

# 纳米气泡的科学之谜

张立娟<sup>1,†</sup> 方海平<sup>2,††</sup> 胡钧<sup>3</sup>

(1 中国科学院上海应用物理研究所 上海光源物理与环境科学部 上海 201204)

(2 中国科学院上海应用物理研究所 水科学室 上海 201800)

(3 中国科学院上海应用物理研究所 物理生物室 上海 201800)

2017-05-27收到

† email: zhanglijuan@sinap.ac.cn

†† email: fanghaiping@sinap.ac.cn

DOI: 10.7693/wl20180906

## Scientific mysteries of nanobubbles

ZHANG Li-Juan<sup>1,†</sup> FANG Hai-Ping<sup>2,††</sup> HU Jun<sup>3</sup>

(1 Department of Physical and Environmental Science, Shanghai Synchrotron Radiation Facility, Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, 201204, Shanghai)

(2 Interfacial Water Division, Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, 201800, Shanghai)

(3 Laboratory of Physical and Biology, Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, 201800, Shanghai)

**摘要** 固液界面性质研究,特别是纳米尺度下的性质,一直是基础科学和工业界非常关注的一个方向。纳米级气泡,看似简单,实际不简单的体系,从2000年第一篇关于纳米气泡文章的发表后,大量的相关研究鱼贯而出。距今已经17年过去了,但该领域的研究仍然存在一些未解之谜,例如纳米气泡的超高稳定性等纳米特性。另外,纳米气泡的发现及其特殊性质,带来了新的纳米概念,催生了很多重要的应用,如污水的处理,植物、动物的生长,医学诊断等。文章主要回顾纳米气泡的由来、研究历程、产生方法、基本性质,以及未来的重要应用。每一次科技革命,将带来技术上的突破,期待纳米气泡的科学之谜,随着先进技术的诞生,终将揭开神秘的面纱。

**关键词** 纳米气泡, 界面科学, 同步辐射

**Abstract** Understanding the properties of solid-liquid interfaces, especially on the nanometer scale, is a very hot topic for industry as well as for basic science. Nanoscale bubbles look very simple but actually are far from being so. A great deal of research has emerged since the first article was published in 2000, but even after these 17 years there are still several mysteries that are unexplained. The nanoscale properties, such as high stability, are not well understood. In addition, the discovery of nanobubbles and their special properties have given birth to new concepts and many important applications, such as sewage treatment, stimulation of the growth of plants and animals, medical diagnosis, etc. This paper reviews the origin of nanobubbles, their research history, methods of production, basic properties, and important applications for the future. Each revolution of science and technology will lead to technological breakthroughs. With the development of advanced technologies, we hope to unveil the scientific mysteries of nanobubbles.

**Keywords** nanobubbles, surface science, synchrotron radiation

# 1 引言

水，存在于世界的任何角落，是人类、动物和植物的生命之源。在生物体中，生物膜与其他有机组分间的空隙只有几个纳米，在其中填充着水。生物大分子的构象决定了生物大分子的功能。生物大分子的构象和没有水在周围时的构象是不同的。水的作用对大分子的功能有着很大的影响。但我们对这些水的功能却知之甚少。近年来，由于界面水与体相水相比具有许多新的特性，已成为研究热点。例如，如图1所示，常温常压下纳米水膜在固体表面上具有二维冰的结构<sup>[1]</sup>，就是我们俗话说的“室温下的冰”。另外，分子动力学模拟研究发现，水分子在碳纳米管受限空间内以冰的形式存在<sup>[2]</sup>，如图2所示。更为引起人们兴趣的是，纳米尺度下气体在水中的聚集和溶解，使得水的性质变得更为复杂和神秘。我们需要回答如下基本问题：纳米级的气泡是否存在？如果存在，其稳定机制是什么？会给传统的理论带来哪些影响？以及人们如何利用其特性开发新的应用等。

## 2 纳米级气泡的由来

### 2.1 神秘的吸引力

1982年Israelachvili和Pashley<sup>[3]</sup>利用表面力装置SFA(Surface Force Apparatus)测得两个表面活性剂修饰的具有一定疏水性的云母表面之间存在一种完全不同于静电力和色散力的吸引力，这种力的作用范围在几十纳米到几百微米之间，因此而得名“长程疏水相互作用力”。然而对于这种疏水相互作用力的来源，即使是经典的DLVO(Derjaguin, Landau, Verwey and Overbeek)理论也无法给出合理的解释。曾经有不同的假设尝试解释这种奇特的疏水作用<sup>[4, 5]</sup>：(1)体相水在疏水物质表面的结构或者取向变化引起两疏水表面间的长程引力；(2)疏水表面间的静电作用；(3)固液界面纳米气泡的存在。前两种假设与实验和理论完全

不符，均已基本被否定。

1994年Parker等<sup>[6]</sup>用高灵敏度的SFA测量浸在水中的两个疏水固体表面之间的力—距离曲线，发现当两个疏水表面相互靠近时，它们之间在相距较远时就形成很强的吸引作用，当两个疏水表面离开时，力—距离曲线上出现不连续的台阶，如图3所示。他们认为这种力—距离曲线上

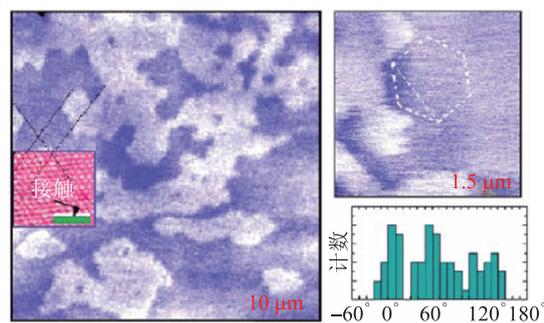


图1 扫描极化力显微镜观察到的纳米水膜在云母表面上的形貌图。表明纳米水膜在云母表面上呈六边形结构<sup>[1]</sup>

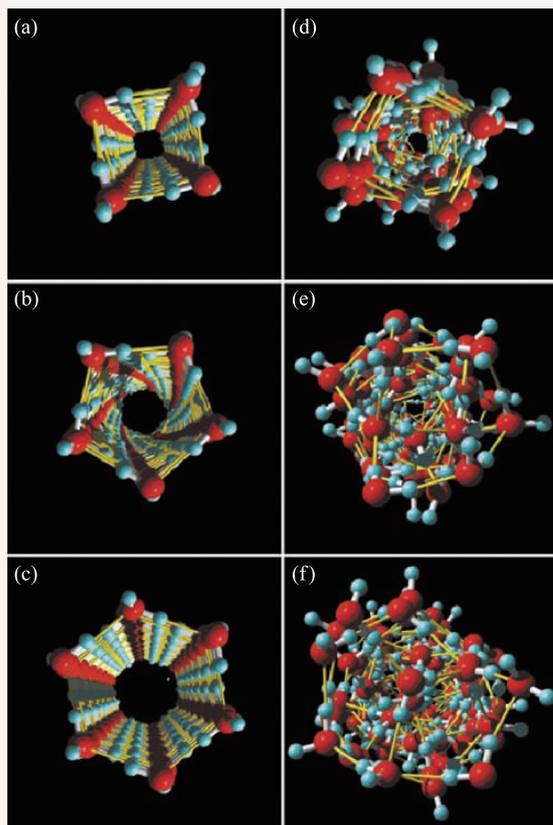


图2 分子动力学模拟得到的冰中碳纳米管内不同形状的图像 (a)四方；(b)五边形；(c)六边形；(d-f)对应的液体相<sup>[2]</sup>

的阶跃性和不连续性是由于亚微米气泡的桥式作用造成的，在固液界面存在亚微米级的气泡。这是目前该领域公认的最早提出“界面纳米气泡”概念的工作。随后，Ishida 等人<sup>[7]</sup>给出了界面上存在纳米气泡后两个疏水表面相互靠近时的作用过程，如图4所示。纳米气泡的高度决定疏水作用的范围，这就回答了疏水作用为何具有不同寻常

的作用范围的疑问。不同条件下气泡有大有小，所以疏水作用的范围也有相应的长短变动。液体中溶解的气体对疏水长程作用的影响也可以用纳米气泡发生的变化来解释，这种作用机制与溶液中盐离子浓度对疏水作用影响不大也无明显的矛盾。用纳米气泡的存在解释疏水长程作用令人信服之处在于它与实验结果不存在矛盾。由于固液界面存在纳米气泡被证实，一些与疏水作用相关的经典问题不得不进行重新考虑。如与表面浸润、物质在表面的吸附、胶体的富集和分散，以及蛋白质折叠、生物膜自组装和乳状液的稳定性等问题息息相关。

### 2.2 纳米级的气泡真实存在吗？

日常生活中，我们经常看到很多气泡，例如肥皂气泡、烧沸的水中上升的蒸汽气泡和打开啤酒等饮料时溢出的气泡等等。图5所示是啤酒中的气泡。我们对大的气泡的印象是，它们都不稳定，摇一摇瓶子就会消失或随形成大气泡跑掉。那么，当气泡的尺寸不断缩小为纳米尺度，气泡是否消失得更快，肉眼根本观察不到它们。

随着先进成像技术的发展，如原子力显微镜 (Atom Force Microscopy) 的发展，尤其是其在溶液环境下纳米级成像技术以及多模式操作方式的完善，为观测和研究认识纳米气泡创造了条件。

2000年，中国科学院上海应用物理研究所胡钧课题组和日本的Ishida等两个独立的实验室各自发表了用TM-AFM在实验中观察到的固液界面纳米气泡的图像<sup>[8, 9]</sup>。2001年，澳大利亚的Attard实验组也用原子力显微镜观察到了纳米气泡，发表在重要期刊《物理评论》(Physics Review Letter)上<sup>[10]</sup>。如图6所示，这些图像给出了界面纳米

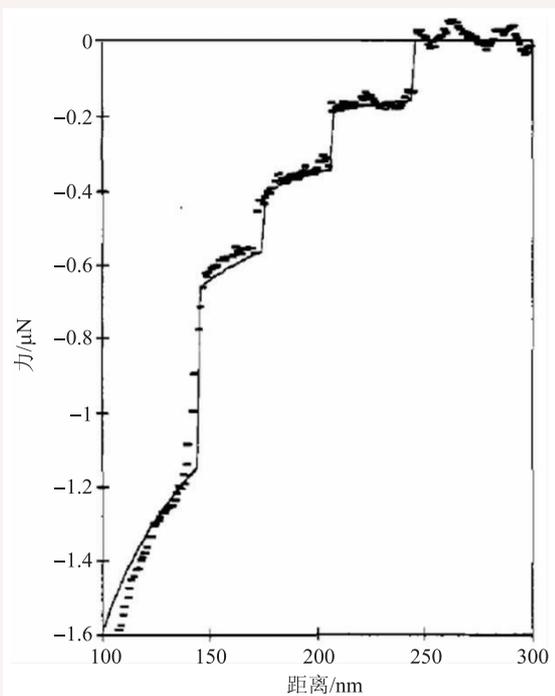


图3 两个疏水球相互离开时测量到的力曲线。台阶状曲线被认为是纳米级气泡之间桥接造成的<sup>[6]</sup>

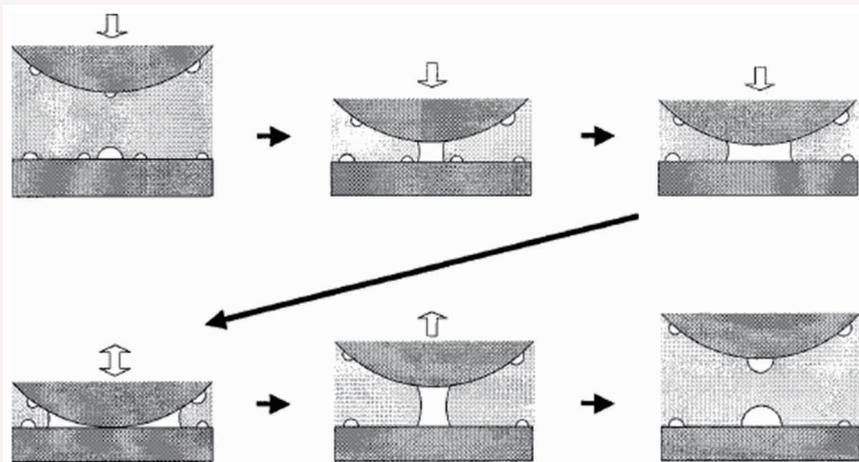


图4 纳米气泡与疏水表面相互作用示意图<sup>[7]</sup>

气泡直观的形貌和长期稳定存在的直接证据，这些实验结果引起了极大关注。*Chemical & Engineering News* 和 *Physics News Update* 等都对此进行了评论，认为“纳米气泡的AFM直接成像对长久以来的一个科学之谜进行了探索 and 解释”<sup>[11, 12]</sup>。之后，涌现出许多用原子力显微镜观察纳米气泡的工作<sup>[13-15]</sup>。除AFM外的其他手段，如中子反射(neutron reflectivity)测定到疏水表面几个纳米的范围内水的浓度比体相中减少了10%—20%，这种现象被解释为是由于界面间存在纳米气层或纳米气泡造成水密度降低<sup>[16]</sup>。澳大利亚William Ducker等利用红外光谱分析了二氧化碳纳米气泡在表面的红外吸收<sup>[17]</sup>。随后其他课题组先后利用快速冷冻(Rapid Cryofixation)<sup>[18]</sup>、原位透射电子显微镜(In-Situ Transmission Electronic Microscopy, TEM)<sup>[19-21]</sup>、全息内反射荧光显微镜(Total Internal Reflection Fluorescence Microscopy, TIRF)<sup>[22]</sup>、干涉增强反射显微镜(Interference Enhanced Reflection Microscopy, IERM)<sup>[23]</sup>等对纳米气泡的基本性质进行了研究。

### 2.3 理论上能够解释纳米气泡的稳定性吗?

观察到纳米气泡后，人们试图通过理论来解释纳米气泡的稳定性。根据经典理论纳米气泡内部的压力很大，其存在的时间非常短。因此从理论上无法解释这种稳定存在。经典Laplace方程的表达式为

$$\Delta P = 2\gamma/R$$

其中， $\Delta P$  是气泡内外的压力差， $\gamma$  是气泡和液体的表面张力， $R$  是气泡的半径。根据Laplace方程预测，半径为10 nm气泡内部的压力将达到144大气压。这么大的压强势必导致气泡很快溶解到溶液中。Ljunggren等人根据菲克第二定律和Henry定律计算了溶液中纳米气泡的寿命，结果表明半径为10 nm的氮气气泡的寿命只有 $1 \mu\text{s}$ <sup>[24]</sup>。实验结果和理论计算之间存在着极大

的矛盾。那么，导致这种矛盾的原因在哪里呢?

人们试图寻找一切可以用来解释纳米气泡稳定性的理论和方法。研究者们各抒己见，试图提出多种理论攻克这一难题。Yang等<sup>[26]</sup>提出，线张力的存在引起纳米气泡的接触角大于杨氏接触角，致使气泡的曲率半径增大，内部的压强减小，进而延长了纳米气泡的寿命；Ducker<sup>[27]</sup>提出，有一层污染物膜吸附在纳米气泡的表面，降低了表面张力，引起接触角异常，气泡内Laplace压力减小，阻碍了气体扩散出纳米气泡，使得纳米气泡寿命得以延长；Zhang等<sup>[28]</sup>基于气体扩散

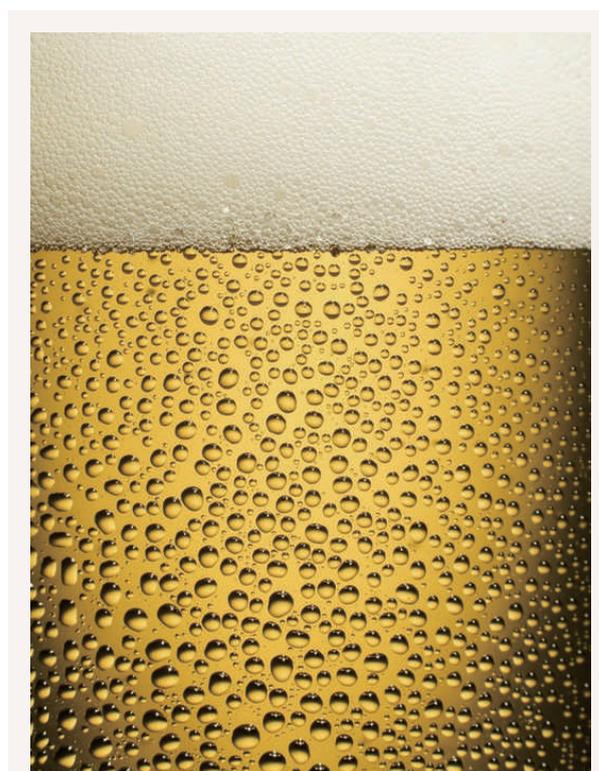


图5 啤酒中肉眼可见的气泡

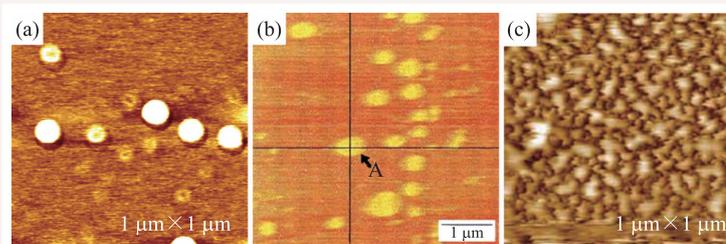


图6 最早发表的固液界面纳米气泡的TM-AFM图 (a)云母表面上醇水替换法产生的纳米气泡<sup>[8]</sup>; (b)十八烷烃硅烷修饰的硅表面上直接滴加法产生的纳米气泡<sup>[9]</sup>; (c)二氯二甲基硅烷修饰的玻璃表面上直接滴加法产生的纳米气泡<sup>[10]</sup>

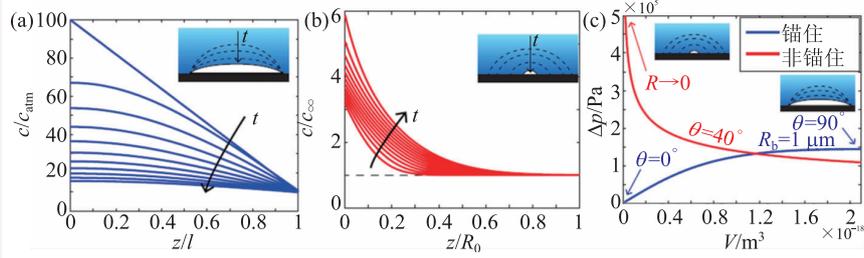


图7 在  $t=0, 10000, 20000, 30000$  s 时刻下的气泡收缩状态图<sup>[31]</sup> (a)假定有三相线固定, 气泡在  $z$  方向上收缩; (b)假定没有三相线固定, 气泡向中心收缩; (c)三相线固定与否对 Laplace 压强的影响

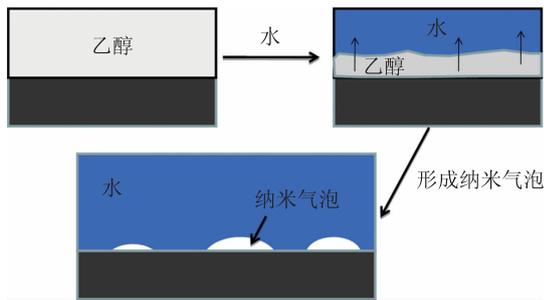


图8 醇水替换法制备界面纳米气泡的过程示意图。先将水注入到基底上, 然后注入乙醇替换掉液槽中的水, 最后再利用水把乙醇替换掉。通常前两步是不会产生纳米气泡的, 第三步才会促使纳米气泡在基底上成核

理论和 Henry 定律计算了溶液中纳米气泡的寿命, 认为纳米气泡之所以能够稳定存在是源于其内部气体的高密度状态; Brenner 等<sup>[29]</sup>认为纳米气泡的稳定性源于进出气液界面的气体分子达到动态平衡; Seddon 等<sup>[30]</sup>认为纳米气泡内部的气体是 Knudsen 气体(气体分子之间不存在相互碰撞), 气体从三相接触线处进入纳米气泡内部, 补偿了扩散出气液界面的气体, 在气泡顶端和三相接触线之间形成了一个气体环流, 所以纳米气泡可以稳定存在。但是这些理论猜想最终不是被实验现象推翻就是在解释了一些问题的同时又会引入新的问题, 几乎没有哪一条理论可以完美地解释气泡稳定性而被研究者一致认可。

近年来, Zhang 等<sup>[32]</sup>、Liu 等<sup>[33]</sup>、Weijs 和 Lohse<sup>[34]</sup>分别提出了三相线锚住理论模型。三相线固定主要是由于基底的几何或者化学不均匀性引起的。如图 7 所示, 由于三相线固定的存在, 当气泡收缩时, 气泡内部的压强会增大; 当气泡生

长时, 气泡内部的压强也会变大。即受束缚的界面纳米气泡的 Laplace 压强总是阻碍气泡的变化以确保其稳定性。最近, Lohse 和 Zhang<sup>[35]</sup>又进一步提出纳米气泡的稳定性是由三相接触线锚住和气体饱和度共同影响的结果, 并且这一理论也可以很好地解释接触角的问题, 但需要指出的是, 它只适用于单个纳米气泡的情况, 对于多个气泡依然无法解释。

### 3 纳米气泡是怎样产生的?

界面纳米气泡的 AFM 图像的发表标志着纳米气泡研究进入一个新的时代——“认识纳米气泡”。AFM 图像仅仅为我们刻画出了纳米气泡的表观形貌特征, 对于其所具有的物理性质及潜在应用价值才是研究的最终目标。因此发展一种可控性好、重复率高的纳米气泡制备方法是一切研究的基础。目前界面纳米气泡的制备方法主要是溶液替换法和直接滴加法, 这也是最早观察纳米气泡 AFM 图像所用到的方法。后来随着纳米气泡研究的不断发展, 陆续形成了新的方法: 电解法、基底加热法、光催化或化学反应法等。

#### 3.1 溶液替换法

溶液替换法经过长期的实践已经发展成为目前实验中最常用的产生纳米气泡的方法<sup>[8, 14, 36-41]</sup>。利用溶液替换法产生纳米气泡必须保证两种溶液可以互溶且它们对气体有着明显的溶解度差异。当用含气量小的溶液去替换含气量大的溶液时, 两种溶液气体溶解度的差异将会导致额外的气体来不及溢出而在固体表面聚集形成纳米气泡。目前, 最常用的溶液替换法有醇水替换法<sup>[36, 40, 42, 43]</sup>、盐水替换法<sup>[44, 45]</sup>以及冷热水替换法<sup>[46]</sup>。其中又因醇水替换法操作方便、气泡生成率高而被广泛应用于各大实验室。其具体步骤如图 8 所示: 溶液

按照“水—乙醇—水”的顺序依次注入一个封闭的液槽内，最终就可以在基底上获得纳米气泡。

### 3.2 直接滴加法

直接滴加法指的是将水直接滴加在粗糙的疏水表面上，水在疏水表面上的不完全浸润性引起气体局部聚集为纳米气泡。

最早通过此方法产生纳米气泡的是Ishida等<sup>[7]</sup>，后来，其他实验室也通过该方法产生了纳米气泡<sup>[47-49]</sup>。该方法虽然操作简单且避免了有机物污染，但因其不易重复且气泡产率较低而没有得到广泛的推广。

### 3.3 电解法

电解法指的是利用电解池原理在水溶液中发生氧化还原反应后分别在阴阳两电极附近产生纳米气泡的方法。Zhang等<sup>[50]</sup>通过电解0.01 M的稀硫酸溶液在高序热解石墨(HOPG)表面产生了可以稳定存在的H<sub>2</sub>纳米气泡，同时发现气泡的数量和大小与电解时间和所加电压大小直接相关。Yang等<sup>[51]</sup>利用同样的方法通过调节HOPG的阴极/阳极，分别在HOPG表面产生了H<sub>2</sub>纳米气泡和O<sub>2</sub>纳米气泡。如图9所示，该方法的优点在于可以通过调节电解所用时间和所加电压实现有效地控制纳米气泡产生的数量及其大小，但是利用此方法产生纳米气泡必须保证基底的导电性和必备的电解装置。

### 3.4 基底加热法

基底加热法是基于直接滴加法，该方法加速了气泡聚集的速度。通过对基底的加热升高了液滴的温度，导致液滴中气体溶解度降低而达到过饱和状态后吸附于固体表面形成纳米气泡<sup>[14, 30]</sup>。此方法虽然提高了气泡产生的效率，但其重复性依然无法得到保证。

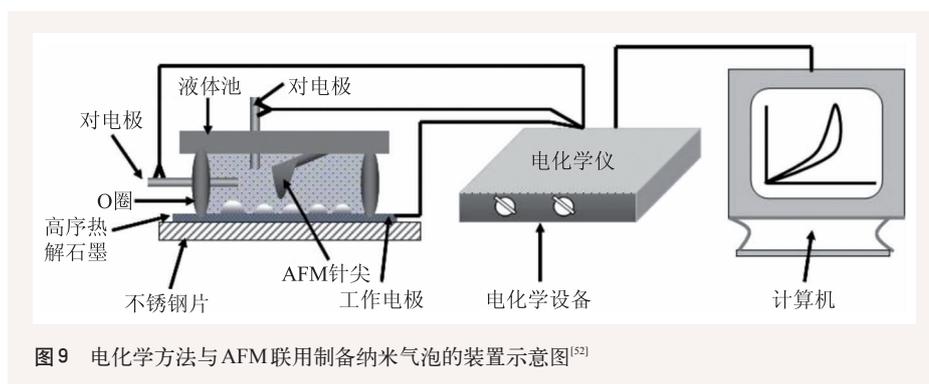


图9 电化学方法与AFM联用制备纳米气泡的装置示意图<sup>[52]</sup>

### 3.5 光催化或化学反应法

2008年，Shen等人<sup>[15]</sup>将体积分数为1%甲醇水溶液滴加到镀有TiO<sub>2</sub>的云母表面上，然后在UV光( $\lambda < 400$  nm)的照射下制备出了H<sub>2</sub>纳米气泡。2004年，Paxton等人<sup>[53]</sup>用铂金(Pt)作为表面并通过H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的催化分解产生了H<sub>2</sub>和O<sub>2</sub>纳米气泡。

## 4 纳米气泡的特性

### 4.1 形貌和分布

界面纳米气泡是固液界面上高度在纳米尺度的气体泡。TM-AFM成像结果表明，典型的纳米气泡类似一个球冠形(图10)，高度( $H$ )在几纳米到几十纳米，横向宽度( $W$ )在几十纳米到几百纳米，目前报道的所观察到的最大纳米气泡横向宽度可到几微米<sup>[54, 55]</sup>。当然，纳米气泡的形貌与基底的化学和物理性质有关，基底上较大的缺陷会导致纳米气泡的三相线不是规则的圆形，而且很平整的基底上纳米尺度的异质性结构也会使纳米气泡的三相线锚住。基底性质对纳米气泡的分布也有明显的影响，例如纳米气泡更容易在HOPG表面的台阶处分布，台阶密度越大则纳米气泡数量越多<sup>[56]</sup>。

### 4.2 纳米气泡超大的接触角

纳米气泡的润湿角是非常奇特的。根据著名的描述润湿角的杨氏方程，一个水滴或者气泡的

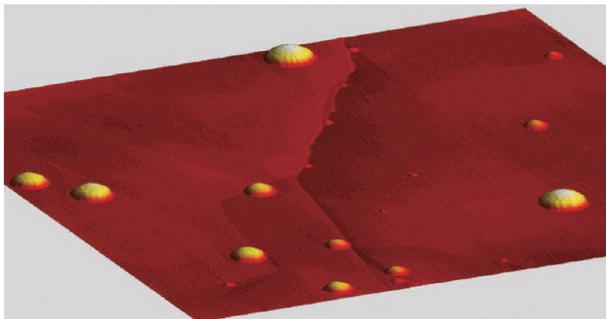


图10 固液界面纳米气泡的形貌和分布<sup>[49]</sup>

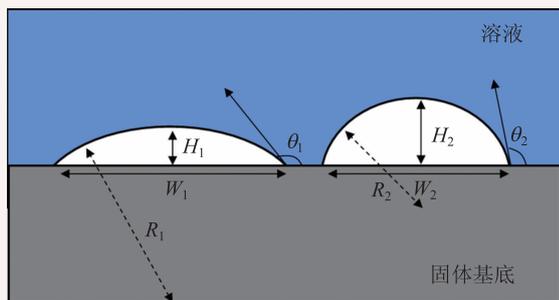


图11 固液界面纳米气泡和宏观气泡的形貌比较<sup>[58]</sup>。图中根据典型的纳米气泡(左)和宏观气泡(右)的接触角画出了两个体积相同的界面气泡的形貌示意图

润湿角(固液界面一侧)取决于材料表面的亲疏水性(主要由化学性质和粗糙度决定)。虽然纳米气泡的润湿角在亲水表面比疏水表面小<sup>[57]</sup>,与宏观情况下变化规律一致,但是它们的绝对值却差异巨大。AFM测量的纳米气泡在许多固体表面上的固液界面润湿角一般在 $150^{\circ}$ — $170^{\circ}$ 之间,远大于宏观情况下同样表面的润湿角。这一现象无法用杨氏方程合理地解释。

图11根据典型的纳米气泡和宏观气泡的接触角画出了两个体积相同的界面气泡,左边是纳米气泡,右边是宏观气泡,显然,接触角相差较大的两个界面气泡的形貌也很不一样。接触角越大,则气泡越扁平,曲率半径越大,这使得气泡内部的附加压强减小,有助于气泡的稳定<sup>[58]</sup>。

### 4.3 纳米气泡的长寿命

就像前面所描述过的,由Young—Laplace方程计算,曲率半径( $R$ )为100 nm的气泡,在水中其附加压强约为1.45 MPa,即14.3个大气压;对于曲率半径为10 nm的气泡,其附加压强就是143

个大气压。如此大的压强,气泡会迅速溶解。根据经典的宏观气体扩散理论和Henry定律计算,纳米气泡的寿命在 $\mu\text{s}$ 尺度<sup>[24]</sup>,这么短的时间,一般手段是根本无法观察到纳米气泡的。然而,大量的AFM成像和其他检测手段都表明纳米气泡一旦产生,就可以在无干扰的环境下稳定存在几小时,甚至是几天<sup>[7, 8, 22—24, 59, 60]</sup>,这就是纳米气泡的超稳定性。

### 4.4 纳米气泡的稳定存在将影响固液界面许多重要过程

固液界面的研究一直是科学上的一个传统重要领域,许多重要的物理、化学和生物过程发生在固液界面,如界面层流、催化、电化学反应、腐蚀、有机和生物分子的吸附与脱附、界面自组装等等。近年随着科技的发展,纳米尺度固液界面的研究成为学科前沿,涉及新型亲疏水功能材料、真实环境下催化剂界面反应、新型电池电极界面过程、生物传感器界面的分子反应与识别、微流控器件的界面功能、环境修复的界面过程等众多前沿科技领域。

气体在固液界面的存在是一个非常基本的现象。然而,在前沿的固液界面微观研究当中,由于理论上认为纳米级气泡不可能存在,绝大多数情况下人们基本上都忽略了气体分子的可能影响。如果纳米气泡能够稳定存在,那么许多结论可能需要重新审视<sup>[61]</sup>。例如,在经典的电化学电解水的过程中,Lijuan Zhang/Jun Hu发现氢气纳米气泡可以在石墨电极上稳定存在<sup>[60]</sup>,利用 $\text{TiO}_2$ 薄膜光解水的过程中,也可以发现存在大量的纳米气泡。这些纳米气泡有可能会影响相关的电化学反应过程和光解水的效率<sup>[15]</sup>。生物传感器界面存在的纳米气泡可以直接影响生物传感器的性能<sup>[37]</sup>,惰性生物气体引起的系列生物效应等,这些问题和可能的影响在以前的研究中都没有考虑过。

## 5 纳米气泡潜在的重要应用价值

纳米气泡由于尺度小,因此相对宏观大气泡

可以在水中扩散较长的距离，稳定性好。这样，可以成为一个良好的气体载体。

已经有许多工作开始利用纳米气泡的这一性质进行环境处理，把空气和氧气更加有效地注入到污染的水体里面，抑制厌氧菌的生长<sup>[62]</sup>；利用包含纳米气泡的水来养殖植物有促进生长的效果(图12)<sup>[63]</sup>；还有科学家开始利用纳米气泡把氧气和氢气

载入动物体内作为一种治疗手段进行尝试，也发现了许多新奇的生理现象<sup>[64]</sup>；另外，人们也在积极尝试将纳米气泡用于矿石的浮选、微流控芯片的设计、无化学添加剂的“气泡洗衣机”、制备纳米结构的模板(图13)、新型超声显影剂、特殊的纳米化学反应池等等<sup>[65, 66]</sup>。

可以预见，如果人们可以更好地理解和控制纳米气泡，就能够利用它实现许多梦想。

## 6 纳米气泡的未解之谜

纳米气泡是由气泡内部难溶气体分子和水分子与外部溶液环境中的气体分子和水分子的动态交换的平衡所产生，而固液界面、固气界面和气液界面的自由能或者界面张力共同影响了这个平衡。纳米气泡的奇特性质取决于纳米气泡表面界面的特性和其内部的结构和性质。因为实验手段的缺乏，不能得到原位的纳米气泡内部信息，当前纳米气泡的理论和实验研究还主要集中在纳米气泡的外部表面界面的结构和性质研究方面。由于对纳米气泡内部结构和性质的知识缺乏，我们还不能够真正理解纳米气泡，更谈不上更好地控制和应用。

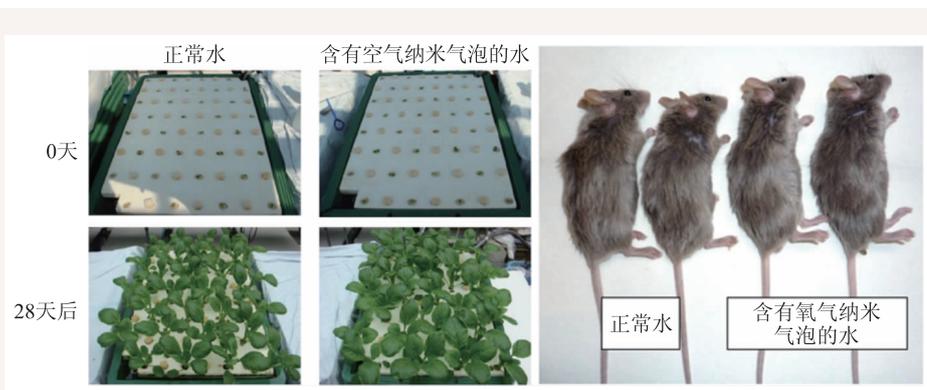


图12 分别用含纳米气泡的水和不含纳米气泡的水来栽植植物或者喂养老鼠几个星期后的比较

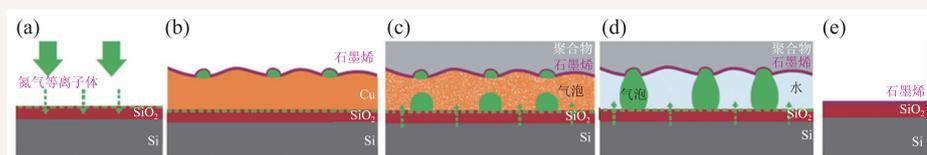


图13 利用纳米气泡帮助石墨烯从铜表面平整地转移到二氧化硅上的过程示意图

例如，纳米气泡内部是否存在高密度气体？这是纳米气泡领域一个非常重要的问题，不但与纳米气泡的稳定性模型直接相关，也与利用纳米气泡来运载气体的应用直接相关。由于纯水的表面张力很大，纳米气泡的曲率半径又很小，因此纳米气泡的表面张力将导致纳米气泡内部存在巨大的压强。例如100 nm直径的纳米气泡，当外部环境是常温常压的状态下，其内部压强将达到30 atm左右，这是难以想象的，而这一点也是人们直觉上很难接受纳米气泡能够稳定存在的一个主要原因。因此，一些理论试图提出纳米气泡的表面张力可能远比纯水小，它们假定在气泡表面吸附了污染物或者存在未知的水的纳米尺度效应，这样就不会使纳米气泡内部压强变化很大，纳米气泡就能够稳定。但是，表面污染的假设被后来的实验所否定；另外，对纳米气泡表面张力的测量表明，它基本上是宏观状态下纯水的表面张力的三分之一。因此纳米气泡的巨大表面张力的确可能导致纳米气泡内部存在巨大的压强。如果纳米气泡内部存在巨大压强，将导致其内部气体以高密度形式存在，这对很多气体存储和运输的应用极为关键。例如，一些研究者根据纳米气泡内部存在超高密度气体的假设设计了氢气和氧

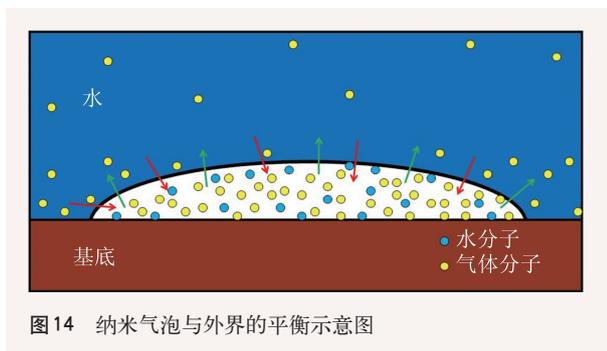


图14 纳米气泡与外界的平衡示意图

气的混合反应, 的确也在外部常温常压条件下观察到纳米气泡内部发生了“爆炸”(通常只有在高温高压下才会发生), 间接印证了高压强或者高密度假说<sup>[67]</sup>。但是, 到底纳米气泡内部是否存在高密度气体, 还没有直接的实验证据。

另外一个重要的问题是水分子在纳米气泡内部以什么形式存在? 水分子是单纯以水蒸汽形式存在, 还是可能有其他形式的分布和排布? 如图14所示, 如果除了难溶气体分子以外, 水分子大量存在于纳米气泡内部, 而内部水分子与外部宏观液态水中水分子的交换平衡也直接影响了纳米气泡稳定性。众所周知, 水分子在纳米尺度的受限空间里面可以形成不同的结构, 会出现“准液体”、“准固体”的形式<sup>[68, 69]</sup>。由于纳米气泡是一个非常特殊的纳米受限空间, 而且内部压强很大, 试问, 纳米气泡里面的水分子会形成怎样的结构?

纳米气泡领域的深入研究迫切需要了解纳米气泡内部的信息。但是, 由于纳米气泡在固液界

面分布极不均匀, 其尺寸大小和性质也呈现多样化。因此, 要给出纳米气泡内部的密度和水分子分布排布等信息, 需要对单个的纳米气泡进行原位的密度和水分子分布排布测量, 这需要一种同时具有纳米空间分辨率和密度、结构与化学成分原位分析的测量手段。但是, 常规的能够提供密度和结构信息的中子散射和光谱等探测手段空间分辨率不够高, 而高空间分辨率的AFM和电镜又无法得到内部准确的密度、结构和化学组成信息。

第三代同步辐射光源, 如扫描透射X射线显微术(STXM)的快速发展为探测气体在固/液界面在纳米尺度下的吸附提供了新的方法。相对于光学显微镜, 它较高的空间分辨率(30 nm), 正好在纳米气泡的尺度范围内(高度: 10—100 nm, 横向尺寸: 几十纳米到2 μm), 同时具有高能分辨的近边吸收精细结构谱学(NEXAFS)能力, 可以得到样品中化学元素成分的分布。它弥补了AFM等仪器不能给出化学信息的不足, 从而能够提供纳米气泡内部一些基本的关键性信息, 如纳米气泡内部气体密度和水分子分布和排布信息、化学组成信息等, 这样有助于对纳米气泡的基本性质有更深入的认识<sup>[70]</sup>。纳米气泡的存在在一定程度上改变了人们对固液界面的看法, 在纳米尺度对固液界面现象的研究中可能需要充分重视气液界面的存在。随着研究的深入, 相信纳米气泡的影响将会在更多的领域中显现出来。

## 参考文献

- [1] Hu J, Xiao X D, Ogletree D F *et al.* *Science*, 1995, 268: 267
- [2] Kenichiro K, Gao G T, Tanaka H *et al.* *Nature*, 2001, 412: 802
- [3] Israelachvili J, Pashley R. *Nature*, 1982, 300(5890): 341
- [4] Attard P. *Adv Colloid Interface Sci*, 2003, 104: 75
- [5] Meyer E E, Rosenberg K J, Israelachvili J. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2006, 103(43): 15739
- [6] Parker J L, Claesson P M, Attard P *et al.* *J. Phys. Chem.* 1994, 98: 468
- [7] Ishida N, Sakamoto M, Miyahara M *et al.* *Langmuir*, 2000, 16(13): 5681
- [8] Lou S T, Ouyang Z Q, Zhang Y *et al.* *J. Vac. Sci. Technol. B*, 2000, 18(5): 2573
- [9] Ishida N, Inoue T, Miyahara M *et al.* *Langmuir*, 2000, 16(16): 6377
- [10] Tyrrell J W G, Attard P. *Phys. Rev. Lett.*, 2001, 87: 176104
- [11] Jacoby M. *Chem. Eng. News*, 2001, 79(44): 10
- [12] Schewe P, Riordon J, Stein B. *Physics News Update*, 2001, 561
- [13] Holmberg M, Kuhle A, Garnæs J *et al.* *Langmuir*, 2003, 19: 10510
- [14] Yang S J, Dammer S M, Bremond N *et al.* *Langmuir*, 2007, 23(13): 7072
- [15] Shen G X, Zhang X H, Ye M *et al.* *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112:

- [16] Steitz R, Gutberlet T, Hauss T *et al.* *Langmuir*, 2003, 19: 2409
- [17] Zhang X H, Khan A, William A D. *Phys. Rev. Lett.*, 2007, 98: 136101
- [18] Switkes M, Ruberti J W. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 84(23): 4759
- [19] Huang T W, Liu S Y, Chuang Y J *et al.* *Soft Matter*, 2013, 9(37): 8856
- [20] Liu Y, Dillon S J. *Chem. Commun.*, 2014, 50(14): 1761
- [21] Shin D, Park J B, Kim Y J *et al.* *Nat. Commun.*, 2015, 6: 6068
- [22] Chan C U, Ohl C D. *Phys. Rev. Lett.*, 2012, 109(17): 174501
- [23] Karpitschka S, Dietrich E, Seddon J R *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2012, 109(6): 066102
- [24] Ljunggren S, Eriksson J C. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1997, 129: 151
- [25] Attard P. *Langmuir*, 1996, 12(6): 693
- [26] Yang J, Duan J, Fornasiero D *et al.* *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107(25): 6139
- [27] Ducker W A. *Langmuir*, 2009, 25(16): 8907
- [28] Zhang L, Chen H, Li Z *et al.* *Science in China Series G: Physics, Mechanics & Astronomy*, 2008, 51(2): 219
- [29] Brenner M P, Lohse D. *Phys. Rev. Lett.*, 2008, 101(21): 214505
- [30] Seddon J R T, Zandvlie H J W, Lohse D. *Phys. Rev. Lett.*, 2011, 107(9): 116101
- [31] Lohse D, Zhang X H. *Rev. Mod. Phys.*, 2015, 87(3): 981
- [32] Zhang X, Chan D Y C, Wang D *et al.* *Langmuir*, 2013, 29(4): 1017
- [33] Liu Y, Zhang X. *J. Chem. Phys.*, 2013, 138(1): 014706
- [34] Weijs J H, Lohse D. *Phys. Rev. Lett.*, 2013, 110(5): 054501
- [35] Lohse D, Zhang X. *Phys. Rev. E*, 2015, 91(3): 031003
- [36] Karpitschka S, Dietrich E, Seddon J R *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2012, 109(6): 066102
- [37] Belova V, Krasowska M, Wang D *et al.* *Chem. Science*, 2013, 4(1): 248
- [38] Hampton M A, Donose B C, Nguyen A V. *J. Colloid Interf. Sci.*, 2008, 325(1): 267
- [39] Martinez J, Stroeve P. *J. Phys. Chem. B*, 2007, 111(51): 14069
- [40] Palmer L A, Cookson D, Lamb R N. *Langmuir*, 2011, 27(1): 144
- [41] Zhang X H, Wu Z H, Zhang X D *et al.* *Int. J. Nanoscience*, 2005, 04(03): 399
- [42] Chan C U, Ohl C D. *Phys. Rev. Lett.*, 2012, 109(17): 174501
- [43] Zhang X H, Zhang X D, Lou S T *et al.* *Langmuir*, 2004, 20(9): 3813
- [44] Guo W, Shan H, Guan M *et al.* *Surf. Sci.*, 2012, 606(17): 1462
- [45] Liu M, Zhao W, Wang S *et al.* *Chem. Phys. Chem.*, 2013, 14(11): 2589
- [46] Guan M, Guo W, Gao L *et al.* *Chem. Phys. Chem.*, 2012, 13(8): 2115
- [47] Walczyk W, Schonherr H. *Langmuir*, 2013, 29(2): 620
- [48] Li D, Jing D, Pan Y *et al.* *Langmuir*, 2014, 30(21): 6079
- [49] Borkent B M, De B S, Mugele F *et al.* *Langmuir*, 2010, 26(1): 260
- [50] Zhang L, Zhang Y, Zhang X *et al.* *Langmuir*, 2006, 22(19): 8109
- [51] Yang S, Tsai P, Kooij E S *et al.* *Langmuir*, 2009, 25(3): 1466
- [52] 张立娟. 中国科学院上海应用物理研究所博士论文, 2006
- [53] Paxton W F, Kistler K C, Olmeda C C *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126(41): 13424
- [54] Zhang L, Zhang X, Zhang Y *et al.* *Soft Matter*, 2010, 6(18): 4515
- [55] Zhang X, Chan D Y C, Wang D *et al.* *Langmuir*, 2013, 29(4): 1017
- [56] Yang S, Kooij E S, Poelsema B *et al.* *Europhys. Lett.*, 2008, 81(6): 64006
- [57] Wang X, Zhao B, Ma W *et al.* *Chem. Phys. Chem.*, 2015, 16(5): 1003
- [58] Craig V S J. *Soft Matter*, 2011, 7(1): 40
- [59] Zhang X H, Maeda N, Craig V S J. *Langmuir*, 2006, 22(11): 5025
- [60] Zhang X H, Quinn A, Ducker W A. *Langmuir*, 2008, 24(9): 4756
- [61] Ball P. *Nature*, 2003, 423(6935): 25
- [62] Seo H, Jung N, Lee D *et al.* *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2009, 336(1—3): 99
- [63] Pan G, Yang B. *Chem. Phys. Chem.*, 2012, 13(8): 2205
- [64] Wen D. *Int. J. Hyperther*, 2009, 25(7): 533
- [65] Ball P. *Chem. Phys. Chem.*, 2012, 13(8): 2173
- [66] Zhang X, Lohse D. *Biomicrofluidics*, 2014, 8(4): 041301
- [67] Svetovoy V B, Sanders R G P, Lammerink T S J *et al.* *Phys. Rev. E*, 2011, 84(3): 035302
- [68] Koga K, Gao G T, Tanaka H *et al.* *Nature*, 2001, 412: 802
- [69] Hu J, Cao Z X. *Natl. Sci. Rev.*, 2014, 1: 179
- [70] Zhang L, Zhao B, Xue L *et al.* *J. Synchrotron Radiat.*, 2013, 20(3): 413