Solutions, 简称 ITIES) 系统由于具有与离子选择性膜的诸多相似性，自 1909 年起逐渐引起了该领域学者的关注。

然而，尽管此时已有胶体与界面科学的研究关注电解质对 ITIES 体系平衡态相间电势差的影响，但直到 1956 年左右才开始有学者关注该系统的跨界面离子电流，而电化学领域对 ITIES 跨界面非平衡离子输运及界面离子分布结构开展全面研究则要等到 20 年以后。1976 年，在一篇采用滴汞电极装置研究 ITIES 电解行为的实验文章中，J. Koryta、P. Vanysek 和 M. Brezina 正式提出了 ITIES 这一概念，该名词也一直沿用至今。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。

液液界面电动

有趣的是，液液界面的电动流动研究与液液界面带电机理的认识发展密切相关。实际上，由于电动流动来源于界面附近的净电荷层，因此其描述很大程度上依赖于对界面带电机理和电荷分布特征的准确理解。

回顾历史，液液界面的电动流动现象最晚在 1914 年就已经被关注到，如 H.A. McTaggart 在 1914 年通过实验研究发现电解质溶液中的气泡在外电场作用下将产生定向迁移，这一现象后来也被 M. Mooney 在 1924 年在电解质溶液中的液滴体系观察到，而 H.B. Bull 和 R.A. Gortner 则在 1931 年采用特制装置成功测量到了气液和油水界面的流动电势。然而，直到 Grahame 提出水银界面电毛细效应与双电层结构理论的 1950 年前后，A. Frumkin 和 V. Levich 等才建立了水银液滴在外电场下定向迁移等典型电动流动现象的电毛细有效理论，这也在一定程度上促成了 Levich 的重要著作《物理化学流体力学》，由此标志了物理化学流体力学这一新的交叉学科领域的诞生。

而在 Verwey 等人于 1939 年提出油滴界面双侧扩散层理论之后不久，F. Booth、D. Jordan 和 A.J. Taylor 以及 A.I. Fedosov 等也在 50 年代相继开展了乳液胶粒在外电场下定向迁移的初步理论研究，尽管 Booth 理论和 Jordan 理论仍然继承了当时有关固液界面电动流动理论的缺陷，而 Fedosov 理论则继承了 Frumkin 和 Levich 的电毛细分析方法因而也存在适用性的疑难。另外，R.A. Millikan 于 1911 年开展的著名的油滴实验采用高压电形成的油滴喷雾首次给出了元电荷存在的证据，这也使得利用外电场实

现导电性较差的介电液体界面变形运动的控制逐渐进入了人们的视野，并于 60 年代在 G.I. Taylor 和 J.R. Melcher 等人的推动下形成了电流体力学这一领域。

经历了 60 余年与固液界面电动的同步发展，液液界面的电动流动机理研究已经取得了长足的发展，特别是对于金属液滴和介电液滴的研究。不过，导电介电液滴相关的电动多相流动机理仍然不够清晰，其中就包括 ITIES 体系。

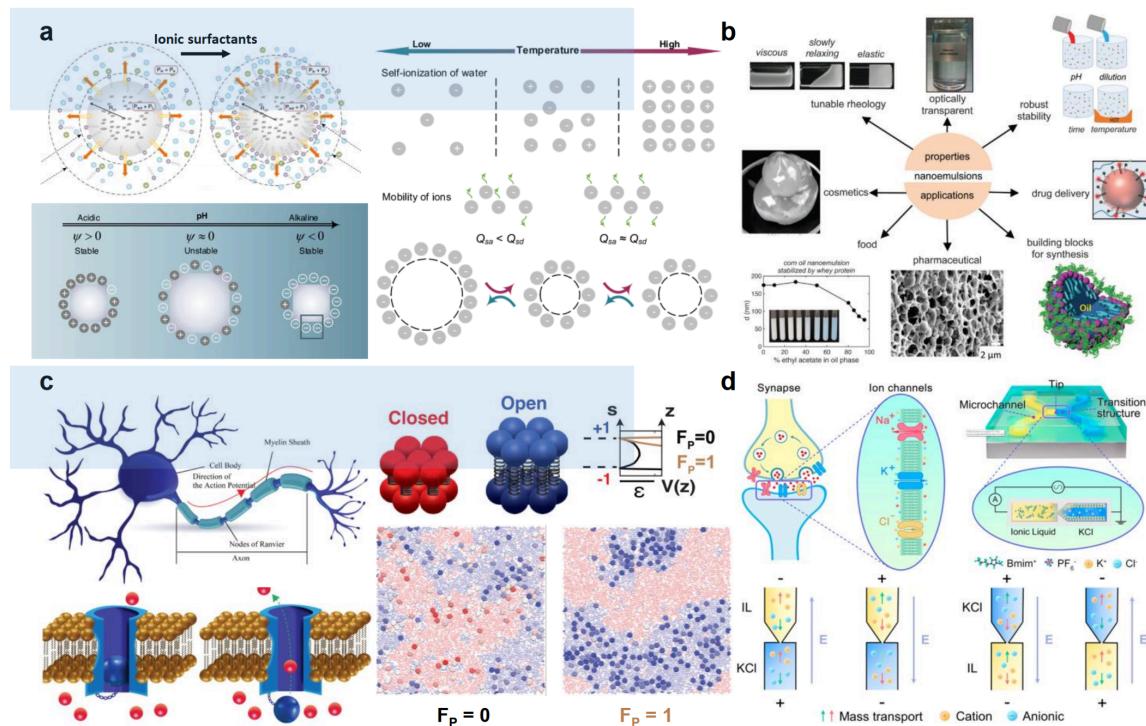
为啥要研究液液多相电动

本文将重点关注可自发带电的不混溶油水界面系统，并研究油水界面自发带电而产生的电动多相流动机理。这里，水相指导电性较好的强电解质水溶液，而油相则指可能含电解质的不混溶有机相，因此也就包括 ITIES 体系。

研究重要性

油水界面可自发带电和电动流动，这为多相流动系统的理性设计与主动调控提供了新的可能。电动流体力学现象来源于电解质溶液中带电界面附近带净电荷的流体层，液液界面电动多相流动则进一步涉及多相界面变形运动与离子界面输运耦合行为。因此，界面附近净电荷层对外场激励的敏感性赋予了藉由多物理场调控多相流动的潜力，由此也在界面张力及其梯度等传统多相界面调控策略基础上增加了许多重要维度。实际上，自发带电油水界面的电动多相流动现象在生物医药、先进制造、资源环境、新能源等领域均有广泛应用。

这里以多相界面自发带电与离子输运相关的各类应用场景为例，简要介绍以不混溶电解质溶液界面为代表的带电液液界面电动的重要应用。



多相界面的自发带电与胶体粒子的稳定性密切相关，并将影响其后续的动力学演化过程。近年来，随着微纳化工技术和显微观察能力的不断进步，纳米气泡因在能源生物化工等领域的潜在应用而引发了广泛关注。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，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。不仅如此，纳米气泡在表面或体相的成核演化过程对电解制氢中气泡生长等后续动力学行为也有重要影响，近年来对此已有实验表征与多尺度模拟等研究，但其相关具体物理机制尤其是界面带电的影响还不

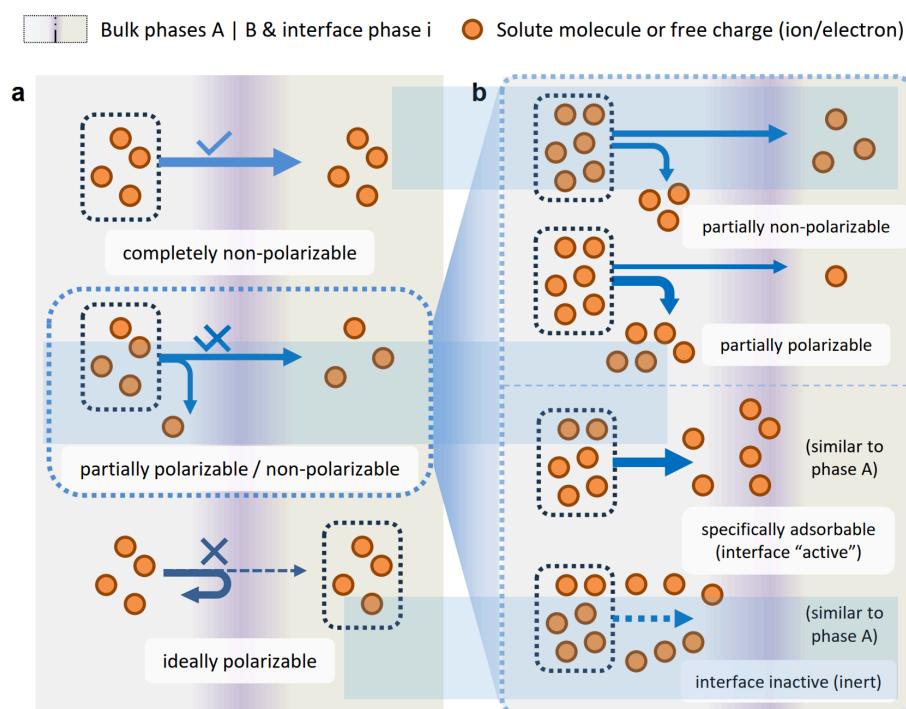
甚清晰。此外，微纳尺度下的离子限域效应也有望促进化学合成的发展，以微米液滴为代表的胶体粒子也由此提供了良好的平台。

液液多相界面既天然具有对跨界面输运离子的选择性，还表现出许多其他体系难以具备的法向可变形与切向易流动性特征，这使其可能适于作为生物膜跨膜运输的人造模拟体系。实际上，20世纪20年代便有学者猜想液液界面带电与细胞膜的离子选择性密切相关，而在50年代建立的用于描述动作电位发放的Hodgkin-Huxley模型和后续结构生物学对通道蛋白构象的成像则进一步确认了离子通道与电生理行为的关联。现在已经知道，离子通道是生物膜跨膜运输的重要结构，其中通道蛋白在生化刺激下的构型改变是其具有动态离子选择性的重要机制。由于可变构型的离子选择性界面常常具有可调整的滞回线特征，因此相应的仿生忆阻器体系常见于类脑计算或计算神经科学中，甚至已经用于构建简单的神经网络计算体系和离子电子耦合输运元件。界面的离子选择性与跨界面离子输运的非对称性密切相关，许多研究借鉴纳米流控或化工领域的通用做法，采用输运位点固定的离子通道或离子选择性膜。这一做法可以在一定程度上实现基于忆阻器元件的仿生计算体系构建，但难以捕捉与离子通道构型转换与分布演化的动力学行为。

考虑到不混溶电解质溶液界面兼具离子选择性、软界面流动性与协同离子跨界面输运等特征，因此适于构建同时满足生物离子通道机理研究需求的系统。近年来，不混溶电解质溶液界面系统已在生化系统中作为电化学扫描探针和阿升移液器被广泛应用，也已有研究初步探索了基于纳米器件构建类突触系统的可能性，后续或可类比在囊泡界面耦合环状分子进一步完善相关研究。

研究必要性

液液界面具有众多独特物理特征，将有助于启发界面电动流动从单相向多相新奇现象的拓展延伸。除水银-电解质溶液界面外，不混溶液液界面一般并非严格平整的几何面，而是存在亚纳米厚度的溶剂混合层。从微观机制上讲，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余能量等有关。这在一定程度上类似于固液界面上的原子级粗糙度，但液液界面还具有自身流动性和溶质可滑移特征，这一点与固液界面十分不同。在宏观建模中，该溶剂混合层常等效为物理量间断分布在两侧的Gibbs分割面。



与经典的固液界面相比，液液界面在溶剂物性与离子分布、流体运动与离子输运等方面均呈现显著差异，其基本特点包括

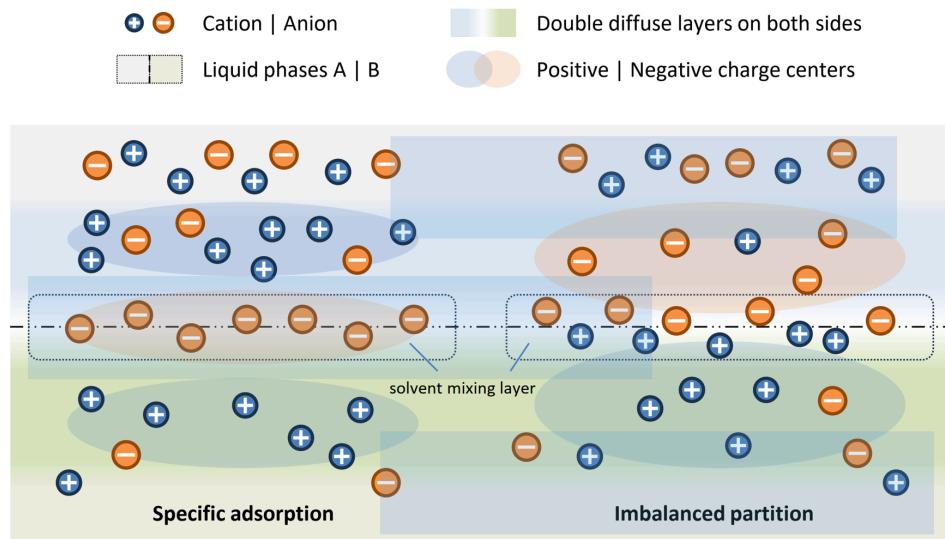
- 溶剂物性连续过渡：溶剂物性和场量沿界面法向穿越溶剂混合层连续变化
- 离子可透过易吸附：离子在溶剂混合层附近可呈现出分配和吸附行为

- 流体可变形易流动：界面可沿法向变形或沿切向在剪应力或外场下流动
- 离子可滑移易极化：界面离子在外场下沿界面滑移积累甚至可跨界面输运

因此，液液界面的易流动性、离子易吸附性与可透过性使得界面离子的行为与带电固液界面系统相比更加多样。而除背景流场和外电场外，净电荷层中的带电组分也会在温度场和浓度场梯度作用下引发界面传质与流动的电动耦合输运。这都进一步丰富了带电液液界面可能的电动流动行为。除独立液液界面系统在微纳尺度或界面附近存在外场时的电动流动作用尤为显著外，带电液液-固液界面的水动力学耦合以及可能的表界面微观相互作用也是液液界面电动多相流动区别于传统固液界面电动流动的重要特征，其中后者在本质上也属于微纳尺度现象。

由此可见，电动多相流动蕴含的理论层次与传统固液界面电动相比更为丰富，这既带来了可能性也意味着具有更多挑战。实际上，对于不混溶液液界面的自发带电和电动流动，目前研究仍然很不充分。

这里将仅关注其中最基础的两个特征，并开展初步的探索。一方面，液液两相溶剂混合层厚度可能与双电层厚度相当，将对双电层电容充电以及粘性剪切应力带来调整效应，因此扩散界面效应可能对双电层内的带电和电动行为有重要影响。另一方面，除了固液界面常见因界面基团解离引起的吸附带电外，不混溶电解质溶液界面还会产生在两相溶剂内部产生离子分配效应，后者与所谓“软颗粒”因为存在聚电解质凝胶层而呈现分配带电行为类似，但显然液液界面的净电荷层在 Maxwell 切应力下会产生剪切应变率而导致流动，这与固体通过弹性变形抵抗剪切的行为十分不同。



尽管液液界面带电和电动的溶剂混合与离子分配行为可能十分关键，但目前研究仍然鲜有研究关注。不仅如此，过往对液液界面电动流动的研究通常将界面带电机理（涉及界面物理化学）和界面电动流动（涉及电耦合流体力学）解耦开来，因此仍然缺少对带电液液界面系统基于真实物性和带电机理的吸附与分配带电相互耦合影响的讨论。在一定程度上，这一方面可能来源于当前扩散界面模型中仍然缺乏两种带电机理的统一描述，另一方面也可能由于电动多相流体力学所具有的交叉学科特征带来的跨学科文献梳理困难和学术沟通阻碍。

方法与结果

本文基于修正 Gibbs 自由能，采用准平衡热力学的视角给出了这样对分配和吸附带电的统一描述，并通过微通道内两相平行电渗流初步讨论了液液界面迥异带电特征引发的新奇电动行为。

具体而言，这里采用 Cahn-Hilliard 相场模型和连续力模型的 Navier-Stokes 方程，实现了扩散界面描述。主要贡献是将溶质离子与溶剂的相互作用势 $\Delta g_i(\phi)$ 嵌入了离子输运方程，其在电化学准平衡条件下表现为修正 Poisson-Boltzmann 方程

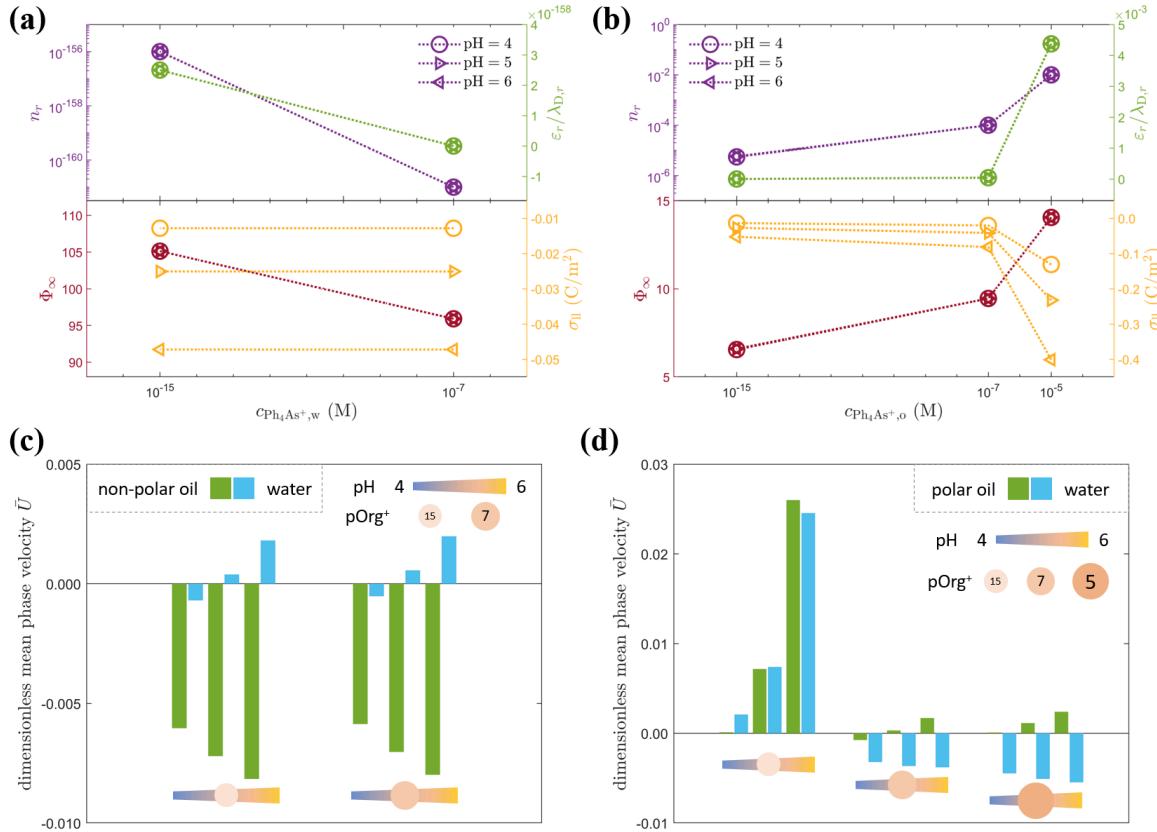
$$n_i = n_{i,w} \exp \left[-\frac{z_i e \varphi}{k_B T} - \frac{\Delta g_i(\phi)}{k_B T} \right]$$

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

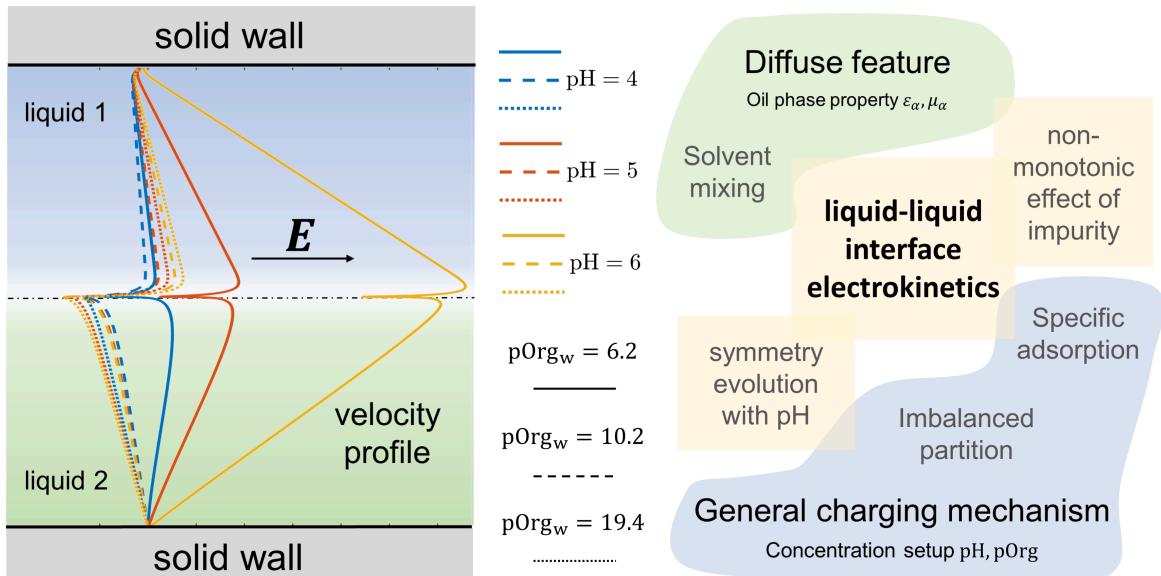
以及每一相 α 内部的电中性方程和可能的弱电解质解离平衡

$$\sum_i n_i^\alpha = 0, K_{ii}^\alpha = n_i^\alpha n_{\bar{i}}^\alpha.$$

由此结合适当的边界条件即可构成对给定液液界面电动多相系统的完整描述。这一描述可看作是更完整的修正 Poisson-Nernst-Planck 方程在弱外场条件下的正则摄动形式。



基于上述液液界面带电和电动模型，通过与间断界面模型的理论解和平直界面技术实验结果的对比，揭示了介电常数比和粘度比对电动多相流动行为的影响，并给出了非均衡分配带电条件下溶剂混合层电势跳跃的半经验关联式，同时给出了粘度插值函数的建议形式。文章最后讨论了耦合真实界面带电机理的液液两相平行电渗流系统，给出了不同 pH 和杂质浓度条件下，油水两相流量比借由界面带电机制与化学环境参数的依赖关系，发现其存在对杂质浓度的非单调依赖。



本系列研究的意义与贡献

近年来，已有相关文献关注油水界面电动多相流动在理论与应用层面的可能未来发展方向。与前人不同地，本系列研究将电动多相流动的研究体系从油侧为纯介电液体的体系拓展到油侧为导电介电体的 ITIES 体系，这一变化将使其与传统固液界面的电动流动行为特征呈现出根本性的差别。这既来源于跨界面离子准平衡或非平衡输运将使得界面两侧电动输运行为呈现出强耦合特征，又来源于其导电介电特征在一定意义上具有介于金属液滴和纯介电液滴界面特性之间的性质。

从电动多相流动多学科交叉的发展历史中可知，电动多相流体力学的研究始终随着不同学科视野和材料体系的引入而获得新的发展。从广义上讲，其研究对象还应包括先进制造领域关注的液态金属、新能源领域关注的离子液体以及生物化工领域关注的双水相/双有机相电解质溶液等系统。考虑到对这些系统的研究方兴未艾、尚未形成完整体系，因此暂且不作为本文的重点。

同时也可以发现，由于电动多相流体力学涉及的学科面非常广，而不同学科在类似研究对象的关注角度十分不同，因此相关研究呈现出了一种多学科交替发展的有趣特征。这也意味着电动多相流动的相关文献极为分散，有关研究散落于电化学和传递理论、胶体科学和界面物理化学、多相流体力学、电耦合力学和电流体力学等不同子领域的专著和论文中，这为其机理研究带来了一定困难。

本文发展的液液界面带电与电动模型和针对模型系统的研究，为后续可能的复杂电动多相流动系统开辟了可能的道路。特别地，本文在附录中详细讨论了真实界面带电机理、基于修正 PNP 方程的扩散界面模型摄动形式推导、间断界面模型解析解及物理意义、真实物性下带电机理求解等内容，可为后来的研究提供详尽的参考。

需要指出的是，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非首创，其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，在胶体颗粒系统、电解质溶液系统、固体电子系统、低温等离子体系统等输运建模中的广泛应用也早已有之（甚至能追溯到百余年前，具体见[推文](#)），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，而 ITIES 系统平衡态带电机理建模中也有将复杂相互作用势（如镜像势、关联势）纳入 Poisson-Boltzmann 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，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。

本文首次将粒子在界面两侧的分配和内部向界面的吸附行为同时纳入考虑，并进一步引入带电组分在（部分不可极化的）液液界面附近非平衡输运的研究，这种贴合物理而非机械唯象的做法能够十分方便地拓展到各种复杂的微纳尺度离子在液液界面输运机理的研究中。当然，细心的读者也会发现这也自然地引出了本文模型的局限性，文章中也在合适位置对此进行了细致讨论，有望为后续限域表界面作用、电化学非准平衡输运、强外电场非微扰等条件下的研究方向提供基本思路。