表面去润湿时电荷如何分离

Aaron D. Ratschow, [1] Lisa S. Bauer, [1] Pravash Bista, [2] Stefan A. L. Weber, [2,3] Hans-J¨urgen Butt, [2] 和 Steffen Hardt[1], *

[1] *Institute for Nano- and Microfluidics, TU Darmstadt, Alarich-Weiss-Straße 10, D-64237 Darmstadt, Germany*
[2] *Max Planck Institute for Polymer Research,Ackermannweg 10, 55128 Mainz, Germany*[3] *Department of Physics, Johannes Gutenberg University,Staudingerweg 10, 55128 Mainz, Germany*(日期：2023年5月4日)

移动三相接触线处的电荷分离现象不仅存在于自然界中，也出现在技术应用过程中。尽管近年来相关实验研究不断增多，但电荷产生背后的物理机制仍不清楚。在此，我们确定了电荷分离的起源：后退接触线使电双层内的束缚表面电荷发生去润湿。该电荷强烈依赖于接触线附近的局部电双层结构，而这种结构受到气液界面和液体内部流动的影响。我们通过一个解析模型总结了电荷分离机制，该模型能够捕捉参数依赖关系，其结果与我们的实验和数值模拟相一致。电荷分离程度随接触角的增大而增强，随去润湿速度的增大而减弱。我们的研究揭示了后退接触线处电荷分离的普遍机制，该机制与多种动态润湿情景密切相关，并为接触角滞后等基础科学问题以及实际应用提供了理论基础。

arXiv:2305.02172v1 [cond-mat.soft] 3 May 2023

液滴与固体表面的相互作用在许多自然和技术过程中发挥着作用。在自然界中，生物进化出了能够让液滴轻易滚落、避免污损的表面 [1]，也进化出了用于收集雾水的表面 [2]。依赖液滴与表面相互作用的技术应用包括喷墨打印 [3], 、冷凝传热 [4, 5], 、开放式液滴微流控 [6, 7], ，以及将喷雾液滴施用于植物叶片 [8], 等。在许多这类情形中，动态润湿发挥着关键作用，因为固-液-气三相接触线会沿表面移动。

早在几十年前，人们就注意到沿表面滑动的水滴会获得电荷 [9], ，但直到最近，这一现象才成为密集研究的焦点 [10–22]。滑动起电可能是人们期望的现象，也可能是不希望发生的现象。在半导体制造过程中，用水溶液冲洗晶圆时产生的静电放电会损坏晶圆 [23–25]。另一方面，液滴获得的电荷可用于能量采集[11, 14–16, 26, 27]。水滴撞击植物叶片时，自然界中也会发生滑动起电 [28] ，但导电基底会抑制这种现象 [29]。最近，对水滴沿多种不同表面滑动的实验表明，带电会显著影响液滴的运动 [29]。研究发现，液滴与其留下的表面电荷之间的静电相互作用，其大小与不存在静电相互作用时液滴所受的摩擦力相当，甚至还会降低接触角。因此，在许多动态润湿情形中，液滴带电都具有根本重要性，并会深刻影响液滴沿固体表面的运动轨迹。

尽管液滴带电具有广泛的重要性，但液体与固体表面之间电荷分离的潜在物理机制仍不清楚。这种现象通常被归因于离子电荷 [30–32]。人们提出了基于表面化学的模型，并用数据进行拟合，但这些模型忽略了接触线附近的过程 [32, 33]。最近，有人提出了一种基于额外电子转移的电荷分离机制[19, 34]。然而，尚未建立可与实验数据对比的理论。本文提出一种理论，用以解释基于后退接触线附近传输过程的电荷分离机制，并将理论预测与实验数据进行比较。该理论不仅适用于沿表面滑动的液滴，也适用于其他涉及后退接触线的过程，例如液膜动力学 [35–39]。

影响电荷分离的因素——电荷分离的前提是：液体电解质（如水）接触最初不带电的固体表面时，表面会形成电双层（EDL）。电双层由束缚表面电荷和液体中的反电荷扩散层组成，其厚度为 $\approx 1-300\mathrm{nm}$，称为德拜长度 λ。电荷分离包含两个关键步骤。首先，表面获得束缚净电荷，并由扩散层屏蔽。其次，宏观上电中性的电双层在后退接触线处发生分离，去润湿表面上留下净电荷，而反电荷则在液体中积聚（图 1a）。表面化学性质、接触角和流体流动决定了接触线处电双层的结构，因而会影响电荷分离。

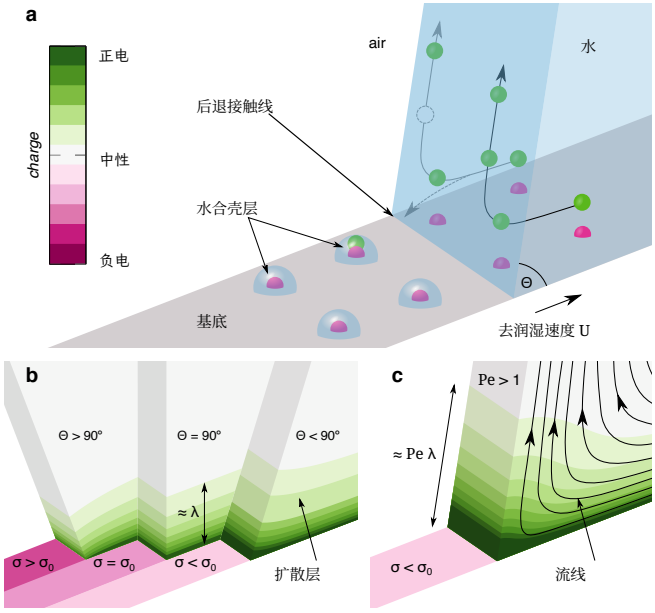

图1：**电荷分离示意图**。所有面板均显示三相接触线附近的后退液楔。负电荷和正电荷分别以绿色和粉色表示。**a**，基本电荷分离机制。随着三相接触线后退，束缚表面电荷从润湿区域转移到去润湿区域。这些电荷被水合壳层包围，其中一些水合壳层含有反电荷，因此会使电荷中和。**b**，接触角效应。图中绘出了低去润湿速度下，接触线附近接触角 θ 小于、等于和大于 $\pi/2 = 90°$ 时的电双层结构。扩散层（以德拜长度 λ表征）中的等电势线因气液界面的存在而发生弯曲，使表面电荷密度 σ 随接触角增大而增加（忽略原子尺度上的效应）。**c**，高去润湿速度下的流动效应，此时 P´eclet 数大于 1。沿平行于气液界面的流线发生的对流输运会使扩散层扩展。

为详细了解电荷分离，我们考察表面上最初被润湿的部分，以探究其如何带电、接触线接近时电双层如何变化，以及去润湿后会留下多少电荷。

表面化学 – 多种过程都可能使表面带电 [40]。对于一些表面（如 SiO_2），这些过程可以用以下反应示意性地描述（见方法） [32]

$$\mathrm{R{-}OH} \overset{K_\mathrm{A}}{\longleftrightarrow} \mathrm{R{-}O^-} + \mathrm{H^+}, \tag{1}$$

$$\mathrm{H^+} + \mathrm{R{-}OH} \overset{K_\mathrm{B}}{\longleftrightarrow} \mathrm{R{-}OH_2{}^+}, \tag{2}$$

含有活性表面位点 R–OH。表面电荷会受到液体内部电荷的屏蔽，并可通过 ζ电势 ζ量化；ζ电势是远离接触线处平衡状态下扩散层两端的静电势降。 [参见补充信息（补充信息）第 2 节。1]表面化学会产生依赖于 pH 的表面电荷，具体来说，存在一个零电荷点（零电荷点），此时电荷密度为零。常数 K_A 和 K_B 决定 ζ 和零电荷点。当扩散层中的局部离子浓度受到扰动时，平衡状态可能发生偏移，电势降也会偏离 ζ。我们将其记为 ϕ。当 pH >零电荷点时，表面电荷密度 σ 和电势 ϕ 为负电，并受去质子化过程支配（方程 1） [41]。去质子化的表面位点与液体中的质子处于平衡状态，而质子浓度取决于电势，通常以热电势$\phi_\mathrm{T} = kT/e \simeq 25$ mV 为基准表示（k：玻尔兹曼常数， T：温度， e：元电荷）。采用德拜–许克尔近似 $\phi/\phi_\mathrm{T} < 1$，去质子化（方程 1）导致的扩散层电势降如下（参见补充信息第 2.1 节）

$$\phi = -\frac{C\phi_\mathrm{T}}{1 + K^{-1}\,(1 - \phi/\phi_\mathrm{T})}, \tag{3}$$

远离接触线处的电势即为ζ电势ζ。平衡常数与ζ电势之间的关系为 $K = (\zeta/\phi_\mathrm{T} - 1)/(C\phi_\mathrm{T}/\zeta + 1)$（见补充信息 §2.1）。这里， $C = e\Gamma\lambda/(\varepsilon\phi_\mathrm{T})$（$\varepsilon$：液体介电常数）是表面活性位点密度的无量纲度量 Γ。远离接触线处的表面电荷，$\sigma_0 = \varepsilon\zeta/\lambda$，量化了去润湿过程中可能分离的电荷。靠近接触线时，表面电荷会受到接触角、流动和水合作用效应的影响（图 1）。我们发现这些效应彼此基本独立，可以分别理解，首先从接触角开始。

接触角效应 – 我们将接触线处的液体形状设想为楔形 [42]。图 1（b）显示了通过模拟获得的接触线附近液体中的电双层结构（见方法和 SI §1）。对于接触角 $\theta = \pi/2$，表示静电势恒定数值的等值线是平面的，电双层结构与远离接触线处的相同。然而，对于接触角 $\neq \pi/2$ ，等值线会受到液-气界面的显著扭曲；由于介电介质交界面处电场的跳跃条件以及水的高相对介电常数，该处的法向电场可以忽略不计 $\varepsilon_w \gg 1$。

在液体中，扩散层会屏蔽表面电荷并建立电中性。远离接触线时，局部表面电荷的反电荷沿壁面法向呈一维分布。然而，在接近接触线处，反电荷分布呈二维特征。对于 $\theta > \pi/2$，反电荷分布在更大的角域内；而对于 $\theta < \pi/2$，则分布在更小的角域内。由于较大的（较小的）角域能够容纳更多（更少）的反电荷，即使壁面电势相同，接触线附近的局部表面电荷也会对$\theta > \pi/2$ 增加、对 $\theta < \pi/2$减少。接触角对表面电荷密度的影响

由 [43],进行了定量分析；其推导出了无量纲壁面电势与表面电荷密度之比，即 $g(\theta) = \pi/(2\theta)$，适用于 $\pi/2$附近的角度。假设壁面电势近似恒定 $\phi = \zeta$ （见 SI §2.3），液体侧接触线处的表面电荷密度变为

$$\sigma_{\mathrm{CL}}(\theta) = \frac{\varepsilon\zeta}{\lambda g(\theta)}. \tag{4}$$

即使速度可以忽略不计，这种纯几何效应依然存在。

流动效应 – 由于液体会附着在固体表面上，接触线的移动会在楔形液体区域 [42]中诱发流动。流线沿着固-液界面和液-气界面，在接触线附近改变方向（图 1c）。因此，远离接触线处的流动平行于壁面，不会显著影响局部电双层结构。然而，靠近接触线时，流动方向会转为垂直于壁面。法向流动会影响电双层中的离子，并改变扩散层。以下论述中，我们考虑一个与接触线共同移动的参考系。

为了表征这种平流影响，我们引入 P´éclet 数，用以衡量平流输运相对于扩散输运的重要性。P´éclet 数定义为 $Pe = U\lambda/D$，其中德拜长度 λ是唯一的局部长度尺度，离子扩散系数为 $D \approx 1 \times 10^{-9}\mathrm{m}^2/\mathrm{s}$，去润湿速度为 U。对于 $U = 1\,\mathrm{cm/s}$ 和 $\lambda = 100\mathrm{nm}$，其值为 ≈ 1，表明了去润湿速度的影响。根据质量守恒，沿液-气界面的速度基本为 U （图 1c），且当接触角为 $\theta \simeq \pi/2$时，速度方向垂直于壁面。在德拜-亨克尔近似下，扩散层中的离子分布由平流-扩散方程支配；当壁面法向流动占主导时，该方程可简化为一维形式 [44]。对该方程进行解析求解（见补充信息 §2.1）可知，空间电荷和静电势会在有效长度 λ_{eff}上呈指数衰减，

$$\lambda_{\mathrm{eff}} = \frac{2}{\sqrt{Pe^2+4} - Pe}\lambda. \tag{5}$$

显然，流动会使接触线附近的扩散层扩张（图 1c）。我们观察到 $\lambda_{\mathrm{eff}}(Pe \ll 1) \simeq \lambda$和$\lambda_{\mathrm{eff}}(Pe \gg 1) \simeq Pe\lambda$，因此预测存在两个随速度变化的不同状态，稍后将对此进行讨论。

接触线处表面电荷密度的模型 – 我们已经确定，电双层结构取决于接触角，而且流动可以扩展扩散层。基于这一认识，我们可以为接触线处的静电势和表面电荷密度建立模型。我们通过在表面化学方程 3 和方程 4 中引入平流效应来描述表面电荷密度，方法是使用 the 有效德拜长度（方程 5），并获得完整的解析模型（见补充信息 §2.1）

$$\begin{aligned} \frac{\phi_{\mathrm{CL}}(Pe)}{\phi_{\mathrm{T}}} &= \frac{1}{2}(K+1) - \sqrt{\frac{1}{4}(K+1)^2 + KC\lambda_{\mathrm{eff}}/\lambda}, \\ \sigma_{\mathrm{CL}}(\theta, Pe) &= \frac{\varepsilon\phi_{\mathrm{CL}}}{\lambda_{\mathrm{eff}} g(\theta)}. \end{aligned} \tag{6}$$

远离接触线的液体中，表面电荷为 $\sigma_0 = \sigma_{\mathrm{CL}}(\theta = \pi/2, Pe = 0)$。由此我们推断，当接触线靠近时，表面电荷会逐渐从 σ_0 变为 σ_{CL}。很自然地可以假设，表面电荷 σ_{CL} 在后退接触线处去润湿后仍留在表面上。然而，这忽略了原子尺度上发生的作用。

原子尺度上的作用 – 假设接触线处处于局部热力学平衡，那么干燥离子留在去润湿表面而非留在液体中的概率，可通过玻尔兹曼因子 $\exp[-\Delta U/(kT)]$与其势能差 ΔU 联系起来。比较表面结合离子在水中与空气中的玻恩溶剂化能差可知 $\Delta U \gg kT$ [17]，由此我们推断该概率实际上为零。然而，实验中却观察到了电荷分离 [10–22, 28, 29]。因此我们推测，离开液体的表面结合电荷会保留一层薄薄的水分子层，即水合壳层（图 1a）。这些水分子可能来自凝结的环境湿度，也可能源自去润湿的液体 [17] ；其中反离子浓度相对于表面电荷较高。当一些反离子在原本干燥的表面上的水合壳层中重新出现时，表观净表面电荷便会减小，因此始终为 $\leq \sigma_{\mathrm{CL}}$。这种作用可能取决于离子的具体类型、固体表面的化学组成等因素；要对其进行定量分析，则需要复杂的分子动力学模拟。因此，方程 6 的理论模型描述了电荷转移机制的普遍部分，还需补充对原子尺度上特定过程的描述。将我们的解析模型和详细数值模拟的解与实验结果进行比较表明，表面上 σ_{CL} 的净比例 ω 处于范围 $0.1 - 1$内。值得注意的是， ω 似乎独立于 θ 和Pe，因此理论模型的普遍部分与对原子尺度过程的具体描述彼此独立，我们的模型应当能够预测实验中观察到的趋势。

预测及其启示 – 疏水表面上的电荷分离程度最高（图 2a-b）。后退接触角越大，标度化表面电荷越高；标度化表面电荷是接触线处与远离接触线处的表面电荷之比，可直接衡量电荷分离程度。按 P´eclet 数来看，我们观察到两个截然不同的区域（图 2a）。在 $Pe \simeq 1$ 以内，电荷分离不受影响。起初，我们认为这是一种非平衡过程，并推测更强的

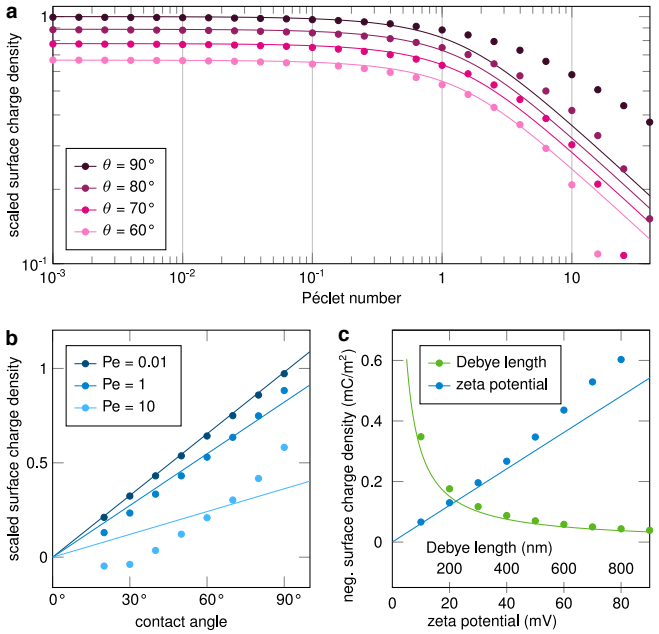

图 2：**液体侧接触线处表面电荷密度的参数依赖性**图中比较了解析结果（曲线）和数值结果（符号）。除非另有说明，所有计算均采用 $\lambda = 100$ nm 的德拜长度、$\zeta = -50$ mV 的ζ电势和 $\theta = 80°$ 的后退接触角。P´eclet 数 Pe 通过去润湿速度 U进行调节。在原子尺度效应恒定（$\omega = \text{const.}$）的情况下，标度化表面电荷密度可直接衡量电荷分离。**a**，不同接触角下，接触线处的标度化表面电荷密度 $\tilde{\sigma}$ 随 P´eclet 数的变化。**b**，不同 P´eclet 数下，接触线处的标度化表面电荷密度 $\tilde{\sigma}$ 随后退接触角的变化。**c**，在 $Pe = 0.01$ 条件下，接触线处表面电荷密度的负值 $-\sigma_{CL}$ 随德拜长度 λ （绿色）和 ζ电势（蓝色）的变化。

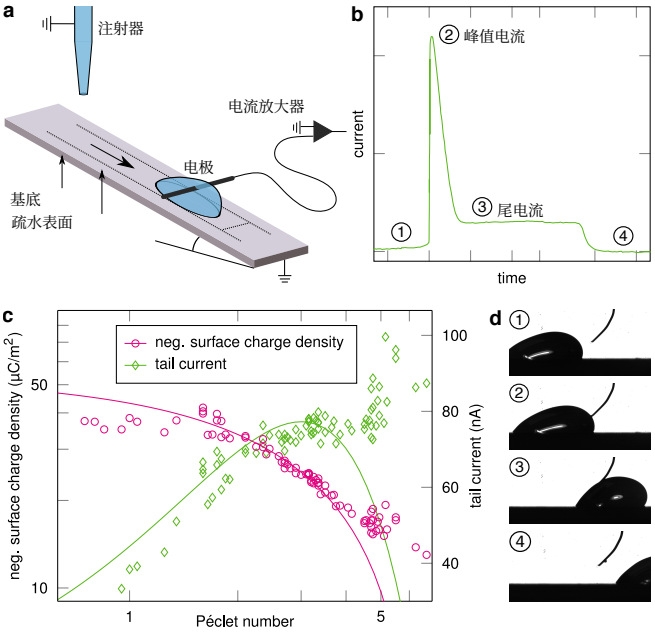

FIG 3: **通过实验测量滑动带电进行验证。a**，实验装置示意图。液滴沿倾斜的疏水表面向下滑动，并因接触线处的电荷分离而积累电荷。液滴接触电极时会放电，并记录由此产生的电流。**b**，液滴与电极接触期间测得的典型电流变化过程，相关照片见**d**。峰值电流源于液滴在被电极接地之前沿滑动路径积累的电荷放电。尾电流反映去润湿表面上局部沉积的电荷。**c**，不同 P´eclet 数 Pe 下的解析结果（曲线）与实验结果（圆点）对比。实验测得的尾电流 I_{tail} 以绿色绘出，而液滴留下的表面电荷密度负值的计算结果 $-\sigma_\omega$ ($w = 5$ mm, $\omega = 0.37$)以粉色绘出。

电荷分离会在流动推动系统进一步偏离平衡时出现。然而，出乎意料的是，从$Pe \simeq 1$ 起，随着速度增加，对流效应会降低电荷分离程度。这种依赖关系与流动带电化 [45, 46]或固体-固体接触带电化 [47] 中观察到的情况相反，其原因是扩散层延展，从而降低了表面电荷。去润湿后，ζ电势较高的表面会产生更高的表面电荷；而德拜长度增加则会降低电荷分离程度（图 2c）。请注意，所展示的模型忽略了基底中的电场，相当于液体接地（参见图 3a）。补充信息 §2.1 中介绍了一个不受此限制的更一般模型。

数值验证 – 解析模型基于若干简化假设（见补充信息 §2.2）。为评估这些假设的适用性，我们将解析预测与详细的数值模拟进行比较（方法和补充信息 §1）。图 2a 显示，对于标度化表面电荷 $\sigma_{\text{CL}}/\sigma_0$ up to $Pe \simeq 1$。对于更高的 Pe，定性趋势的预测仍与结果一致。在这一 Pe区间内，与ζ电势相比，接触线处的电势降 ϕ_{CL} 显著增大。除了 Debye-H¨uckel 线性化越来越不准确之外，此时表面化学还会受到质子吸附的影响，而解析模型忽略了这一点。尽管接触角影响的表达式 $g(\theta)$ 是围绕 $\theta = 90°$ 线性化的，[43], 但它在角度低至 20° 时仍适用（图 2b），不过在更高的 Pe 下偏差会再次增大。对于较小的接触角和 $Pe = 10$，质子浓度因而局部 pH 可能超过零电荷点，此时质子吸附占主导，表面电荷极性发生翻转，而解析模型未能捕捉到这一点。图 2c 显示，该模型相当准确地捕捉了对ζ电势和 Debye 长度的依赖，即使超出 Debye-H¨uckel 近似的 $\zeta < \phi_{\text{T}} \simeq 25$mV 限值也是如此。总体而言，建模假设似乎是合理的，因为相较于模拟结果，偏差小于 ω（水合作用效应），且趋势仍然正确。

实验验证——为验证所提出的电荷分离理论，我们将模型（方程 6）与实验数据进行比较。在实验中（示意图见图 3a，详见方法），一滴 1mM KNO_3 水溶液液滴沿带有疏水涂层的未带电玻璃基底向下滑动。我们通过光学方式测量液滴的滑动速度，并通过倾角 α对其进行控制。液滴沿着一根通过飞安计接地的钨丝电极滑动。液滴首次接触电极时会放电（见图 3b，峰值电流）。接触期间，液滴处于地电势，但会持续沉积表面电荷，该电荷由尾电流测得 I_{tail}。图 3c 中，我们将沉积的表面电荷密度 $\sigma_\omega = I_{\mathrm{tail}}/(Uw)$（$U$：液滴速度，$w$：液滴宽度）与模型预测值进行比较；模型采用 Cox-Voinov模型（CVM）[48, 49]，以考虑后退接触角的动态变化。水合作用效应通过拟合参数 ω 表示。取 $\omega = 0.37$ 时，理论与实验结果在最高达 $Pe \simeq 4$ 的范围内相当一致。对于更大的 P´éclet 数，预计会出现偏差，因为在雷诺数不可忽略时，CVM 会变得不准确（见方法）。测量结果清楚地显示，速度越高，电荷分离越弱。

结论与展望 – 总之，我们提出，电双层中的束缚表面电荷会随着去润湿而发生电荷分离，而扩散反电荷则留在液体中。沉积的电荷随ζ电势增大。在接触角较大的疏水基底上，电荷分离最为显著；与其他接触起电机制相反，电荷分离会随去润湿速度的增加而减弱。我们的解析模型定量地捕捉到了这些参数趋势，与数值模拟和实验结果一致。基于本文揭示的电荷分离物理机制，我们已确定相关的参数依赖关系，可在后续实验中加以验证。我们推测，研究结果或能为若干难以解释的发现提供新的视角，而这些发现若不考虑电荷分离便难以说明。例如，静电力 [50]会作用于表面电荷与液体之间，这或可为接触角滞后以及初次去润湿后润湿性质的变化提供一种补充解释。最后，通过放宽部分简化假设，我们的理论还可向不同方向扩展，从而成为一类描述去润湿所致电荷分离模型的基础。

我们谨此感谢 Maximilian T. Sch¨ur 在模拟方面提供的宝贵讨论，并感谢 Xiaomei Li 提供实验照片。本研究得到了德国研究基金会（DFG）的资助，资助项目为协作研究中心 1194“传输与润湿过程的相互作用”（Interaction of Transport and Wetting Processes），项目——ID 265191195，子项目 A02b（S. Hardt）、德国勒沃库森拜耳股份公司工艺与工厂安全部门（A. D. Ratschow），以及欧盟“地平线2020”研究与创新计划下的欧洲研究委员会（ERC）（资助协议编号883631）（P. Bista 和 H.-J. Butt）。

S.H. 和 H-J.B. 提出了这项研究，A.D.R. 建立了理论框架和解析模型，L.S.B. 进行了模拟并提出了测量方法，P.B. 和 S.A.L.W. 开展了实验，A.D.R.、L.S.B.、S.H. 和 H-J.B. 参与了结果的解读，A.D.R.、L.S.B. 和 S.H. 撰写了稿件，S.H. 和 H-J.B. 负责指导这项研究。

* hardt@nmf.tu-darmstadt.de[1] W. Barthlott 和 C. Neinhuis，《Planta》**202**，1（1997 年）。[2] A. R. Parker 和 C. R. Lawrence，《Nature》**414**，33（2001 年）。[3] D. Lohse，《流体力学年度评论》**54**，349（2022 年）。[4] X. Hu、Q. Yi、X. Kong 和 J. Wang，《Applied Sciences》**11**，1553（2021 年）。[5] T.-Y. Zhang、L.-W. Mou、M.-J. Liu 和 L.-W. Fan，《International Journal of Thermal Sciences》**172**，107309（2022 年）。[6] M. G. Pollack、R. B. Fair 和 A. D. Shenderov，《Applied Physics Letters》**77**，1725（2000 年）。[7] S. K. Cho、H. Moon 和 C.-J. Kim，《Journal of Micro- electromechanical Systems》**12**，70（2003 年）。[8] N. M. Kovalchuk 和 M. J. Simmons，《Current Opinion in Colloid & Interface Science》**51**，101375（2021 年）。[9] K. Yatsuzuka、Y. Mizuno 和 K. Asano，《Journal of Electrostatics》**32**，157（1994 年）。[10] Z.-H. Lin、G. Cheng、S. Lee、K. C. Pradel 和 Z. L. Wang，《Advanced Materials》**26**，4690（2014 年）。[11] Y. Sun、X. Huang 和 S. Soh，《Chemical Science》**6**，3347（2015 年）。[12] M. D. Boamah、E. H. Lozier、J. Kim、P. E. Ohno、C. E. Walker、T. F. Miller 和 F. M. Geiger，《Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America》**116**，16210（2019 年）。[13] B. He 和 A. A. Darhuber，《Journal of Micromechanics and Microengineering》**29**，105002（2019 年）。[14] W. Xu、H. Zheng、Y. Liu、X. Zhou、C. Zhang、Y. Song、X. Deng、M. Leung、Z. Yang、R. X. Xu、Z. L. Wang、X. C. Zeng 和 Z. Wang，《Nature》**578**，392（2020 年）。[15] H. Wu、N. Mendel、D. van den Ende、G. Zhou 和 F. Mugele，《《物理评论快报》》**125**，078301（2020 年）。[16] A. Shahzad、K. R. Wijewardhana 和 J.-K. Song，《Ap- plied Physics Letters》**113**，023901（2018 年）。[17] A. Z. Stetten、D. S. Golovko、S. A. L. Weber 和 H.-J. Butt，《Soft Matter》**15**，8667（2019 年）。[18] Q. Sun、D. Wang、Y. Li、J. Zhang、S. Ye、J. Cui、L. Chen、Z. Wang、H.-J. Butt、D. Vollmer 和 X. Deng，《Nature Materials》**18**，936（2019 年）。[19] S. Lin、L. Xu、A. Chi Wang 和 Z. L. Wang，《Nature Communications》**11**，399（2020 年）。[20] D. Choi、H. Lee、D. J. Im、I. S. Kang、G. Lim、D. S. Kim、

以及 K. H. Kang，《科学报告》3，2037（2013）。[21] J. Nauruzbayeva、Z. Sun、A. Gallo、M. Ibrahim、J. C. Santamarina 和 H. Mishra，《自然通讯》11，5285（2020）。[22] E. Poli、K. H. Jong 和 A. Hassanali，《自然通讯》11，901（2020）。[23] K. Dhane、J. Han、J. Yan、O. Mahdavi、D. Zamani、B. Vermeire 和 F. Shadman，《IEEE 半导体制造学报》24，125（2011）。[24] K.-I. Sano、R. Dylewicz、X. Man、D. Mui、J. Zhu 和 M. Kawaguchi，《固态现象》255，277（2016）。[25] T. Guo、T. H. Tsai、C. C. Chien、M. Chan、C. L. Yang 和 J. Y. Wu，《固态现象》187，63（2012）。[26] L. E. Helseth，《静电学杂志》81，64（2016）。[27] Y. Wang、S. Gao、W. Xu 和 Z. Wang，《先进功能材料》30，1908252（2020）。[28] S. Armiento、C. Filippeschi、F. Meder 和 B. Mazzolai，《通讯材料》3，79（2022）。[29] X. Li、P. Bista、A. Z. Stetten、H. Bonart、M. T. Sch¨ur、S. Hardt、F. Bodziony、H. Marschall、A. Saal、X. Deng、R. Berger、S. A. L. Weber 和 H.-J. Butt，《自然物理学》18，713（2022）。[30] K. N. Kudin 和 R. Car，《美国化学学会期刊》130，3915（2008），期刊文章，研究支持，非美国政府；期刊文章，研究支持，非美国政府，18311970。[31] R. Zimmermann、N. Rein 和 C. Werner，《物理化学化学物理：PCCP》11，4360（2009），期刊文章，19458839。[32] M. D. Sosa、N. B. D'Accorso、M. L. Mart´ınez Ricci 和 R. M. Negri，《朗缪尔》38，8817（2022）。[33] L. E. Helseth，《朗缪尔》39，1826（2023）。[34] F. Zhan、A. C. Wang、L. Xu、S. Lin、J. Shao、X. Chen 和 Z. L. Wang，《ACS纳米》14，12（2020）。[35] U. Thiele、M. Mertig 和 W. Pompe，《物理评论快报》80，2869（1998）。[36] J. Eggers，《物理评论快报》93，094502（2004）。[37] P. Martin 和 F. Brochard-Wyart，《物理评论快报》80，3296（1998）。[38] A. M. J. Edwards、R. Ledesma-Aguilar、M. I. Newton、C. V. Brown 和 G. McHale，《科学进展》2，e1600183（2016）。[39] N. Mulji 和 S. Chandra，《胶体与界面科学期刊》352，194（2010）。[40] R. A. Jacobs 和 R. F. Probstein，《美国化学工程师学会期刊》42，1685 1996( )。[41] E. J. van der Wouden、D. C. Hermes、J. G. E. Gardeniers 和 A. van den Berg，《芯片实验室》6，1300（2006）。[42] C. Huh 和 L. Scriven，《胶体与界面科学期刊》35，85（1971）。[43] A. D¨orr 和 S. Hardt，《物理评论E：统计、非线性与软物质物理学》86，022601（2012）。[44] A. D. Ratschow、S. Stein 和 H.-J. Gross，《过程安全进展》（2022），10.1002/prs.12431。[45] N. Gibson 和 F. C. Lloyd，《物理学杂志D：应用物理》3，563（1970）。[46] M. Zdanowski 和 M. Maleska，《电气工程档案》68(2)，387（2019）。[47] M. Kaponig、A. M¨olleken、H. Nienhaus 和 R. M¨oller，《科学进展》7（2021），10.1126/sciadv.abg7595。[48] O. V. Voinov，《流体动力学》11，714（1977）。[49] R. G. Cox，《流体力学杂志》168，169（1986）。[50] F. Mugele、A. Klingner、J. Buehrle、D. Steinhauser 和 S. Herminghaus，《物理学杂志：凝聚态物质】【。

17, S559 (2005). [51] V. Daniel 和 J. G. Albright，《溶液化学杂志》**20**, 633 (1991). [52] P. Vogel, N. M¨oller, M. N. Qaisrani, P. Bista, S. A. L. We- ber, H.-J. Butt, B. Liebchen, M. Sulpizi 和 T. Palberg，《美国化学会志》**144**, 21080 (2022). [53] B. J. Kirby 和 E. F. Hasselbrink，《电泳》**25**, 187 2004( ). [54] I. Christl 和 R. Kretzschmar，《地球化学与宇宙化学学报》**63**, 2929 (1999). [55] R. van Hal, J. Eijkel 和 P. Bergveld，《胶体与界面科学进展》**69**, 31 (1996). [56] E. B. Dussan V. 和 S. H. Davis，《流体力学杂志》**65**, 71 (1974), pII: S0022112074001261.

方法

实验装置

样品制备 – 疏水样品由玻璃载玻片（25 x 70 x 1 mm）组成，采用化学气相沉积法在其表面涂覆三氯(1H,1H,2H,2H-全氟辛基)硅烷（PFOTS）（Sigma-Aldrich Chemie GmbH）。涂层处理前，使用丙酮和乙醇清洗基底，并在氧等离子体清洗机（Diener Electronics Plasma surface, Femto BLS）中以 300 W 的功率处理 10 分钟，以活化表面。随后，将制备好的载玻片和一瓶 1 mL 的 PFOTS 放入真空干燥器中，并将其抽真空至 100 mbar 的压力。最终得到的疏水表面的前进接触角和后退接触角分别为 $107 \pm 2°$和 $89 \pm 3°$。

装置与实验步骤 – 所有实验均在环境条件下（温度：21 ± 1 °C，湿度：50 ± 2 %）的倒置氮气氛围中进行。每次实验中，我们将疏水样品置于湿度舱内接地的金属板上，用电离空气吹风机（Mini Zero Volt Ionizer 2, ESD）对表面进行中和，开启 5 分钟，然后等待数分钟，直至空气中的离子消散并达到平衡浓度。随后，蠕动泵（Minipuls 3，Gilson）制备一滴体积为 $45\ \mu$L、由 1 mM KNO_3溶液（pH $\approx$ 5.5）组成的液滴。液滴从接地的注射器针头落下 0.5 ± 0.2 cm 后，滑行 5.0 ± 0.2 cm，并由测量电极放电。跨阻电流放大器（上升时间：0.8 ms）（DDPCA-300，Femto）和置于该电极前方 1.0 ± 0.2 cm 处的光栅（激光二极管 CPS186, Thorlabs），使数据采集板（USB-6366 x-Series，NI）能够记录产生的电极电流。信号峰值归因于先前积累的液滴电荷放电，而平均尾电流则给出

接地液滴的电荷分离速率，见图 3b。速度 U 通过计算激光触发信号与电极处放电电流开始之间经过的时间得出。由于湿度舱安装在倾斜台上，因此可通过调节倾角来控制速度。

评估 – 我们将实验测量的速度 U 转换为相应的佩克莱数 $Pe = U\lambda/D$。添加 $c_0 = 1\,\mathrm{mM}$ KNO_3 使我们能够通过 $\lambda = \sqrt{\epsilon RT/(2z^2c_0F^2)} = 9.7\,\mathrm{nm}$ 确定德拜长度，其中离子价数为 $z = 1$，气体常数和法拉第常数分别为 R 和 F。低浓度下 KNO_3 的盐扩散系数约为 $D = 2 \times 10^{-9}\mathrm{m}^2/\mathrm{s}$[51]。因此，$15 - 134\mathrm{cm/s}$ 的实验速度范围对应的佩克莱数为 $0.75 - 6.7$。所使用的特定基底的 ζ 电位为 $\zeta_0 = -35\mathrm{mV}$，通过 [52]测量。根据 $\zeta = \zeta_0\lambda/\lambda_0$[53], 进行重新缩放，其中 $\lambda_0 = 173\mathrm{nm}$ 是与大气 CO_2, 浓度平衡的 DI 水的德拜长度，其 pH $= 5.5$ 按照 [52]所采用的条件设定。基底上的活性位点密度为 $\Gamma = 5\mathrm{nm}^{-2}$，由[52, 54, 55]报告。

数值模拟

计算域 – 数值模拟采用基于有限元方法的 COMSOL Multiphysics 6.1 版本进行。假设电荷累积是由于去润湿过程中扩散层与表面固定电荷分离所致，因此将计算域缩小为靠近后退接触线的一个区域。由此，计算域包含去润湿液体，其几何形状被理想化为二维楔形。该楔形的张开角为 θ，半径为 $L = 100\lambda_{\mathrm{DI-water}}$。为消除有限尺寸效应，我们通过一个长度为 $L_{\mathrm{pre}} = c_{\mathrm{pre}}L$ 的预计算区域扩展计算域。假设液体表面完全洁净、平坦且光滑。我们采用一个与接触线共同移动的参考系。

控制方程和边界条件 – 该数学模型由不可压缩牛顿流体的斯托克斯方程和泊松-能斯特-普朗克（PNP）方程组成，其中忽略了电体积力，因为其影响低于数值精度。

在液-气界面处，我们禁止流动和物种通量穿过界面。此外，考虑到气体的黏度和相对介电常数低于水溶液，我们施加零切向剪切应力和零法向电场。沿壁面，运动的接触线通过切向壁面速度$\mathbf{u}_w$ 建模；在实验中，该速度等于液滴速度 U。为避免奇异性，在接触线处，对切向速度分量 [56]施加滑移长度为 l_s 的 Navier滑移边界条件。固液界面处禁止法向流动。然而，各物种的通量不为零，因为它由壁面处的吸附和解离过程决定，因此必须考虑表面化学。具体而言，我们采用包含两个反应方程式的电荷调节模型，详情见“表面化学”段落。此外，考虑局部表面元时，由于采用共动参考系，表面电荷会沿壁面移动。因此，我们通过表面电荷守恒方程补充边界条件。该方程确保固液界面处表面电荷的变化与液体转移的电荷相平衡。在代表体相液体边界的弧形边界处，施加参考压力为 $p_0 = 0$ 的等压边界条件。此外，在此边界处，我们用无限平板的 Poisson-Boltzmann方程解近似电势和物种浓度。所有控制方程及相应的边界条件均见补充信息 §1。

基于网格收敛性研究，离散化误差被限制在 0.5%，并且已检查模拟是否存在有限尺寸效应。此外，还量化了 Stokes方程中被忽略的惯性项和电体力所产生的影响。结果的相应变化远小于数值精度，因此可以忽略这些影响。

表面化学 – 表面化学由电荷调节模型描述，该模型使用两个反应方程式，其平衡常数根据已知的零电荷点和ζ电势确定。该模型考虑了基于离子吸附和解离的表面电荷变化 [32]。我们假设存在数量固定、彼此不可区分且可占据的两性表面基团，每个基团都可以结合一个分子。此外，我们假设电解质为对称电解质。示例反应方程式如下

$$\mathrm{R{-}OH} \overset{K_\mathrm{A}}{\longleftrightarrow} \mathrm{R{-}O^-} + \mathrm{H^+}, \tag{7}$$

$$\mathrm{H^+} + \mathrm{R{-}OH} \overset{K_\mathrm{B}}{\longleftrightarrow} \mathrm{R{-}OH_2{}^+}, \tag{8}$$

其中，羟基表面基团与去离子水发生反应。符号 R 表示活性表面基团。我们引入带负电和带正电位点的占据率 α 和 β，其定义为

$$\alpha := \frac{[\mathrm{R-O^-}]}{\Gamma} \quad \text{and} \quad \beta := \frac{[\mathrm{R-OH_2^+}]}{\Gamma}, \tag{9}$$

其中方括号表示表面浓度，Γ是活性表面基团的浓度。此外，我们

假设表面反应始终处于平衡状态。这一假设是合理的，因为解离过程的时间尺度远短于表面与液滴的典型接触时间。即使液滴速度高达 1 ms^{-1}，且液滴直径为 5 mm，时间尺度也只有$\tau_{\mathrm{contact}} = 5$ ms，而解离过程的典型时间尺度约为 $\tau_{\mathrm{dis}} = 10^{-3}$ ms [40]。

平衡常数为 K_{A} 和 K_{B} 的两个反应的质量作用定律为

$$K_{\mathrm{A}} = \frac{\alpha c_+}{(1-\alpha-\beta)} \quad \text{and} \quad K_{\mathrm{B}} = \frac{\beta}{(1-\alpha-\beta)c_+}. \tag{10}$$

其中，c_+ 表示质子浓度。这些方程（10）可以求解出 α 和 β。由于表面电荷密度 σ_s 是带相反电荷的表面基团之间的电荷密度差，因此可以用平衡常数和质子浓度来表示。

$$\sigma_s = \Gamma z e(\alpha-\beta) = \Gamma z e \frac{K_{\mathrm{B}}c_+^2 - K_{\mathrm{A}}}{K_{\mathrm{B}}c_+^2 + c_+ + K_{\mathrm{A}}} \tag{11}$$

正如正文中所指出的，平衡常数 K_{A} 和 K_{B} 决定了零电荷点和ζ电势。当已知（i）零电荷点（pzc）和（ii）给定pH值下的ζ电势时，可以根据这些参数求得平衡常数。零电荷点定义了pH值，从而确定了体相离子浓度 c_{pzc}，在该浓度下，表面化学会调整至表面电荷为零的状态。对于第二个条件，需要根据ζ电势计算相应的表面电荷密度。电荷密度与法向电场之间的关系为 $\sigma_s/\varepsilon_0 = \mathbf{n}\cdot(\varepsilon_{\mathrm{l}}\mathbf{E}_{\mathrm{l}} - \varepsilon_s\mathbf{E}_{\mathrm{s}})$。当固体 ε_{s} 的相对介电常数远小于液体 ε_{l}的相对介电常数时，固体 ε_{s}中的电场$\mathbf{E}_{\mathrm{s}}$ 可以忽略不计，因此表面电荷密度与电场$\mathbf{n}\cdot\mathbf{E}_{\mathrm{l}}$ 直接成正比，该电场可通过解析的古伊-查普曼电势分布确定。与体相浓度 c_0 相对应的壁面质子浓度由玻尔兹曼因子 $c_{\mathrm{zeta}} = c_0\,\mathrm{exp}(-\zeta/\phi_T)$给出。对于情况（i）和（ii），将表面电荷密度与方程11中相应的壁面浓度结合，即可求得平衡常数：

$$K_{\mathrm{A}} = K_{\mathrm{B}}c_{pzc}^2 \quad \text{and} \tag{12}$$

$$K_{\mathrm{B}} = -\frac{c_{\mathrm{zeta}}}{\Gamma\lambda k_2(c_{\mathrm{pzc}}^2 - c_{\mathrm{zeta}}^2) + (c_{\mathrm{pzc}}^2 + c_{\mathrm{zeta}}^2)}, \tag{13}$$

其中 $k_2 = ez/(4\varepsilon\phi_T)(\tanh^{-1}(\tilde{\zeta}/4) - \tanh(\tilde{\zeta}/4))$，且 ˜无量纲 ζ电势 $\zeta = \zeta/\phi_T$。需要指出的是，数值模拟中的表面化学模型及其相应边界条件（方程 10–13）同样适用于离子吸附和其他表面基团。直观地说，只要我们可以假定反应处于平衡状态，表面本身的带电机制对电荷平衡并不重要。

解析计算：动态接触角

解析模型捕捉了对后退接触角以及通过佩克莱数 P′ 测量的去润湿速度的参数依赖性，并将这两种效应分别独立处理。通常，动态后退接触角取决于速度。为了在将模型与实验结果（图3c）进行比较时考虑这种依赖性，我们采用Cox-Voinov模型。该模型通过 $\theta^3 = \theta_Y^3 + 9Ca\ \ln(l_M/l_\mu)$ 将动态后退接触角 θ 与杨氏接触角 θ_Y 联系起来，其中毛细数为 $Ca = \eta U/\gamma$（η: 液体黏度，γ: 液体表面张力）。我们已经测量并报告了所使用的PFOTS基底的杨氏接触角为 $\theta_Y = 100°$，详见 [29]。表达式 l_M/l_μ 表示宏观长度尺度与微观长度尺度之比，其中微观长度尺度 l_μ 与分子尺寸 $\approx 1\,\mathrm{nm}$ 有关。[48, 49] 根据 [49]，该比值为 $l_M/l_\mu = 10^4$。该模型仅适用于低雷诺数 < 1，其表达式为 $Re = Ul_M\rho/\eta$（η/ρ: 液体运动黏度）。对于我们实验条件下的 $\lambda \approx 10\,\mathrm{nm}$，雷诺数约为佩克莱数 P′ 的两倍，因此，当 $Re \simeq 2Pe$ 较高时，Cox-Voinov 模型将不再适用，正如正文中所讨论的那样。

移动接触线处电荷如何分离

-补充信息-

Aaron D. Ratschow,[1] Lisa S. B auer,[1] Pravash Bista,[2] Stefan A. L. Weber,[2,3] Hans-J¨urgen Butt,[2] 和 Steffen Hardt[1,*]

<escape>[1] *Institute for Nano- and Microfluidics*</escape>,<escape> *TU Darmstadt*</escape>,<escape>*Alarich-Weiss-Straße 10*</escape>,<escape> *D-64237 Darmstadt*</escape>,<escape> *Germany*
[2] *Max Planck Institute for Polymer Research*</escape>,<escape>*Ackermannweg 10* </escape>,<escape> *55128 Mainz*</escape>,<escape> *Germany*
[3] *Department of Physics*</escape>,<escape> *Johannes Gutenberg University* </escape>,<escape>*Staudingerweg 10*</escape>,<escape> *55128 Mainz* </escape>,<escape> *Germany*</escape>（日期：2023年5月3日）

补充信息由两个主要部分组成。第 §1 节报告了有关数值模型的补充信息，而第 §2 节则进一步详细介绍了解析模型的推导过程及其所采用的假设。

§1 数值模拟

本部分将进一步补充数值模拟的相关信息，首先在§1.1中介绍计算域、控制方程和边界条件。在§1.2中，我们定义模拟中使用的所有参数。§1.3介绍网格收敛性研究和有限尺寸研究。最后，§1.4将深入考察边界条件所用参数的变化对数值结果敏感性的影响。

§1.1 数值模型

所有模拟均使用基于有限元方法的 COMSOL Multiphysics 6.1 版完成。图 S4 展示了计算域和网格结构。计算域采用由四边形单元组成的结构化网格进行离散化，并根据几何级数在界面和接触线附近进行加密。此外，在固液界面处定义了厚度为 λ 的精细单元边界层。速度采用二次形函数离散，其他所有变量均采用线性形函数离散。

控制方程以及边界条件见表 S1，其中 p 为压力，$\mathbf{u}$ 为速度场， Φ 为电势，$\mathbf{J}_i$ 为物种通量， c_i 为物种浓度， D_i 为扩散率， z 为物种的价态。下标 $i = +$ 和 $i = -$ 分别表示阳离子和阴离子。此外， $\varepsilon = \varepsilon_0\varepsilon_l$表示介电常数， T 表示温度， R 表示气体常数， e 表示元电荷， F 表示法拉第常数。PNP方程通过空间电荷密度 $\rho_v = F\sum zc_i$ 耦合，电场表示为 $-\nabla\Phi = \mathbf{E}$。表面散度算子为 $\nabla_\mathrm{s} = \nabla - \mathbf{n}\cdot(\mathbf{n}\cdot\nabla)$。其他量和参数包括剪切应力 $\tau = \eta[\nabla\mathbf{u} + (\nabla\mathbf{u})^\mathrm{T}]$、壁面速度 $\mathbf{u}_\mathrm{w}$ 和液滴速度 U。滑移长度记为 l_s，活性表面基团密度为 Γ ，德拜长度为 λ。反应常数 K_1 和 K_2 通过零电荷点和ζ电势拟合得到。其计算方法见正文中的方法部分。

§1.2 参数

所使用的参数列于表 S2 中。由于我们将计算限制在对称二元电解质溶液中，体相浓度与德拜长度相关 λ

$$c_{i,0} = \frac{\varepsilon RT}{2(zF\lambda)^2} \quad . \tag{S1}$$

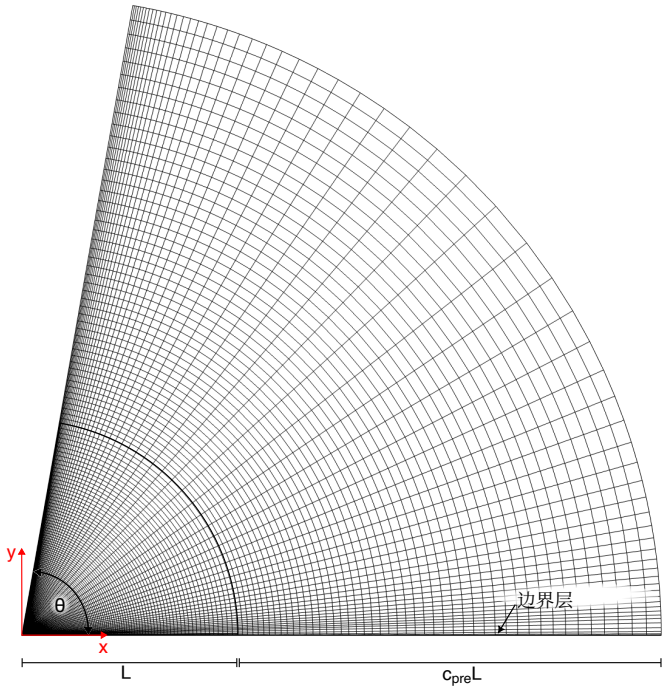

图 S1. 计算域和示意网格结构

表 S1. 数值模拟的控制方程和边界条件。此处，$\mathbf{n}$ 和$\mathbf{t}$ 分别表示右手坐标系中的外法向量和切向量，坐标 y 垂直于固液界面 [III]„ 并在此处为零。

		斯托克斯	泊松-能斯特-普朗克
控制方程		$0 = -\nabla p + \eta\nabla^2\mathbf{u}$	$\nabla^2\psi = -\varepsilon^{-1}\rho_v$
		$\nabla\cdot\mathbf{u} = 0$	$\nabla\cdot\mathbf{J}_i = 0$
			$\mathbf{J}_i = c_i\mathbf{u} - D_i\nabla c_i - zD_i(RT)^{-1}Fc_i\nabla\psi$
[I]	**液-气界面**	$\mathbf{u}\cdot\mathbf{n} = 0$	$\mathbf{E}\cdot\mathbf{n} = 0$
	$\varphi = \theta$	$\boldsymbol{\tau}\cdot\mathbf{t} = 0$	$\mathbf{J}_i\cdot\mathbf{n} = 0$
[II]	**边界到体相液体**	$\boldsymbol{\tau}\cdot\mathbf{n} = 0$	$\Phi = 2z^{-1}\phi_T\ln\left[\frac{1+\exp(-\lambda^{-1}y)\tanh(\zeta/4)\exp(-\lambda^{-1}y)\tanh(\zeta/4)}{1-}\right]$ 其中 $\zeta = \frac{z\zeta}{\phi_T}$
	$r = (1+c_{\mathrm{pre}})L$	$\boldsymbol{\tau}\cdot\mathbf{t} = 0$	$c_i = c_{i,\,0}\exp\left(\frac{z\Phi}{\phi_T}\right)$
[III]	**固液界面**	$\mathbf{u}\cdot\mathbf{n} = 0$	$\sigma_s = \Gamma ze\frac{K_2c_+^2-K_1}{K_2c_+^2+c_++K_1}$, $\mathbf{E}\cdot\mathbf{n} = -\bar{\varepsilon}^{-1}\sigma_s$
	$\varphi = 0$	$u_{\mathrm{slip}} = (\mathbf{u}_{\mathrm{w}} - \mathbf{u})\cdot\mathbf{t}$	$-U\nabla_{\mathrm{s}}\sigma_s = Fz\mathbf{n}\cdot\mathbf{J}_+$
		$u_{\mathrm{slip}} = l_{\mathrm{s}}\nabla_{\mathrm{s}}\cdot\mathbf{u}$, $\mathbf{u}_{\mathrm{w}} = U\mathbf{t}$	$\mathbf{n}\cdot\mathbf{J}_- = 0$

§1.3 验证

本节将介绍与计算域的有限尺寸和离散化相关的数值误差。为量化这些误差而进行的模拟是在高 P´eclet 数和较小德拜长度条件下开展的，如表 S3 所示，因为在这些条件下模拟最容易受到误差影响。

我们进行了网格卷积。　　收敛性研究，以确保数值解的网格无关性。通过定义一个

表 S2。所有模拟的参考条件、电解质和表面性质

参数	数值	描述	参考值
T	298。15 K	温度	
$\eta(T = 298.15$ 开尔文)	$8.93 \cdot 10^{-4}$ 帕·秒	动力黏度	Comsol 库
$\rho(T = 298.15$ K)	998.21 千克/米^3	密度	Comsol 库
$\varepsilon_{\mathrm{r}}(T = 298.15$ K)	78.3	相对介电常数	[S1]
D_-	$9 \cdot 10^{-9}$ m^2 s^{-1}	阴离子扩散系数	[S2，第 918]页
D_+	$9 \cdot 10^{-9}$ m^2 s^{-1}	阳离子扩散系数	[S2，第 918]页
l_{s}	1 nm	滑移长度	[S3，S4]
Γ	5 nm^{-2}	活性位点密度	[S5, S6]
pzc	3.55	零电荷点	[S7]
$\lambda_{DI-water}$	0.96 μm	去离子水的德拜长度	
z	1	物种的价态	

在所有现有网格节点之间增加一个网格节点，并以 2 的幂作为细化因子，系统地细化网格。作为收敛指标，将接触线处的表面电荷密度与通过 Richardson 外推得到的数值进行比较，并选择相对误差为 ≤ 0.005 的网格。数值求解器的相对误差设为 0.001。

为分析有限尺寸效应，我们系统地增大了预域长度 L_{pre}。由于在数值上无法实现无限长的预域，因此我们采用 $L_{\mathrm{pre}} = 64L$ 作为估算值，并计算相对于该值的误差。请注意，对于所考察的所有预域尺寸，相关误差均为 $< 0.5\%$（图 S2b）。因此，所有模拟均采用 $c_{\mathrm{pre}} = 4$ 这一数值。

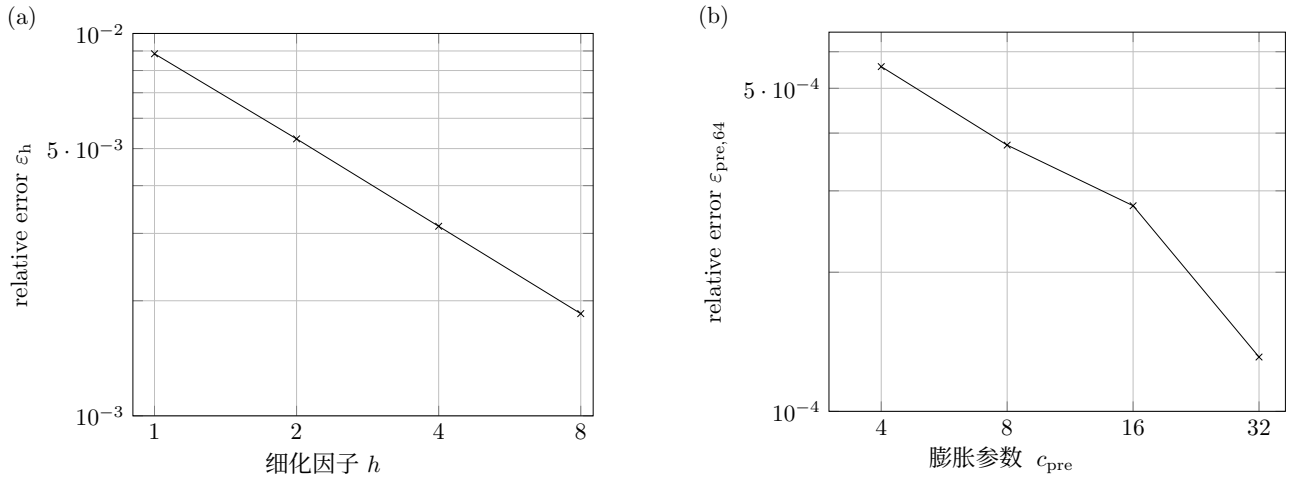

图 S2。a) 对于细化因子为 h 的不同网格，相对于 Richardson 外推的相对误差为 δ_{h}。每个方向上的元素数量为 $\propto h$ b) 有限尺寸效应导致的相对误差。通过扩展计算域，将每个预域尺寸 $c_{\mathrm{pre}}L$ 下的相对误差 $\delta_{\mathrm{pre},\ 64}$ 与预域尺寸为 $64L$ 的最大计算域进行比较

表 S3. 用于收敛性和有限尺寸研究的模拟参数

参数	数值	描述
ζ	-50毫伏	ζ-电势
Pe	40	P´eclet 数
θ	80°	后退角
λ	100 纳米	德拜长度

§1.4 边界条件参数敏感性

固液界面的特征参数通常难以获取。因此，我们希望探究接触线处的面电荷密度对表面特性变化的敏感性；这些表面特性包括活性位点密度 Γ和滑移长度 l_s。我们考察了活性位点密度取值为 $\Gamma \in \{0.1;\ 1;\ 10\}$ nm^{-2}的情况。所有取值所导致的接触线处电荷密度差异都远小于数值精度。由此我们得出结论：该参数的不确定性对我们的模拟无关紧要。

与此相反，滑移长度的变化影响更大。将滑移长度设为 $l_s \in \{1; 3; 5;\ 10\}$ nm 后发现，与最小滑移长度 $l_s = 1$ nm 相比，接触线处的电荷密度变化了百分之几，见图 S3。这种影响会随着 P´eclet 数的增加而增大。尽管如此，我们认为滑移长度引起的变化是可以接受的。这种变化表明，接触线近旁原子效应的影响可能有多大。这些效应无法通过连续介质力学描述得到充分捕捉，因此，基于这种描述，无法期待对电荷转移作出完全准确的描述。

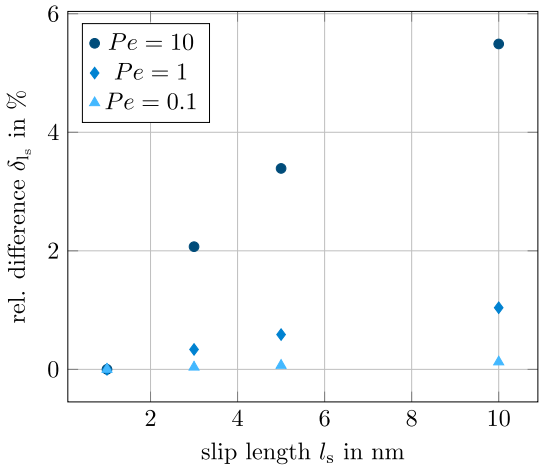

图 S3. 不同 P´eclet 数 Pe 下，不同滑移长度 l_s 对应的接触线处表面电荷密度 σ_{CL} 相对于 $l_s = 1$ nm 时表面电荷密度的差值 δ_{l_s}

§2 理论

§2.1 推导

如正文所述，我们的理论以接触线处后退接触线过程中电双层内束缚表面电荷的去润湿作为电荷分离的基本机制。因此，该解析模型旨在对这些束缚表面电荷进行定量描述。为此，我们首先讨论表面化学，随后探讨接触角效应和流动效应。本文提出的模型还考虑了由于液体与基底之间存在非零电势差 V_l 而在基底中产生的电场。当液体处于地电势时，该模型便简化为正文中提出的模型。

表面化学 – 导致表面带电的主要过程有三种：(i) 表面基团的解离，(ii) 离子通过范德华力或化学键吸附到表面，以及 (iii) 表面溶解。在当前语境下，第三种过程可以忽略不计，因为它发生的时间尺度为 $\approx 10^2 - 10^7$ s [S8]。对于特异性吸附盐离子可以忽略不计的水溶液与固体组合，例如玻璃上的盐水，前两种过程，即 (i) 和 (ii)，可以示意性地描述为两个反应，在这两个反应中，表面分别获得一个

一个正电或一个负电净电荷（见方法，电荷调节模型） [S9–S11]

$$\mathrm{R{-}OH} \xleftrightarrow{K_\mathrm{A}} \mathrm{R{-}O^-} + \mathrm{H^+}, \tag{S2}$$

$$\mathrm{H^+} + \mathrm{R{-}OH} \xleftrightarrow{K_\mathrm{B}} \mathrm{R{-}OH_2{}^+}, \tag{S3}$$

表面上具有活性表面位点 R–OH。对于解析模型，我们仅考虑去质子化（方程 S2），它决定了 pH $\gg$pzc 时的表面化学。我们假设表面上有一定数量、密度为 Γ 的活性位点，并处于化学平衡状态；反应时间尺度较短（ $\approx 1 \times 10^{-6}$ s [S8]），因此这一假设是合理的。化学平衡时的表面电荷密度 σ_0 可由质量作用定律表示为

$$\sigma_0 = -\frac{e\Gamma}{1 + n_{\mathrm{H^+}}/K_\mathrm{A}}. \tag{S4}$$

液体 $n_{\mathrm{H^+}}$ 中的局部质子浓度遵循玻尔兹曼分布，该分布取决于扩散层上的电势降 ϕ 和本体质子浓度 n_0

$$n_{\mathrm{H^+}} = n_0 \exp\left(-\frac{\phi}{\phi_T}\right), \tag{S5}$$

由此可得

$$\sigma_0 = -\frac{e\Gamma}{1 + K^{-1}\exp(\phi/\phi_T)}, \tag{S6}$$

其中 $K = K_\mathrm{A}/n_0$。该方程通过表面化学将表面电荷密度 σ_0 与扩散层上的电势降 ϕ 联系起来。此外，固液界面处电场的跳跃条件$\mathbf{n} \cdot (\varepsilon_l \mathbf{E}_l - \varepsilon_s \mathbf{E}_s) = \sigma_0/\varepsilon_0$ 成立，其中法向量为 $\mathbf{n}$，相对介电常数为 ε，液体中的电场为 $\mathbf{E}\,l$，固体中的电场为 s。在德拜-休克尔近似下， $\phi < \phi_T$，液体中的电场按 $\mathbf{n} \cdot \mathbf{E}_l = \phi/\lambda$ 的规律变化；对称一价电解质的德拜长度为 $\lambda = \sqrt{\varepsilon_0 \varepsilon_l kT/(2e^2 n_0)}$。固体中的电场建立在液体与接地的地下电极之间（见图 3a）。根据有效电容器的图示，液体到地下电极之间的电势降由斯特恩层电容以及厚度为 d 的基底的介电电容决定。当斯特恩层电容远大于介电电容和扩散层电容时（对于 d 和 $\lambda \geq 10\,\mathrm{nm}$ 的情况即如此），它可以忽略不计 [S12]。此时，固体中的电场为 $\mathbf{n} \cdot \mathbf{E}_s = -V_l/d$，界面边界条件给出

$$\sigma_0 = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_l \phi}{\lambda} + \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_s V_l}{d}. \tag{S7}$$

我们定义活性位点密度的无量纲群 $C = e\Gamma\lambda/(\varepsilon_0 \varepsilon_l \phi_T)$，以及液体内部电势的无量纲群 $V = \varepsilon_s \lambda V_l/(\varepsilon_l d \phi_T)$，并从方程 S6 和 S7 中消去表面电荷密度 σ_0，从而得到扩散层两侧电势降的隐式方程

$$\phi = \frac{C\phi_T}{1 + K^{-1}\exp(-\phi/\phi_T)} - V\phi_T. \tag{S8}$$

该方程无法通过解析方法求解 ϕ。因此，我们根据德拜-许克尔近似对指数项进行线性化，得到

$$\phi = \frac{C\phi_T}{1 + K^{-1}(1 - \phi/\phi_T)} - V\phi_T, \tag{S9}$$

这与主文中针对 $V_l = V = 0$ 的方程 3 相同。为了得到 $V = 0$ 的可实验测量的 ζ电势，平衡常数必须为 $K = (\zeta/\phi_\mathrm{T} - 1)/(C\phi_\mathrm{T}/\zeta + 1)$.

接触角效应 – D¨orr 和 Hardt [S13] 推导出了接触线附近线性化 Poisson-Boltzmann 方程 $\nabla^2\psi = 1/\lambda^2\psi$ 的隐式解析解，其中接触角为 θ。他们发现，由于气液界面的存在，等势线在接触线附近发生弯曲（图 1b）；鉴于水的介电常数远高于空气，边界条件近似为法向电场为零。对于约为 $\theta = \pi/2$ 的接触角，他们发现了如下通用关系

$$\frac{\phi_\mathrm{CL}}{\phi_0}\frac{\sigma_0}{\sigma_\mathrm{CL}} = \frac{\pi}{2\theta} := g(\theta), \tag{S10}$$

其中，CL 和 0 分别表示接触线处和远离接触线处的量。在低 P´eclet 数的模拟中，我们仅观察到表面电势朝向接触线方向发生轻微变化，$\phi \simeq \zeta$（第 §2.3 节），因此采用近似 $\sigma_0/\sigma_{\mathrm{CL}} = g$（$\theta$）。因此，接触线处的表面电荷变为

$$\sigma_{\mathrm{CL}}(\theta) = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_l \zeta}{\lambda g(\theta)} + \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_s V_l}{d}, \tag{S11}$$

如果 $V_l = 0$，则可简化为正文中的方程 4。$g(\theta)$ 的表达式也可以替换为在 [S14]，中推导出的更精确表达式，该表达式适用于任意接触角。不过，为了简化起见，这里我们仅采用方程 S10 中的表达式。

流动效应 – 由于液体附着在固体表面上，接触线的移动会在后退液楔 [S15] 中诱发流动（图 1c）。在随接触线一同移动的参考系中，远离接触线处的流线平行于固液界面，而在接触线附近则转向法线方向，接触角为 $\theta \simeq \pi/2$。由于质量守恒，沿固液界面以及沿气液界面的速度本质上均为去润湿速度 U。因此，在接触线附近，壁面法向对流输运会影响扩散层中的电荷。

离子输运的控制方程为泊松-能斯特-普朗克方程。对于对称电解质，它们可转化为泊松方程，并分别与空间电荷密度 $\rho_v = e(n_+ - n_-)$ 和离子电导率 $k = eD/\phi_T(n_+ + n_-)$ 的方程耦合。在德拜-休克尔极限下，电导率为常数。此时，电荷输运由单个方程 [S16], 控制

$$\frac{\partial \rho_v}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_v \mathbf{u}) = D\nabla^2 \rho_v - \frac{k}{\varepsilon_0 \varepsilon_l} \rho_v, \tag{S12}$$

速度为 $\mathbf{u}$。在稳态形式下，并在一维（壁面法向 y）中求值，该方程为

$$D\frac{\partial^2 \rho_v}{\partial y^2} - U\frac{\partial \rho_v}{\partial y} - \frac{k}{\varepsilon_0 \varepsilon_l} \rho_v = 0, \tag{S13}$$

其中，$\mathbf{n} \cdot \mathbf{u} = U$ 为壁面法向速度。我们将其与一维泊松方程$\partial^2\psi/\partial y^2 = -\rho_v/(\varepsilon_0\varepsilon_l)$联立解析求解，采用边界条件 $\rho_v = \rho_{v,0}$ 和 $\psi = \psi_0$（位于 $y = 0$），以及 $\partial\rho_v/\partial y = \partial\psi/\partial y = 0$（位于 $y \to \infty$），并得到电势分布

$$\psi = \psi_0 \exp\left(-y/\lambda_{\mathrm{eff}}\right), \tag{S14}$$

$$\lambda_{\mathrm{eff}} = \lambda \frac{2}{\sqrt{Pe^2 + 4} - Pe}, \tag{S15}$$

其中 $\lambda = \sqrt{\varepsilon_0 \varepsilon_l D/k}$和 $Pe = U\lambda/D$。显然，扩散层的结构与不存在壁面法向流动时的情况相似，但其特征厚度有所增加。有效德拜长度 λ_{eff}存在两个不同的区域。对于 $Pe \ll 1$，它不受影响，等于 λ；而对于 $Pe \gg 1$，它按 $Pe\lambda$缩放。

完整解析模型 – 为获得完整解析模型，我们求解线性化方程 S9，并采用方程 S15 中的有效德拜长度，求出接触线处跨扩散层的电势降:

$$\phi_{\mathrm{CL}}(V_l, Pe) = \frac{1}{2}(K - V + 1) - \sqrt{\frac{1}{4}\left(K - V\frac{\lambda_{\mathrm{eff}}}{\lambda} + 1\right)^2 + V\frac{\lambda_{\mathrm{eff}}}{\lambda}(K + 1) + KC\frac{\lambda_{\mathrm{eff}}}{\lambda}}. \tag{S16}$$

最后，我们结合方程 S11 和方程 S15，求得接触线处的表面电荷密度:

$$\sigma_{\mathrm{CL}}(V_l, Pe, \theta) = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_l \phi_{\mathrm{CL}}}{\lambda_{\mathrm{eff}} g(\theta)} + \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_s V_l}{d}. \tag{S17}$$

方程 S16 和 S17 为　　正文中方程（6）针对任意液体电势 V_l 的广义形式　　.

§2.2 基本假设

该解析模型建立在若干简化假设之上。我们假设体系处于化学平衡状态且为理想溶液，其中表面化学仅受去质子化过程（方程 S2）影响，这一假设适用于 pH $\gg$pzc 的情况。我们进一步采用 Debye-H¨uckel 近似 $\phi < \phi_T$，并忽略斯特恩层电容。我们假设接触角与流动效应之间不存在相互影响，并使用一个围绕 $\theta = \pi/2$ 线性化的项来表示接触角效应。我们假设扩散层两侧的电势降不受接触角影响。对于流动效应，我们假设在接触线附近存在速度为 U 的严格壁面法向流动，且扩散层具有准一维结构。

§2.3 接触角系数的合理性

我们的解析模型采用了 D¨orr 和 Hardt [S13]所报告的方程 S10。该模型包含远离接触线处以及接触线处的电势和表面电荷密度。对于该模型，我们假设在无流动的情况下 $\phi_{\mathrm{CL}} = \phi_0 = \zeta$，并使用 $g(\theta)$来表示接触线附近表面电荷密度的偏离。为检验这一假设，我们采用数值模拟，绘制了在不同接触角和可忽略的 P´eclet 数下沿固液界面的电势。尽管接触线附近的电势存在一些变化，但这些变化小于 $g(\theta)$。因此，我们认为最初的假设是合理的。

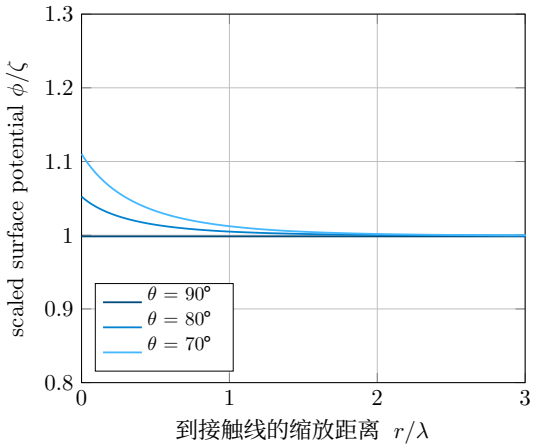

图 S4. 通过数值模拟计算得到的不同接触角下沿固液界面的表面电势，ζ电势为 $\zeta = -50$ mV、德拜长度为 $\lambda = 100$ nm，且无接触线运动。表面电势以ζ电势进行缩放，接触线距离以德拜长度进行缩放。

§2.4 接触线附近德拜长度梯度较小的合理性

为定量分析接触线附近的壁面法向流动的影响，我们求解方程 S13 的一维版本。只有当德拜长度随距接触线的距离变化得足够缓慢时，这种近似才有效。紧邻气液界面处，法向电场为零的边界条件迫使等电势线垂直于界面，因此对于 $\theta = \pi/2$，即使在高 P´eclet 数下，有效德拜长度的局部梯度也会消失（图 S5）。这一结果证实了一维模型的有效性。在更高的 Pe 下，解析一维模型会高估扩散层的扩展，但预测的趋势仍然正确。

* hardt@nmf.tu-darmstadt.de[S1] A. Z. Stetten、D. S. Golovko、S. A. L. Weber 和 H.-J. Butt，Soft Matter **15**，8667（2019）。

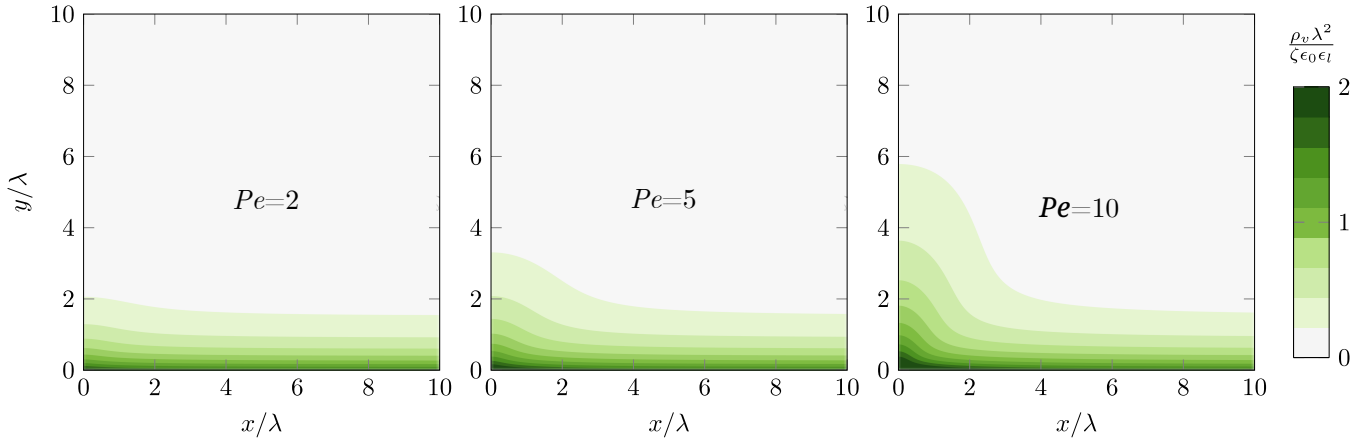

图 S5. 位于 (0，0) 的接触线附近扩散层结构的模拟结果，适用于 $\theta = \pi/2$ 和不同的 P´eclet 数。坐标轴以德拜长度 λ 进行缩放，颜色表示以 $\zeta\varepsilon_0\varepsilon_l/\lambda^2$ 缩放的空间电荷 ρ_v 。

[S2] P. W. Atkins、J. de Paula 和 J. J. Keeler， *Atkins' Physical Chemistry*，第十一版（牛津大学出版社，2018年）。[S3] D. M. Huang、C. Sendner、D. Horinek、R. R. Netz 和 L. Bocquet，《物理评论快报》101，226101（2008），19113490。[S4] P. A. Thompson 和 M. O. Robbins，《物理评论快报》63，766（1989）。[S5] I. Christl 和 R. Kretzschmar，《地球化学与宇宙化学学报》63，2929（1999）。[S6] R. van Hal、J. Eijkel 和 P. Bergveld，《胶体与界面科学进展》69，31（1996）。[S7] T. Preo˘canin、A. Selmani、P. Lindqvist-Reis、F. Heberling、N. Kallay 和 J. L¨utzenkirchen，《胶体与表面A：物理化学与工程方面》412，120（2012）。[S8] R. A. Jacobs 和 R. F. Probstein，《美国化学工程师学会期刊》42，1685（1996）。[S9] M. D. Sosa、N. B. D'Accorso、M. L. Mart´ınez Ricci 和 R. M. Negri，《朗缪尔》38，8817（2022）。[S10] J. M. Paz-Garcia、B. Johannesson、L. M. Ottosen、A. B. Ribeiro 和 J. M. Rodriguez-Maroto，《电化学学报》150，263 2014( )。[S11] D. E. Yates、S. Levine 和 T. W. Healy，《化学会志，法拉第汇刊1：凝聚相物理化学》70，1807（1974）。[S12] E. J. van der Wouden、D. C. Hermes、J. G. E. Gardeniers 和 A. van den Berg，《芯片实验室》6，1300（2006）。[S13] A. D¨orr 和 S. Hardt，《物理评论E：统计、非线性与软物质物理学》86，022601（2012）。[S14] A. D¨orr 和 S. Hardt，《流体物理学》26，082105（2014）。[S15] C. Huh 和 L. Scriven，《胶体与界面科学期刊》35，85（1971）。[S16] A. D. Ratschow、S. Stein 和 H.-J. Gross，《过程安全进展》10.1002/prs.12431（2022）。