微/纳米气泡在多孔介质材料制备中的模板作用

秦妍, 王巧芝, 赵会, 李英*

山东大学化学化工学院, 济南 250100

*通讯作者, E-mail: yingli@sdu.edu.cn

收稿日期: 2021-01-19; 接受日期: 2021-02-22; 网络版发表日期: 2021-05-31

国家自然科学基金(编号: 21872084, 21473103, 61575109, 21173134)、国家科技重大专项(编号: 2008ZX05011-002)和山东省重点研究计划(编号: 2018GSF117025)资助项目

摘要 近年来的研究发现, 在液相中和固液界面产生的微小尺寸气泡, 不仅可具有异乎寻常的高稳定性, 其物理化学性质也较为独特, 由此在生物医药、环境污染治理、功能性材料制备等领域的重要应用前景逐渐引起人们的关注. 本文介绍了微/纳米气泡的定义、分类和基本性质, 并简要介绍了本课题组在体相微/纳米气泡的控制生成、稳定机制及应用方面的研究进展和取得的认识, 重点介绍了微/纳米气泡在功能性多孔材料绿色化制备中的模板作用, 并对其未来发展进行了展望.

关键词 微/纳米气泡, 制备方法, 稳定机制, 多孔介质, 模板作用

1 引言

作为胶体体系的一种, 气液分散体系在生活和生产中十分常见, 如泡沫, 关于其性质和应用的关注历久不衰. 近年来, 随着对气液分散体系研究的深入和发展, 人们发现在液相中和固液界面均可存在尺寸小至纳米级别的微小气泡. 与常规气泡相比, 微/纳米气泡不仅可具有异乎寻常的高稳定性, 并且物理化学性质独特, 具有比表面大、体相滞留时间长、传质效率高、易生成自由基等特点^[1]. 同时, 微/纳米气泡除了可应用于常规气泡的传统应用领域, 如矿物浮选、水处理、清洁等方面, 在生物医药、作物生长、功能性材料制备等多种前沿领域中的重要应用前景也不断被揭示^[2]. 应用的快速发展对推进微/纳米气泡的基础研究提出了紧迫的需求, 使其成为当前的研究热点之一.

备受关注的首先是产生方法和稳定机理. 近年来, 已发展出了如水力空化法^[3]、超声空化法^[4]、压力变化法^[5]、电解水法^[6]等多种生成微/纳米气泡的方法. 这些方法基于不同的原理在液体介质中产生分散的小气泡, 因不同方法所制备出的微/纳米气泡在尺寸范围、寿命以及稳定性等方面均有所差异, 对理论研究构成了一定的制约, 应用技术的发展也受到了极大的限制. 特别是对于纳米气泡, 由于近年来表征手段的进步, 人们已不再怀疑它的存在, 但它所展现出的超高稳定性对传统理论提出了极大挑战. 因此, 探索微/纳米气泡的生成方法和稳定机理, 为应用提供指导, 不仅具有重要的实际价值, 也具有理论意义.

另外, 近年来微/纳米气泡在能源、环境、材料等重要领域中的应用潜力不断被发掘出来, 将气泡作为构筑功能性材料的基元, 有节约材料、降低成本、绿

引用格式: Qin Y, Wang Q, Zhao H, Li Y. Micro/nano bubbles as templates in the preparation of porous materials. *Sci Sin Chim*, 2021, 51: 772–781, doi: [10.1360/SSC-2021-0009](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0009)

色环保等优势,显然有十分重要的意义和应用前景.其中,本文重点介绍的以微气泡取代纳米颗粒或乳液颗粒作为模板制备多孔介质材料,为功能性多孔材料的绿色化制备提供了一条有价值的新路.

本文对微/纳米气泡的定义、分类、基本性质进行了介绍,概括总结了近年来本课题组在微/纳米气泡的制备方法、稳定机理及应用等方面开展的研究工作进展和取得的认识,并着重介绍了微气泡在制备多孔介质材料中的模板作用,结合本课题组的工作基础,对微/纳米气泡的产生及应用进行了总结和评述.

2 微/纳米气泡简介

2.1 微/纳米气泡的定义

通常,根据尺寸大小,气泡可分为毫米气泡、亚毫米气泡、微米气泡和纳米气泡四类,如图1所示^[7].因制备方法和应用的不同,目前不同研究者对于各类气泡尺寸的定义存在着一定的差异.大多数研究人员将微气泡的最大尺寸的界限定为100 μm ,并将直径小于1 μm 的气泡定义为纳米气泡.

本综述也采用上述定义,并采用微/纳米气泡统称直径小于100 μm 的微气泡,即包含微米气泡和纳米气泡;提及纳米气泡时是指直径小于1 μm 的微气泡.另外,依据气泡的存在状态,可分为体相气泡和表面气泡,本文关注体相微/纳米气泡.

2.2 体相微/纳米气泡的分类和微观结构

体相微/纳米气泡由可压缩的气核分散在液相中形成.根据气泡外层有无壳层包覆,可分为有膜微/纳米气泡^[8]和无膜微/纳米气泡^[9]两大类.

2.2.1 气核

气核中的气体可以是单组分或混合组分.由于气体的物理化学性质(如分子量、扩散系数、溶解度等)影响气泡的产生和变化过程,因此微/纳米气泡的性能与内核气体的种类息息相关.将空气、二氧化碳、氮气和氧气等作为气泡内核时,由于气体分子量小,扩散速率较快,通常需要有壳层保护气泡才能稳定存在,在形成微气泡时对壳层材料的要求较高.而一些弥散性小、溶解度低的气体,如全氟碳烷烃类气体,形成的微/纳米气泡的稳定性较高.目前此类微/纳米气泡

图1 依据直径对气泡进行分类^[7] (网络版彩图)

Figure 1 Classification of bubbles based on their diameters ^[7] (color online).

已被应用于医学造影等领域中^[10].

气泡内核的气体除了影响微/纳米气泡的稳定性外,还可发挥某些特殊的作用,如氧气纳米气泡可有效提高对缺氧肿瘤的治疗效果^[11],臭氧微气泡可提高水体污染物的降解效率^[12],包封不同气体的微/纳米气泡对种子萌芽和动植物生长具有不同的促进效果^[13].

2.2.2 无膜微/纳米气泡

无膜微/纳米气泡仅由气相和液相两部分组成.液相可为水、无机盐溶液或水和有机小分子溶剂组成的混合物^[9].根据经典的Epstein-Plesset理论预测,尺寸很小的无膜微气泡,其寿命应当很短,难以稳定存在.但研究结果却证实,虽然缺少壳层材料的包覆,无膜微米气泡有时可以很稳定.特别是纳米气泡,其反常的超高稳定性对传统理论的挑战,正是吸引人们对其性质进行深入探究的原因之一.这类无膜纳米气泡,因不需添加剂、物理化学性质独特,以及成分简单、成本低等特点,在生物医药、作物生长、能源和环境等许多领域有潜在的应用前景.

2.2.3 有膜微/纳米气泡

有膜微/纳米气泡通常由三部分构成,分别为气核、壳层以及液相,其结构如图2所示^[8].在气核外围,壳层分子形成致密的分子层,可延缓气体的扩散,提高微/纳米气泡的稳定性,并实现某些特定的功能.

可形成壳层稳定微/纳米气泡的材料主要有以下3类.

(1) 表面活性剂

表面活性剂是同时含有亲水基和疏水基的两亲分子,当其在气-液界面吸附时,疏水基朝向气相,亲水基朝向水相,形成界面层,降低界面张力,有利于小气泡的形成和稳定.表面活性剂是最常用的起泡剂和稳

图2 微气泡组成成分的示意图^[8]

Figure 2 The schematic diagram of microbubbles components [8].

泡剂.

近年来, 由于气液分散体系在众多领域应用的创新发展, 特别是微气泡的应用日益广泛, 极大地推动了对表面活性剂微观行为、稳泡机制和构效关系的深入研究, 所取得的认识为表面活性剂的应用提供了有效的指导. 如在油田化学领域, 采用微气泡实现封堵调剖作用提高原油采收率, 不仅需要考虑微气泡的稳定性, 还需要兼顾表面活性剂的抗盐性能和固-液界面吸附损失等, 因此逐渐从采用阴离子型表面活性剂发展到阴-非、阴-阳两性型表面活性剂等, 并可利用不同类型表面活性剂的复配协同作用增强界面膜强度, 提高气泡的稳定性^[14,15]. 在应用于生物医药领域时, 考虑到温和性, 应用Span和Tween等非离子表面活性剂的报道较多^[8]. 在应用于矿物浮选时, 常选用阳离子表面活性剂, 如十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)等^[16]. 在将气泡应用于土壤或水中重金属污染的治理时, 需利用表面活性剂与重金属离子间的相互作用将之吸附到气泡表面, 又要避免因相互作用过强而产生沉淀. 因此选用极性基含有阴离子并含有(EO)_n等柔性连接基团的表面活性剂(如烷基聚氧乙烯醚羧酸盐AEC), 与重金属阳离子在气液界面共吸附, 使得表面活性剂界面密度增大, 泡沫稳定性进一步增强^[17].

近年来, 随着全社会对环境友好性越来越重视, 采用绿色表面活性剂替代传统表面活性剂已是大势所趋, 以烷基糖苷、氨基酸表面活性剂等为代表的以天然来源物质为原材料、生物安全性好的新型表面活性

剂, 稳定气泡性能优异, 应用前景广阔^[18,19].

(2) 高分子聚合物

具有两亲性的大分子聚合物, 也有在气液界面吸附的能力, 因此也可以形成壳层稳定微气泡. 由于聚合物分子体积大, 形成的壳层厚度大、强度高, 因此形成的微/纳米气泡可具有很高的稳定性. 已有研究表明, 一些合成聚电解质, 如疏水改性聚丙烯酸^[20], 或者天然水溶性高分子, 如蛋白质、透明质酸、聚乳酸和多糖等^[9,21], 均可作为微气泡的包膜材料. 尤其是蛋白质分子, 因含有种类丰富的官能团, 可通过疏水作用、共价键和非共价键等相互作用在气-液界面上形成致密的网络结构, 因此蛋白质包膜微/纳米气泡具有稳定性好、弹性高、安全无毒、易于功能化等优点, 在生物医药及食品加工等领域具有广泛的应用前景, 成为近年来的研究热点^[9].

(3) 脂类

除了蛋白质外, 脂类分子是另外一类在稳定气泡方面有良好性能的生物分子. 脂类分子可通过两种形式稳定微/纳米气泡, 一种是脂质分子形成单分子膜包覆气核, 另一种则是脂质分子形成类似于细胞膜的双分子层结构包覆气核. 已被报道应用于制备微/纳米气泡的脂类化合物包括二棕榈酰磷脂酰胆碱、二硬脂酰磷脂酰胆碱、二(二十二酰基)卵磷脂和二(二十四酰基)卵磷脂等^[22,23].

脂类包膜微/纳米气泡具有生物相容性好、寿命长、弹性高等优点, 已被应用于生物医药等领域. 但由于其制备成本较高, 目前在其他领域中的应用较少.

除了上述材料外, 具有两亲性、尺寸和形貌合适的纳米颗粒也可以稳定微气泡, 甚至可产生超高稳定性. 如Alargova等^[24]利用直径为0.6 μm、平均长度为23.5 μm的柔性棒状两亲聚合物实现了对微气泡的超级稳定; 利用直径在40 μm左右、表面由杂质矿物颗粒覆盖的煤纳米粒子也可实现微气泡的稳定. 其表面覆盖的矿物颗粒中羟基和羧基的离子化, 使煤纳米粒子的电负性增加, 从而增强了颗粒与气泡之间的静电斥力, 提高了微气泡的稳定性^[16]. 通过将以上材料进行复合, 利用不同组分间的复配协同作用, 增强膜层力学性能, 可大幅度提高微/纳米气泡的稳定性, 同时还可为实现功能化增加更多可能^[17,25], 如Gonzenbach等^[26]利用短疏水链表面活性剂吸附在二氧化硅和氧化铝纳米颗粒表面组成两亲纳米颗粒, 稳定的微米气

泡甚至可稳定存在数天。

2.3 微/纳米气泡的物理化学性能

与常规表观气泡相比, 微/纳米气泡具有一些与之明显不同的性能, 如图3所示^[7]。

(1) 上升速率慢

研究表明, 微/纳米气泡悬浮液的雷诺数非常小, 气泡越小, 上升速率越慢。体相纳米气泡的上升速度甚至与布朗运动相似或更低。

(2) Zeta电势高

悬浮液中颗粒的Zeta电位的绝对值越大, 颗粒之间排斥力越大, 颗粒越稳定。其机理可能与水中 OH^- 在气泡表面的优先吸附相关, 如图4所示。由于水中 OH^- (-1127 kJ/mol)和 H^+ (-489 kJ/mol)水合能的差别, H^+ 离子更倾向于留在体相中。与常规气泡一样, 微/纳米气泡的Zeta电位受到溶液pH、无机盐种类、表面活性剂类型、气体种类等因素的影响。在相同环境条件下, 微/纳米气泡比常规气泡具有更高的Zeta电位, 这被认为是促进其稳定性的重要因素^[27]。

(3) 易生成自由基

气泡增压收缩, 当内部压力增加至高压点时(图5), 气泡溃灭, 会瞬间产生局部高热量, 空化气泡溃灭时气泡核内温度甚至可高达 5000 K ^[28]。当微/纳米气泡溃灭时, 产生的高温高压极易引发自由基的生成。

(4) 传质效率高

根据Fick's定律和双膜理论, 传质效率与总传质系数、比表面积(表面积/体积)和浓度梯度成正比。因微/纳米级气泡具有上升速率慢、比表面积大及内部压力高等特点, 增加了气体传质的驱动力, 因此具有较高的传质效率。

3 微/纳米气泡的产生方法

根据研究目的和应用需求不同, 制备微气泡和纳米气泡的方式丰富多样。下面简要介绍了4种主要的微/纳米气泡产生方法及相关原理。

3.1 压力变化法

采用压力变化法产生微/纳米气泡的主要原理是基于亨利定律。体系压力增加, 气体在溶液中的溶解度提高。当压力减小后, 溶液中的气体处于过饱和状态,

图3 尺寸处于不同数量级的气泡的主要性能特点^[7] (网络版彩图)

Figure 3 The schematic diagram of the main performances of bubbles at different orders of magnitude ^[7] (color online).

图4 在NaCl溶液中离子在气液界面及其附近的分布情况^[27]

Figure 4 Distribution of ions at and near the gas-liquid interface in NaCl solution ^[27].

图5 微气泡收缩时内部压力和温度升高示意图^[28]

Figure 5 The schematic diagram of the increasing internal pressure and temperature when microbubbles shrink ^[28].

气体分子形成气核, 以微/纳米气泡的形式释放出来^[5,29].

文献报道中该方法多用来在高压下产生微气泡. 本课题组王巧芝等^[5]采用自行设计的装置, 如图6所示, 基于周期性压力变化在常温常压下制备了不同种类及尺寸可调的纳米气泡. 电机带动活塞做往复运动, U型管内的压力随之发生周期性变化, 伴随着溶解和析出过程的发生, 产生体相纳米气泡.

如图7所示, 采用该方法在纯水中制备的氮气、氧气和二氧化碳无膜纳米气泡, 均具有较高的稳定性, 氮气、氧气纳米气泡可以稳定存在48 h以上, 二氧化碳纳米气泡稳定性略低, 但也可稳定存在24 h以上^[5].

通过调制压力周期变化的频率和时间, 可控制生成不同尺寸的纳米气泡, 我们基于此探讨了纳米气泡的稳定机制. 该工作为进一步研究纳米气泡的性能打下了良好的基础. 更为重要的是, 其表明纳米气泡的形成并不一定需要苛刻的高压条件, 由此揭示纳米气泡可能在许多重要的生理或工艺过程中发挥了尚未被认识的重要作用.

本课题组张晓晗等^[28]采用压力变化法, 以疏水改性聚电解质为包膜材料, 可产生宏量二氧化碳包膜微米气泡, 构筑可应用于致密页岩油气藏的二氧化碳泡沫压裂体系, 为提高页岩油气采收率提供了新技术和新体系.

3.2 水力空化法

水力空化法产生微气泡的基本原理是空化效应, 即当流动液体的压力突然低于某临界值时产生空腔(气泡). 孔板和文丘里管是实现水力空化最常用的工具^[3]. 水力空化法具有设备简单等优势, 是目前制备微/纳米气泡最经济、节能的方式之一.

图6 产生体相纳米气泡的装置示意图^[5] (网络版彩图)

Figure 6 The schematic diagram of the device for preparing bulk nanobubbles^[5] (color online).

本课题组王巧芝等^[29]采用水力空化法, 利用挡板式高强度搅拌池, 如图8所示, 以牛血清蛋白作为包膜材料, 分别以空气、氮气、氧气以及二氧化碳为气核产生了稳定的微气泡.

牛血清蛋白在气-液界面上吸附, 形成了厚度较大的弹性膜, 如图9所示, 极大地提高了微气泡的稳定性. 特别有趣的是, 微气泡引入气液界面诱导蛋白质界面富集, 不同气体与蛋白质的相互作用可影响蛋白质构象, 导致蛋白质结晶行为改变. 该工作为采用微泡实现蛋白质纯化、离子选择性浮选等奠定了基础.

3.3 超声空化法

当超声波在液体中进行传播时, 有空化现象发生,

图7 氧气纳米气泡(a), 二氧化碳纳米气泡(b)尺寸分布随时间的变化^[5] (网络版彩图)

Figure 7 The size distributions of (a) O₂ nanobubbles and (b) CO₂ nanobubbles with the elapsed time^[5] (color online).

图8 挡板式高强度搅拌池实验装置示意图(网络版彩图)

Figure 8 The schematic diagram of the experimental setup of BHIA cell (color online).

图 9 FITC标记的牛血清白蛋白包膜微气泡的荧光显微镜图像. (a) 氧气微气泡, (b) 氮气微气泡, (c) 二氧化碳微气泡, (d) 图(c)的局部放大图(网络版彩图)

Figure 9 Fluorescence microscopy images of FITC-labelled microbubbles filled with (a) oxygen, (b) nitrogen and (c) carbon dioxide, and (d) is a partial enlarged view of image (c) (color online).

由此产生微/纳米气泡^[4,30].

利用超声空化法制备微/纳米气泡的过程也较为简单, 通过控制超声时间和功率, 能对产生的微/纳米气泡的尺寸、形态以及数量进行调控, 具有很好的应用前景^[31]. 但该方法存在着气泡尺寸分布较宽等缺点, 同时超声波易引起膜层分子发生变化, 有必要进一步开展研究, 为应用打下基础.

3.4 电化学方法

电化学方法利用电解反应制备微/纳米气泡. 在电解水过程中, 电流通过电极发生氧化还原反应, 分别在阴极和阳极产生氧气和氢气, 当气体的溶解度达到饱和时, 就会在电极处产生微/纳米气泡^[6].

利用电解反应制备微/纳米气泡, 方法简便易行, 已在清洁等领域得到了应用, 但该方法的缺点是制备的微/纳米气泡的种类有限.

4 微/纳米气泡在多孔介质制备中的应用

多孔材料具有高孔隙率、低密度、大比表面积以及优异的力学性能等优势, 在污水治理、催化、分离以及组织工程等方面具有广泛的应用前景. 模板技术是制备多孔材料中常用的方法之一, 通过选择模板可对多孔材料的孔隙率进行调控, 以提高其性能. 目前

常用的模板主要包括无机粒子、乳胶颗粒和乳液模板等^[32,33]. 因材料合成后模板需要去除, 因此往往存在着复杂的后处理步骤, 如溶剂清洗或高温溶解等, 不仅成本高、能耗高, 而且环境隐患大.

以微/纳米气泡为模板, 可克服上述问题, 不仅节省材料, 降低成本, 且环境友好, 不需复杂的后处理步骤, 因此为多孔材料的制备提供了一条有价值的新路. 为了探索如何更好地调控微气泡的生成, 发挥其模板作用, 以赋予材料更好的性能, 近年来本课题组做了一系列工作, 简要汇总如下.

4.1 以表面活性剂包膜微气泡为模板制备纤维素基可漂浮水凝胶及其在水污染治理中的应用

近年来, 水凝胶因比表面积大, 对污染物吸附能力强, 因此在水污染治理方面的应用很受瞩目^[34]. 以来源丰富的天然聚合物纤维素及衍生物构建绿色水凝胶更是具有十分重要的应用前景.

本课题组赵会等^[35]探索了利用丙烯酰胺(AM)自由基聚合与羧甲基纤维素(CMC)形成聚合物互穿网络, 制备PAM/CMC水凝胶, 可解决纤维素水凝胶普遍存在的机械稳定性不佳的问题. 在此基础上, 以绿色表面活性剂十二烷基葡萄糖苷DDM稳定的微气泡为模板, 结合自由基聚合反应, 实现聚合物网络互穿, 制备了PAM/DDM/CMC泡沫水凝胶, 机制如图10所示^[35].

引入气泡模板, 不仅赋予该水凝胶低密度、可漂浮特性, 使其易于回收, 并且在水凝胶内引入了连通孔, 提高了污染物在水凝胶中的扩散速度和吸附性能, 并且水凝胶的力学性能也显著提高, 具有优异的机械

图 10 PAM/CMC/DDM泡沫水凝胶的制备及其回收再利用示意图^[36] (网络版彩图)

Figure 10 Schematic diagram of the preparation and recycling of the PAM/CMC/DDM foam hydrogel ^[36] (color online).

稳定性, 如图11所示, 为材料的循环利用提供了便利。

在此基础上, 利用PAM/DDM/CMC泡沫水凝胶吸附污水的金属离子 Cu^{2+} 后, 将其原位还原为具有光催化活性的Cu纳米粒子, 可赋予材料良好的光催化降解有机污染物的能力, 如图12所示。

该纤维素基可漂浮水凝胶材料, 克服了现有水凝胶的缺点, 在处理重金属污染方面具有良好潜力, 还可以变废为宝, 用来处理重金属和有机复合污染^[36]。同时, 该工作展现了气泡模板在构建新型绿色水凝胶和功能化方面的优势和潜力。

图11 (a) 水凝胶的应力-应变曲线; (b) 不同形变量条件下, PAM/CMC3/DDM泡沫水凝胶的应力-应变曲线^[36] (网络版彩图)

Figure 11 (a) Compressive stress-strain curves of the hydrogels; (b) compressive stress-strain curves of the PAM/CMC3/DDM foam hydrogel with different strain ^[36] (color online).

图12 分别加入PAM/CMC3-CuNPs (a)和PAM/CMC3/DDM-CuNPs (b)复合凝胶时MB的紫外吸收光谱; (c) 反应前后MB的紫外吸收光谱; (d) $\ln(c/c_0)$ 与反应时间的关系图(网络版彩图)

Figure 12 UV-vis spectra of the reduction of MB by NaBH_4 in the presence of (a) PAM/CMC3-CuNPs hydrogel and (b) PAM/CMC3/DDM-CuNPs hydrogel; (c) UV-vis spectra of MB before and after reaction; (d) plots of the $\ln(c/c_0)$ against reaction time (color online).

4.2 以明胶/十二烷基硫酸钠包膜微气泡为模板制备多孔气凝胶及其对水中不溶性油相/有机溶剂的选择性吸附性能

本课题组采用如图13所示的步骤, 利用水力空化法和挡板式高强度搅拌器产生微纳米气泡, 以十二烷基硫酸钠(SDS)为稳泡剂, 制备了明胶/十二烷基硫酸钠多孔气凝胶, 记为MGS^[37]。

由图14可以看出, 与无模板GS气凝胶相比, MGS气凝胶具有丰富的连通性孔道结构。微气泡的引入降低了气凝胶的密度, 并显著提高了机械稳定性, MGS气凝胶体现出轻质、自支撑的特点。

在此基础上, 采用化学气相沉积法, 以甲基三氯硅烷作为改性剂, 对MGS气凝胶进行疏水改性。从图15(a, b)可以看出, 经过改性后的气凝胶保持了相互连通的孔道结构。结合其增大的接触角(130°), 以及红外光谱中出现的Si-O-Si振动峰(780 cm^{-1})和C-Si (1272 cm^{-1})不对称伸缩振动峰, 表明疏水改性过程的成功实施。将

图13 基于微气泡模板明胶/SDS气凝胶制备过程示意图^[37] (网络版彩图)

Figure 13 The diagram of preparing gelatin/SDS aerogels based on microbubbles templates ^[37] (color online).

图14 (a~c) 不同放大倍数下MGS气凝胶的SEM图; (d) GS气凝胶的SEM图^[37]

Figure 14 SEM images of (a~c) MGS aerogels under different magnification and (d) GS aerogels ^[37].

图 15 (a, b) 甲基三氯硅烷修饰的MGS气凝胶的SEM图, (b) 中插图在水在疏水MGS气凝胶上的接触角; (c) MGS气凝胶疏水修饰前后的FTIR光谱图; (d) 水滴和环己烷液滴在疏水MGS气凝胶上的图片^[37] (网络版彩图)

Figure 15 (a, b) SEM images of MTCS-modified MGS aerogels, inset in (b) is the water contact angle on the modified MGS aerogels; (c) FTIR spectra of prepared MGS aerogels before and after MTCS modification; (d) photograph of water and cyclohexane droplets on the MTCS-modified MGS aerogels^[37] (color online).

水滴和油滴分别滴在气凝胶表面后, 水滴呈现出球形, 而油滴被气凝胶快速吸附, 这也与上述的接触角测试的结果相符, 进一步证明改性后的MGS气凝胶具备疏水亲油特性。

由于微气泡模板的引入使气凝胶的孔道层级结构得到了优化, 赋予了该气凝胶材料对油相的良好渗透性和吸附能力, 使其在处理溢油以及有机溶剂吸附方面具有巨大潜力。如图16所示为MGS和GS对不同有机溶剂的吸附性能, MGS对7种不同的有机溶剂均呈现出很高的吸附能力, 最高可达到自身重量的130倍, 明显高于无模板法制备的GS气凝胶。此外, MGS气凝胶优异的力学性能和机械稳定性, 使其可多次循环利用, 为控制日益严重的油/有机溶剂泄露提供了环境友好的候选材料。

4.3 以微气泡为模板制备超轻石墨烯基多级孔气凝胶及其在环境污染治理方面的应用

作为二维纳米材料的典型代表, 石墨烯在构筑多孔功能性气凝胶方面展现出极大的优势和潜力, 引起了广泛关注^[38]。但石墨烯气凝胶的实际应用仍受到一些瓶颈问题的制约, 如由材料的本性导致机械稳定性不高就是其中之一。本课题组的秦妍等采用改进的

图 16 GS和MGS气凝胶分别对各种油和有机溶剂的吸附能力^[37] (网络版彩图)

Figure 16 Adsorption capacity of GS and MGS aerogel for various oils and organic solvents, respectively^[37] (color online).

Hermers方法, 基于石墨制备氧化石墨烯纳米片, 采用水热法组装气凝胶。采用石墨烯纳米片与碳纳米管复合, 以及采用磁性或光催化活性无机纳米粒子促进石墨烯片层结合等方式, 结合对氧化还原过程和条件的合理控制, 通过还原氧化石墨烯片层之间增强的 π - π 相互作用实现片层间的交联, 不仅很好地解决了石墨烯气凝胶的机械稳定性问题, 并且显著提高其功能, 构建出了在电磁屏蔽^[39]和环境污染治理^[40]方面具有良好应用前景的石墨烯气凝胶。

在前述基础上, 本课题组通过在组装过程中巧妙地引入微气泡模板和纳米粒子模板, 制备出了纳米孔和微米孔孔道结构共存的石墨烯多级孔气凝胶。其多级孔结构使该气凝胶具有优异的压缩性能和良好的抗疲劳性, 并且难得地实现了双亲性, 使得该气凝胶对不同种类的有机溶剂均具有优异的吸附性能。由于其优异的可压缩性能, 使用该气凝胶可以方便地通过吸附-挤压的方法实现对有机溶剂的收集, 并且可多次循环使用, 为经济高效地实现对泄露的大量油相或有机溶剂的有效处理提供了可用材料。研究结果表明, 通过微气泡模板引入的微米级连通孔, 对该材料优越性能的实现起到了关键性的作用。

5 总结与展望

综上所述, 对体相中的微/纳米气泡这一特殊的气液分散体系, 近年来对其基本性质的认识逐渐深入, 制备方法等也在快速发展中, 其在生物医学、离子浮

选、清洁、环境污染治理等方面的应用取得了重要进展, 揭示了其广阔而重要的应用前景。

本课题组从微观角度考察了微/纳米气泡的结构、性能, 明确了稳定剂的构效关系, 探索了有膜和无膜微/纳米气泡的制备方法, 为深入研究理论机制并拓宽其应用打下了基础。其中, 制备稳定的包膜微气泡, 并进一步以之为模板制备了功能性孔隙介质材料, 充分发挥气泡低成本、绿色环保的特性, 提高材料性能, 并省去乳液等模板法繁杂的后处理步骤, 为多孔材料制备提供了一条有价值的新路。

虽然研究已经取得很多进展, 但是在微/纳米气泡的产生和应用中仍然存在较多亟待解决的问题: (1) 需要进一步发展纳米气泡的产生方式以及表征手段; (2) 对于微/纳米气泡的性质仍需进一步深入挖掘; (3) 欲将理论与实际应用更紧密地结合, 对微/纳米气泡制备及多功能化的装置设计和优化提出了更高的要求; (4) 微气泡在制备多孔介质中可发挥重要的模板作用, 理想孔结构的设计需要系统的理论指导, 目前仍然面临挑战; (5) 采用更多种类的气体产生微/纳米气泡的性能和稳定性, 有待进一步深入研究。

参考文献

- Horsley H, Owen J, Browning R, Carugo D, Malone-Lee J, Stride E, Rohn JL. *J Control Release*, 2019, 301: 166–175
- Temesgen T, Bui TT, Han M, Kim T, Park H. *Adv Colloid Interface Sci*, 2017, 246: 40–51
- Sadatomi M, Kawahara A, Matsuura H, Shikatani S. *Exp Thermal Fluid Sci*, 2012, 41: 23–30
- Stride E, Edirisinghe M. *Soft Matter*, 2008, 4: 2350
- Wang Q, Zhao H, Qi N, Qin Y, Zhang X, Li Y. *Sci Rep*, 2019, 9: 1118
- Kikuchi K, Ioka A, Oku T, Tanaka Y, Saihara Y, Ogumi Z. *J Colloid Interface Sci*, 2009, 329: 306–309
- Thi Phan KK, Truong T, Wang Y, Bhandari B. *Trends Food Sci Tech*, 2020, 95: 118–130
- Parmar R, Majumder SK. *Chem Eng Processing-Process Intensificat*, 2013, 64: 79–97
- Ferraro G, Jadhav AJ, Barigou M. *Nanoscale*, 2020, 12: 15869–15879
- Szűjjártó C, Rossi S, Waton G, Krafft MP. *Langmuir*, 2011, 28: 1182–1189
- Oeffinger BE, Vaidya P, Ayaz I, Shraim R, Eisenbrey JR, Wheatley MA. *Langmuir*, 2019, 35: 10068–10078
- Achar JC, Nam G, Jung J, Klammler H, Mohamed MM. *Environ Res*, 2020, 186: 109496
- Ahmed AKA, Shi X, Hua L, Manzueta L, Qing W, Marhaba T, Zhang W. *J Agric Food Chem*, 2017, 66: 5117–5124
- Deng Q, Li H, Sun H, Sun Y, Li Y. *Colloids Surfs B-Biointerfaces*, 2016, 141: 206–212
- Deng Q, Li H, Li C, Lv W, Li Y. *RSC Adv*, 2015, 5: 61868–61875
- Xia Y, Wang L, Zhang R, Yang Z, Xing Y, Gui X, Cao Y, Sun W. *Fuel*, 2019, 245: 505–513
- Li C, Li Y, Yuan R, Lv W. *Langmuir*, 2013, 29: 5418–5427
- Xue C, Zhao H, Wang Q, Zhang K, Li Y. *J Dispersion Sci Tech*, 2018, 39: 1427–1434
- Sun Y, Li Y, Li C, Zhang D, Cao X, Song X, Wang Q, Li Y. *Colloids Surfs A-Physicochem Eng Aspects*, 2015, 480: 138–148
- Lv W, Li Y, Li Y, Zhang S, Deng Q, Yang Y, Cao X, Wang Q. *Colloids Surfs A-Physicochem Eng Aspects*, 2014, 457: 189–195
- Capece S, Chiessi E, Cavalli R, Giustetto P, Grishenkov D, Paradossi G. *Chem Commun*, 2013, 49: 5763
- Tian J, Yang F, Cui H, Zhou Y, Ruan X, Gu N. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 26579–26584
- Staton JA, Dungan SR. *Langmuir*, 2018, 34: 9961–9973
- Alargova RG, Warhadpande DS, Paunov VN, Velez OD. *Langmuir*, 2004, 20: 10371–10374
- Zhang D, Sun Y, Deng Q, Qi X, Sun H, Li Y. *Colloids Surfs A-Physicochem Eng Aspects*, 2016, 504: 384–392
- Gonzenbach UT, Studart AR, Tervoort E, Gauckler LJ. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 3526–3530
- Takahashi M, Chiba K, Li P. *J Phys Chem B*, 2007, 111: 11443–11446
- Zhang X, Sun H, Zhao H, Qin Y, Wang Q, Li Y. *Colloids Surfs A-Physicochem Eng Aspects*, 2020, 598: 124815
- Wang Q, Xue C, Zhao H, Qin Y, Zhang X, Li Y. *Colloids Surfs A-Physicochem Eng Aspects*, 2020, 589: 124471
- Li MK, Fogler HS. *J Fluid Mech*, 1978, 88: 513–528
- Zhou M, Cavalieri F, Caruso F, Ashokkumar M. *ACS Macro Lett*, 2012, 1: 853–856

- 32 Lawrence G, Kalimuthu P, Benzigar M, Shelat KJ, Lakhi KS, Park DH, Ji Q, Ariga K, Bernhardt PV, Vinu A. *Adv Mater*, 2017, 29: 1702295
- 33 Mawhinney K, Jana SC. *ACS Appl Polym Mater*, 2019, 1: 3115–3129
- 34 Zhao H, Li Y. *Colloids Surfs A-Physicochem Eng Aspects*, 2020, 586: 124270
- 35 Zhao H, Li Y. *Soft Matter*, 2020, 16: 6914–6923
- 36 Lim JYC, Goh SS, Liow SS, Xue K, Loh XJ. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 18759–18791
- 37 Wang Q, Qin Y, Xue C, Yu H, Li Y. *Chem Eng J*, 2020, 402: 126240
- 38 Lv L, Zhang P, Cheng H, Zhao Y, Zhang Z, Shi G, Qu L. *Small*, 2016, 12: 3229–3234
- 39 Qin Y, Zhang Y, Qi N, Wang Q, Zhang X, Li Y. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 10409–10417
- 40 Qin Y, Zhao H, Wang Q, Zhang X, Li Y. *Appl Surf Sci*, 2020, 528: 146945

Micro/nano bubbles as templates in the preparation of porous materials

Yan Qin, Qiaozhi Wang, Hui Zhao, Ying Li*

Key Laboratory of Colloid and Interface Chemistry of State Education Ministry, Shandong University, Jinan 250100, China

*Corresponding author (email: yingli@sdu.edu.cn)

Abstract: Recent studies have found that tiny-sized bubbles generated in the liquid phase and at the solid-liquid interface not only have extraordinary high stability, but also have unique physicochemical properties. The application prospects of micro/nano bubbles in the fields of biomedicine, environmental pollution control, and functional material preparation have been gradually revealed. In this paper, the definition, classification and basic properties of micro/nano bubbles were introduced, and the research progress and understanding of our group in the control generation, stability mechanism and application of bulk micro/nano bubbles were briefly described. The template effect of micro/nano bubbles in the preparation of functional porous materials was introduced emphatically, and an outlook on their future development was provided.

Keywords: micro/nano bubbles, preparation method, stability mechanism, porous materials, template

doi: [10.1360/SSC-2021-0009](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0009)