



纳米气泡及其特殊的界面效应

张立娟^{1,2,3}, 郑晋^{2,3}, 文博^{2,3}, 胡钧^{1,2,4*}

1. 中国科学院上海高等研究院上海光源, 上海 201204

2. 中国科学院上海应用物理研究所, 上海 201800

3. 中国科学院大学, 北京 100049

4. 上海大学理学院, 上海 200444

*通讯作者, E-mail: hujun@sinap.ac.cn

收稿日期: 2023-08-30; 接受日期: 2023-10-23; 网络版发表日期: 2023-11-06

国家自然科学基金资助项目(编号: 12274427, 11874379)

摘要 固液界面性质研究, 特别是纳米尺度下的界面性质, 一直是基础科学和材料科学研究者非常关注的问题. 纳米级的气泡, 其真实存在有悖于经典热力学和气体扩散理论. 但随着2000年第一篇关于纳米气泡图像文章的发表, 已经被证明能够在固液界面或体相中稳定存在. 近二十年大量研究发现, 其超高稳定性、纳米尺寸效应及特殊的生物学效应等特性都与界面息息相关. 这些特性决定了其必然带来新的应用前景, 催生很多重要的应用, 如水环境和土壤修复、农业种植、水产养殖、工业清洗、化工催化、生物医学治疗与诊断以及养生健康等. 基于本研究团队的前期研究, 本文主要介绍了纳米气泡研究的概况, 重点描述了纳米气泡的基本性质、其特殊的界面效应和生物学效应以及该领域的亟待解决的问题, 并对未来研究进行了展望.

关键词 纳米气泡, 界面效应, 抗氧化, 蛋白活性

1 引言

界面特性一直是科学界研究的热点之一. 特别是纳米尺度的界面, 往往是许多催化反应、生化反应发生的活跃位置. 例如在生物体中, 生物膜和其它有机组分间的空隙只有几个纳米, 存在着大量的纳米固液界面, 这些固液界面无疑在生物大分子发挥功能中起着关键作用. 在化工催化方面, 催化反应往往都发生在界面. 那么, 如果气体分子在这些界面上聚集形成小的气泡, 会对生物或者化学、化工界面反应产生什么影响呢? 纳米气泡的发现为我们开展气液纳米界面科学的研究开辟了新的视角. 2000年中国胡钧团队和

日本团队几乎同时利用原子力显微(AFM)技术发现了纳米气泡能够在固液界面稳定存在^[1,2], 打破了拉普拉斯(Laplace)经典方程和亨利(Henry)扩散理论预测纳米气泡不能稳定存在的预言^[3]. 近二十多年来, 来自世界不同研究组的研究不仅检测到了稳定的纳米气泡, 并且发现了它许多特殊的性质, 如超长寿命、内部高密度、表面带电、比表面积大、特殊的生物学效应和传质效率高等^[4-9]. 同时, 在诸多领域表现出巨大的应用前景, 如水处理、农业、水产养殖、化工、工业清洗、生物医学、土壤改良、养生健康等^[10-14]. 虽然有些应用机理并不清楚, 但其出奇的效果却不容忽视, 将来具有极大的发展潜力. 本文主要围绕纳米气泡的基本性质,

引用格式: Zhang L, Zheng J, Wen B, Hu J. Nanobubbles and their special interfacial effects. *Sci Sin Chim*, 2024, 54: 85–92, doi: [10.1360/SSC-2023-0193](https://doi.org/10.1360/SSC-2023-0193)

微观气液界面研究进展, 特别介绍了作者研究团队在纳米气泡对蛋白活性的影响以及小粒径纳米气泡的抗氧化性等方面的研究进展. 最后对纳米气泡研究亟待解决的问题以及在中国的发展现状和潜力进行了阐述.

2 纳米气泡的基本性质

纳米气泡是指存在于液体中、固体或者固液界面上的尺寸小于1微米的气泡^[15]. 这个定义和国际标准ISO/TC281的超细气泡(*ultrafine bubble*)的定义一致. 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.

纳米气泡自2000年第一次报道以来, 已经发现其具有诸多的特性, 例如超高稳定性、内部高密度、界面携带负电荷、容易产生自由基、较高的传质效率等. 这些特性决定着它必然在水污染修复、农作物生长、水产品和禽畜的饲养、表面清洗、生物医学和生命健康等方面具有重要的应用. 下面分别介绍它们的主要特性.

2.1 超高稳定性

根据经典的Epstein-Plesset理论计算, 纳米级的气泡在水中的寿命在微量量级, 是不可能稳定存在的, 但2000年的原子力显微成像实验却观察到了界面纳米气泡, 可以稳定存在几个小时以上, 这明显和理论预测的不符. 在过去的20多年中, 科研工作者们利用不同的测试手段, 如扫描电镜、透射电镜、动态光散射技术, 以及同步辐射成像技术对纳米气泡的形貌和尺寸进行了研究, 已经证明无论是界面纳米气泡还是体相纳米气泡, 它们的寿命都比理论预测的长, 从几小时到几天不等^[16~18]. 即使是在气体不饱和的溶液中或高温下依然稳定存在^[19~21]; 在X射线的照射下呈现出超常的稳定性^[22]. 纳米气泡的这种超长稳定性成为该领域近二十年来研究的最核心的科学问题. 有研究者提出了解释纳米气泡稳定性的机制: 对于表面纳米气泡, 其稳定性可以通过液体环境过饱和^[23,24], 三相线钉扎^[23], 基底疏水势能的影响^[25], 基底气体吸附^[26]等理论描述, 理论发展日趋完善. 对于体相纳米气泡, 现有的稳定性理论主要包括污染物吸附^[27,28], 动态平衡理论^[29], 气液界面的离子富集^[30,31]等. 近年来提出的一些理论认为, 高浓度的气泡在水中可以产生高溶解气体浓度, 这样

的局域过饱和环境可以在气液界面和体相液体之间产生较小的气体浓度梯度, 以此降低气体扩散速率^[16,17]. 还有一些理论从气泡的集体行为角度出发, 提出如果气泡足够靠近或聚集成微米大小的气泡簇, 多气泡之间的扩散屏蔽效应可以稳定多气泡簇^[18].

2.2 内部高密度

通常认为, 水溶液中的纳米气泡稳定将存在一个平衡, 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. 作者所在团队在2008年提出一个假设, 纳米气泡内部分子是否以致密结构存在? 通过分子动力学模拟和解析方法发现, 如果纳米气泡内部高密度, 得出纳米气泡的寿命将大大增加^[32,33]. 2020年该团队借助于同步辐射软X射线透射成像技术对电解水方法产生的氧气纳米气泡进行了测量, 首次获得了单个纳米气泡的软X射线吸收谱, 通过近边精细结构吸收谱进一步分析了气泡内部和其周围水环境氧的X射线吸收强度, 发现纳米气泡内部的气体分子呈现出一种新奇的“聚集态(*dense gas*)”, 其密度高出空气密度(1.25 kg m^{-3})的几十倍以上^[5]. 而且, 纳米气泡周围水环境中的气体浓度同样超过热力学平衡下的饱和浓度数十甚至上百倍, 这显示在在一个受限空间下气体分子的聚集行为异于常理. 随后, 该研究团队结合AFM力曲线和分子动力学模拟探讨了纳米气泡内部表面附近气体的富集行为. 结果说明纳米气泡内部在接近表面0.2 nm处存在密集排布的气体分子层, 这一距离与AFM力曲线作用的范围(0.2 nm)结果相符, 印证了纳米气泡内部表面附近“高密度气体层”存在的可能^[34]. 最近Sun等^[35]研究了铂纳米颗粒电极上产生的气泡密度为 1046 kg m^{-3} , 比空气密度高1000倍. 气泡内部高密度结论将有助于从分子水平上解释纳米气泡的超高稳定性, 充分理解其在各个领域中的应用的神奇效应. 例如, 水修复中可以高效的改善底泥缺氧状态, 提高鱼苗的成活率和产量等. 内部高密度还可能使得微观尺度下气体输运、气体相关的催化反应高效进行. 当然, 详细的稳定和作用机制还需要进一步完善.

2.3 表面带负电荷

纳米气泡另外一个特性是在纯水中表面带负电

荷, 并随溶液pH而改变. 一种解释是, OH^- 和 HCO_3^- 等带负电荷离子对疏水性界面的吸附能更高, 因此气液界面选择性吸附这些负电荷离子而 H^+ 倾向于待在体相水中, 进而使得气液界面带有负电荷^[36-38]. 同样有许多研究将界面电场的形成归因于水分子在气液界面的有序取向, 使用振动和频率产生光谱技术能够探测界面处自由悬挂的OH基团^[39,40]和有序水层^[41].

2.4 高的传质效率

传质效率是指在物质传递过程中, 所转移的物质量与其实可转移的最大质量之比. 纳米气泡在收缩过程中的自身增压特性, 可使气液界面处传质效率得到持续增强, 并且这种特性使得纳米气泡即使在水中气体含量达到过饱和条件时, 仍可继续进行气体的传质过程并保持高效的传质效率, 使得纳米气泡具有极高的气体密度与横向的扩散性. 当纳米气泡的收缩达到极限时, 气泡内部的气压将会趋于无限大, 这种自增压效应使纳米气泡-水界面破裂从而实现了效率较高的气液传质^[42,43]. 例如, Cerrón-Calle等人^[44]比较了普通鼓泡法和纳米气泡二氧化碳水, 发现含有纳米气泡的水中二氧化碳的传质效率高于普通鼓泡法.

2.5 易产生自由基

在纳米气泡破裂过程中, 由于瞬间气液界面剧烈变化, 界面上将释放出化学能, 从而产生大量的自由基或活性氧(reactive oxygen species, ROS). 例如, 羟基自由基拥有很强的氧化还原能力, 可以降解水中诸如苯酚等在正常情况下难以被氧化分解的污染物. 更特别的是, 臭氧微纳气泡能够更容易生成大量的羟基自由基, 可以在很短的时间内将聚乙烯醇等多种不能被臭氧单独氧化分解的有机物有效地分解. 但纳米气泡与ROS之间的关系及其作用机制尚未得到很好的解释. 所产生自由基的数目在一定程度上也会受到纳米气泡气体种类和产生方式的影响.

3 纳米气泡特殊的界面效应

3.1 气液界面及其特性

气液界面总体是一种不对称、不均一的多相结构, 从海洋表面到大气气溶胶等自然环境中无处不在. 这样的界面提供了气相和液相之间的连接, 并提供了

一个独特的反应环境. 自然界中气液界面最常见的形式是空气-水界面, 其表面非常广阔, 包括海洋表面($\sim 3.6 \times 10^8 \text{ km}^2$)、云和气溶胶液滴表面($\sim 10^{13} \text{ km}^2$)、以及每个人肺表面积($\sim 150 \text{ m}^2$)等^[45].

相对于体相, 由于气液界面的不对称、不连续的特性, 其各种性质在界面处也有着巨大的差异. 例如密度、物质分布、分子取向、pH和局部结构等^[46]. 气液界面处也有着许多独特的性质, 例如表面电势、疏水性等. 此外, 自由基、超氧化物和水合电子等高反应活性物质更喜欢驻留在气液界面上并随着界面的消失而释放^[47-50]. 这些特殊的性质意味着气液界面会影响各类化学反应的路径和速率.

3.2 微观气液界面的研究

近年来, 微米水液滴的气液界面研究甚多. 微液滴作为气液界面的一种存在形式, 能够加速多种化学反应^[51-53]. 此外, 水液滴的表面具有氧化还原特性, 如纯水微滴(直径1~50 μm)中有机化合物的还原所示, 无需使用还原剂、催化剂或施加外部电荷^[54]. 其一个重要原因是微滴气液界面处存在超强电场($\sim 10^9 \text{ V m}^{-1}$)^[55,56], 可以引发有机物的自发还原和降解反应(图1)^[57-59]. 此外, 气液界面还可以将Au(III)离子还原形成Au(0)纳米颗粒^[58].

与存在于气相中的微米液滴有所不同, 微气泡是存在于液相中的, 因此应用范围更加广泛. 研究主要集中在气体输运、污水处理、矿物浮选以及农业养殖等方面^[10-14].

近些年, 水中微气泡提供的气液界面被认为与生命起源前体分子的合成息息相关. 生命的起源离不开水, 也离不开分子的脱水和缩合, 产生生物大分子, 包括肽、核酸和磷脂. 但是, 水相中的脱水缩合反应在热力学和动力学上都是不利的^[60-62]. 这就像在水中拧干毛巾一样, 这在生命化学中被称为“水悖论”^[63]. 理论和实验表明, 气液界面不仅可以帮助克服肽键形成的能量势垒, 还可以参与生命起源化学中的各种前生物化学反应(图2)^[64-67]. 然而, 在生命起源的深海中, 气液界面主要以各种大小的气泡形式存在.

3.3 纳米气泡的气液界面

纳米气泡作为存在于体相水中的球状纳米级气泡, 其与水的交界处同样是一种特殊的气液界面. 因

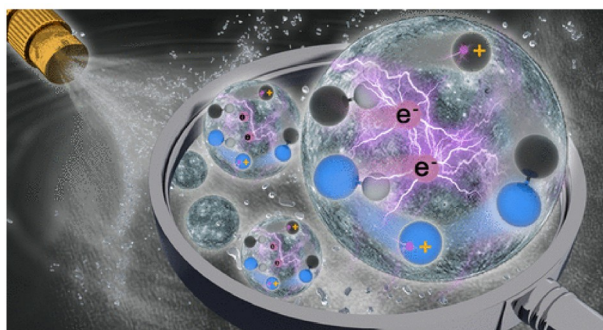


图1 微米水液滴表面自发的氧化反应^[59] (网络版彩图)
Figure 1 Spontaneous oxidation reaction on the surface of micron-water droplets ^[59] (color online).

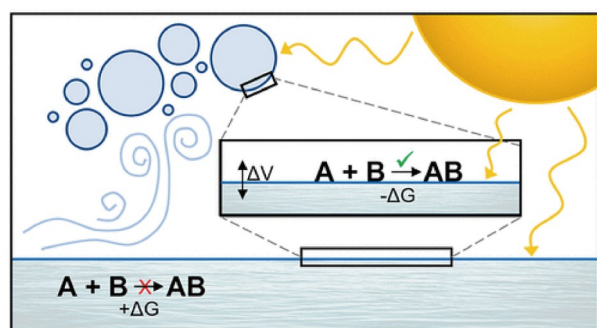


图2 气液界面降低脱水缩合反应自由能^[63] (网络版彩图)
Figure 2 The gas-liquid interface reduces the free energy of the dehydration condensation reaction ^[63] (color online).

此, 纳米气泡可能同样具备上述气液界面的各种独特的性质, 例如表面电荷分布、水分子的定向排列、离子及溶质的吸附与排斥, 从而可能改变各种化学反应的进程和速率。

相对于上述提到的微观气液界面, 纳米气泡具有更多的特性。例如更高的比表面积、更长的寿命以及阻碍大分子物质和气液界面的结合即更大界面位阻效应, 因此能够发挥更多的效用。

下面分别针对纳米气泡的界面物理吸附和抗氧化反应举例, 介绍我们研究团队的典型结果。

3.3.1 纳米气泡可抑制胃蛋白酶的活性

早在100多年前, 人们已经发现Kr, Xe, N₂等生理惰性气体具有特殊的生物学效应。然而, 从化学角度来看, Kr, Xe, N₂等生理惰性气体具有完整的价电子壳层,

因此在化学上特别不活跃, 几乎不参与生命体中的任何化学反应, 仅仅通过非常微弱的范德华作用进行物理吸附, 所以很难想象它们会有如此明显的生物学效应。

惰性气体的一个特殊生物学效应是能够引起麻醉。自20世纪50年代以来, 人们已经提出了许多理论来解释全身麻醉的机制^[68]。一种是, 所谓的Meyer-Overton规则^[69,70]。根据这一规则, 假说认为麻醉剂会引起脂质膜物理/化学特性的变化, 从而调节神经元膜蛋白的功能^[71,72]。然而, 这些理论未能预测在临床麻醉剂工作浓度下的显著效果^[73]。另外一种机制是: 全身麻醉剂以神经元的膜蛋白为目标。但是, Liu等^[74]模拟中计算了单个Xe原子在可能的几个结合位点的结合自由能, 发现氙气-N-甲基-D-天冬氨酸受体结合能-氢键, 难以稳定结合。Cao等^[75]计算发现惰性气体直接结合到蛋白的London色散能只有~1-2 kcal mol⁻¹, 这么小的能量很容易被表面的热扰动所抵消。理论和实验结果表明麻醉剂分子与靶蛋白分子的亲和力一般都很弱, 不足以使靶蛋白的结构和功能改变以造成麻醉效果^[76,77]。显然, 还需要从全新的思路出发, 来解释这些悬而未解的惰性气体的生物效应。

那么, 气体如果聚集成纳米气泡或团簇是否可以作为研究生理惰性气体特有的生物学效应机制提供新的思路呢? 纳米气泡有一个重要特点, 就是优先吸附在疏水的表面。这样, 当这些气体分子因为疏水作用而形成团簇与蛋白质表面的疏水表面将产生较强的相互作用, 是否能克服单个气体分子与蛋白质弱的相互作用的弱点。这有可能解决困扰了人们数百年的麻醉机制问题。理论研究已经发现, 界面纳米级的气泡的破裂可以为蛋白质的快速折叠提供动力和加速自组装过程等^[78]。另外, 生物体内疏水作用是蛋白质与配体结合的主要驱动力之一。基于这个思路, 方海平研究团队模拟发现了氮气纳米气泡与SH3结构域的吸附特性, 疏水的纳米气泡会倾向于结合在SH3结构域的疏水表面上, 并且这一疏水表面正是SH3与其配体结合的关键位点, 纳米气泡与SH3结构域的结合会影响到SH3结构域正常功能的实现^[79]。相对照, 当氮气分子没有聚集成纳米气泡的时候, 氮气分子与SH3结构域无特异性结合。随后, 本研究团队对上述观点进行了实验验证。测量了胃蛋白酶在通入不同的气体如Xe, Kr, N₂下的活性, 发现皆出现了不同程度的活性抑制^[80]。通

过蛋白活性测量, X射线荧光吸收和成像, 纳米颗粒跟踪分析和理论模拟等手段, 结合实验和模拟首次从分子水平上研究了生理惰性气体在蛋白溶液中的聚集行为及其对蛋白活性的影响. 通过理论和实验相结合说明, 能够产生这些生理效应的关键可能是纳米气泡的存在. 惰性气体通过聚集成纳米气泡, 大幅度增加了与生物分子的疏水功能位点的吸附作用, 导致疏水功能位点被纳米气泡覆盖, 失去与配体的作用机会. 该发现不仅从根本上揭示了惰性气体在生物系统中的功能作用, 而且对“惰性气体具有麻醉效应”这个世纪之谜提供了新的基本理解.

最近, 我们研究团队系统研究了Kr纳米气泡对胃蛋白酶的影响^[8], 结果显示Kr纳米气泡的存在会抑制胃蛋白酶活性, 并且可以通过脱气恢复活性. 更重要的是, 胃蛋白酶活性的抑制程度取决于溶液中纳米气泡的数量. 纳米气泡越多, 对胃蛋白酶活性的抑制作用就越大. 此外, 胃蛋白酶的结构可能会被纳米气泡改变, 这可能是胃蛋白酶活性受到抑制的原因. 可能的机制如下: 如图3所示, 纳米气泡可以为胃蛋白酶疏水袋上吸收的气体聚集提供气源. 因此, 一些胃蛋白酶分子的疏水位点被小的气体聚集填充, 从而导致胃蛋白酶结构发生变化, 进而抑制其活性. 更多的纳米气泡会促使胃蛋白酶分子的疏水部位形成更多的气体聚集, 从而对胃蛋白酶的活性产生更强的抑制作用. 此研究结果有助于进一步理解惰性气体的生物效应机制.

3.3.2 超小粒径纳米气泡具有抗氧化性

由于纳米气泡的气液界面大小是随着其粒径的变化而变化的, 并且由于位阻效应, 其气液界面对不同大小或者亲疏水性不同的物质的吸附能力也有着不同. 因此纳米气泡应该在不同的反应体系中有着很强的尺寸效应. 另外, 纳米气泡还表现出除了界面吸附、尺寸效应的化学特性.

最近, 我们研究团队发现不同粒径的纳米气泡对自由基的氧化反应的影响是不一样的. 常规粒径的纳米气泡(~100 nm)能够加速该类型的氧化反应, 与此相反, 超小粒径纳米气泡(~10 nm)具有明显的抑制羟基自由基的氧化反应(图4). 由于反应体系中没有添加特殊的化学还原剂, 超小纳米气泡的抗氧化能力可以安全地用于生命系统, 并可能在缓解包括人类在内的生

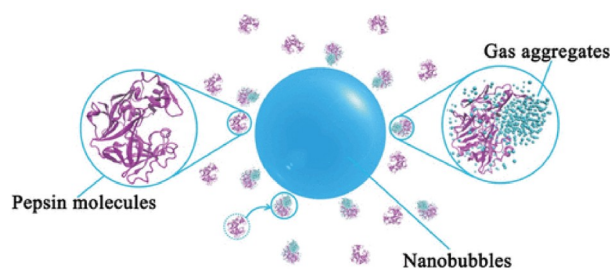


图3 纳米气泡抑制胃蛋白酶活性的可能机制^[8] (网络版彩图)

Figure 3 Possible mechanisms of nanobubble-inhibiting pepsin activity [8] (color online).

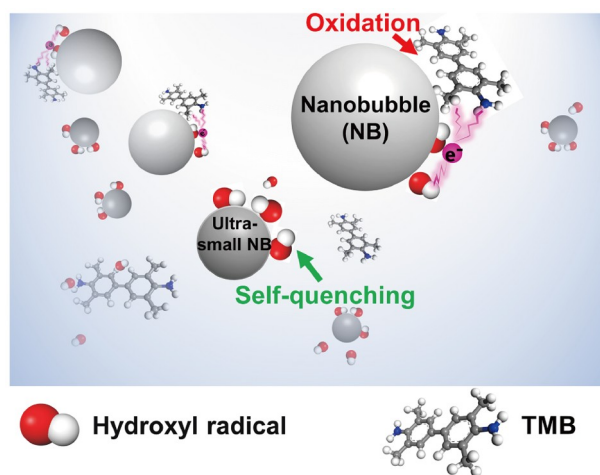


图4 纳米气泡抗氧化的粒径依赖性^[81] (网络版彩图)

Figure 4 Size-dependent antioxidation of nanobubbles [81] (color online).

物体的氧化应激方面发挥潜在应用. 此外, 考虑到纳米气泡可能在日常生活中的水中无处不在, 我们的结果还可能为关于某些天然或“功能性”水所声称的健康疗愈的争议性问题提供可能的科学依据. 目前需要进一步探索开发技术以制备具有更高浓度和更精确的尺寸分布调节的超小纳米气泡, 以满足许多实际应用中的抗氧化需求.

4 总结与展望

综上所述, 纳米气泡作为近二十年发展起来的新领域, 已经发现其具有超高稳定性、内部高密度、界面携带负电荷、容易产生自由基、较高的传质效率和特殊的界面效应等特点, 在很多领域的应用效果明显, 但仍然存在诸多问题期待解决. 首先是, 纳米气泡稳定

性理论机制还不明确. 目前提出了很多理论和模型解释纳米气泡的超长寿命, 这些机制包括表面电荷理论、污染物吸附和界面钉扎效应等都无法从根本上解释纳米气泡稳定性机制. 因为气泡所处液体环境各不相同, 可能多种机制同时发挥作用, 导致气泡的超长寿命. 另外, 纳米气泡虽然在污水治理、农作物种植、水产养殖和医学影像等方面的应用已经展现出非常好的效果. 但是, 纳米气泡在这些领域的作用机理(尤其在纳米尺度)仍然不清楚. 例如: 污水处理过程中, 纳米气泡如何改善底泥, 抑制厌氧细菌的生长等; 水稻种植过程中, 纳米气泡怎样刺激种子发芽和根系发育、增加氮元素的吸收、以及提高植物抗逆性的;

水产养殖中, 纳米气泡如何促进鱼苗成活率, 提高鱼的产量和品质等. 这些效应无疑与气泡界面性质、粒径大小和气泡浓度密切相关, 相关机制都有待系统研究. 另外, 纳米气泡在化工领域的应用前景广阔, 因其高的稳定性和传质效率, 有望提高矿物或石油的采集效率. 同时, 对电催化过程中纳米气泡的深入研究对提高催化效率也具有重要意义. 随着同步辐射技术的发展, 结合其它先进化学成分分析、高分辨成像技术有望在研究纳米气泡的特性, 特别是界面反应和动力学行为等及探究其应用机理方面提供新的测试手段, 揭示更多的纳米气泡特性和物理机制, 促进纳米气泡在各个领域的更好应用.

参考文献

- 1 Lou ST, Ouyang ZQ, Zhang Y, Li XJ, Hu J, Li MQ, Yang FJ. *J Vacuum Sci Tech B-MicroElectron Nanometer Struct Processing Measurement Phenomena*, 2000, 18: 2573–2575
- 2 Ishida N, Inoue T, Miyahara M, Higashitani K. *Langmuir*, 2000, 16: 6377–6380
- 3 Epstein PS, Plesset MS. *J Chem Phys*, 2004, 18: 1505–1509
- 4 Zhou Y, Han Z, He C, Feng Q, Wang K, Wang Y, Luo N, Dodbibba G, Wei Y, Otsuki A, Fujita T. *Materials*, 2021, 14: 1808
- 5 Zhou L, Wang X, Shin HJ, Wang J, Tai R, Zhang X, Fang H, Xiao W, Wang L, Wang C, Gao X, Hu J, Zhang L. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 5583–5593
- 6 Ma X, Li M, Pfeiffer P, Eisener J, Ohl CD, Sun C. *J Colloid Interface Sci*, 2022, 606: 1380–1394
- 7 Wang L, Miao X, Ali J, Lyu T, Pan G. *ACS Omega*, 2018, 3: 10624–10630
- 8 Wang J, Yuan K, Wang X, Zhang L, Hu J. *Langmuir*, 2020, 36: 14070–14075
- 9 Sharma H, Nirmalkar N. *Mater Today-Proc*, 2022, 57: 1838–1841
- 10 Xiong R, Xu RX, Huang C, De Smedt S, Braeckmans K. *Chem Soc Rev*, 2021, 50: 5746–5776
- 11 Atkinson AJ, Apul OG, Schneider O, Garcia-Segura S, Westerhoff P. *Acc Chem Res*, 2019, 52: 1196–1205
- 12 Agarwal A, Ng WJ, Liu Y. *Chemosphere*, 2011, 84: 1175–1180
- 13 Wang Y, Li X, Zhou Y, Huang P, Xu Y. *Int J Pharm*, 2010, 384: 148–153
- 14 Ebina K, Shi K, Hirao M, Hashimoto J, Kawato Y, Kaneshiro S, Morimoto T, Koizumi K, Yoshikawa H. *PLoS One*, 2013, 8: e65339
- 15 Alheshibri M, Qian J, Jehannin M, Craig VSJ. *Langmuir*, 2016, 32: 11086–11100
- 16 Weijs JH, Lohse D. *Phys Rev Lett*, 2013, 110: 054501
- 17 Wang Y, Zhou L, Hu J, Zhang L. *Front Mater*, 2022, 9: 824283
- 18 Weijs JH, Seddon JRT, Lohse D. *ChemPhysChem*, 2012, 13: 2197–2204
- 19 Fang Z, Wang L, Wang X, Zhou L, Wang S, Zou Z, Tai R, Zhang L, Hu J. *J Phys Chem C*, 2018, 122: 22418–22423
- 20 Xu C, Peng S, Qiao GG, Gutowski V, Lohse D, Zhang X. *Soft Matter*, 2014, 10: 7857–7864
- 21 Li M, Ma X, Eisener J, Pfeiffer P, Ohl CD, Sun C. *J Colloid Interface Sci*, 2021, 596: 184–198
- 22 Zhang L, Zhao B, Xue L, Guo Z, Dong Y, Fang H, Tai R, Hu J. *J Synchrotron Rad*, 2013, 20: 413–418
- 23 Liu Y, Zhang X. *J Chem Phys*, 2014, 141: 134702
- 24 Attard P. *Eur Phys J Spec Top*, 2014, 223: 893–914
- 25 Tan BH, An H, Ohl CD. *Phys Rev Lett*, 2018, 120: 164502
- 26 Petsev ND, Leal LG, Shell MS. *Phys Rev Lett*, 2020, 125: 146101
- 27 Zhang H, Chen S, Guo Z, Zhang X. *Phys Chem Chem Phys*, 2022, 24: 9685–9694

- 28 Li D, Jing D, Pan Y, Wang W, Zhao X. *Langmuir*, 2014, 30: 6079–6088
- 29 Brenner MP, Lohse D. *Phys Rev Lett*, 2008, 101: 214505
- 30 Zhang H, Guo Z, Zhang X. *Soft Matter*, 2020, 16: 5470–5477
- 31 Chang A, Niu B, Liu J, Han H, Zhang Z, Wang W. *Particuology*, 2023, 81: 128–134
- 32 Zhang LJ, Chen H, Li ZX, Fang HP, Hu J. *Sci China Ser G-Phys Mech Astron*, 2008, 51: 219–224
- 33 Wang CL, Li ZX, Li JY, Xiu P, Hu J, Fang HP. *Chin Phys B*, 2008, 17: 2646–2654
- 34 Wang S, Zhou L, Wang X, Hu J, Li P, Lin G, Gao Y, Zhang L, Wang C. *Langmuir*, 2021, 37: 7986–7994
- 35 Sun Z, Gu Z, Ma W. *Anal Chem*, 2023, 95: 3613–3620
- 36 Tian CS, Shen YR. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2009, 106: 15148–15153
- 37 Gan W, Wu W, Yang F, Hu D, Fang H, Lan Z, Yuan Q. *Soft Matter*, 2017, 13: 7962–7968
- 38 Wu W, Liu X, Chen SL, Yuan Q, Gan W. *Soft Matter*, 2019, 15: 7672–7677
- 39 Richmond GL. *Chem Rev*, 2002, 102: 2693–2724
- 40 Björneholm O, Hansen MH, Hodgson A, Liu LM, Limmer DT, Michaelides A, Pedevilla P, Rossmeisl J, Shen H, Tocci G, Tyrode E, Walz MM, Werner J, Bluhm H. *Chem Rev*, 2016, 116: 7698–7726
- 41 Tyrode E, Liljeblad JFD. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 1780–1790
- 42 Yang XD, Chen LH, Zhang LJ, Chen BL. *Water Purification Technology*, 2021, 40: 118–126 (in Chinese) [杨晓东, 陈鲁海, 张立娟, 陈邦林. 净水技术, 2021, 40: 118–126]
- 43 Patel AK, Singhanian RR, Chen CW, Tseng YS, Kuo CH, Wu CH, Dong CD. *Environ Tech Innovation*, 2021, 23: 101729
- 44 Cerrón-Calle GA, Magdaleno AL, Graf JC, Apul OG, Garcia-Segura S. *J Colloid Interface Sci*, 2022, 607: 720–728
- 45 Colussi A, Enami S. *Atmosphere*, 2019, 10: 47
- 46 Serva A, Pezzotti S, Bougueroua S, Galimberti DR, Gaigeot MP. *J Mol Structure*, 2018, 1165: 71–78
- 47 Roeselová M, Viececi J, Dang LX, Garrett BC, Tobias DJ. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 16308–16309
- 48 Shi Q, Belair SD, Francisco JS, Kais S. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2003, 100: 9686–9690
- 49 Stähler J, Gahl C, Wolf M. *Acc Chem Res*, 2012, 45: 131–138
- 50 Takahashi M, Chiba K, Li P. *J Phys Chem B*, 2007, 111: 1343–1347
- 51 Banerjee S, Gnanamani E, Yan X, Zare RN. *Analyst*, 2017, 142: 1399–1402
- 52 Yan X, Bain RM, Cooks RG. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 12960–12972
- 53 Wei Z, Li Y, Cooks RG, Yan X. *Annu Rev Phys Chem*, 2020, 71: 31–51
- 54 Lee JK, Samanta D, Nam HG, Zare RN. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 10585–10589
- 55 Xiong H, Lee JK, Zare RN, Min W. *J Phys Chem Lett*, 2020, 11: 7423–7428
- 56 Lee JK, Walker KL, Han HS, Kang J, Prinz FB, Waymouth RM, Nam HG, Zare RN. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2019, 116: 19294–19298
- 57 Gong C, Li D, Li X, Zhang D, Xing D, Zhao L, Yuan X, Zhang X. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 3510–3516
- 58 Lee JK, Samanta D, Nam HG, Zare RN. *Nat Commun*, 2018, 9: 1562
- 59 Zhang D, Yuan X, Gong C, Zhang X. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 16184–16190
- 60 Martin RB. *Biopolymers*, 1998, 45: 351–353
- 61 Brack A. *Chem Biodivers*, 2007, 4: 665–679
- 62 Griffith EC, Vaida V. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2012, 109: 15697–15701
- 63 Deal AM, Rapf RJ, Vaida V. *J Phys Chem A*, 2021, 125: 4929–4942
- 64 Griffith EC, Tuck AF, Vaida V. *Acc Chem Res*, 2012, 45: 2106–2113
- 65 Donaldson DJ, Tervahattu H, Tuck AF, Vaida V. *Orig Life Evol Biosph*, 2004, 34: 57–67
- 66 Tuck A. *Surveys Geophys*, 2002, 23: 379–409
- 67 Dobson CM, Ellison GB, Tuck AF, Vaida V. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2000, 97: 11864–11868
- 68 Cullen SC, Gross EG. *Science*, 1951, 113: 580–582
- 69 Meyer H. *Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie*, 1899, 42: 109–118
- 70 Overton E. *Studien über die Narkose: Zugleich ein Beitrag zur allgemeinen Pharmakologie*. Jena: Fisher, 1901
- 71 Gruner SM, Shyamsunder E. *Ann New York Acad Sci*, 1991, 625: 685–697

- 72 Cantor RS. *Toxicol Lett*, 1998, 100-101: 451–458
- 73 Herold KF, Sanford RL, Lee W, Andersen OS, Hemmings Jr. HC. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2017, 114: 3109–3114
- 74 Liu LT, Xu Y, Tang P. *J Phys Chem B*, 2010, 114: 9010–9016
- 75 Cao Q, Andrijchenko N, Ermilov A, Räsänen M, Nemukhin A, Khriachtchev L. *J Phys Chem A*, 2015, 119: 2587–2593
- 76 Cui T, Bondarenko V, Ma D, Canlas C, Brandon NR, Johansson JS, Xu Y, Tang P. *Biophys J*, 2008, 94: 4464–4472
- 77 Liu R, Loll PJ, Eckenhoﬀ RG. *FASEB J*, 2005, 19: 567–576
- 78 Liu P, Huang X, Zhou R, Berne BJ. *Nature*, 2005, 437: 159–162
- 79 Zhang M, Zuo G, Chen J, Gao Y, Fang H. *Sci Rep*, 2013, 3: 1660
- 80 Zhang L, Zhang Y, Cheng J, Wang L, Wang X, Zhang M, Gao Y, Hu J, Zhang X, Lü J, Li G, Tai R, Fang H. *Sci Rep*, 2017, 7: 10176
- 81 Zheng J, Qi J, Song S, Yuan K, Zhang L, Zhao H, Lü J, Zhu B, Zhang Y, Hu J. *Sci Rep*, 2023, 13: 8455

Nanobubbles and their special interfacial effects

Lijuan Zhang^{1,2,3}, Jin Zheng^{2,3}, Bo Wen^{2,3}, Jun Hu^{1,2,4*}

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 University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

⁴ College of Science, Shanghai University, Shanghai 200444, China

*Corresponding author (email: hujun@sinap.ac.cn)

Abstract: The solid–liquid interface properties, especially at the nanoscale, have always been a great concern to the researchers from fundamental science and materials science. The real existence of nanoscale bubbles is contrary to classical thermodynamics and gas diffusion theory. But after the publication of the first paper on the nanobubble image on 2000, it has been shown to be stable at solid–liquid interfaces or bulk phases. A large number of studies for more than 20 years have showed that their characteristics such as ultra-high stability, nanometer size effect and special biological effect are closely related to the interface. These characteristics determine that it will inevitably bring new application prospects, giving rise to many important applications, such as water environment and soil remediation, agricultural planting, aquaculture, industrial cleaning, chemical catalysis, biomedical treatment and diagnosis, and health preservation. Based on the previous research of this research team, hererin we mainly introduce the overview of nanobubble research, focusing on the basic properties of nanobubbles, their special interfacial effects and biological effects, as well as unsolved mysteries and research prospects in the future.

Keywords: nanobubbles, interfacial effect, antioxidation, protein activity

doi: [10.1360/SSC-2023-0193](https://doi.org/10.1360/SSC-2023-0193)