

张立娟, 胡钧. 界面纳米气泡研究历史和展望[J]. 净水技术, 2021, 40(2):2-23.

ZHANG L J, HU J. Research history and prospect of interfacial nanobubbles[J]. Water Purification Technology, 2021, 40(2):2-23.



扫我试试?

界面纳米气泡研究历史和展望

张立娟^{1,2}, 胡 钧^{1,2,*}

(1. 中国科学院上海高等研究院, 上海 201204; 2. 中国科学院上海应用物理研究所, 上海 201800)

摘 要 界面科学研究因其在工业、农业、环境和催化等领域的重要性一直是国内外科学工作者非常关注的领域。固液界面纳米气泡的发现和研究是近 20 年来科学界的一匹“黑马”, 它的存在颠覆了人们的认知, 以超乎常人想象的效果在水处理、农业、矿物浮选、界面输运和清洗等领域表现出色, 成为国内外相关领域的研究热点。该综述对界面纳米气泡的研究历史、产生方法、检测技术以及已有的对其稳定机制的理论解释等方面进行阐述, 并对未来纳米气泡的基础研究和应用进行了展望。相信随着研究的不断深入, 界面纳米气泡的科学问题必将得到一一解答, 纳米气泡在各个领域的应用也会迈上新的台阶。

关键词 界面纳米气泡 体相纳米气泡 原子力显微镜 稳定性 同步辐射成像

中图分类号: O64 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-0177(2021)02-0002-22

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2021.02.002

Research History and Prospect of Interfacial Nanobubbles

ZHANG Lijuan^{1,2}, HU Jun^{1,2,*}

(1. Shanghai Advanced Research Institute, Shanghai 201204, China;

2. Shanghai Institute of Applied Physics, CAS, Shanghai 201800, China)

Abstract Research on interfacial science has always been an area of great concern to scientists at home and abroad because of its significance in the fields of industry, agriculture, environment and catalysis, etc. The discovery and research of solid-liquid interfacial nanobubbles is like a "dark horse" in scientific community in the past two decades. It has overturned people's cognition and performed well in water treatment, agriculture, mineral flotation, interfacial transportation and cleaning fields with an effect beyond ordinary people's imagination. It has become a research hot topic in relevant fields at home and abroad. In this review, research history, generation methods, detection techniques and existing theoretical explanations for stability mechanism of interfacial nanobubbles are described. Finally, opinions on the future nanobubble research and their applications are put forward. It is believed that with the further research, scientific problems of interfacial nanobubbles will be solved one by one, and its application in various fields will be stepped up to a new level.

Keywords interfacial nanobubble bulk nanobubble atomic force microscopy stability synchrotron radiation imaging

日常生活中气泡无处不在, 不管是沏茶时伴随

着茶水浮起的空气泡、开水中沸腾着的蒸汽泡, 还是开启啤酒时瞬间涌出的二氧化碳气泡, 亦或是公园中备受儿童喜爱的绚丽多彩的肥皂泡, 它们拥有完美的球形和美丽的色彩, 给人以无限的遐想, 难怪诗人笔下人生“如梦幻泡影”, 经济学家亦形容不景气的经济为“泡沫经济”。对于肉眼可见的大气泡, 它们的形成和物理规律无论在试验上还是理论上均已研究透彻, 而对于不可见的微米级甚至纳米级的气泡, 相应的研究从其诞生之日起, 一波三折, 饱受争

[收稿日期] 2020-09-19

[基金项目] 国家自然科学基金面上项目(11874379, 11575281); 中国科学院前沿科学重点研究项目(QYZDJ-SSW-SLH019)

[作者简介] 张立娟(1973—), 女, 研究员, 研究方向为利用同步辐射和原子力显微技术研究纳米气泡的基本性质和应用, E-mail: zhanglijuan@zjlab.org.cn。

[通信作者] 胡钧(1964—), 男, 研究员, 研究方向为纳米气泡和生物材料等, E-mail: hujun@zjlab.org.cn。

议,艰难地渡过了 20 个年头。近几年来,微纳米气泡技术的优势不断凸显,特别是在水处理、水产养殖、农业种植和清洗等领域的应用表现突出。根据气泡是否界面吸附,可以分为界面纳米气泡和体相纳米气泡。其中,体相纳米气泡(bulk nanobubbles),根据 ISO/TC281 国际标准,通常定义为存在于溶液(一般是水溶液)或固体中的直径 $<1\ \mu\text{m}$ 的气泡,又称为超细气泡(ultrafine bubble)。界面纳米气泡(interfacial nanobubbles)通常是指吸附在平整的或者固体微孔里面的气泡,一般至少一个维度的尺寸 $<100\ \text{nm}$ 。固液界面纳米气泡从 2000 年被发现以来,已经成为界面科学研究的热点。本综述主要以作者团队近 20 年来界面纳米气泡的研究为主线,结合其他国内外重要进展,系统介绍界面纳米气泡的研究历史、产生方法、检测技术以及理论研究和未来发展趋势。体相纳米气泡最早来源于空化现象,虽然其提出的时间可能早于界面纳米气泡,但对它的研究目前还存在诸多争议,本文暂不作为重点论述。另外,因为调研不一定很全面,有些重要进展可能有遗漏,也请谅解。

1 界面纳米气泡的前世和诞生

1.1 纳米气泡猜想

纵观科学史,如爱因斯坦的相对论,科学新发现往往都是从猜想开始,纳米气泡的发现也是如此,可追溯到 20 世纪 80 年代关于表面力的测量。1982 年,以色列科学家 Israelachvili 在 Nature 上发表文章,提出水中两片疏水修饰的云母表面之间相互靠近时出现了距离为 10 nm 的疏水作用长程吸引力(图 1)^[1]。这个距离,比 DLVO 理论(Derjaguin 和 Landau 提出的一种综合了 Van Der Waals 力和双反离子层静电斥力的胶体稳定性的理论)的作用距离高出了 1 个数量级,而经过疏水化修饰的云母表面作用力范围则与理论计算值十分吻合。文章的发表引起了广泛的关注,其他团队相继研究不同液体、不同疏水界面以及不同测量方法下是否可以重现这一神秘现象。结果令人诧异,在各组试验结果中,疏水界面之间相互作用力的范围不仅不低于 Israelachvili 的测定值,反而有时会变得更长,甚至提高到数百纳米(图 2)^[2-4]。这一打破常规物理学理论计算的结果在过去的 40 年引起了广泛关注。为了解释这一现象,科学家们提出了许多的理论模型。

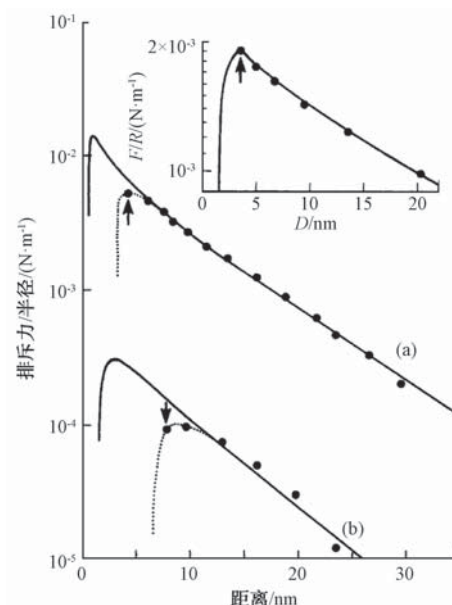


图 1 使用十六烷基三甲基铵溴化物疏水化修饰的两片云母在 21 °C NaCl 和 KBr 溶液中的疏水作用力与距离的关系^[1] (a) 云母表面电荷密度为 $1\ \text{e}/(5\ \text{nm}^2)$; (b) 云母表面电荷密度为 $1\ \text{e}/(95\ \text{nm}^2)$; 方框中的数据为未经疏水修饰的云母

Fig. 1 Relationship between Hydrophobic Force and the Distance of Two Mica Materials Modified with Hexadecyltrimethylammonium Bromide in NaCl and KBr Solutions at 21 °C^[1]

(a) Surface Charge Density of Mica Material is $1\ \text{e}/(5\ \text{nm}^2)$; (b) Surface Charge Density of Mica Material is $1\ \text{e}/(95\ \text{nm}^2)$; Data in the Box are Unmodified Mica Materials

直至 1994 年,瑞典 Parker 等^[5]提出了一个猜想:水中的两片疏水化固体表面上可能存在尺度为纳米级的气泡,当 2 个界面相互靠近时,两表面上的纳米气泡彼此融合,产生了一个较大的吸引力;而当两表面分开时,需要克服 2 个纳米气泡之间的桥联作用,因此需要更大的外力,进一步增大了疏水相互作用的实际距离。这一假设可以很好地解释不同团队用不同方法测得的作用力范围互不相同,即表面上纳米气泡的大小、数量的不同以及彼此之间的黏附力差异^[2]。如图 3 所示,力曲线中的每个台阶均归因于额外的纳米气泡桥接的影响。但是,当时这种假设并未被广泛接受。主要原因是,根据拉普拉斯方程,随着气泡尺寸变小,内部压强将增加,当气泡尺寸达到 100 nm 时,内部压强将达到 14.4 个大气压(1.44 MPa)。另外, Ljunggren 等^[6]提出,水中胶体大小的气泡的寿命很短,时间约为 $1\sim 100\ \mu\text{s}$,

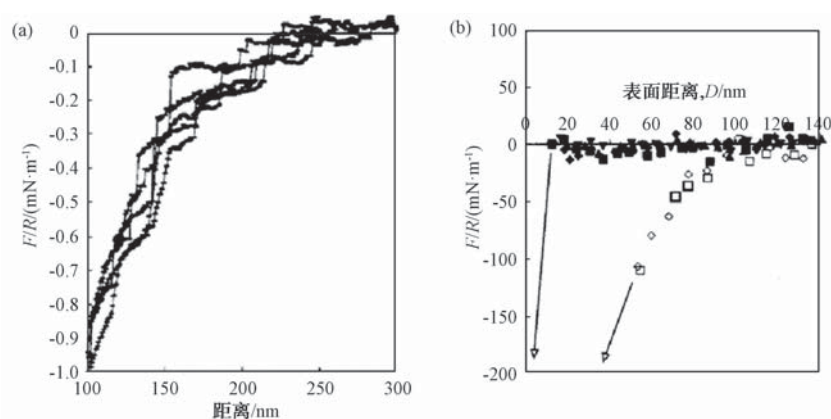


图2 不同试验条件下测得的2个疏水界面之间相互作用力与距离的关系^[1-4] (a)使用原子力显微技术测量的FSI修饰表面间相互分离时的阶梯状作用力;(b)使用表面力仪测量的聚合正十八烷基三乙氧基硅烷修饰(黑色)和二甲基双十八烷基铵修饰(白色)石墨表面间相互分离时的相互作用力

Fig. 2 Relationship between Interaction Force and the Distance between Two Hydrophobic Interfaces Measured under Different Experimental Conditions^[1-4] (a) Step-Like Forces was FSI Modified Surfaces Separated from Each Other Measured by AFM; (b) Interaction Forces between Polymerized OTE Modified (black) and DMDOA Modified (white) Graphite Surfaces Measured with SFA as Separated from Each Other

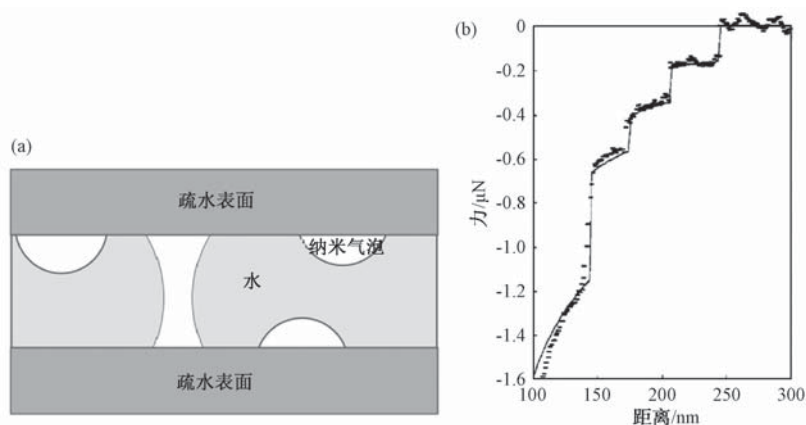


图3 Parker所假设的纳米气泡存在时,对水中疏水界面相互作用力可能的影响(a)和2个疏水表面之间离开时产生的长程吸引力随距离之间的关系(b)^[5]

Fig. 3 Schematic Diagram of Possible Influence of Interaction Force between hydrophobic Interfaces in Water (a) and Long-Distance Attractive Force Dependence of Distance between Two Hydrophobic Surfaces (b) in the Presence of Parker's Hypothesized Nanobubbles^[5]

很难推测所提出的桥接空腔机制是否能够有效解释长程疏水吸引力。然而,Meagher等^[2]证实,当溶液脱气时,疏水表面之间疏水吸引力的范围减小。因此,在当时,如何产生并观测到纳米气泡,从而解释疏水长程吸引力,是迫切需要解决的科学问题。

1.2 纳米气泡的诞生

千禧年(2000年)为纳米气泡的研究带来了曙光,作者团队^[7]和日本东京大学的Higashitani团队^[8]利用原子力显微镜(AFM)分别在亲水的云母

和十八烷基硅烷(OTS)修饰后的硅片上得到了纳米气泡的清晰图像,预示着纳米气泡的诞生(图4)。作者团队在高度有序热解石墨(HOPG)和云母的基底上,通过醇水替换法,分别产生了纳米气泡,并通过AFM进行了成像。这种溶剂替换方法产生纳米气泡的原理是,纯水和乙醇对空气的溶解度不同,替换过程中在基底表面附近形成了局部的气体过饱和区域,过量的气体在表面成核,成长为纳米气泡。后来,该技术已成为国际上界面纳米气泡生成的标准

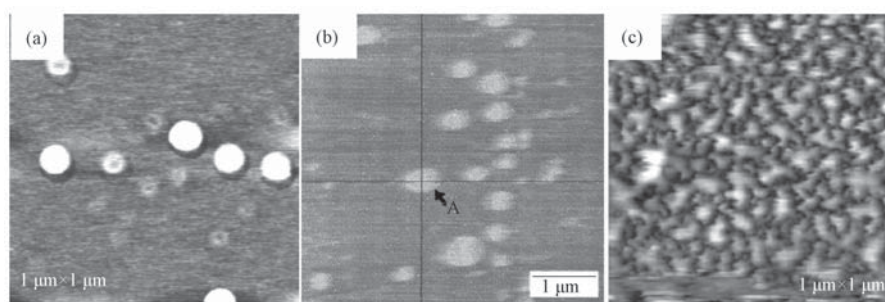


图4 最早的纳米气泡 AFM 成像^[7-9] (a)在云母上;(b)在 OTS 修饰的硅片上;(c)在硅烷修饰的硅片上
Fig.4 Earliest AFM Images of Nanobubbles^[7-9] (a) Mica Surface; (b) OTS Modified Silicon Surface;
(c) Silanized Silicon Surface

方法。Higashitani 团队通过轻敲模式 AFM 对界面纳米气泡进行了成像,并得出界面纳米气泡的存在与长程疏水吸引力的范围之间存在明显的相关性。第 2 年,Tyrrell 等^[9]也在硅烷修饰的硅表面观察到类似纳米气泡形状的图像。这些最早的纳米气泡的试验结果均验证了 Parker 提出的纳米气泡假设,并拉开了纳米气泡研究的序幕。

2 界面纳米气泡的神秘之处

2.1 超高稳定性

根据经典的 Epstein-Plesset 理论计算,纳米级气泡在水中的寿命在微秒量级,当时的试验手段不可能检测到,但 AFM 试验中却观察到界面纳米气泡非常稳定,这明显和理论预测的不符。在过去 20 年的研究中,世界上不同团队用不同方法分别在不同的表面上观测到界面纳米气泡,其稳定时间从几 h~几 d 不等^[10-14]。这种与理论计算无法吻合的超常稳定性是纳米气泡研究领域中最核心的科学问题。根据常规经验,如果在界面上形成的是气泡,在加入非饱和的水后,因为气体(如空气)容易溶解到非饱和水中,这些气泡应该变小或者消失,但令人惊讶的是,纳米级的气泡却不会消失。2013 年,Zhang 等^[15]的试验发现,醇水替换方法在硅烷疏水修饰的金表面产生纳米气泡后,用部分脱气水替换原来的水,纳米气泡的高度随时间变小但却不会消失。2018 年,Qian 等^[16]研究了冷水方法在疏水修饰的硅表面上产生的纳米气泡,发现了同样的规律,替换不同气体饱和度的水后保持一段时间,纳米气泡的高度有所变化,但最终也不会消失。这说明,界面纳米气泡在非气体饱和的水中可以长时间稳定存在。因此,气体超过饱和并不是界面纳米气泡产生的必

要条件^[17],甚至试验发现,纳米气泡可以在接近 90℃ 的沸水中存在^[18]。

2.2 反常的界面接触角^[19]

根据杨氏方程,材料表面的亲疏水性由表面的化学性质和粗糙度决定,可以通过水滴或者气泡的润湿角来表征。考虑到界面气泡一般呈球冠状,按照杨氏方程接触角 θ_b 应该满足式(1)。

$$\sigma_{SL} = \sigma_{SV} + \sigma_{LV} \cos \theta_b \quad (1)$$

其中,L、S 和 V 是指液、固和气。对于相同表面上的水滴,其接触角 θ_d 满足杨氏方程,如式(2)。

$$\sigma_{SL} = \sigma_{SV} - \sigma_{LV} \cos \theta_d \quad (2)$$

对于界面气泡, $\theta_b + \theta_d \approx 180^\circ$ 。也就是说,界面纳米气泡的接触角(液相一侧)应该基本等于水滴在相同表面上的接触角。但是,试验中得到的纳米气泡的接触角并没有遵循这个规律。Wang 等^[20]通过醇水替换法在各种固体表面(如云母、氮化硅、高序热解石墨和疏水处理的氧化石墨烯表面)产生纳米气泡,界面纳米气泡的接触角(液相侧 $180^\circ - \theta_b$)基本在 $110^\circ \sim 155^\circ$,明显比相同表面上水滴的接触角大,如图 5 所示。同样地,Zou 等^[21]利用不同的方法(冷水和醇水替换法)在不同烷烃硅烷修饰的疏水表面上产生界面纳米气泡,结果显示,在 HOPG、十二烷基三氯硅烷(dodecyltrichlorosilane)和 OTS 修饰的疏水硅表面形成的纳米气泡的接触角也明显大于液滴在相同表面的接触角,接触角在 $140^\circ \sim 165^\circ$,与生成方法无直接关系,如图 6 所示。

实际上,其他报道也得出了类似的结论:纳米气泡接触角不遵循杨氏方程,在不同疏水表面的接触角为 $120^\circ \sim 165^\circ$,和表面性质关联性不大等^[17,22-25]。

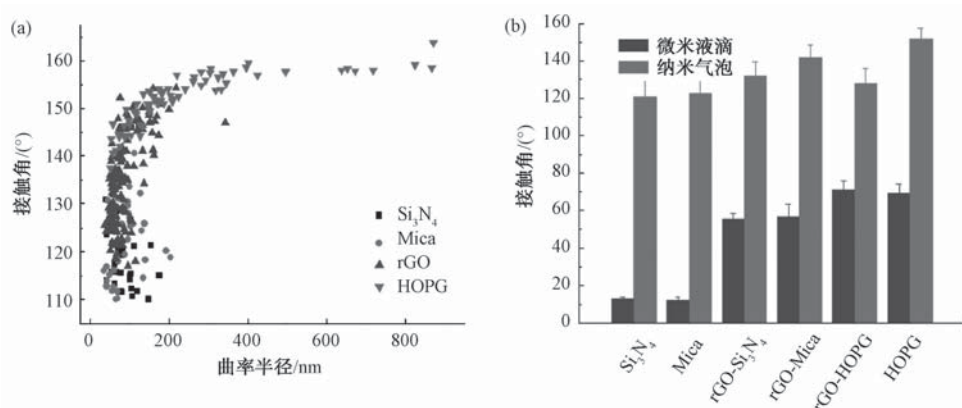


图5 不同疏水表面的水滴和形成的纳米气泡的接触角^[20]

Fig. 5 Contact Angles of Water Droplets and Formed Nanobubbles on Surfaces with Different Hydrophobicity^[20]

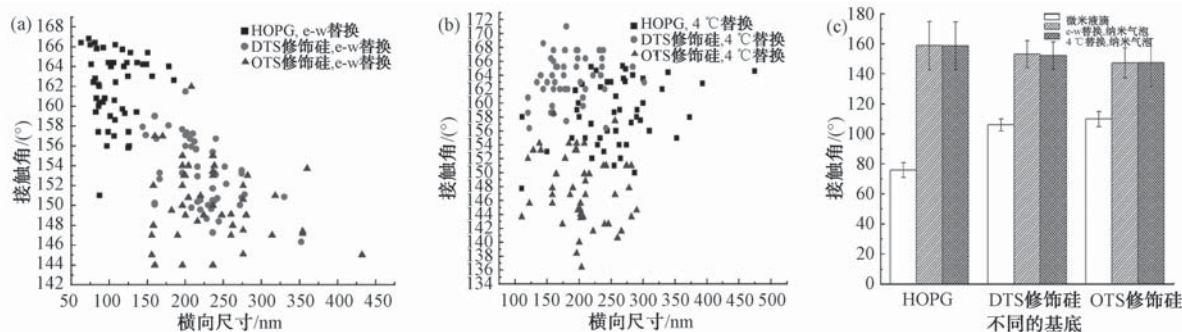


图6 不同产生方法在不同疏水表面上形成的纳米气泡接触角^[21]

Fig. 6 Contact Angles of Water Droplets and Formed Nanobubbles on Surfaces with Different Hydrophobicity by Different Producing Methods^[21]

2.3 内部可能高密度

通常认为,水溶液中的纳米气泡稳定存在一个平衡,即气泡内部的气体分子和水中溶解的气体分子存在一个动态平衡。对于界面纳米气泡,这种平衡可以由固液界面、固气界面和气液界面的自由能或者界面张力共同决定。作者团队在 2008 年提出 1 个假设:纳米气泡内部是否存在高密度气体?通过分子动力学模拟和解析发现,如果纳米气泡内部高密度,则纳米气泡的寿命将大大增加^[26-27]。如果这种假设是对的,那么气体以高密度状态存在对气体存储和输运极为重要。报道指出,如果以纳米气泡内部存在超高密度气体设计氢气和氧气纳米气泡的混合反应,在常温常压条件下将观察到纳米气泡内部发生了“爆炸”,这通常只有在高温高压下才会发生,这个结果间接印证了气泡内部可能高压或者高密度^[28]。作者团队借助同步辐射软 X 射线谱学显微技术,获得了单个纳米气泡的内部信息,通过内

部气体的吸收峰强度分析发现,纳米气泡的内部可能存在高密度,将在纳米气泡稳定机制部分做详细介绍^[29]。气泡内部高密度结论能够很好地解释水处理过程中氧气纳米气泡为什么能够快速改善水中缺氧的环境。当然,详细的稳定机制仍需进一步完善。

3 常用的产生界面纳米气泡的方法^[19]

目前,文献报道常用的产生界面纳米气泡的方法简单可以分为物理方法和化学方法。其中,物理方法无论是醇水替换方法,还是压力法、温度变化法,其基本原理即创造一个局部的气体过饱和度,诱导纳米气泡的产生。化学法主要是通过电化学法、催化法和化学反应等方法产生单一的气体,从而在界面成核生长为纳米气泡。下面按照产生方法的发表时间进行一一论述。

3.1 醇水替换法

如前所述,醇水替换方法产生界面纳米气泡最

早始于作者团队。1997 年, Lou 等^[7]在开展原子力显微试验中偶然发现了界面纳米气泡, 随后摸索出一套重复性很好的产生方法, 并于 2000 年发表了第一篇界面纳米气泡的原子力显微图像。醇水替换方法的主要步骤: 首先, 在密封的 AFM 液体池中注入纯水; 随后, 注入乙醇, 将内部的纯水尽可能排出, 静置数分钟后, 再用纯水替换掉液体池内的乙醇。经过两步的替换处理, 就会在液体池内部生成界面纳米气泡。这一制备方法利用了空气在水和乙醇中溶解度的差异, 空气在水中的气体溶解度小于在乙醇中的溶解度。在用水替换液体池中的乙醇时, 乙醇内原本饱和存在的溶解气体突然变成过饱和状态, 在基底-水界面逸出, 形成了界面纳米气泡。这一制备方法如图 7 所示^[12]。

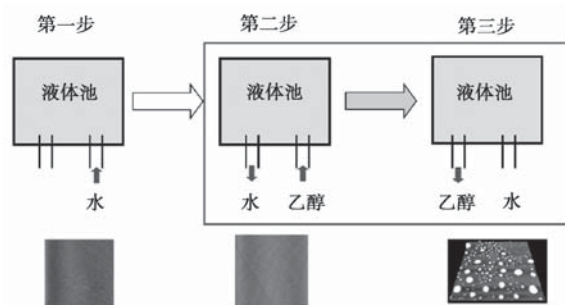


图 7 醇水替换法制备界面纳米气泡示意图^[12]

Fig. 7 Schematic Diagram of Surface Nanobubbles Prepared by Ethanol-Water Exchange Method^[12]

其他团队也利用醇水替换法产生纳米气泡, 并研究了其物理性质。典型的试验包括: Chan 等^[30]利用醇水替换方法制备了界面纳米气泡后, 使用全内反射荧光显微镜直接观测到纳米气泡的图像, 特别是观察到乙醇与去离子水在替换过程中气体成核的动力学过程; Peng 等^[31]利用醇水替换法的原理, 创新性地将空气这一在 2 个溶剂中存在溶解性差异的溶质替换成低熔点琼脂糖和二甲基丙烯酸乙二醇酯, 随后, 利用溶剂的三元体系相图, 在溶剂的替换过程中产生大量的纳米液滴, 并深入研究通过各种试验条件来控制纳米液滴的尺寸和分布^[32-33]。

作为一种成功的利用气体溶解度差异制备纳米气泡的方法, 醇水替换法应用范围广泛, 且稍加变通即可用于制备纳米液滴。但是, 需特别注意的一点是可能引入污染。因为乙醇等醇类作为一种有机试剂, 如果纯度不够, 可能会携带少量的其他有机物。这些有机污染物的存在可能对纳米气泡的观测造成

干扰, 影响试验结果的准确性。因此, 后面陆续发展了几种利用气体溶解度差异但不再使用有机溶剂的界面纳米气泡的制备方法, 如冷热水替换法^[34]、冷水法^[35]、盐溶液替换法^[36]、电磁波照射法^[37]和加压减压法^[38]等。

3.2 电化学法

电化学方法中, 电解水是通常能够想到的、比较简单的产生氢气和氧气的电化学方法。这一电解过程如式(3)。



2006 年, Zhang 等^[39]首次利用电解法在 HOPG 表面制备了大量的界面纳米气泡, 并使用 AFM 进行了观测(图 8)。试验中, 利用稀硫酸作为电解质, 电解过程中, 在负极表面(HOPG)产生了氢气纳米气泡。试验还发现, 纳米气泡的产生存在电压阈值, 可以通过施加的电压大小和电解时间来控制氢气纳米气泡的形貌和生长。最后, 原位观察了纳米气泡的整个演化过程, 即纳米气泡的成核、生长、聚集, 直至最后互相合并形成大型气泡, 并从石墨表面上浮消失。后来, 该方法也被其他团队采用, 通过电解水分别产生氧气和氢气纳米气泡^[40-42]。特别是, 美国 University of Utah 的 Henry White 团队^[43-45], 2013 年开始开展了一系列电化学生产纳米气泡的重要工作。

Hao 等^[46]利用超高分辨率的全内反射荧光显微镜, 对负载在钢锡氧化物上的超薄金纳米催化剂表面的纳米气泡成核过程进行了系统的研究, 发现当还原电势达到 500 mV 时即会有氢气纳米气泡的产生。为了试验图像的对比度, 试验中使用单个 R6G 分子对氢气纳米气泡进行了标记, 结果如图 9 所示。

3.3 光催化或化学反应法

采用光催化和化学反应法产生纳米气泡的团队并不多。2004 年, Paxton 等^[47]通过 H_2O_2 的催化分解产生了氢气和氧气纳米气泡, 采用的基底是铂金。2008 年, Shen 等^[48]在 UV 光($\lambda < 400 \text{ nm}$)的照射下, 在镀有 TiO_2 的云母表面上制备了氢气纳米气泡。

3.4 压力变化法

根据压力变化的形式, 一般分为直接减压法、加压-减压法和周期性压力变化法等。下面列举 1~2 篇典型文章来描述。

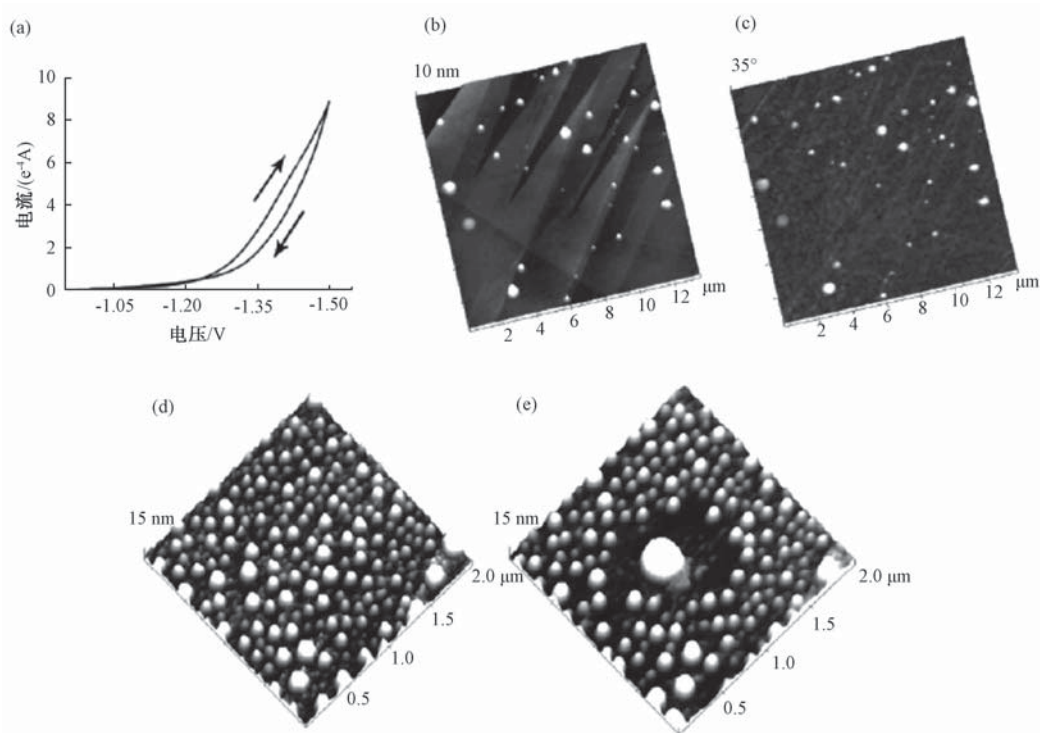


图8 伏安曲线图和原子力显微镜图像^[39] (a) 0.01 mol/L H₂SO₄ 溶液中以 0.2 V/s 的扫描速率记录的典型 CV 曲线; HOPG 表面上电化学生成的纳米气泡的高度图(b)和相图(c);施加尖端扰动前(d)和后(e)纳米气泡的 AFM 图像
Fig. 8 CV and AFM Images^[39] (a) Typical CV Curve Recorded at a Scan Rate of 0.2 V/s in 0.01 mol/L H₂SO₄; Height (b) and Phase Images (c) of Electrochemically Generated Nanobubbles on HOPG Surface; AFM Images of Nanobubbles Obtained before (d) and after (e) Tip Perturbation

直接减压法,即通过减少体系压强,致使气体的溶解度发生变化,使得多出的气体形成纳米气泡。减压法既可以产生界面纳米气泡,也可以产生体相纳米气泡。例如,Fang 等^[49]通过控制不同的加压时间,在 HOPG 表面和水体相中产生了纳米气泡。图 10 为在 0.1 个大气压下,对空气饱和水进行减压,发现在减压 20 min 左右,可以产生较多的纳米气泡。利用相同的方法,在水中也产生了体相纳米气泡,并通过深度脱气和再充气的方法,证明了体相纳米气泡的存在,如图 11 所示。

3.5 冷水法

冷水法即利用温度较低时液体中气体溶解度更高的原理,将低温保存的冷水快速滴加到疏水的固体表面,利用温度差,在固体表面附近形成过饱和的状态,多余的气体在表面成核,生成界面纳米气泡。该方法步骤简单,不易引进污染,且效率高。如图 12 所示,Zhou 等^[35]通过将在 4 °C 冰箱内放置 72 h 的水快速注入常温的 AFM 液体池内,在 HOPG 表面

观察到大量的纳米气泡,并发现将冷水脱气后重新注入,纳米气泡消失,再放置 72 h,纳米气泡重新出现,这一系列试验证实了纳米气泡的存在。

上面为几种常用的产生界面纳米气泡的方法。实际上,早期产生纳米气泡的方法还包括直接滴加法或浸入法。直接滴加法是指将水直接滴加在表面上,特别是疏水的表面,水中溶解的气体与疏水表面接触可能在表面成核而产生纳米气泡。直接浸入法是在 AFM 液体池内直接注入气体饱和的水,与直接滴加法产生纳米气泡的方法一样,溶解气体接触表面析出而成核,长成纳米气泡。早期 Ishida 等^[8]采用这种方法产生纳米气泡,后来,部分实验室也通过这 2 种方法产生纳米气泡^[50-52]。这些方法虽然操作简单且不易引入污染,但是产生的纳米气泡数量和尺寸不可控,后来的研究用的不多。

4 常用的界面纳米气泡检测技术

对目前国内外报道的用于界面纳米气泡检测的重要技术进行归纳。随着技术的不断发展,界面纳

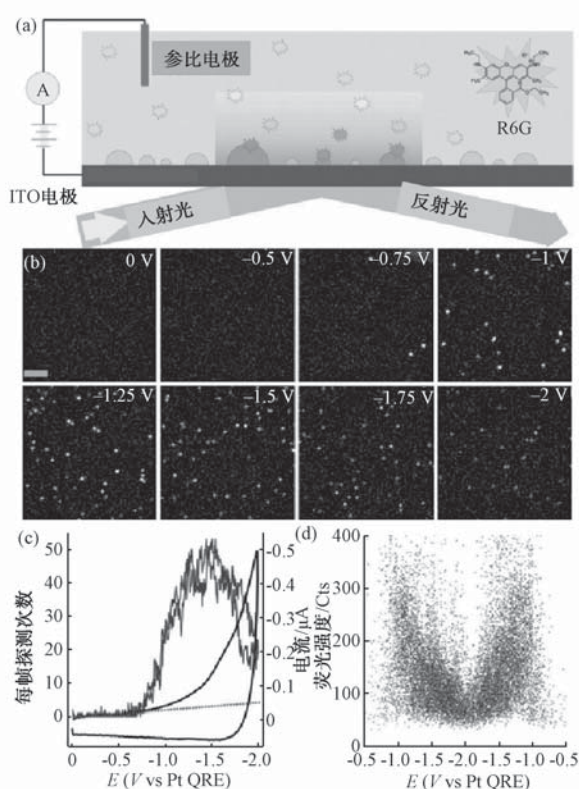


图9 (a)用于电催化水分解过程中氢气纳米气泡成像的试验装置示意图;(b)铜锡氧化物上的一系列 TIRF 图像,电势扫描为 0 ~ -2.0 V,比例尺为 5 μm ;(c)纳米气泡检测速率(蓝色)与同一电极上的电流-电压响应曲线(黑色)之间的对比,虚线表示法拉第电流的基线;(d)单次循环中从 -0.5 ~ -2.0 V 单个氢气纳米气泡的荧光强度(计数)^[46]

Fig. 9 (a) Schematic Diagram of Experimental Setup Used for Imaging H_2 Nanobubbles in Electrocatalytic Water Splitting; (b) A Series of TIRF Images on ITO Electrode Taken from a Potential Scan with 0 ~ -2.0 V (Scale Bar of 5 μm); (c) Comparison between the Rate of Nanobubble Detection (Blue) and Current-Voltage Response Recorded on the Same Electrode (Black); (d) Fluorescence Counts of Individual H_2 Nanobubbles from the Same Recording^[46]

米气泡检测已经从单纯的形貌检测,发展到内部化学信息的检测,再到几种测试手段的联用,纳米气泡的更多信息和性质不断被揭示。

4.1 原子力显微技术

如前所述,原子力显微镜(AFM)是最早用于检测界面纳米气泡的技术,其优势在于不但可以获得界面纳米气泡的高度、形貌和分布,而且可以获得气泡的力学信息(硬度和弹性模量等)。作者团队^[53-57]最早就是采用 Tapping 模式 AFM 研究了纳

米气泡在水/固体表面上的纳米气泡形貌,以及纳米气泡在脱气水和温度变化下的形貌和稳定性情况。随着 AFM 技术的不断完善,新的模式被开发出来。例如,Zhao 等^[58]采用峰值力轻敲模式(peakforce QNM)定量分析了单个纳米气泡的硬度,为 60 ~ 120 pN/nm,基本接近水的表面张力(72 pN/nm),随后研究了乙醇浓度对界面纳米气泡和气层的影响。Wang 等^[20]通过 AFM 技术,对不同疏水性界面上纳米气泡的形成和稳定性进行了系统研究。另外,如图 13 所示,Wang 等^[59]利用电子束光刻技术制备了不同周期的纳米结构基底,进一步研究了纳米气泡在这些周期性结构上的产生和稳定性,发现其优先在疏水的结构表面生长,大小受控于周期性结构尺寸。

台湾 Hwang 团队^[60-65]利用 AFM 其他模式,如调频模式(frequency modulation, FM)对界面纳米气泡以及有序的气层的行为进行了系统研究。德国 Schönherr 团队^[50,66-69]也采用多种 AFM 扫描模式,研究了不同参数对纳米气泡的影响。如图 14 所示,Walczuk 等^[70-71]进一步研究了不同疏水/亲水 AFM 针尖扫描纳米气泡后得到的力曲线。Wang 等^[72]根据 AFM 针尖与纳米气泡作用力曲线的不同,研究了试验扫描过程中针尖的润湿行为。

由于原子力显微技术无法对所测量的样品进行化学分析,一般通过脱气试验间接证明是否是纳米气泡。因此,有些团队通过脱气试验^[73]质疑有些纳米气泡的数据可能是纳米颗粒或油滴。为了排除和验证这些可能性,通过力曲线来分析纳米液滴和纳米气泡的差异^[74-76]。除此之外,Hain 等^[77]通过将荧光共聚焦光镜和 AFM 技术联用,发现覆盖在纳米气泡表面的罗丹明 6G 的荧光激发寿命小于 600 ps,明显小于吸附在疏水修饰的玻璃表面上的,结果符合气液界面上荧光衰减寿命比固体表面短这一特征。

4.2 全内反射荧光显微镜

光学显微镜是利用光学原理将极微小的物体进行放大成像,从而使人们可以观察物体细微结构信息的仪器。但是,光学显微镜存在极限,每个粒子在镜中所形成的并非真实的像点,而是一个艾里斑(点光源透过受限透镜时因衍射现象而形成的同心圆环状光斑),当 2 个艾里斑距离过近时就变得难

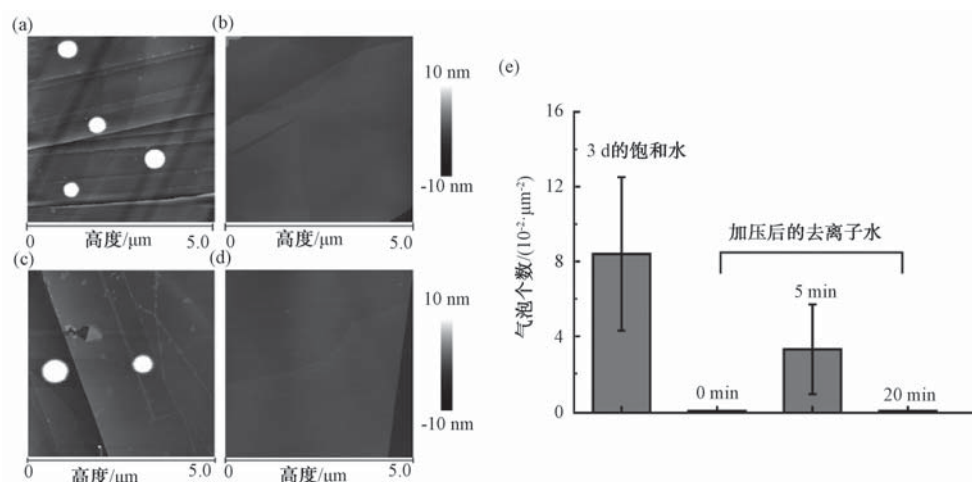


图 10 减压法在石墨表面产生的纳米气泡^[49]空气饱和去离子水(a)、不饱和去离子水(b)、减压处理 5 min 的不饱和去离子水(c)和减压处理 20 min 的不饱和去离子水(d)中纳米气泡的 AFM 图像;(e)前 4 者纳米气泡数密度统计
Fig. 10 Nanobubbles Generated on Graphite Surface by Decompression Method^[49]; AFM Images of Nanobubbles Produced by Saturated Water (a), Unsaturated Water without Decompression (b), Unsaturated Water after 5 min (c) and 20 min (d) Decompression; (e) Statistics of Number Densities of Nanobubbles for (a), (b), (c) and (d)

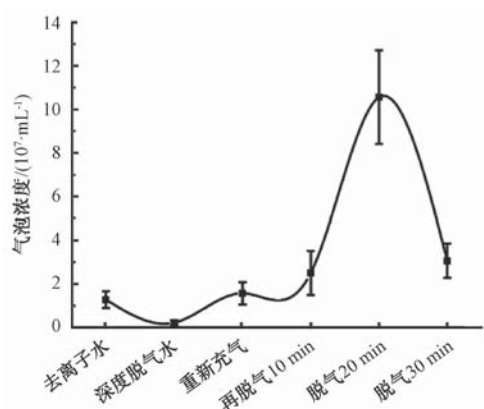


图 11 经过深度脱气和氮气的再溶解后,通过减压法产生纳米气泡^[49]

Fig. 11 Nanobubbles Produced by Decompressing after Deeply Degassing and Re-Gassing^[49]

以区分。这个结果是光学衍射所致,一般的光学显微镜难以绕开。根据计算,光学显微镜的衍射极限一般在 300 nm 左右,而纳米气泡的粒径刚好处在这一范围以下,因此,难以直接用光学显微镜进行观察。全内反射荧光显微镜(total internal reflection fluorescent microscopy, TIRFM)利用光线在从光密介质进入光疏介质时可能发生的全反射现象,使用隐失波激发样品的极小区域内荧光,极大地增大了信噪比,排除了入射光的干扰,增加了仪器分辨率,目前其探测精度已经可以低至 100 nm 以下,其试验原理如图 15 所示。

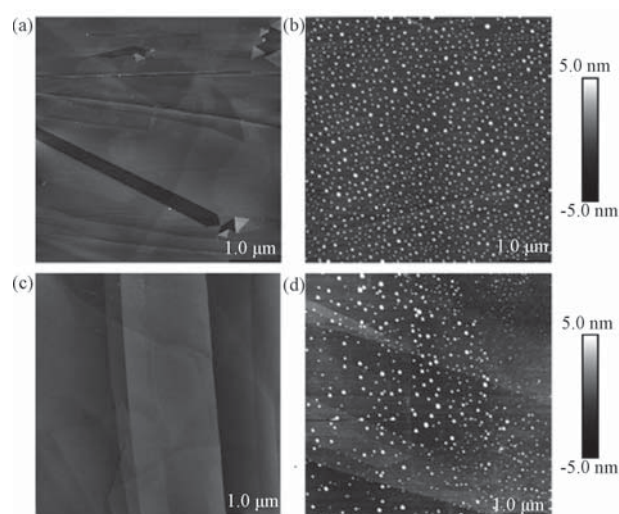


图 12 不同条件下 HOPG 表面纳米气泡 AFM 高度图^[35]

(a) 纯水;(b) 4 °C 放置 72 h 的冷水;(c) 脱气水;(d) 脱气水在 4 °C 下放置 72 h (扫描尺寸为 $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$)

Fig. 12 AFM Height Images of Nanobubbles on HOPG Surfaces in Pure Water (a), Cold Water Cooled at 4 °C for 72 h (b), Degassed Water (c), Degassed Water Cooled for 72 h at 4 °C (d) (Scan Size of $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$)^[35]

目前,利用这一技术可以直接观测到纳米气泡。2019 年,美国科罗拉多州立大学的 Bull 等^[78]利用单分子全内反射荧光显微镜(SM-TIRFM)直接观察到界面纳米气泡通过钝化变性的蛋白质表面缺陷来抑制甲基化玻璃上蛋白质的变性行为。如图 16 所示,界面纳米气泡的观察证实了纳米气泡的真实存在。

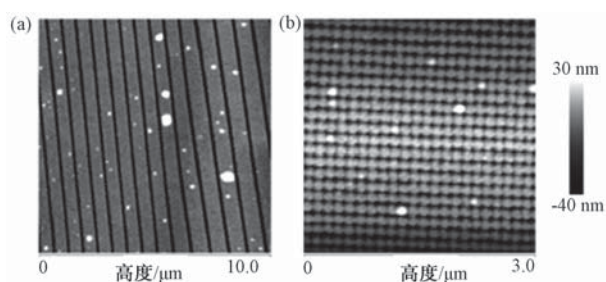


图 13 纳米沟槽结构(a)和点阵结构(b)上分别产生的纳米气泡 AFM 图像^[59]

Fig. 13 AFM Images of Nanobubbles Formed on Nanotrenches (Left) and Nanopores (Right)^[59]

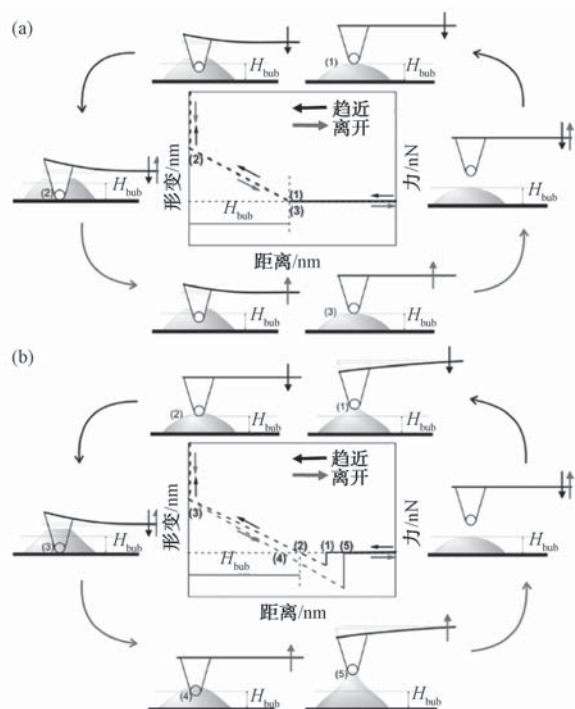


图 14 不同疏水性针尖与气泡相互作用的影响^[70]
(a) 疏水针尖; (b) 亲水针尖

Fig. 14 Tip-Nanobubble Interaction under AFM Tips with Different Hydrophobicity^[70] (a) Hydrophobic Tip; (b) Hydrophilic Tip

4.3 电子显微镜

电子显微镜包括扫描电镜 (scanning electron microscopy, SEM) 和透射电镜 (transmission electron microscopy, TEM) 等, 优势是分辨率高, 缺点是不能在液相下成像, 且电子束加热作用可能使纳米气泡不稳定。最早, Switkes 等^[79] 采用生物样品制备中常用的试验手段: 快速冷冻/冰冻断层, 将基底表面的纳米气泡进行非常快的冻结 (4 000 K/s), 使纳米气泡冻结在一个非晶格的冰结构中, 保持原样品的

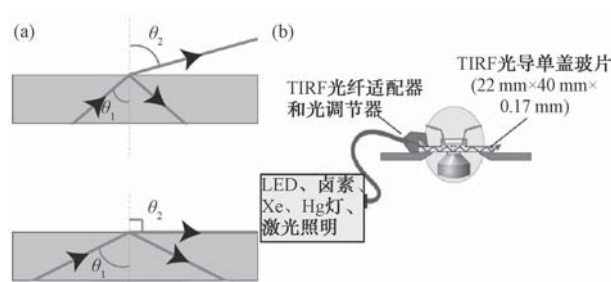


图 15 (a) 折射现象 (上图) 与全反射现象 (下图) (下图中折射角达到 90° 时沿着界面传播的折射光即为隐失波);

(b) 全内反射荧光显微镜工作时的光路图

Fig. 15 (a) Refraction Phenomenon (Top) and Total Reflection (Bottom) (Refracted Light Spreading along the Interface as Refraction Angle Reaches 90° Evanescent Field); (b) Light Path Diagram as Total Internal Reflection Fluorescent Microscopy Working

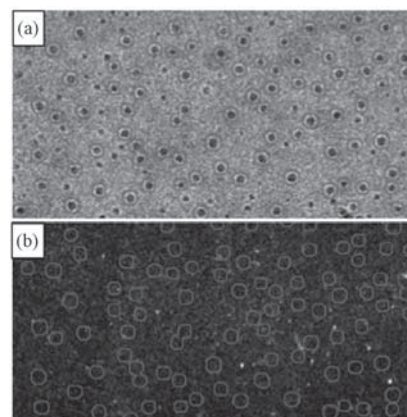


图 16 (a) 纳米气泡在反射明场中的成像, 红圈为纳米气泡区域; (b) 激光照亮荧光标记的纳米气泡覆盖区域的典型图像^[78]

Fig. 16 (a) Reflection Bright Field Imaging of Nanobubbles with Nanobubble Regions Selected; (b) Representative Image of Overlaid Nanobubble Regions Illuminated with Laser^[78]

形态, 然后切片, 通过铂金/碳复制冰的切面, 最后用 SEM 来观察铂金/碳表面的复制结构。如图 17 所示, 在铂金/碳复制的气体饱和的水与六甲基二硅烷疏水修饰过的硅表面之间的界面, 观察到了一些凹陷的空洞结构, 与其他团队报道的 AFM 观察到的纳米气泡大小相当, 横向尺寸在 50~500 nm, 认为这些凹陷的空洞结构即固液界面纳米气泡留下的印迹, 因为当水经过深度脱气处理后, 或将疏水基底换成亲水的情况下, 基本观察不到凹陷的空洞结构。试验结果间接证实了界面纳米气泡的存在, 证明了溶解气体和表面的疏水性对纳米气泡的形成及稳定的

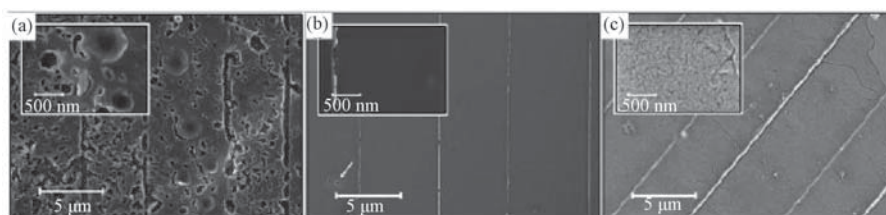


图 17 快速冷冻制样的界面纳米气泡复制 SEM 成像^[79] (a) 空气饱和的水/疏水表面;(b)脱气后的疏水表面;(c)空气饱和的水/亲水表面

Fig. 17 Rapid Freezing Replication of SEM Imaging of Interfacial Nanobubbles^[79] (a) Water-Saturated and Hydrophobic Surfaces; (b) Degassed and Hydrophobic Surfaces; (c) Air-Saturated Water and Hydrophilic Surfaces

影响。当然,后来也有人怀疑观察到的空洞结构是冷冻过程造成的缺陷。

由于原位透射电镜(TEM)的超高空间分辨率,近年来被用于界面纳米气泡的研究。利用这种方法观测的纳米气泡一般是电解法或者电子束原位辐照法产生^[80]。2012 年,Huang 等^[81]利用原位 TEM,研究了钥孔血蓝蛋白溶液中的氢气纳米气泡,发现氢气纳米气泡内部可能是一种“dense gas”的状态,气泡生长和融合并不遵守 Ostwald 熟化过程,如图 18 所示。

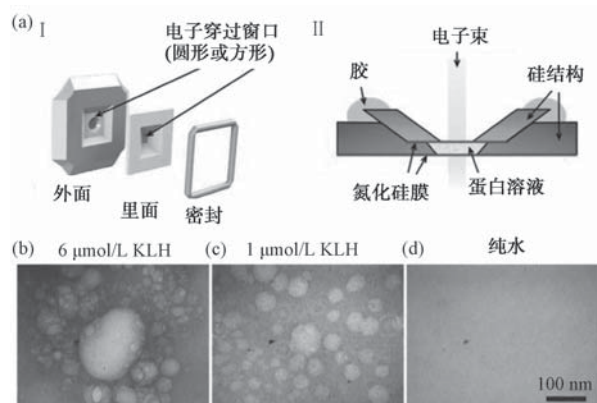


图 18 KLH 蛋白水溶液置于 SAW 池,电子束辐照产生 H₂ 纳米气泡^[81] (a-I) SAW 池主要部分的三维示意图;(a-II) 电子束穿过蛋白质溶液密封的氮化硅窗的横截面;(b) 在 6 μm MKLH 观察到的大量纳米气泡;(c) 在 1 μm MKLH 的纳米气泡;(d) 纯水中没有纳米气泡

Fig. 18 KLH Protein Solution Placed in a SAW Cell and Hydrogen NB Generated via Electron-Beam Radiolysis Process^[81] (a-I) 3D View of Major Components of SAW cell; (a-II) Cross-Sectional View that Electron Beam Illuminates Protein Solution through Silicon Nitride Windows; (b) High Density of NBs Observed in a 6 μm MKLH Solution; (c) NBs in a 1 μm MKLH Solution; (d) No NBs Observed in Pure Water

Liu 等^[82]通过电解法,在金电极表面电解 0.1 mol/L 的稀 H₂SO₄ 产生氢气纳米气泡,通过 TEM 观察气泡的生长过程,发现产生的气体分子首先溶解于溶液中,再形成气泡。有趣的是,形成的气泡与金电极表面之间先被一层 6~8 nm 的液体层分开,最后气泡才完全吸附于电极表面,如图 19 所示。这一现象说明,纳米气泡的成核可能不是在电极表面,而是成核于电解质的双电层或者有显著浓度梯度的区域。

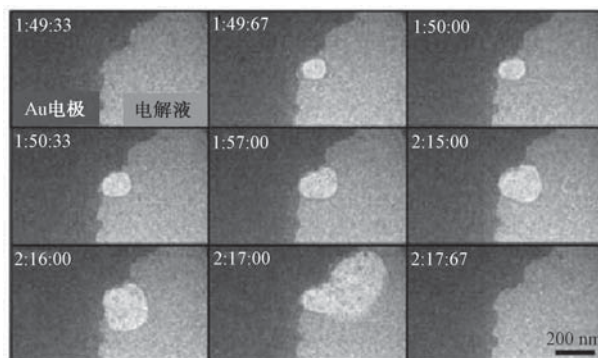


图 19 氢气纳米气泡在金电极表面产生的动态过程的 TEM 图^[82]

Fig. 19 Time-Lapse TEM Images Depicting Nucleation and Growth of Electrolytic Gas at the Gold Electrode^[82]

后来,TEM 技术得到进一步改进,Shin 等^[83]通过原位超高真空 TEM,观测了夹在石墨烯内的纳米级气泡。如图 20 所示,在试验观测的条件下,纳米气泡存在一个临界稳定尺寸,即(6.3±0.8)nm,更小的气泡将缩小直至消失,而更大的气泡将存在 10 min 以上。通过观测纳米气泡的侧面图,可以直接得到纳米气泡的真实接触角。除此之外,如果 2 个气泡的尺寸差别较大,当它们相互靠近时,会出现 Ostwald 熟化现象,即大气泡吃掉小气泡;当 2 个气泡大小相近时,在靠近时会发生融合。值得注意的

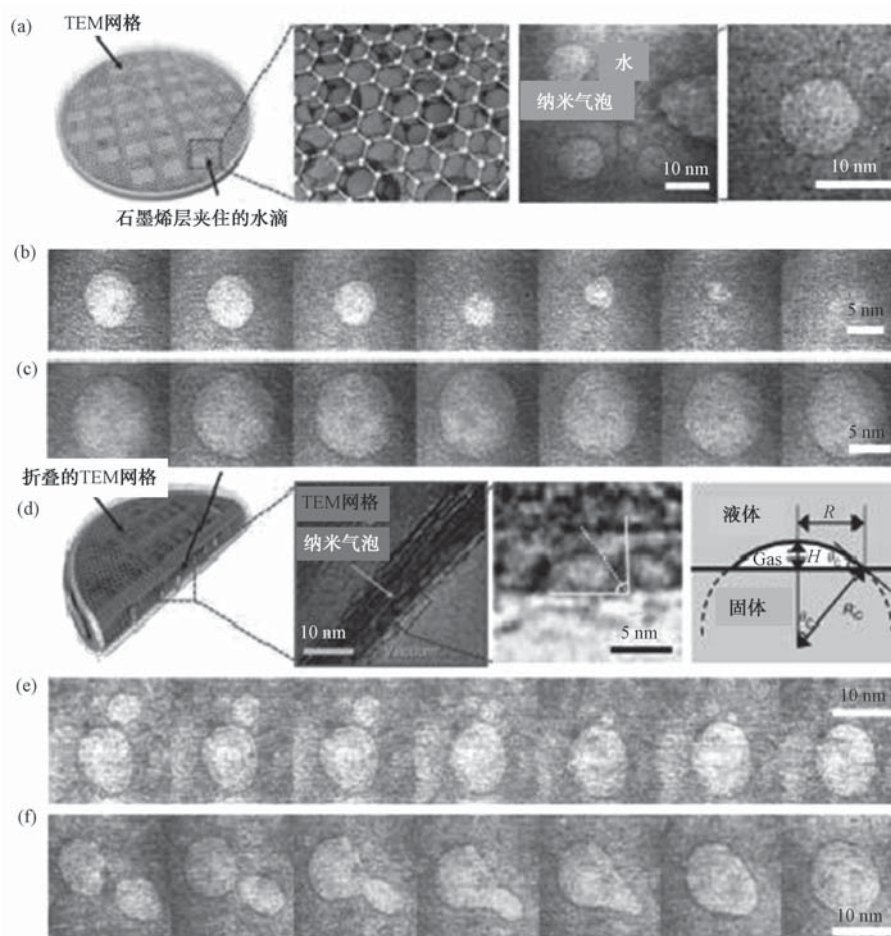


图 20 (a) 石墨烯夹层中纳米气泡的 TEM 图; (b) ~ (c) 临界尺寸以下纳米气泡的消失和稳定过程 (0~30 s)

的 TEM 图; (d) 纳米气泡的侧面图和接触角; (e) ~ (f) 2 个相邻纳米气泡之间的融合过程 (0~50 s) ^[83]

Fig. 20 (a) TEM Images of Nanobubbles between Two Graphene; (b) ~ (c) Snap Shots of TEM Images of Vanishing and Stable Nanobubbles; (d) Side View and Contact Angle of Nanobubble; (e) ~ (f) Snap Shots of TEM Images of the Merging of Adjacent Two Nanobubbles for 0~50 s ^[83]

是, TEM 试验中电子束加热的影响不可忽视, 可能导致纳米气泡不稳定。

4.4 衰减全内反射傅里叶红外光谱 (ATR-FTIR)

红外光谱是通过识别物质特征红外吸收获得成分结构的技术, 可以用来测量如 CO_2 、 CO 、 CH_4 、 C_2H_8 等气体成分的纳米气泡。由于气态 CO_2 和溶解 CO_2 具有不同的谱学特征, 可以用其探测 CO_2 纳米气泡。2007 年, Zhang 等^[84] 通过 ATR-FTIR 光谱, 测量了界面上的 CO_2 纳米气泡。如图 21 所示, 通过醇水替换方法, 在疏水的硅棱镜表面上产生了 CO_2 纳米气泡, 以饱和 CO_2 水溶液中基底的红外全谱作为基底信号, 发现溶液替换后表面红外光谱出现了 2

个精细峰的信号, 推测可能来自 CO_2 纳米气泡。2008 年, 利用 ATR-FTIR 发现, 纳米气泡的 CO_2 红外光谱强度随着时间缓慢衰弱, 这表明气泡内部的 CO_2 可以与外界交换, 从而使气泡内的 CO_2 不断减小^[85], 首次通过试验证实了纳米气泡内部气体可以与外部进行交换的动态过程。

4.5 表面等离子激元共振显微镜

许多化学反应和物理过程均伴随着气泡的形成, 如水的分解和沸腾。南京大学王伟团队研制了一种新型高分辨率表面等离子激元共振显微镜 (surface plasmon resonance microscopy, SPRM), 实现了单个纳米气泡的免标记直接光学成像。由于表面等离子激元共振效应对界面折射率十分敏感, 利用纳米

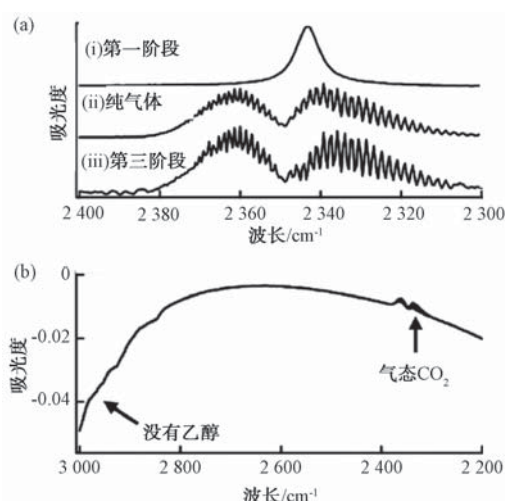


图 21 疏水化的硅表面衰减全内反射傅里叶红外光谱^[84] (a) i~iii 分别为饱和二氧化碳水溶液、标准二氧化碳气体和溶液替换后的红外光谱; (b) iii 样品更宽的扫描红外光谱

Fig. 21 ATR-FTIR Spectra of Hydrophobized Silicon Surface^[84] (a) i~iii are the Spectra of CO₂-Saturated Water, Standard CO₂ Gas and Solvent Exchange Sample, Respectively; (b) A Wider Scan Spectra of Solvent Exchange Sample from iii

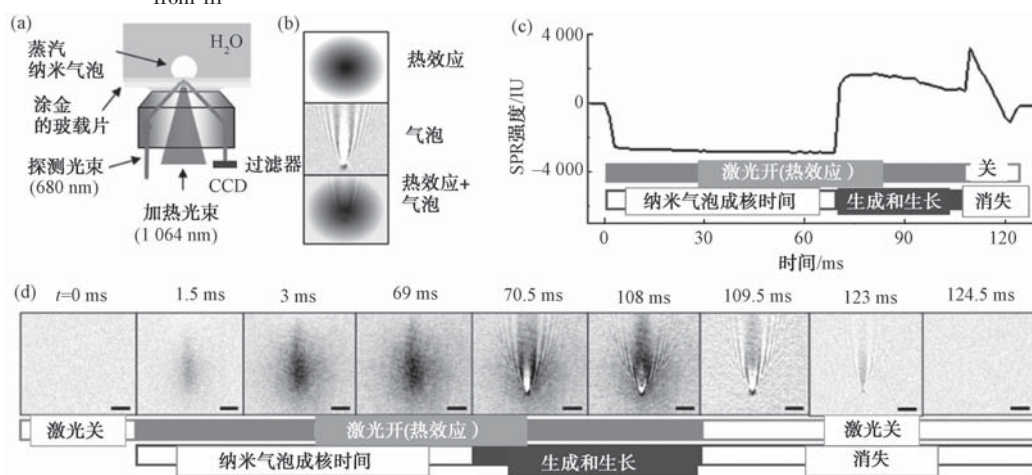


图 22 (a) 产生和检测单个水蒸气纳米气泡的示意图; (b) 产生水蒸气纳米气泡之前局部的升温导致周围折射系数降低, 产生阴影, 而单个纳米气泡的突然成核形成了波纹状图案; SPRM 强度曲线 (c) 和相应的纳米气泡 (d) 随时间演变过程: 预成核、生成、生长和消失 (标尺为 5 μm)^[86]

Fig. 22 (a) Schematic Illustration of Apparatus for Producing and Monitoring Single Vapor Nanobubbles; (b) Increased Local Temperature Reduces Refractive Index of Surrounding Medium before the formation of Vapor Nanobubbles, Accompanying with a Dark Shadow in SPRM Image, and Sudden Nucleation of Single Nanobubble Results in a Wave-Like Pattern; SPRM Intensity Curve (c) and Corresponding Time-Lapsed SPRM Images (d) of a Representative Nanobubble Event, Consisting of Prenucleation, Formation, Growth, and Disappearance Stages (Scale Bar of 5 μm)^[86]

分辨显微镜跟踪定位单个纳米气泡的中心, 并做出其位置随时间变化的分布轨迹。

气泡具有比溶剂更小的折射率的技术特点, SPRM 显微镜能够检测直径为 40 nm 的单个纳米气泡。通过聚集的激光加热金膜让水沸腾, 测量微观沸腾过程中单个水蒸气纳米气泡的成核速率常数和活化能, 指出是界面结构而不是表面粗糙度决定了纳米气泡的异相成核活化能^[86]。单个水蒸气纳米气泡的形成和消失过程如图 22 所示。

4.6 暗场散射显微镜

在暗场成像中, 发生瑞利散射的纳米粒子处有明亮的光学图像, 同时背景呈现一个黑暗视野。因此, 暗场散射显微镜 (DFM) 具有优异的信背比。与荧光显微镜相比, 暗场散射信号无光漂白以及光闪烁等问题, 且其光路简单, 因此, DFM 可定量测量来自纳米气泡散射信号的变化, 从而针对单个纳米气泡可以实现原位、实时及动态的检测。DFM 中散射光斑的特征与纳米气泡的形状大小密切相关, 因此, 可对气泡的动态变化过程进行实时监测。例如, 通过 DFM 观测单个 Pd-Ag 纳米片催化甲酸分解生成氢气纳米气泡的过程, 并进一步通过暗场散射超

4.7 同步辐射技术

上述几种纳米气泡的观测方法空间分辨率均很

高,可以探测到 100 nm 以下的纳米颗粒,但对纳米区域的化学性质却一无所知。红外光谱可以检测化学组分,却又难以高精度地观测到纳米气泡的形貌,必须与其他试验方法进行联用。那么,是否存在一种既具有高空间分辨率,又可以给出样品内部化学信息的检测方法呢?第三代同步辐射光源具有广波段、高平行度、高亮度、高偏振性、高稳定性、窄脉冲等优势,近十几年来得到了飞速发展,为从分子、细胞、组织到活体检测带来了极大的便利。其中,软 X 射线谱学成像同时具有优于 30 nm 的超高空间分辨率和高能量分辨率,有望对纳米气泡内部的化学信息进行检测^[87]。

2013 年,作者团队利用同步辐射扫描透射软 X 射线显微技术(synchrotron-based scanning transmission soft X-ray microscopy, STXM)直接观察到两片氮化硅窗口之间的六氟化硫和氦气界面纳米气泡,并研究了气泡的稳定性^[88]。如图 23(d)~图 23(e)所示,即使经过了 130 次的扫描,界面纳米气泡仍然十分稳定,且纳米气泡的稳定尺寸为 2.5 μm ,即高于 2.5 μm 的气泡不稳定,易融合、长大。2020 年,作者团队利用相同的技术,获得了单个纳米气泡的内部化学信息,并根据吸收谱分析得到了内部的气体密度^[29]。另外, Pan 等^[89]也利用软 X 射线成像技术,测量了硅藻土颗粒内吸附的氧气,结果显示,颗粒附近可能存在氧气纳米气泡。随后, Ke 等^[90]利用硬 X 射线荧光吸收成像和谱学技术研究了不同水溶液中 Kr 的吸收强度,与纳米颗粒示踪分析技术结合,证明了体相纳米气泡的真实存在,并发现碱性溶液中的纳米气泡的浓度最高。

5 纳米气泡稳定机制^[19,91]

上述均证实了纳米气泡的神秘之处,具有超高稳定性。20 余年来,科研工作者们一直试图给出合理的解释。但不幸的是,没有一种理论模型和解析能够完美解释其超高的稳定性,甚至连界面纳米气泡的存在条件都有见解上的分歧^[92-94]。下面总结几种主要的理论主张。

5.1 表面污染物理理论

2009 年, Ducker^[22]研究了表面活性剂对纳米气泡的影响,提出了界面纳米气泡表面可能吸附了一些污染物,从而导致界面张力降低,稳定了纳米气泡。随后,荷兰屯特大学 Das^[95]的定量计算结果表

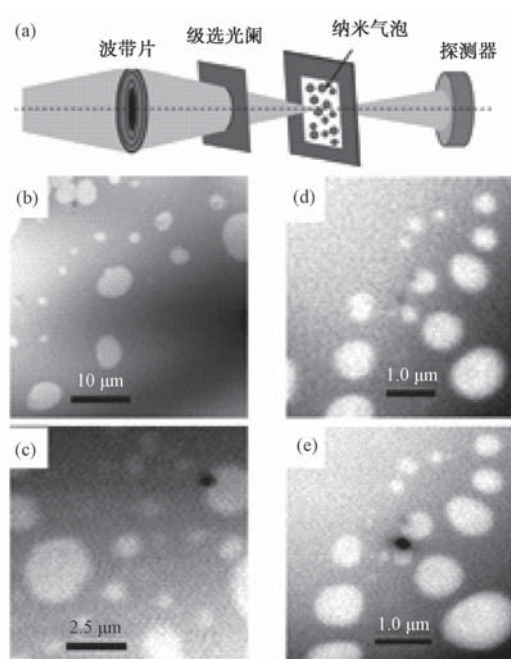


图 23 (a)同步辐射软 X 射线光路图;(b)~(c)氦气和六氟化硫纳米气泡;(d)~(e)六氟化硫纳米气泡 STXM 透射的初始图像和扫描 130 次后的图像^[88]

Fig. 23 (a) Light Path of STXM; (b)~(c) Ne and SF₆ Nanobubbles; STXM Transmission Images of SF₆ Nanobubbles (d) and after Scanning 130 Times (e)^[88]

明,表面活性剂分子可以将气液界面的张力(72 mN/nm)降低到 25~30 mN/nm,虽然可以使纳米气泡接触角降低,但不足以使 Laplace 压强降低到使气泡稳定,如图 24 所示。然而, Zhang 等^[96]在 AFM 试验中以表面活性剂溶液替换其中的水,却并没有发现纳米气泡的消失;2014 年,通过 AIR-FTIR 和 AFM 的测量,发现二氧化碳纳米气泡内部的气体并非被封闭在内部,而是会与溶液中溶解的气体进行交换^[97]。这些结果均否定了污染物覆盖气泡表面使其稳定这一模型。

5.2 动态平衡理论

如图 25 所示,2012 年,德国 Brenner and Lohse 等提出了动态平衡理论,认为一方面气体分子因为表面张力从气泡内扩散出来;另一方面由于界面的疏水长程力进入气泡,从而达到平衡,但因为无法解释气体的来源受到质疑。随后, Seddon 等进一步提出 Knudsen 气体模型,试图解释气液界面和固液界面上存在不同的气体流动方式,然而这种假设无法被试验证实^[30,98]。2013 年, Petsev 等^[99]又提出了

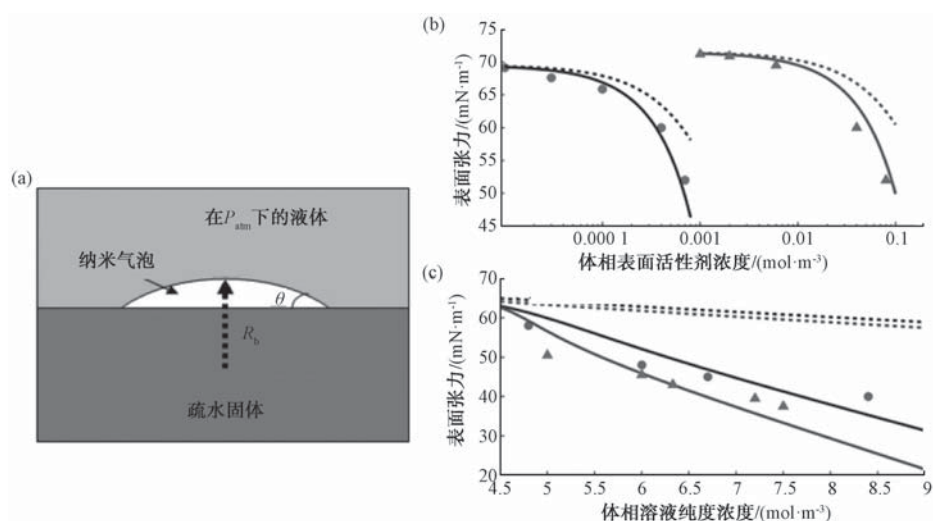


图 24 污染物模型和表面活性剂对气液界面张力的影响^[95]

Fig. 24 Model on Contamination Layer and Effects of Surfactant on Liquid/Gas Surface Tension^[95]

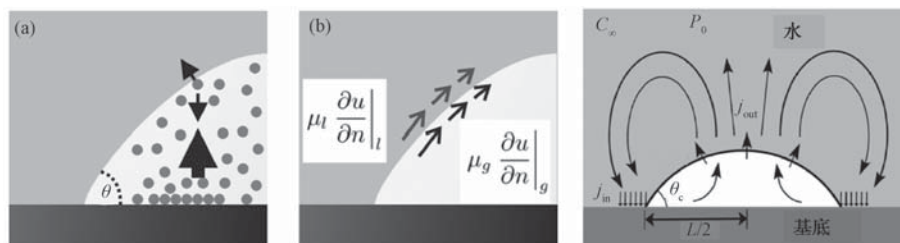


图 25 Knudsen 气体模型和其形成的对流,用于解释动态平衡模型^[30]

Fig. 25 Knudsen Gas Model and Jet Flow, Applied to Explain Dynamic Equilibrium Model^[30]

一个新的动态平衡理论,但其适用范围仅局限于一定的气泡大小和温度条件下,而目前试验中纳米气泡的大小一般在几十~几百 nm。2015 年, Yasui 等^[100]将固体表面的 Van Der Waals 吸引力考虑进来,对前述动态平衡理论进行了修正,认为纳米气泡内部气体分布可能是不均匀的,在固体界面上较多,气液界面较少;靠近气液界面的气体分子受到内部压强从表面溶解的同时,接近固体表面的其他气体就会进入气泡,从而达成动态平衡。但问题是,什么驱动了这样的气体对流。

5.3 三相线固定理论

在介绍三相线固定理论之前,先了解一个日常生活中经常遇到的现象——滴在桌上的咖啡在蒸发后会形成一个环状痕迹,学术上称之为咖啡环效应 (coffee ring effect)^[101]。咖啡环效应一般出现在含有颗粒性溶质的溶液内,且与溶质的化学性质无关,仅取决于其物理形貌。受此启发,界面纳米气泡的稳定性是否可能也是因为其边缘黏连在疏水界面使

其无法很快溶解消失所致呢?

如图 26 所示,2013 年, Liu 等^[102]和 Weijs 等^[92]分别提出了三相线固定模型:表面的粗糙度和化学非均匀性是界面纳米气泡稳定的原因。Weijs 等假设距离纳米气泡不同高度存在一个线性变化的浓度梯度,这样气泡可以存活数小时甚至数天之久。2014 年, Liu 等^[103]进一步理论分析,如果溶液气体过饱和,结合三相线固定理论可以解释界面纳米气泡的稳定性。2015 年, Lohse 等^[12]进一步阐释了气体过饱和以及三相线固定理论模型。

针对界面上单个纳米气泡的稳定性和小接触角,三相线固定加上过饱和理论可以给出很好的解释。2018 年的理论计算模拟也证明该理论在解释多个纳米气泡的溶解平衡方面具有一定的可靠性^[104]。对这一理论的最大质疑是,过饱和是气泡稳定的必要条件,但在 AFM 试验中发现,界面纳米气泡在部分脱气的水中不会完全消失或者也能稳定存在^[105]。可见,气体过饱和度可能并不是界面纳

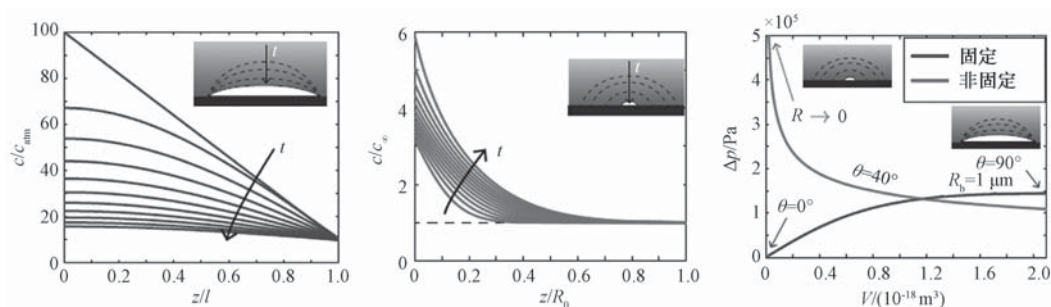


图 26 在三相线固定和不固定情况下纳米气泡的演变,距离气泡不同高度的气体浓度在 0、10 000、20 000、30 000 s 的分布^[12]

Fig. 26 Evolution of Nanobubble with and without Pinning, while Gas Concentration in Different Length at Time of 0, 10 000, 20 000, 30 000 s^[12]

米气泡稳定的必要条件,可能还存在新的稳定机制。

5.4 气泡内部高密度理论

2008 年, Wang 等^[26]通过分子动力学模拟研究了界面纳米气泡,提出纳米气泡内部气体可能是高密度状态,其密度可接近液氮密度 (810 kg/m^3) 的 41% 左右(图 27)。2008 年,作者团队根据经典的气体扩散方程和菲克定律,计算了在高密度状态下体相纳米气泡的寿命,结果表明,30 nm 的气泡,如果其内部密度是液氮密度的 60%,其寿命将从常温下

空气气泡的 0.2 μs 增加到 1.1 ms,说明高密度可能是纳米气泡长寿命的原因之一^[27]。实际上,从 2013 年已开始逐渐聚焦于气泡的内部结构。例如, Huang 等^[81]利用 wet-TEM 观测的氢气纳米气泡和 2018 年 Schlesinger 等^[106]通过三维高分辨调频模式 AFM 观察到的纳米气泡/气层,均表明纳米气泡内部气体可能处于一种“dense gas”的状态(图 28)。但是,从理论上,由于固体表面的 Van Der Waals 弱吸引力作用范围基本上只有几个 nm,对于数十

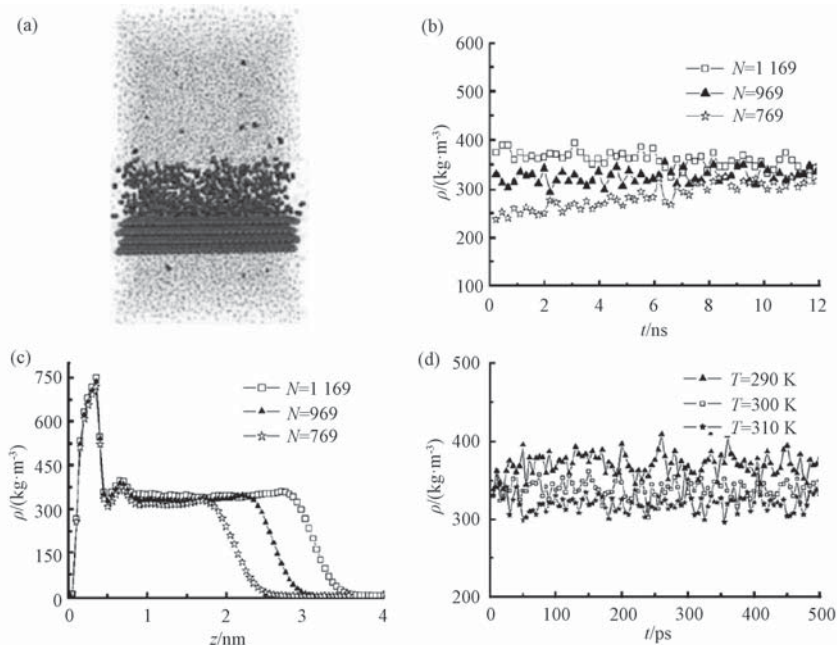
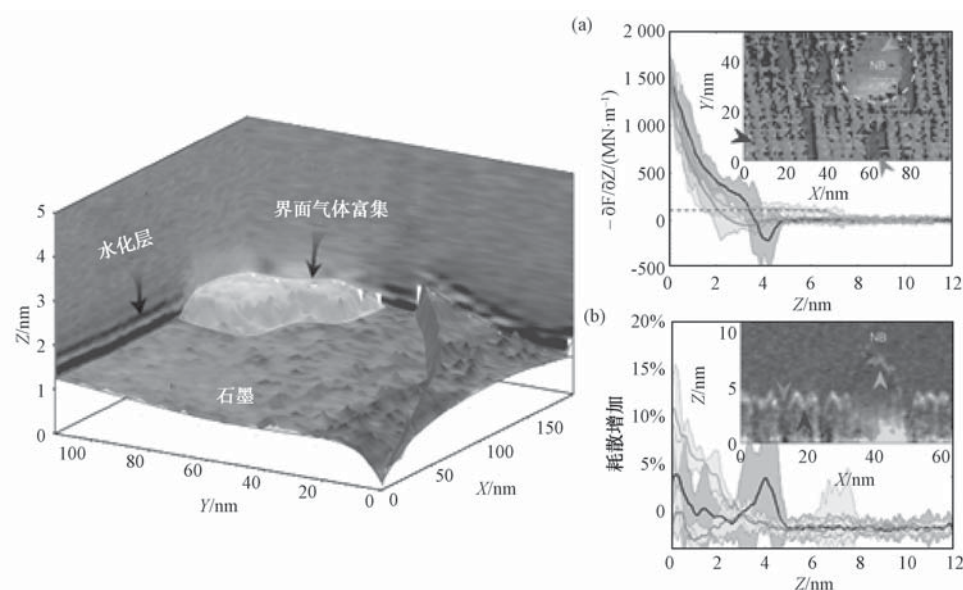


图 27 (a) 氮气分子在石墨界面上的模型;(b) 不同氮气分子数目下气体密度与时间的关系;
(c) 氮气密度与石墨表面高度的关系;(d) 不同温度时,氮气密度与时间的关系^[26]

Fig. 27 (a) Model of Nitrogen Molecules at Graphite Interface; (b) Relationship between Gas Density and Time at Different Numbers of Nitrogen Molecules; (c) Relationship between Nitrogen Density and the Height from Graphite Surface; (d) Relationship between Nitrogen Density and Time at Different Temperatures^[26]

图 28 三维高分辨调频模式 AFM 得到石墨表面的高密度气体聚集状态^[105]Fig. 28 “Dense Gas” Layers on Graphite Surface Revealed by Frequency Modulation AFM^[105]

nm 甚至几百 nm 的纳米气泡的作用力可以说微乎其微。

直到 2020 年,作者团队利用同步辐射扫描透射软 X 射线显微技术结合谱学技术在观测单个纳米气泡的同时,得到了气泡内部的化学信息,根据吸收谱强度计算出了纳米气泡的真实密度^[29],主要数据如图 29 所示。根据计算,纳米气泡中氧原子的密度是同样厚度的水中密度的 10.4%,而常温常压下水的密度约为 $1\,000\text{ kg/m}^3$,这就说明氧气纳米气泡的密度约为 104 kg/m^3 。试验结果为气体高密度理论提供了一定的数据支持,使得纳米气泡稳定性的解释更加多样化,多种作用机制的同时作用导致了纳米气泡的稳定性,这可能是今后科学工作者需要深入思考的问题。

6 未来研究和应用展望

随着时间的车轮,科学技术的发展也加快了步伐,纳米气泡的神秘面纱已揭开了一角,如果纳米气泡具有超高稳定性且内部高密度,那么许多涉及到界面的过程或结论可能需要重新审视。众所周知,固液界面性质与界面流、催化、电化学反应、腐蚀、有机和生物分子的吸附与脱附、界面自组装等密切相关,涉及到新型亲疏水功能材料、催化界面反应、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,以及环境修复的界

面过程等多个前沿领域。但是,在传统的固液界面研究中,一般认为,纳米气泡不可能存在,且忽略了它的可能影响。近期的研究已发现,电解水、光解水的过程中存在大量的纳米气泡,有可能影响相关的电化学反应动力学过程和光解水的效率^[39,107];生物传感器界面如果存在纳米气泡,可能直接影响生物传感器的效率^[108]。

在应用领域,纳米气泡(包括界面纳米气泡和体相纳米气泡)已在一些领域崭露头角。

(1)在污水治理方面,纳米气泡的尺寸小,可以长时间在水中稳定,相较于宏观大气泡,可以在水中扩散更长的距离,是良好的气体载体。通过纳米气泡,把空气和氧气更加有效地注入污染的水体中,甚至可以扩散/下沉到底泥中,有效抑制了厌氧菌的生长,可实现恶臭水体的高效治理^[109]。在绿色清洗方面,微纳米气泡能够显著提高纯水清洗金属表面油脂的效果^[110]。另外,在集成电路的清洗方面,纳米气泡也有望大有作为。

(2)在农业领域,土壤中的空气、水分和养分之间的平衡与供应对农作物高产至关重要。在我国,水稻种植主要采用传统的淹水灌溉方式,一方面空气很难通过水层进入土壤中,另一方面水稻根系及土壤微生物的呼吸作用消耗了大量氧气,导致土壤中的氧浓度极低。长期的低氧环境不但会引起稻田

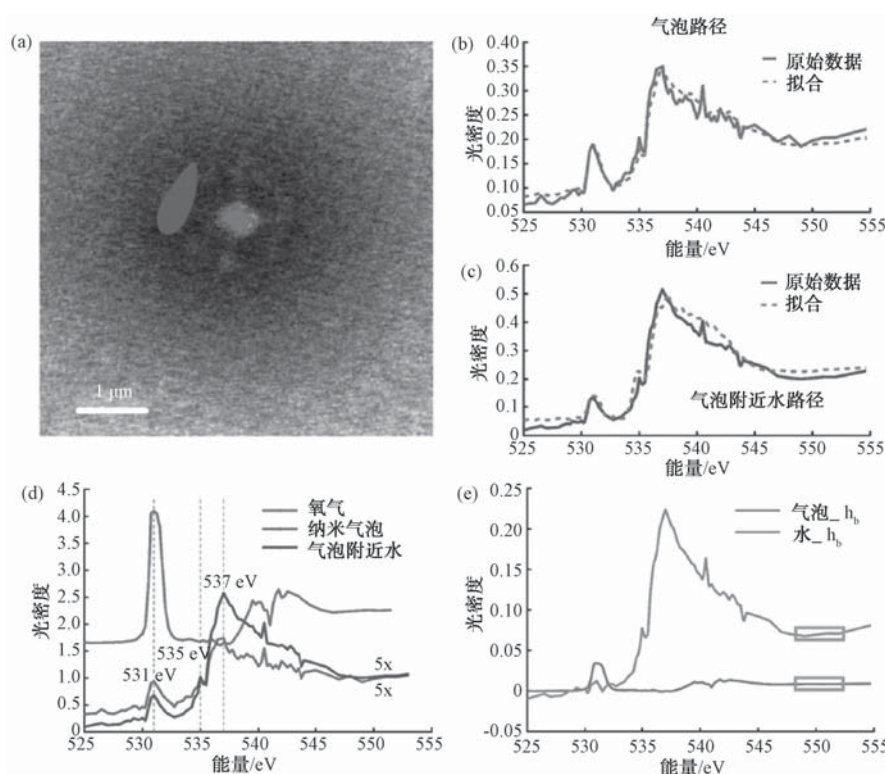


图 29 (a) 纳米气泡 STXM 图像; 纳米气泡区域(b)和附近水区域(c)的氧近边吸收谱线性拟合结果; (d) 气泡区域和附近水区域的氧近边吸收谱; (e) 相同厚度的纳米气泡和水层的氧近边吸收谱^[29]

Fig. 29 (a) STXM Image of Nanobubbles; Linear Fitting Results of Oxygen Near Edge Absorption of Nanobubble Regions (b) and Nearby Water Regions (c); (d) Absorption Spectra of Bubble Regions and Nearby Water Regions; (e) Absorption Spectra of Nanobubbles and Water Layer of the Same Thickness^[29]

还原性有毒物质的积累,影响作物的生长,而且土壤的低氧环境也会影响氮素的转化过程及不同形态的比例,从而降低水稻对氮素的吸收利用。因此,改善稻田为“有氧环境”,是提高氮利用率和改善作物生长状态的有效途径。微纳米气泡增氧灌溉技术可以迅速提高水体的溶解氧含量,改善作物根际水气状况,增加对氮素的利用,促进作物的生长发育,从而实现增产增收。陈邦林等的研究表明,通过在灌溉水中加入一定量的纳米气泡,水稻的产量增加,同时农药化肥的施用量减少。朱练峰等^[111]和才硕等^[112]的研究结果也表明,超微气泡水增氧灌溉能够提高水稻叶片光合能力,促进根系发育和营养的吸收,可有效增加水稻的有效穗数、总粒数及结实率,可显著提高水稻产量。尽管在实际应用上,已经充分证实微纳米气泡对水稻的增产和增效非常明显,但相关的分子机制方面还很欠缺,影响进一步的推广利用。

(3) 在水产养殖方面,富含氧气的微纳米气泡

水养殖的鱼苗成活率高,鱼的产量高,且肉质营养物质含量高。

(4) 在养生健康方面,纳米气泡水可以将高浓度氧气或氢气带入体内,具有消炎、辅助治疗和康复的效果^[113]。发展的新型微纳米气泡显影剂可以用于医学诊断和治疗^[114-115]。

可以预见,如果人们可以更好地理解和控制纳米气泡,必将能够在污水治理、绿色清洗、农业和水产养殖、医疗健康等领域得到极大的应用,不断提升人民的生活质量。

参考文献

- [1] ISRAELACHVILI J, PASHLEY R. The hydrophobic interaction is long range, decaying exponentially with distance[J]. Nature, 1982, 300(5890): 341-342.
- [2] MEAGHER L, CRAIG V S J. Effect of dissolved gas and salt on the hydrophobic force between polypropylene surfaces[J]. Langmuir, 1994, 10(8): 2736-2742.
- [3] CHRISTENSON H K, CLAESSEON P M. Cavitation and the in-

- teraction between macroscopic hydrophobic surfaces [J]. *Science*, 1988, 239(4838): 390–392.
- [4] WOOD J, SHARMA R. How long is the long-range hydrophobic attraction[J]. *Langmuir*, 1995, 11(12): 4797–4802.
- [5] PARKER J L, CLAEISSON P M, ATTARD P. Bubbles, cavities, and the long-ranged attraction between hydrophobic surfaces [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1994, 98(34): 8468–8480.
- [6] LJUNGGREN S, ERIKSSON J C. The lifetime of a colloid-sized gas bubble in water and the cause of the hydrophobic attraction [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1997(22): 151–155.
- [7] LOU S T, OUYANG Z Q, ZHANG Y, et al. Nanobubbles on solid surface imaged by atomic force microscopy[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 2000, 18(5): 2573–2575.
- [8] ISHIDA N, INOUE T, MIYAHARA M, et al. Nano bubbles on a hydrophobic surface in water observed by tapping-mode atomic force microscopy[J]. *Langmuir*, 2000, 16(16): 6377–6380.
- [9] TYRRELL J W G, ATTARD P. Images of nanobubbles on hydrophobic surfaces and their interactions [J]. *Physical Review Letters*, 2001, 87(17): 176104. DOI: 10.1103/PhysRevLett. 87.176104.
- [10] CRAIG V S J. Very small bubbles at surfaces—The nanobubble puzzle[J]. *Soft Matter*, 2011, 7(1): 40–48.
- [11] ALHESHBRI M, QIAN J, JEHANNIN M, et al. A history of nanobubbles[J]. *Langmuir*, 2016, 32(43): 11086–11100.
- [12] LOHSE D, ZHANG X H. Surface nanobubbles and nanodroplets [J]. *Reviews of Modern Physics*, 2015, 87(3): 981–1035.
- [13] SCHÖNHERR H, HAIN N, WALCZYK W, et al. Surface nanobubbles studied by atomic force microscopy techniques: Facts, fiction, and open questions[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2016, 55 (8S1). DOI: 10.7567/JJAP. 55.08NA01.
- [14] DISCHER B M, BERMUDEZ H, HAMMER D A, et al. Cross-linked polymersome membranes vesicles with broadly adjustable properties[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2002(11): 2848–2854.
- [15] ZHANG X H, CHAN D Y C, WANG D Y, et al. Stability of interfacial nanobubbles [J]. *Langmuir*, 2013, 29(4): 1017–1023.
- [16] QIAN J, CRAIG V S J, JEHANNIN M. Long-term stability of surface nanobubbles in undersaturated aqueous solution [J]. *Langmuir*, 2019, 35(3): 718–728.
- [17] SEDDON J R T, KOOIJ E S, POELSEMA B, et al. Surface bubble nucleation stability [J]. *Physical Review Letters*, 2011(5): 056101. DOI:10.1103/PhysRevLett. 106.056101.
- [18] ZHANG X H, LHUISSIER H, SUN C, et al. Surface nanobubbles nucleate microdroplets[J]. *Physical Review Letters*, 2014(14): 144503. DOI: 10.1103/PhysRevLett. 112.144503.
- [19] 周利民. 水中纳米气泡的气体状态与稳定机理的探究[D]. 上海: 中国科学院上海应用物理研究所, 2019.
- [20] WANG X Y, ZHAO B Y, MA W G, et al. Interfacial nanobubbles on atomically flat substrates with different hydrophobicities [J]. *Chemphyschem*, 2015, 16(5): 1003–1007.
- [21] ZOU Z L, QUAN N N, WANG X Y, et al. The properties of surface nanobubbles formed on different substrates[J]. *Chinese Physics B*, 2018, 27(8): 459–463.
- [22] DUCKER W A. Contact angle and stability of interfacial nanobubbles[J]. *Langmuir*, 2009, 25(16): 8907–8910.
- [23] ZHANG L J, ZHANG X H, ZHANG Y, et al. The length scales for stable gas nanobubbles at liquid/solid surfaces[J]. *Soft Matter*, 2010, 6(18): 4515–4519.
- [24] XU C L, PENG S H, QIAO G G, et al. Nanobubble formation on a warmer substrate[J]. *Soft Matter*, 2014, 10(39): 7857–7864.
- [25] WANG Y L, LI X L, REN S, et al. Entrapment of interfacial nanobubbles on nano-structured surfaces[J]. *Soft Matter*, 2017, 13(32): 5381–5388.
- [26] WANG C L, LI Z X, LI J Y, et al. High density gas state at water graphite interface studied by molecular dynamics simulation [J]. *Chinese Physics B*, 2008, 17(7): 2646–2654.
- [27] ZHANG L J, CHEN C, LI Z X, et al. Long lifetime of nanobubbles due to high inner density[J]. *Science in China Series G: Physics, Mechanics and Astronomy*, 2008, 51(2): 219–224.
- [28] SVETOVOY V B, SANDERS R G P, LAMMERINK T S J, et al. Combustion of hydrogen-oxygen mixture in electrochemically generated nanobubbles[J]. *Phys Rev E Stat Nonlin Soft Matter Phys*, 2011, 84(3 Pt 2): 035302. DOI: 10.1103/PhysRevE. 84.035302.
- [29] ZHOU L M, WANG X Y, SHIN H J, et al. Ultrahigh density of gas molecules confined in surface nanobubbles in ambient water [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020(12): 5583–5593.
- [30] CHAN C U, OHL C D. Total-internal-reflection-fluorescence microscopy for the study of nanobubble dynamics[J]. *Physical Review Letters*, 2012(17): 174501. DOI:10.1103/PhysRevLett. 109.174501.
- [31] PENG S H, DETLEF L, ZHANG X H. Spontaneous pattern formation of surface nanodroplets from competitive growth[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(12): 11916–11923.
- [32] ZHANG X H, LU Z Y, TAN H S, et al. Formation of surface nanodroplets under controlled flow conditions[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2015(30): 9253–9257.
- [33] DYETT B, KIYAMA A, RUMP M, et al. Growth dynamics of surface nanodroplets during solvent exchange at varying flow rates [J]. *Soft Matter*, 2018, 14(25): 5197–5204.

- [34] GUAN M, GUO W, GAO L H, et al. Investigation on the temperature difference method for producing nanobubbles and their physical properties[J]. *Chemphyschem*, 2012, 13(8): 2115–2118.
- [35] ZHOU L M, WANG S, QIU J, et al. Interfacial nanobubbles produced by long-time preserved cold water[J]. *Chinese Physics B*, 2017, 26(10): 395–403.
- [36] LIU M H, ZHAO W C, WANG S, et al. Study on nanobubble generation: saline solution/water exchange method[J]. *Chemphyschem*, 2013, 14(11): 2589–2593.
- [37] WANG L, MIAO X J, PAN G. Microwave-induced interfacial nanobubbles[J]. *Langmuir*, 2016, 32(43): 11147–11154.
- [38] JIN J, FENG Z Q, YANG F, et al. Bulk nanobubbles fabricated by repeated compression of microbubbles[J]. *Langmuir*, 2019, 35(12): 4238–4245.
- [39] ZHANG L J, ZHANG Y, ZHANG X H, et al. Electrochemically controlled formation and growth of hydrogen nanobubbles [J]. *Langmuir*, 2006, 22(19): 8109–8113.
- [40] YANG S, TSAI P C, KOOIJ E S, et al. Electrolytically generated nanobubbles on highly orientated pyrolytic graphite surfaces [J]. *Langmuir*, 2009, 25(3): 1466–1474.
- [41] LUO L, WHITE H S. Electrogenation of single nanobubbles at sub-50-nm-radius platinum nanodisk electrodes[J]. *Langmuir*, 2013, 29(35): 11169–11175.
- [42] CHEN Q J, LUO L, WHITE H S. Electrochemical generation of a hydrogen bubble at a recessed platinum nanopore electrode [J]. *Langmuir*, 2015, 31(15): 4573–4581.
- [43] CHEN Q J, WIEDENROTH H S, GERMAN S R, et al. Electrochemical nucleation of stable N₂ nanobubbles at Pt nanoelectrodes [J]. *Journal of American Chemical Society*, 2015 (37): 12064–12069.
- [44] GERMAN S R, EDWARDS M A, REN H, et al. Critical nuclei size, rate, and activation energy of H₂ gas nucleation[J]. *Journal of American Chemical Society*, 2018(11): 4047–4053.
- [45] CHEN Q J, LIU Y W, EDWARDS M A, et al. Nitrogen bubbles at Pt nanoelectrodes in a nonaqueous medium: Oscillating behavior and geometry of critical nuclei [J]. *Analytical Chemistry*, 2020, 92(9): 6408–6414.
- [46] HAO R, FAN Y S, HOWARD M D, et al. Imaging nanobubble nucleation and hydrogen spillover during electrocatalytic water splitting[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2018, 23: 5878–5883. DOI:10.1073/pnas.1800951115.
- [47] PAXTON W F, KISTLER K C, OLMEDA C C, et al. Catalytic nanomotors: Autonomous movement of striped nanorods [J]. *Journal of American Chemical Society*, 2004 (41): 13424–13431.
- [48] SHEN G X, ZHANG X H, MING Y, et al. Photocatalytic induction of nanobubbles on TiO₂ Surfaces[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008(11): 4029–4032.
- [49] FANG Z, WANG L, WANG X Y, et al. Formation and stability of surface/bulk nanobubbles produced by decompression at lower gas concentration [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018(39): 22418–22423.
- [50] WALCZYK W, SCHONHERR H. Closer look at the effect of AFM imaging conditions on the apparent dimensions of surface nanobubbles[J]. *Langmuir*, 2013, 29(2): 620–632.
- [51] LI D Y, JING D L, PAN Y L, et al. Coalescence and stability analysis of surface nanobubbles on the polystyrene/water interface [J]. *Langmuir*, 2014, 30(21): 6079–6088.
- [52] BORKENT B M, DE BEER S, MUGELE F, et al. On the shape of surface nanobubbles [J]. *Langmuir*, 2010, 26(1): 260–268.
- [53] ZHANG X H, ZHANG X D, LOU S T, et al. Degassing and temperature effects on the formation of nanobubbles at the mica/water interface[J]. *Langmuir*, 2004, 20(9): 3813–3815.
- [54] LOU S T, GAO J X, XIAO X D, et al. Studies of nanobubbles produced at liquid/solid interfaces[J]. *Mater Charact*, 2002, 48(2–3): 211–214.
- [55] WU Z H, CHEN H B, DONG Y M, et al. Nanobubbles influence on BSA adsorption on mica surface [J]. *Surface and Interface Analysis*, 2005, 37(4): 797–801.
- [56] WU Z H, CHEN H B, DONG Y M, et al. Cleaning using nanobubbles: Defouling by electrochemical generation of bubbles [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008(1): 10–14.
- [57] ZHANG L J, ZHANG X H, FAN C H, et al. Nanoscale multiple gaseous layers on a hydrophobic surface[J]. *Langmuir*, 2009, 25(16): 8860–8864.
- [58] ZHAO B Y, WANG X Y, SONG Y, et al. Stiffness and evolution of interfacial micropancakes revealed by AFM quantitative nanomechanical imaging[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(20): 13598–13605.
- [59] WANG L, WANG X Y, WANG L S, et al. Formation of surface nanobubbles on nanostructured substrates[J]. *Nanoscale*, 2017, 9(3): 1078–1086.
- [60] LU Y H, YANG C W, HWANG I S. Molecular layer of gaslike domains at a hydrophobic-water interface observed by frequency-modulation atomic force microscopy [J]. *Langmuir*, 2012, 28(35): 12691–12695.
- [61] YANG C W, LU Y S, HWANG I S. Imaging surface nanobubbles at graphite-water interfaces with different atomic force microscopy modes [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2013, 25(18): 184010.
- [62] LU Y S, YANG C W, FANG C K, et al. Interface-induced ordering of gas molecules confined in a small space[J]. *Scientific Reports*, 2014, 4: 7189. DOI: 10.1038/srep07189.
- [63] LU Y S, YANG C W, HWANG I S. Atomic force microscopy

- study of nitrogen molecule self-assembly at the HOPG-water interface[J]. *Applied Surface Science*, 2014(12): 56–64.
- [64] FANG C K, KO H C, YANG C W, et al. Nucleation processes of nanobubbles at a solid/water interface[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6(1): 24651. DOI: 10.1038/srep24651.
- [65] KO H S, HSU W H, YANG C W, et al. High-resolution characterization of preferential gas adsorption at the graphene-water interface[J]. *Langmuir*, 2016, 32(43): 11164–11171.
- [66] SONG B, WALCZYK W, SCHÖNHERR H. Contact angles of surface nanobubbles on mixed self-assembled monolayers with systematically varied macroscopic wettability by atomic force microscopy[J]. *Langmuir*, 2011, 27(13): 8223–8232.
- [67] WALCZYK W, SCHON P M, SCHÖNHERR H. The effect of peak force tapping mode AFM imaging on the apparent shape of surface nanobubbles[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2013, 25(18): 184005. DOI: 10.1088/0953-8984/25/18/184005.
- [68] WALCZYK W, HAIN N, SCHÖNHERR H. Hydrodynamic effects of the tip movement on surface nanobubbles: A combined tapping mode, lift mode and force volume mode AFM study[J]. *Soft Matter*, 2014, 10(32): 5945–5954.
- [69] SCHÖNHERR H, HAIN N, WALCZYK W, et al. Surface nanobubbles studied by atomic force microscopy techniques: Facts, fiction, and open questions[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2016, 55(8S1): 08NA01. DOI: 10.7567/JJAP.55.08NA01.
- [70] WALCZYK W, SCHÖNHERR H. Characterization of the interaction between AFM tips and surface nanobubbles[J]. *Langmuir*, 2014, 30(24): 7112–7126.
- [71] WALCZYK W, SCHÖNHERR H. Dimensions and the profile of surface nanobubbles: Tip-nanobubble interactions and nanobubble deformation in atomic force microscopy [J]. *Langmuir*, 2014, 30(40): 11955–11965.
- [72] WANG Y L, WANG H M, BI S S, et al. Nano-Wilhelmy investigation of dynamic wetting properties of AFM tips through tip-nanobubble interaction [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 30021. DOI: 10.1038/srep30021.
- [73] BERKELAAR R P, DIETRICH E, KIP G A M, et al. Exposing nanobubble-like objects to a degassed environment[J]. *Soft Matter*, 2014, 10(27): 4947–4955.
- [74] WANG S, WANG X Y, ZHAO B Y, et al. Size-dependent stiffness of nanodroplets: A quantitative analysis of the interaction between an AFM probe and nanodroplets[J]. *Langmuir*, 2016, 32(43): 11230–11235.
- [75] WANG X Y, ZHAO B Y, HU J, et al. Interfacial gas nanobubbles or oil nanodroplets? [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, 19(2): 1108–1114.
- [76] AN H J, TAN B H, OHL C D. Distinguishing nanobubbles from nanodroplets with AFM: The influence of vertical and lateral imaging forces[J]. *Langmuir*, 2016, 32(48): 12710–12715.
- [77] HAIN N, WESNER D, DRUZHININ S I, et al. Surface nanobubbles studied by time-resolved fluorescence microscopy methods combined with AFM: The impact of surface treatment on nanobubble nucleation[J]. *Langmuir*, 2016, 32(43): 11155–11163.
- [78] BULL D S, KIENLE D F, CHAPARRO A, et al. Surface-templated nanobubbles protect proteins from surface-mediated denaturation[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2019, 10(11): 2641–2647.
- [79] SWITKES M, RUBERTI J W. Rapid cryofixation/freeze fracture for the study of nanobubbles at solid-liquid interfaces[J]. *Applied Physics Letters*, 2004, 84(23): 4759–4761.
- [80] WHITE E, MECKLENBURG M, SINGER S B, et al. Imaging nanobubbles in water with scanning transmission electron microscopy[J]. *Applied Physics Express*, 2011, 4(5): 055201. DOI: 10.1143/APEX.4.055201.
- [81] HUANG T W, LIU S Y, CHUANG Y J, et al. Dynamics of hydrogen nanobubbles in KLH protein solution studied with in situ wet-TEM[J]. *Soft Matter*, 2013, 9(37): 8856–8861.
- [82] LIU Y, DILLON S J. In situ observation of electrolytic H₂ evolution adjacent to gold cathodes[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(14): 1761–1763.
- [83] SHIN D H, PARK J B, KIM Y J, et al. Growth dynamics and gas transport mechanism of nanobubbles in graphene liquid cells [J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 6068. DOI: 10.1038/ncomms7068.
- [84] ZHANG X H, KHAN A, DUCKER W A. A nanoscale gas state [J]. *Physical Review Letters*, 2007, 98(13): 136101. DOI: 10.1103/PhysRevLett.98.136101.
- [85] ZHANG X H, QUINN A, DUCKER W A. Nanobubbles at the interface between water and a hydrophobic solid[J]. *Langmuir*, 2008, 24(9): 4756–4764.
- [86] CHEN J, ZHOU K, WANG Y J, et al. Measuring the activation energy barrier for the nucleation of single nanosized vapor bubbles [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2019(26): 12678–12683.
- [87] ZHANG L J, XU Z J, ZHANG X Z, et al. Latest advances in soft X-ray spectromicroscopy at SSRF[J]. *Nuclear Science and Techniques*, 2015(26): 3–13.
- [88] ZHANG L J, ZHAO B Y, XUE L, et al. Imaging interfacial micro- and nano-bubbles by scanning transmission soft X-ray microscopy[J]. *Journal of Synchrotron Radiation*, 2013, 20(3): 413–418.
- [89] PAN G, HE G Z, ZHANG M Y, et al. Nanobubbles at hydrophilic particle-water interfaces[J]. *Langmuir*, 2016, 32(43): 11133–11137.
- [90] KE S, XIAO W, QUAN N N, et al. Formation and stability of bulk nanobubbles in different solutions[J]. *Langmuir*, 2019, 35

- (15): 5250–5256.
- [91] 方舟. 自然现象启发下的纳米气泡制备及其应用[D]. 上海: 中国科学院上海应用物理研究所, 2020.
- [92] WEIJS J H, LOHSE D. Why surface nanobubbles live for hours [J]. *Physical Review Letters*, 2013 (5): 054501. DOI: 10.1103/PhysRevLett.110.054501.
- [93] TAN B H, AN H J, OHL C D. Surface nanobubbles are stabilized by hydrophobic attraction [J]. *Physical Review Letters*, 2018(16): 164502. DOI: 10.1103/PhysRevLett.120.164502.
- [94] LOHSE D, ZHANG X H. Pinning and gas oversaturation imply stable single surface nanobubbles [J]. *Physical Review E, Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, 2015, 91(3): 031003. DOI: 10.1103/PhysRevE.91.031003.
- [95] DAS S. Effect of impurities in the description of surface nanobubbles: Role of nonidealities in the surface layer [J]. *Physical Review E, Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, 2011, 83(6): 066315. DOI: 10.1103/PhysRevE.83.066315.
- [96] ZHANG X H, UDDIN M H, YANG H J, et al. Effects of surfactants on the formation and the stability of interfacial nanobubbles [J]. *Langmuir*, 2012, 28(28): 10471–10477.
- [97] GERMAN S R, WU X, AN H J, et al. Interfacial nanobubbles are leaky: Permeability of the gas/water interface [J]. *ACS Nano*, 2014, 8(6): 6193–6201.
- [98] DIETRICH E, ZANDVLIET H J W, LOHSE D, et al. Particle tracking around surface nanobubbles [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2013, 25(18): 184009. DOI: 10.1088/0953-8984/25/18/184009.
- [99] PETSEV N D, SHELL M S, LEAL L G. Dynamic equilibrium explanation for nanobubbles' unusual temperature and saturation dependence [J]. *Physical Review E, Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, 2013, 88(1): 010402. DOI: 10.1103/PhysRevE.88.010402.
- [100] YASUI K, TUZIUTI T, KANEMATSU W, et al. Advanced dynamic-equilibrium model for a nanobubble and a micropancake on a hydrophobic or hydrophilic surface [J]. *Physical Review E, Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, 2015, 91(3): 033008. DOI: 10.1103/PhysRevE.91.033008.
- [101] DEEGAN R D, BAKAJIN O, DUPONT T, et al. Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops [J]. *Nature*, 1997, 389(6653): 827–829.
- [102] LIU Y W, ZHANG X R. Nanobubble stability induced by contact line pinning [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2013 (1): 014706. DOI: 10.1063/1.4773249.
- [103] LIU Y W, ZHANG X R. A unified mechanism for the stability of surface nanobubbles: Contact line pinning and supersaturation [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2014(13): 134702.
- [104] ZHU X J, VERZICCO R, ZHANG X H, et al. Diffusive interaction of multiple surface nanobubbles: Shrinkage, growth, and coarsening [J]. *Soft Matter*, 2018, 14(11): 2006–2014.
- [105] QIAN J, CRAIG V S J, JEHANNIN M. Long-term stability of surface nanobubbles in under-saturated aqueous solution [J]. *Langmuir*, 2018, 35(3): 718–728.
- [106] SCHLESINGER I, SIVAN U. Three-dimensional characterization of layers of condensed gas molecules forming universally on hydrophobic surfaces [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018(33): 10473–10481.
- [107] SHEN G X, ZHANG X H, MING Y, et al. Photocatalytic induction of nanobubbles on TiO₂ surfaces [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008(11): 4029–4032.
- [108] SEO H J, JUNG N C, LEE D K, et al. Influence of nanobubbles on molecular binding on gold surfaces [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2009(1–3): 99–103.
- [109] PAN G, YANG B. Effect of surface hydrophobicity on the formation and stability of oxygen nanobubbles [J]. *Chemphyschem*, 2012, 13(8): 2205–2212.
- [110] ZHANG M, ZUO G H, CHEN J X, et al. Aggregated gas molecules: toxic to protein? [J]. *Scientific Reports*, 2013, 3: 1660. DOI: 10.1038/srep01660.
- [111] 朱练峰, 刘学, 禹盛苗, 等. 增氧灌溉对水稻生理特性和后期衰老的影响 [J]. *中国水稻科学*, 2010, 24(3): 257–263.
- [112] 才硕, 时红, 潘晓华, 等. 微纳米气泡增氧灌溉对双季稻需水特性及产量的影响 [C]. 银川: 水生态安全——水务高峰论坛, 2015: 273–281.
- [113] OHSAWA I, ISHIKAWA M, TAKAHASHI K, et al. Hydrogen acts as a therapeutic antioxidant by selectively reducing cytotoxic oxygen radicals [J]. *Nature Medicine*, 2007, 13(6): 688–694.
- [114] KIM E J, BHUNIYA S, LEE H, et al. An activatable prodrug for the treatment of metastatic tumors [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014(39): 13888–13894.
- [115] YANG F, LI Y X, CHEN Z P, et al. Superparamagnetic iron oxide nanoparticle-embedded encapsulated microbubbles as dual contrast agents of magnetic resonance and ultrasound imaging [J]. *Biomaterials*, 2009, 30(23–24): 3882–3890.