纳米气泡的同步辐射研究进展

周利民¹, 王兴亚^{1,2}, 张立娟^{1,2}, 胡钧^{2,3,4*}

1. 中国科学院上海高等研究院, 上海光源科学中心, 上海 201204;

2. 中国科学院上海应用物理研究所, 上海 201800;

3. 中国科学院上海高等研究院, 基础交叉研究中心, 上海 201800;

4. 中国科学院微观界面物理与探测重点实验室, 上海 201800

*联系人, E-mail: hujun@zjlab.org.cn

收稿日期: 2021-04-01; 接受日期: 2021-06-16; 网络出版日期: 2021-08-20

国家自然科学基金项目(编号: 11874379, U1532260, 12005284)和中国科学院前沿科学重点研究项目(编号: QYZDJ-SSW-SLH019)资助

摘要 纳米气泡指溶液中或者固液界面上纳米尺度的气泡, 按照Young-Laplace方程和扩散理论预测, 此类小气泡应在数微秒内消失. 但在过去20年中, 有大量实验证据表明纳米气泡可以长期稳定的存在, 这在基础研究中犹如“乌云”般存在. 同时纳米气泡技术在环境修复、废水处理、矿物浮选、农业和养殖业等被视为是革命性的创新技术. 同步辐射技术是探究物质微纳结构和电子结构的利器, 为揭示纳米气泡的超常稳定机制及其生效机理提供了重要机遇. 本文回顾了适用于纳米气泡体系的同步辐射技术原理以及近年来取得的重要进展, 并展望了未来同步辐射技术在纳米气泡领域的深入应用.

关键词 纳米气泡, X射线成像, X射线吸收谱, X射线发射谱, 水科学

PACS: 61.05.cj, 68.08.-p, 81.07.Nb, 78.70.En, 66.10.C

1 引言

大气泡的产生与破灭已是我们日常生活中司空见惯的现象. 气泡看似脆弱却拥有意想不到的破坏力, 在工业生产中, 光解水产生的微小气泡附着在电极/催化剂表面会显著降低反应效率和提高过电势; 压力骤变时产生的大量空泡的“气蚀效应”则会损坏船舶螺旋桨叶片和水坝的混凝土通道, 从而带来安全隐患; 高速带电粒子在通过气泡室时加热液体产生的“气泡轨迹”为高能物理发现众多宇宙粒子立下汗马功劳. 气泡的完美球形和优美多彩的性质, 特别是微观世界里的气泡

特性, 在过去的近半个世纪吸引了众多研究者的关注.

虽然气泡的现象普遍存在, 但是纳米气泡的概念和研究的发展却是曲折的. 1944年, Harvey团队^[1]报道了在加压减压过程中动物的动脉和静脉中会出现大量的微小气泡, 并提出这些气泡是由吸附在表面和缝隙中的小气核(Gas Nuclei)形成. 20世纪80年代在对疏水力的测量中, 科学家发现两块浸没于水中的疏水固体表面之间会出现范围长达数十到数百纳米的疏水长程吸引力^[2-5], 这种现象困扰了科学家十几年. 直到1994年, Parker等人^[3]再次提出小气泡的猜想: 疏水界面上吸附着纳米级别的气泡, 当疏水表面相互靠近时气泡

引用格式: 周利民, 王兴亚, 张立娟, 等. 纳米气泡的同步辐射研究进展. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2021, 51: 092006

Zhou L M, Wang X Y, Zhang L J, et al. Recent developments in nanobubble research based on synchrotron radiation techniques (in Chinese). Sci Sin Phys Mech Astron, 2021, 51: 092006, doi: [10.1360/SSPMA-2021-0091](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2021-0091)

间发生“桥联”, 进而出现长程的疏水相互作用. 然而由于当时仪器分辨率低和有效检测手段匮乏, 以及纳米尺寸的气泡内部Laplace压力过高导致其理论预期寿命过短所带来的质疑, 该假设并未受到足够重视. 直到2000年初, 本文作者所在团队^[6]和日本东京大学Ishida等人^[7]分别报道了在云母和硅片表面上纳米气泡的原子力显微镜(AFM)成像结果, 才真正揭开了纳米气泡研究的帷幕. 本文作者所在团队随后发展的通过乙醇-水替换产生纳米气泡的方法被国际上多个研究团队重复, 并得到脱气验证^[8]和多种表征手段验证^[9-12]. 至此, 纳米气泡这一全新的研究领域逐步获得认可并得以快速发展^[13-17].

目前纳米气泡的定义主要包含固液界面处吸附的高度几纳米到数百纳米的界面纳米气泡, 以及液体中悬浮的直径小于1 μm 的体相纳米气泡(又名超细气泡, Ultrafine Bubbles), 以及脂质等聚合物包裹的纳米气泡等, 如图1所示. 按照经典的热力学和统计力学理论, 这些纳米级气泡内部的Laplace压力过高, 内部气体会迅速向外扩散, 其寿命仅在微秒到毫秒量级. 实验观察到的长时间稳定存在的纳米气泡显然有悖常理, 这在学

术界引发了激烈的争论, 迄今虽有多种理论模型提出尝试解释其超常稳定性^[18-25], 但没有一种理论能够完美解释纳米气泡的特性. 其中最重要的原因就在于对纳米气泡基本性质的认知不足, 虽然在过去的20年里关于纳米气泡的形貌、尺寸分布、机械特性和润湿特性等的研究已有长足的进步, 但对纳米气泡内部气体的状态和其周围液体环境, 以及纳米气泡的产生和演化过程知之甚少, 迫切需要发展新的实验技术和检测手段来获知这类信息.

自20世纪80年代以来, 同步辐射X射线相关技术为物理、化学、材料、能源环境和生命科学领域研究带来了全新的机遇, 其超高亮度、宽广的频谱范围以及高准直性和相干性好的特点为表征样品的形态特征、元素价态分布和电子结构等提供了天然的优势. 近几年同步辐射实验技术对溶液样品、固液/气界面处的原位探测逐渐成熟, 并且由于“水窗”效应部分波段的软X射线(波长2.2–4.4 nm)几乎不被水分子所吸收, 这给研究水中纳米气泡等含水样品带来可能. 目前基于同步辐射光源的研究手段包括扫描透射软X射线显微术和共振X射线发射谱(Resonant X-ray Emission Spectroscopy, RXES)、X射线荧光谱(X-ray Fluorescence Spectroscopy)、X射线小角散射(Small Angle X-ray Scattering, SAXS)等能够对溶液样品进行表征, 并在空间分辨能力、时间分辨、化学元素和价态分辨能力上各具特点和优势, 这给进一步深入探究纳米气泡及其周围溶液环境开启了新的窗口.

本文将聚焦于纳米气泡的同步辐射研究, 首先概述目前纳米气泡研究的主要科学问题, 研究热点和重要的应用需求, 随后介绍基于同步辐射技术的纳米气泡研究进展, 最后将展望同步辐射技术在纳米气泡研究领域可以开展的更深入的研究方向和相关应用.

2 目前纳米气泡研究的热点

2.1 超强的稳定性等反常特性

对于肉眼可见及微米级的大气泡, 其产生和演化机理已有成熟的理论解释^[26], 基于扩散理论和Laplace压强的Epstein-Plesset理论近乎完美地揭示了微米级气泡在水中的演化行为并得到实验结果的支撑^[27]. 按照这一预测, 直径数百纳米的气泡其寿命仅在毫秒量级, 这同AFM观测到的表面纳米气泡能稳定存在数小

图1 (网络版彩图) 纳米气泡的分类. (a) 界面纳米气泡; (b) 体相纳米气泡, 左边为无包裹的体相气泡, 右边为脂质类聚合物包裹的气泡

Figure 1 (Color online) Definition of nanobubbles in water. (a) Surface nanobubbles; (b) bulk nanobubbles, left: free bulk bubbles, and right: lipid-polymer covered bubbles.

时甚至数天严重相悖, 另外一个反常特性则是其有悖于杨氏方程预测的润湿行为, 因此纳米气泡从发现初始便引发了激烈的争论. 近十年来, 随着实验证据的不断提出和深入, 界面纳米气泡的存在已广为学界接受, 已提出多种物理模型, 对其超常稳定性的理论解释也取得一定进展^[15,22,24,25,28], 但对纳米气泡的基本属性包括其内部气体状态仍然缺乏了解, 存在许多基本问题有待探究^[29,30].

2.2 高效制备与准确检测

除了固体表面上吸附的高度几纳米到数百纳米的界面纳米气泡, 在液体中悬浮的直径小于1 μm 的体相纳米气泡近几年也备受关注, 目前其存在性和稳定机制仍然存在巨大争议, 重要的原因在于: 目前常用的检测方法多基于光散射技术, 其本身不具备化学分辨能力, 难以区分固体颗粒、液滴和气泡; 众多制备方法得到的体相纳米气泡浓度较低($10^7\text{--}10^9\text{ mL}^{-1}$), 且缺乏严格的对照实验证明检测到的是纳米气泡^[30]. 不管是基础研究还是产业应用, 高效便捷的制备、存储和输运大量纳米气泡都是必须要首先解决的问题; 水中纳米气泡的准确检测需要同时兼具高空间分辨率以及化学分辨能力等, 目前的多数方法只满足部分要求, 需要进一步改进或发展新实验表征方法来保证纳米气泡的有效检测.

2.3 重要应用中的机理研究

(微)纳米气泡技术是近年来兴起的一个具有革命性的创新技术, 其在环境生态修复、水质净化、矿物浮选、农业养殖业等具有重大的应用价值, 目前在中日等多国已有纳米气泡技术相关的应用和推广案例, 包括黑臭水体治理^[31,32]、土壤增氧^[33]和农作物种植(如玉米及水稻种植)^[34,35]等, 医学上也有脂质体包裹纳米气泡增强超声成像的示例^[36]. 虽然已观察到(微)纳米气泡在实际应用中颇具成效, 但其具体的分子机制尚不明确, 进而影响(微)纳米气泡技术进一步的推广, 可以预见这些重要工业应用需求将持续驱动纳米气泡的基础研究, 并将能取得一系列的关键进展.

3 纳米气泡的同步辐射研究

同步辐射技术和纳米气泡领域两者的发展历史都

比较短, 均处于非常年轻的阶段, 本课题组在国际上最早将同步辐射实验技术运用于纳米气泡研究, 采用多种同步辐射实验方法围绕纳米气泡的各项特性及其生化效应进行探究, 并与上海光源、韩国浦项加速器研究所和加拿大光源开展多项实验和相关合作研究. 图2总结了目前能够(或预期能够)运用于水中纳米气泡研究的同步辐射实验方法, 包括扫描透射软X射线成像(STXM)、软X射线发射谱包括共振(非)弹性散射(REXS, RIXS)、硬X射线荧光分析以及小角X射线散射等, 其对应的物理本质通过水分子的分子轨道示意图展示出来. 下文将详细探讨这些同步辐射实验技术应用在纳米气泡研究中所取得的重要进展.

3.1 纳米气泡的软X射线吸收谱学研究

基于菲涅尔波带片聚焦的扫描透射软X射线显微技术兼具高空间分辨能力($\sim 30\text{ nm}$)和近边精细结构吸收谱(Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure, NEXAFS)的高化学价态分辨能力, 适合研究具有非均相化学性质的亚微米样品类似催化剂颗粒、大气和土壤样本、薄膜以及功能材料等^[37,38]. 通过在不同入射光子能量下(特定元素的吸收边附近)对样品进行逐点扫描, 可以获得样品纳米分辨率的成像, 对吸收后的计数分析即可得到该化学元素在该区域的价态分布等信息.

由于软X射线的穿透能力有限(数百纳米到数微米), STXM的工作条件通常需要高真空状态, 对于溶液、(水)凝胶或生物细胞之类等样品则要求严格密封且样品部分要尽可能薄($\sim \mu\text{m}$), 样品载体常用含氮化硅薄膜(几百纳米厚)的硅窗或者透射电子显微镜(TEM)用的铜网窗口, 两片窗口采用“三明治”的方式封装样品后放入STXM腔体进行测试.

(1) 纳米气泡的高分辨成像和谱学研究

本团队在2013年最早将STXM用于纳米气泡的研究, 对通有氖气(Ne)的环糊精溶液和通有六氟化硫气体(SF_6)的尿素溶液进行扫描成像, 可以观测到许多大小从数微米到几百纳米的气泡, 如图3所示, 这些气泡在氖K吸收边(890 eV)和氟K吸收边(640 eV)呈现出白色圆形状. 长时间软X射线成像扫描发现, 微米大小(直径 $>2.5\text{ }\mu\text{m}$)的气泡在X射线的照射下不稳定会逐渐增大, 这可能是由于辐射加热效应导致; 然而尺寸略小的纳米级气泡则非常稳定, 同AFM观察到的纳米气泡的

图 2 (网络版彩图)应用于纳米气泡研究的同步辐射技术方法的原理. (a) 扫描透射软X射线显微成像(STXM)、X射线发射谱(包括荧光发射谱、软X射线共振发射谱等)和小角X射线散射的实验示意图; (b) X射线吸收谱、X射线共振(非)弹性散射谱和X射线发射谱的原理示意图, E_{vac} 为真空能级, LUMO和HOMO分别表示最低未占据态和最高占据态, 示意图采用水分子的电子轨道

Figure 2 (Color online) Principles of synchrotron radiation techniques used in nanobubble research. (a) Scanning transmission X-ray microscopy (STXM), X-ray emission spectroscopy (including X-ray fluorescence (XRF), resonant soft X-ray emission) and small angle X-ray scattering (SAXS); (b) principles of X-ray absorption spectroscopy, X-ray resonant inelastic/elastic scattering and X-ray emission spectroscopy, E_{vac} is the vacuum level, LUMO is the lowest unoccupied molecular orbital, HOMO is the highest occupied molecular orbital, the molecular orbital of water molecule is presented.

图 3 纳米气泡的软X射线透射成像. (a) 氟K吸收边697 eV处, SF_6 气泡的软X射线透射扫描成像; (b) 同一位置重复扫描130次后, 中间黑点为X光束长时间照射留下的碳沉积^[39]. 图片来自文献, 已获得授权

Figure 3 Imaging nanobubble by STXM. (a) STXM image of SF_6 bubbles at F K edge 697 eV; (b) after scanning at the same position for 130 times, the dark spot in the middle is carbon deposition induced by longtime X-ray irradiation [39]. The figure is from the literature, reprinted with permission.

长时间稳定相符. 这点令人惊讶, 表明纳米气泡具有超乎寻常的稳定性, 即使是在X射线长时间照射加热的情况下也非常稳定^[39]. 本团队继续采用STXM对含有六氟化硫气体的水溶液进行了探究, 并在氧K吸收边(540 eV)附近对纳米气泡进行成像, 进一步获取了气泡区域的近边精细结构吸收谱, 发现吸收谱在535, 536.8和540.9 eV出现明显的频谱变化特征, 猜测在气泡附近可能具有一类新的水的结构^[40]. 2016年潘刚课题组^[41]利用软X射线成像和谱学研究了氧气饱和的土壤颗粒溶液, 分析显示土壤颗粒表面可能附着了许多氧气纳米气泡, 这为含纳米气泡溶液应用于生态修复和土壤增氧提供了重要依据.

(2) 纳米气泡内部气体状态的研究

纳米气泡常用的检测手段(如超分辨光学显微镜、原子力显微镜成像(AFM)等)仅能提供其形貌和部分力学性质等信息, 无法获取纳米气泡内部气体分子的状态(如气泡内部的压强和密度), 而这些属性对于理解纳米气泡的众多特性是至关重要的. 2020年本团队采用软X射线透射成像谱学研究了电解水中产生的界面纳米气泡, 如图4所示, 获得了单个氧气纳米气泡的软X射线高分辨成像及其氧K边的近边精细结构吸收谱(NEXAFS), 通过分析对比气泡内部和周围溶液的吸收谱, 并同标准氧气吸收谱的吸收特征峰对照, 进而得到气泡内部气体的密度和压强. 如果认为纳米气

图4 (网络版彩图)纳米气泡内部状态的软X射线谱学研究. (a) 研究方法和主要结论的示意图; (b) 单个纳米气泡的软X射线成像; (c) 纳米气泡的软X射线近边吸收谱(对应(b)中的绿色区域)同标准的水和氧气吸收谱对比; (d) 纳米气泡内部气体的O 1s特征吸收峰同标准氧气(50个大气压)吸收峰的对比; (e) 不同横向尺寸的纳米气泡内部气体的密度及其周围水中的氧气浓度; (f) 纳米气泡的软X射线吸收示意图; (g) 分子动力学模拟得到的纳米气泡内部的氧气密度分布图^[42]. 图片来自文献, 已获得授权

Figure 4 (Color online) Investigation of the gas state inside nanobubble by soft X-ray spectroscopy. (a) Scheme of the STXM-nanobubble measurement and the main conclusion; (b) STXM image of individual nanobubble; (c) NEXAFS of the nanobubble area (green area in (b)) and comparison with standard spectra of water and oxygen gas; (d) the absorption peak at O 1s from inside nanobubble compared with oxygen gas at 50 atmospheric pressure; (e) estimated oxygen density inside nanobubbles (green circles) and oxygen concentration in the surrounding water with different lateral diameters; (f) scheme of soft X-ray passing through nanobubble; (g) oxygen density inside nanobubble by molecular dynamics simulations^[42]. The figure is from the literature, reprinted with permission.

泡内部气体为理想气体, 按照理想气体状态方程和Laplace压力计算, 气泡内部气体密度 ρ 与曲率半径 R 的关系为

$$\rho/\rho_0=1+2\gamma/(RP_0),$$

其中, ρ_0 和 P_0 为常温常压大气密度(1.25 kg/m^3)和压强, γ 为气液界面的表面张力, 照此计算一个曲率半径为500 nm气泡的内部气体密度为大气密度的3.85倍. 出乎意料的是, 按照软X射线吸收谱估算出来的结果表明类似大小的纳米气泡内部气体的密度均在大气密度的数十倍以上, 这表明纳米气泡内部气体并非处于理想气体状态, 而是呈现出一类新奇的“聚集态Dense Gas”. 同时在纳米气泡周围溶液环境中, 其气体浓度高出热力学平衡下的气体饱和度数十倍甚至上百倍. 这一结果非常令人惊讶, 但并非孤例, 软X射线谱学研究表明碳纳米管内填充的氮气密度也高出常压近50倍^[42], 同样也有原子力显微镜的力谱^[43]、分子动力学模拟结果^[44,45]和电化学证据^[46,47]表明固液界面处存在高浓度的气体富集(图5). 这表明在一个受限情况下的疏水表面附近, 气体分子的聚集行为异于常理, 其缘由采用已知的热力学和统计力学等理论并不能给出很好的解释, 需要崭新的理论来揭示其内在机制.

3.2 纳米气泡的硬X射线荧光发射谱研究

X射线荧光光谱的基本原理: 在X射线的照射下原子的内层电子被激发为自由电子, 产生空穴, 外层电子

跃迁到空穴时所释放的能量以光子的形式发射出来. 由于发射出的X射线荧光的能量仅与原子的能级结构相关, 与元素一一对应, 故而X射线荧光发射谱可以用于确定样品元素种类以及通过发射光子的计数来进行定量分析. 基于同步辐射光源的硬X射线荧光发射谱技术的激发能量通常在keV以上, 穿透深度可达百微米, 适用于大气和水环境下的绝大部分样品, 溶液样品常用kapton膜封装. 上海光源的硬X射线微聚焦线站(BL15U1)可以提供微束X射线荧光(μ -XRF)分析、二维荧光mapping、微束吸收谱和衍射等方法, 具有采集时间短($\sim$ s)、探测灵敏度高(10^{-9} 级)等特点, 光束经波带片聚焦后能够得到最小尺寸为2 μm 的光斑, 从而可以实现微区探测.

硬X射线荧光分析可用于探测含纳米气泡的溶液, 分析其中的元素组成, 也可以对单个微米级气泡进行二维扫描, 定量分析气泡内外气体浓度的分布. Zhang等人^[48]结合硬X射线荧光发射谱、纳米颗粒追踪技术和分子动力学模拟研究了惰性气体吸附对胃蛋白酶活性的影响. 如图6所示, 胃蛋白酶溶液(已脱气)在惰性气体(Kr, Xe, N_2)氛围下加压(1.3 MPa, 加压2 h后释放)后, X射线荧光谱分析显示溶液中含有大量相应惰性气体, 并且含量比不含蛋白酶的对照组溶液的更多, 纳米粒子追踪技术显示加压后的酶溶液出现了大量的“纳米颗粒”, 酶活性也有相应的降低, 减弱程度 $\text{Kr} > \text{Xe} > \text{N}_2$; 进一步通过分子动力学模拟揭示出大量的气体分子会聚集在胃蛋白酶的疏水的活性区域, 形成

图5 (网络版彩图)软X射线吸收谱学分析得到的纳米气泡附近的水层厚度和氧气浓度分布. (a) 附近水层厚度分布; (b) 氧气浓度分布^[42]. 图片来自文献, 已获得授权

Figure 5 (Color online) Thickness of water near nanobubble and oxygen oversaturation in water, acquired by analyzing the obtained X-ray absorption spectra. (a) Thickness of water; (b) oxygen concentration [42]. The figure is from the literature, reprinted with permission.

图 6 (网络版彩图)惰性气体分子聚集对胃酶活性的影响, 分别应用硬X射线荧光吸收、酶活性测定和分子动力学模拟研究了三种惰性气体(Kr, Xe, N₂)聚集对胃蛋白酶活性的影响^[48]. 图片来自文献, 已获得授权

Figure 6 (Color online) Effects of inert gas aggregation on the enzyme activity of pepsin. This study combined hard X-ray fluorescence absorption, measurement of enzyme activity and molecular dynamics simulation to reveal the influence of aggregation of three types of inert gas (Kr, Xe, N₂) on the activity of pepsin [48]. The figure is from the literature, reprinted with permission.

类气泡状的结构, 其对酶活性的抑制也符合实验测量的结果, 并且该过程是可逆的, 含气溶液脱气后其酶活性得到恢复. 该研究揭示了惰性气体分子通过物理吸附而抑制酶活性的新机制, 对于理解医学上惰性气体的生物学效应(比如轻微麻醉效应)有重要意义^[48]. Wang等人^[49]进一步研究了通过加压后减压产生的Kr纳米气泡对胃蛋白酶活性的抑制作用, 结合硬X射线荧光、纳米颗粒追踪技术和圆二色谱分析, 表明减压时间长短同酶活性的抑制强弱具有相关性, 而不同的减压时间直接决定纳米气泡的产生数量, 将纳米气泡的数目同酶活性抑制关联起来, 并且圆二色谱结果显示纳米气泡会影响酶的二级结构, 该研究进一步阐明了惰性气体富集对酶活性抑制的机理.

虽然目前X射线荧光光谱方法还无法对单个纳米气泡进行成像, 但采用聚焦后的微束X射线荧光进行二

维扫描, 可以得到一个区域内(比如微米大小气泡附近)的气体分子含量分布, 对于含有大量纳米气泡的溶液, 通过定量分析可以推断出部分有关纳米气泡内部气体的浓度等信息. 图7展示了X射线荧光二维mapping得到的Kr微米气泡周围的Kr元素含量分布图^[50], 具体的定量分析还有待进一步深入探究. 另外通过追踪含气泡溶液随时间变化的X射线荧光强度, 结合光散射纳米粒子追踪技术得到颗粒/气泡数密度随时间的变化, 也可以对体相纳米气泡溶液内气泡的属性做出定性的分析^[51].

3.3 纳米气泡的小角X射线散射研究

小角X射线散射(Small Angle X-ray Scattering, SAXS)指的是发生在入射X光束附近小角度($2\theta < 5^\circ$)的范围内下样品散射体的电子对X光的散射, 其对于纳米

图 7 (网络版彩图)微米气泡的硬X射线荧光二维mapping. (a) 微米气泡的显微成像; (b) 对应的X射线微聚焦荧光二维成像图^[50]. 图片来自文献, 已获得授权

Figure 7 (Color online) Two dimensional hard X-ray fluorescence mapping of a microbubble. (a) Optical image of the microbubble; (b) the fluorescence yield image ^[50]. The figure is from the literature, reprinted with permission.

尺度下(0.1–1000 nm)的电子密度不均匀性非常敏感, 是表征物质亚微观结构的重要工具. SAXS适用于各类晶体、薄膜、粉末和胶体溶液等样品, 基于同步辐射光源的SAXS曝光时间缩短、灵敏度和空间分辨率也得到显著提升, 能够对弱散射的溶液样品(如生物大分子的结构等)进行原位和动态表征.

对于溶液或胶体类样品, 小角散射需要扣除溶剂的散射背底, 这就需要溶质与溶剂的电子密度的相差足够大以保证足够的衬度, 同时对溶质本身也需要其有一定的单分散性、较高的数密度以及溶质间相互作用较弱等. 小角散射谱的散射强度 I 的分析中常用到Guinier近似得到散射粒子的粒径尺寸^[52]:

$$\lim_{q \rightarrow 0} I = I_0 \exp\left(-\frac{1}{3} q^2 R_g^2\right),$$

其中, I_0 为零散射角($q=0$)时的散射信号, 其正比于散射粒子的分子量, $q=4\pi\sin\theta/\lambda$ 为散射因子(X光波长 λ , Å), 回旋半径 R_g 同粒子形状相关, 对于硬球模型(半径为 R)则有 $R_g = \sqrt{3/5} R$. 因此对于单分散性较好的溶液体系, $\log(I/q^2)$ 曲线具有很好的线性相关性, 可用于准确地分析溶液中生物大分子、胶体粒子的结构信息, 需要注意的是Guinier近似仅适用于 $q < 1.3/R_g$ 的情况, 线性拟合的偏离通常意味着溶液里溶质粒子间存在较强的相互作用或者发生了集聚.

Hirai等人^[53]2019年报道了体相纳米气泡的同步

辐射X射线衍射研究, 采用SAXS和广角X射线散射(Wide-Angle X-ray Scattering)方法探究了空气、O₂、N₂体相纳米气泡的微观结构和其对蛋白分子和脂质膜结构的影响. 在对纳米气泡使用硬球的假设模型下, 通过Guinier近似获得的粒子半径比通过光散射粒子追踪方法得到的气泡粒径大了近2倍. 由于水和空气的折射率分别为1.33和1, 两者比较接近, 光散射粒子追踪的方法获得的是其流体力学半径(Hydrodynamic Radius); 而小角散射得到的回旋半径实质上对电子密度敏感, 水和空气的电子密度显然相差巨大, 两种方法得到的纳米气泡的粒径出现偏差有待深究. 参考尝试解释体相纳米气泡稳定性的动态平衡模型^[18], 该项研究的作者认为体相纳米气泡并不适用于硬球模型, 提出了体相纳米气泡是由一个气体核(Gas Core)以及外围的一个气液混合层(Diffusive Layer)组成, 采用修正后的气泡模型和光散射粒子追踪的方法得到体相纳米气泡的粒径分布, 并数值模拟计算了Guinier近似下的粒子回旋半径, 结果显示这种气液混合层加气体核的模型符合小角散射的实验结果. 另外广角X射线散射研究还发现空气、O₂、N₂体相纳米气泡对典型的球蛋白包括溶菌酶、肌红蛋白、血红蛋白和牛血清白蛋白的二级到四级结构均几乎没有影响, 而体相纳米气泡对脂质膜的脂链折叠存在较为明显的影响, O₂体相纳米气泡的最为明显, 本文作者认为可能是纳米气泡制备过程中产生的活性氧基团(Reactive Oxygen

Species, ROS)导致, 这对于体相纳米气泡的通过影响生物膜结构而产生效应的作用机制提供了一定的支持.

与SAXS原理相近的小角中子散射(Small Angle Neutron Scattering, SANS)也是表征物质微纳结构的强大工具之一, 由于中子散射对轻元素如H和O及其同位素非常灵敏, 非常适合用于探测水溶液中的纳米气泡. Popov等人^[54]利用美国橡树岭国家实验室的中子散射装置, 对金属铝和不锈钢表面上不同温度的水(D₂O)进行了探究, 发现在未沸腾的温度下中子散射强度几乎保持不变, 而在水沸腾的温度下金属铝和不锈钢表面会出现大量50–70 nm的结构, 沸腾停止后这些结构随即消失不见, 表明水沸腾时金属表面会出现大量水蒸气纳米气泡, 这为理解沸腾过程中的热传导开辟了新思路.

4 总结与展望

纳米气泡从最初提出、发现所引发的巨大争议, 到逐步被大部分研究者接受, 目前已发展成为一个成熟的前沿新兴领域, 并且在环境修复、矿物浮选、医学超声成像、农业和养殖业等领域出现了一系列的工业应用成功案例, 展现出纳米气泡技术作为一项便捷、低成本、绿色无污染的革命性创新技术的巨大潜力. 一方面, 迄今学术界对纳米气泡惊人的稳定性尚没有一个令人信服的理论解释. 另一方面, 其工业和商业应用领域对高效制备、储存和准确检测等的实际需求, 以及其产生效用的机制有待进一步阐明. 这两方面的驱动, 必将推动着纳米气泡理论的突破和远大的应用前景.

在过去的20年中, 同步辐射实验技术在空间和时间分辨率、溶液环境支持、原位表征和动力学观测等领域得到长足的发展和提升, 这为深入研究水中纳米气泡的奇异性质及其生物学效应提供了优势和便利. 未来同步辐射技术应用在纳米气泡研究上需要重点关注以下几个方面.

(1) 纳米气泡周围水层结构和气体吸附状态的探究

气液界面处水层的结构与体相水迥异早为学术界所熟知, 疏水表面处水的结构被认为更接近气态^[55,56],

X射线反射和分子动力学的结果也显示疏水界面处存在密度下降的水耗尽层^[57–59], 并可能与气体在固液界面处富集相关^[5,45,60], 对于纳米气泡体系, 目前已有的一些初步的实验证据表明, 固液界面附近的水层可能存在新的结构, 其内部气体所处的聚集状态也非常新奇. 对气泡周围溶液环境的探究不仅能帮助揭示其超常稳定性, 也能够为理解气体参与的重要催化反应(包括光电催化的水解反应、CO₂催化还原反应)带来全新的视角和观点.

(2) 软X射线发射谱学揭示纳米气泡的界面动态过程

软X射线发射谱包括共振弹性散射(Resonant Elastic X-ray Scattering, REXS)和共振非弹性散射(Resonant Inelastic X-ray Scattering, RIXS)等方法, 不同于X射线荧光发射谱, 其对应的发射谱强烈依赖于入射X射线光子的能量, 是研究复杂关联体系电子结构的强大工具之一, 相应软X波段和体相穿透深度(100 nm–1 μm)能对固液界面进行探测. 软X射线发射谱对水结构的研究近几年已取得了诸多进展^[61–65], 其应用于研究(如固液界面处光/电催化水解产生纳米气泡的过程), 将为我们提供这些界面反应过程中极具价值的电荷迁徙、激发价态等信息.

(3) 纳米气泡生化效应机制的进一步探索

目前已报道的微纳米气泡的生化效应包括影响酶活性^[48]、生物膜结构^[53]、多肽自组装^[66]、加速可燃冰的人工合成^[67–69]和加速地球早期生命的起源过程^[70]等, 纳米气泡在这些过程产生效果的机制尚不明朗, 存在许多猜想和争论.

(4) 气泡室中的稳定纳米气泡探索

气泡室中带电粒子通过时留下的气泡轨迹通常转瞬即逝, 然而其中是否会出现低于光学极限分辨率的稳定的纳米气泡仍不得而知. 如果这种稳定的纳米气泡存在, 对于气泡室的性能将会有特别的影响.

通过结合X射线吸收成像、荧光发射谱和小角X射线及中子散射等多种核技术方法, 获取在这些过程中同纳米气泡发生相互作用的粒子的微观结构变化和动力学等信息, 将有助于揭示纳米气泡生效的内在机理, 增进我们对一些重要的物理、化学和生命过程的理解, 并有望启发出具有重大价值的生产应用, 包括在核技术方面的应用.

致谢 感谢多年来唐孝威先生、杨福家先生和李民乾先生的关心与讨论.

参考文献

- Whiteley A H, McElroy W D, Warren G H, et al. Bubble formation in animals. V. Denitrogenation. *J Cell Comp Physiol*, 1944, 24: 257–271
- Israelachvili J, Pashley R. The hydrophobic interaction is long range, decaying exponentially with distance. *Nature*, 1982, 300: 341–342
- Parker J L, Claesson P M, Attard P. Bubbles, cavities, and the long-ranged attraction between hydrophobic surfaces. *J Phys Chem*, 1994, 98: 8468–8480
- Meyer E E, Rosenberg K J, Israelachvili J. Recent progress in understanding hydrophobic interactions. *Proc Natl Acad Sci*, 2006, 103: 15739–15746
- Doshi D A, Watkins E B, Israelachvili J N, et al. Reduced water density at hydrophobic surfaces: Effect of dissolved gases. *Proc Natl Acad Sci*, 2005, 102: 9458–9462
- Lou S T, Ouyang Z Q, Zhang Y, et al. Nanobubbles on solid surface imaged by atomic force microscopy. *J Vac Sci Technol B*, 2000, 18: 2573–2575
- Ishida N, Inoue T, Miyahara M, et al. Nano bubbles on a hydrophobic surface in water observed by tapping-mode atomic force microscopy. *Langmuir*, 2000, 16: 6377–6380
- 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. *Langmuir*, 2004, 20: 3813–3815
- Zhang X H, Khan A, Ducker W A. A nanoscale gas state. *Phys Rev Lett*, 2007, 98: 136101
- Chan C U, Ohl C D. Total-internal-reflection-fluorescence microscopy for the study of nanobubble dynamics. *Phys Rev Lett*, 2012, 109: 174501
- Chan C U, Chen L, Arora M, et al. Collapse of surface nanobubbles. *Phys Rev Lett*, 2015, 114: 114505
- Karpitschka S, Dietrich E, Seddon J R T, et al. Nonintrusive optical visualization of surface nanobubbles. *Phys Rev Lett*, 2012, 109: 066102
- Craig V S J. Very small bubbles at surfaces—The nanobubble puzzle. *Soft Matter*, 2011, 7: 40–48
- Zhang X, Lohse D. Perspectives on surface nanobubbles. *Biomicrofluidics*, 2014, 8: 041301
- Lohse D, Zhang X. Surface nanobubbles and nanodroplets. *Rev Mod Phys*, 2015, 87: 981–1035
- Alheshibri M, Qian J, Jehannin M, et al. A history of nanobubbles. *Langmuir*, 2016, 32: 11086–11100
- Ball P. Nanobubbles are not a superficial matter. *ChemPhysChem*, 2012, 13: 2173–2177
- Yasui K, Tuziuti T, Kanematsu W, et al. Dynamic equilibrium model for a bulk nanobubble and a microbubble partly covered with hydrophobic material. *Langmuir*, 2016, 32: 11101–11110
- Lohse D, Zhang X. Pinning and gas oversaturation imply stable single surface nanobubbles. *Phys Rev E*, 2015, 91: 031003
- Seddon J R T, Zandvliet H J W, Lohse D. Knudsen gas provides nanobubble stability. *Phys Rev Lett*, 2011, 107: 116101, arXiv: 1109.1652
- Brenner M P, Lohse D. Dynamic equilibrium mechanism for surface nanobubble stabilization. *Phys Rev Lett*, 2008, 101: 214505, arXiv: 0810.4715
- Tan B H, An H, Ohl C D. How bulk nanobubbles might survive. *Phys Rev Lett*, 2020, 124: 134503
- Weijss J H, Lohse D. Why surface nanobubbles live for hours. *Phys Rev Lett*, 2013, 110: 054501, arXiv: 1210.3484
- Tan B H, An H, Ohl C D. Surface nanobubbles are stabilized by hydrophobic attraction. *Phys Rev Lett*, 2018, 120: 164502
- Tan B H, An H, Ohl C D. Stability, dynamics, and tolerance to undersaturation of surface nanobubbles. *Phys Rev Lett*, 2019, 122: 134502
- Epstein P S, Plesset M S. On the stability of gas bubbles in liquid-gas solutions. *J Chem Phys*, 1950, 18: 1505–1509
- Duncan P B, Needham D. Test of the Epstein-Plesset model for gas microparticle dissolution in aqueous media: Effect of surface tension and gas undersaturation in solution. *Langmuir*, 2004, 20: 2567–2578
- Yasui K, Tuziuti T, Kanematsu W. Mysteries of bulk nanobubbles (ultrafine bubbles); stability and radical formation. *Ultrason Sonochem*, 2018, 48: 259–266
- Tan B H, An H, Ohl C D. Stability of surface and bulk nanobubbles. *Curr Opin Colloid Interface Sci*, 2021, 53: 101428
- Zhou L, Wang S, Zhang L, et al. Generation and stability of bulk nanobubbles: A review and perspective. *Curr Opin Colloid Interface Sci*, 2021, 53: 101439

- 31 Khuntia S, Majumder S K, Ghosh P. Microbubble-aided water and wastewater purification: A review. *Rev Chem Eng*, 2012, 28: 191–221
- 32 Xiao W, Ke S, Quan N, et al. The role of nanobubbles in the precipitation and recovery of organic-phosphine-containing beneficiation wastewater. *Langmuir*, 2018, 34: 6217–6224
- 33 Wang L, Miao X, Ali J, et al. Quantification of oxygen nanobubbles in particulate matters and potential applications in remediation of anaerobic environment. *ACS Omega*, 2018, 3: 10624–10630
- 34 Zhou Y, Li Y, Liu X, et al. Synergistic improvement in spring maize yield and quality with micro/nanobubbles water oxygation. *Sci Rep*, 2019, 9: 5226
- 35 Minamikawa K, Takahashi M, Makino T, et al. Irrigation with oxygen-nanobubble water can reduce methane emission and arsenic dissolution in a flooded rice paddy. *Environ Res Lett*, 2015, 10: 084012
- 36 Du J, Li X Y, Hu H, et al. Preparation and imaging investigation of dual-targeted C_3F_8 -filled PLGA nanobubbles as a novel ultrasound contrast agent for breast cancer. *Sci Rep*, 2018, 8: 3887
- 37 Liu H, Cao J, Wang Y, et al. Soft X-ray spectroscopic endstation at beamline 08U1A of Shanghai Synchrotron Radiation Facility. *Rev Sci Instrum*, 2019, 90: 043103
- 38 Shin H J, Kim N, Kim H S, et al. A scanning transmission X-ray microscope at the Pohang Light Source. *J Synchrotron Rad*, 2018, 25: 878–884
- 39 Zhang L, Zhao B, Xue L, et al. Imaging interfacial micro- and nano-bubbles by scanning transmission soft X-ray microscopy. *J Synchrotron Rad*, 2013, 20: 413–418
- 40 Zhang L J, Wang J, Luo Y, et al. A novel water layer structure inside nanobubbles at room temperature. *Nuclear Sci Tech*, 2014, 25: 81–83
- 41 Pan G, He G, Zhang M, et al. Nanobubbles at hydrophilic particle-water interfaces. *Langmuir*, 2016, 32: 11133–11137
- 42 Zhou L, Wang X, Shin H J, et al. Ultrahigh density of gas molecules confined in surface nanobubbles in ambient water. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 5583–5593
- 43 Wang S, Zhou L, Wang X, et al. Force spectroscopy revealed a high-gas-density state near the graphite substrate inside surface nanobubbles. *Langmuir*, 2019, 35: 2498–2505
- 44 Wang C L, Li Z X, Li J Y, et al. High density gas state at water/graphite interface studied by molecular dynamics simulation. *Chin Phys B*, 2008, 17: 2646–2654
- 45 Dammer S M, Lohse D. Gas enrichment at liquid-wall interfaces. *Phys Rev Lett*, 2006, 96: 206101, arXiv: cond-mat/0510687
- 46 German S R, Edwards M A, Chen Q, et al. Laplace pressure of individual H_2 nanobubbles from pressure-addition electrochemistry. *Nano Lett*, 2016, 16: 6691–6694
- 47 German S R, Edwards M A, Ren H, et al. Critical nuclei size, rate, and activation energy of H_2 gas nucleation. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 4047–4053
- 48 Zhang L, Zhang Y, Cheng J, et al. Inert gas deactivates protein activity by aggregation. *Sci Rep*, 2017, 7: 10176
- 49 Wang J, Yuan K, Wang X, et al. Influence of krypton gas nanobubbles on the activity of pepsin. *Langmuir*, 2020, 36: 14070–14075
- 50 Wang X Y. Study on the Property of Nanobubbles by Advanced Nano-detection Techniques (in Chinese). Dissertation for Doctoral Degree. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2018 [王兴亚. 利用先进纳米探测技术对纳米气泡特性的研究. 博士学位论文. 北京: 中国科学院大学, 2018]
- 51 Ke S, Xiao W, Quan N, et al. Formation and stability of bulk nanobubbles in different solutions. *Langmuir*, 2019, 35: 5250–5256
- 52 Guinier A, Fournet G, Walker C B, et al. Small-angle scattering of X-rays. *Phys Today*, 1956, 9: 38–39
- 53 Hirai M, Ajito S, Takahashi K, et al. Structure of ultrafine bubbles and their effects on protein and lipid membrane structures studied by small- and wide-angle X-ray scattering. *J Phys Chem B*, 2019, 123: 3421–3429
- 54 Popov E, He L, Dominguez-Ontiveros E, et al. Detection of vapor nanobubbles by small angle neutron scattering (SANS). *Appl Phys Lett*, 2018, 112: 153704
- 55 Chandler D. Interfaces and the driving force of hydrophobic assembly. *Nature*, 2005, 437: 640–647
- 56 Willard A P, Chandler D. The molecular structure of the interface between water and a hydrophobic substrate is liquid-vapor like. *J Chem Phys*, 2014, 141: 18C519, arXiv: 1407.4365
- 57 Poynor A, Hong L, Robinson I K, et al. How water meets a hydrophobic surface. *Phys Rev Lett*, 2006, 97: 266101
- 58 Mezger M, Sedlmeier F, Horinek D, et al. On the origin of the hydrophobic water gap: An X-ray reflectivity and MD simulation study. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 6735–6741

- 59 Mezger M, Reichert H, Schöder S, et al. High-resolution *in situ* X-ray study of the hydrophobic gap at the water-octadecyl-trichlorosilane interface. *Proc Natl Acad Sci*, 2006, 103: 18401–18404
- 60 Simonsen A C, Hansen P L, Klösgen B. Nanobubbles give evidence of incomplete wetting at a hydrophobic interface. *J Colloid Interface Sci*, 2004, 273: 291–299
- 61 Guo J H, Luo Y, Augustsson A, et al. X-ray emission spectroscopy of hydrogen bonding and electronic structure of liquid water. *Phys Rev Lett*, 2002, 89: 137402
- 62 Wernet P, Nordlund D, Bergmann U, et al. The structure of the first coordination shell in liquid water. *Science*, 2004, 304: 995–999
- 63 Tokushima T, Harada Y, Takahashi O, et al. High resolution X-ray emission spectroscopy of liquid water: The observation of two structural motifs. *Chem Phys Lett*, 2008, 460: 387–400
- 64 Smith J W, Saykally R J. Soft X-ray absorption spectroscopy of liquids and solutions. *Chem Rev*, 2017, 117: 13909–13934
- 65 Vaz da Cruz V, Gel'mukhanov F, Eckert S, et al. Probing hydrogen bond strength in liquid water by resonant inelastic X-ray scattering. *Nat Commun*, 2019, 10: 1013
- 66 Wang Y, Shen Z, Guo Z, et al. Effects of nanobubbles on peptide self-assembly. *Nanoscale*, 2018, 10: 20007–20012
- 67 Uchida T, Yamazaki K, Gohara K. Gas nanobubbles as nucleation acceleration in the gas-hydrate memory effect. *J Phys Chem C*, 2016, 120: 26620–26629
- 68 Guo Y, Xiao W, Pu W, et al. CH₄ nanobubbles on the hydrophobic solid-water interface serving as the nucleation sites of methane hydrate. *Langmuir*, 2018, 34: 10181–10186
- 69 Maeda N. Interfacial nanobubbles and the memory effect of natural gas hydrates. *J Phys Chem C*, 2018, 122: 11399–11406
- 70 Morasch M, Liu J, Dirscherl C F, et al. Heated gas bubbles enrich, crystallize, dry, phosphorylate and encapsulate prebiotic molecules. *Nat Chem*, 2019, 11: 779–788, arXiv: [2104.05537](https://arxiv.org/abs/2104.05537)

Recent developments in nanobubble research based on synchrotron radiation techniques

ZHOU LiMin¹, WANG XingYa^{1,2}, ZHANG LiJuan^{1,2} & HU Jun^{2,3,4*}

¹ Shanghai Synchrotron Radiation Facility, Shanghai Advanced Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201204, China;

² Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China;

³ Center for Interdisciplinary Research, Shanghai Advanced Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China;

⁴ Key Laboratory of Interfacial Physics and Technology, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China

Nanobubbles are submicron gaseous domains dispersed in solutions or absorbed on solid-liquid interfaces. According to the predictions made on the basis of Young-Laplace equation and diffusion theory, such small bubbles should disappear within microseconds. However, over the past 20 years, many experimental results have demonstrated that the nanobubbles can survive and remain stable for hours. These nanobubbles, just as “the small puzzling dark clouds”, remain a big challenge to the fundamental researches. Nanobubble-based technologies are considered a revolutionary innovation in various fields, including environmental remediation, wastewater treatment, mineral flotation, agriculture, and aquaculture, etc. As a powerful tool to probe the micro/nanostructures and electron structures of the tested samples, synchrotron radiation techniques offer a possibility of revealing the mysterious superstability of nanobubbles and the mechanism of their effects. This paper reviewed the principles of the synchrotron radiation techniques applied for detecting nanobubbles and focused on the recent advances. The perspectives and trends in synchrotron radiation techniques in the future studies of nanobubbles were also presented.

nanobubbles, X-ray imaging, X-ray absorption, X-ray emission, water science

PACS: 61.05.cj, 68.08.-p, 81.07.Nb, 78.70.En, 66.10.C

doi: [10.1360/SSPMA-2021-0091](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2021-0091)