



纳米气泡的长寿源于其高的内部密度

张立娟^{①②} 陈 浩^③ 李朝霞^{①②} 方海平^{①④*} 胡 钧^{①③④†}

(① 中国科学院上海应用物理研究所, 上海 201800; ② 中国科学院研究生院, 北京 100080;
③ 上海交通大学物理系, 上海 200030; ④ 上海交通大学生命科学与生物技术系 BIO-X 生命
科学研究中心, 上海 200030)

摘要 根据经典的宏观理论, 纳米级的气泡寿命是非常短的, 但最近的实验却观测到了它们的稳定存在. 该理论计算结果表明, 如果气泡内部密度足够高, 纳米气泡的寿命将提高至少 4 个数量级, 甚至接近实验可观测的时间尺度.

关键词 纳米气泡 稳定性 长的寿命 内部密度

固液界面一直是国内外科学家的研究热点. 如果有纳米级高度的气体在固液界面上成核, 那么这个系统的界面性质和动力学过程必将极大地被改变^[1~3], 例如当疏水表面被浸入水中时, 在界面间产生的长程引力能够影响胶体系统的稳定性^[4]、矿物的浮选^[5~7]、润湿膜的破裂^[8]、微流传输中界面摩擦的减少和滞后等^[9~13].

有很多实验手段如原子力显微镜测量^[14~22]、冷冻刻蚀扫描电子显微镜和中子发射等^[23,24]都证明了纳米气泡的稳定存在. 但是, 根据 Laplace 方程:

$$\Delta P = 2\gamma / R, \quad (1)$$

预测得到的纳米级的气泡的内部压强却很大. 方程中, ΔP 为气泡的内外压强差, γ 为气泡和它周围液体形成的界面的表面张力, R 为气泡的半径. 例如, 对于半径为 10 nm 的气泡, 它的内部压强能够达到 144 个大气压. 这样, 气泡内的气体将很快地溶解到周围的液体中. 我们应该注意到, 在纳米尺度下 Laplace 方程的适用性是值得怀疑的, 在纳米尺度下的表面张力也有可能不同于宏观尺度下的表面张力. 最近, Ljunggren 等人^[25]在假设 Henry 定律适用于纳米尺度的情况下, 通过理论计算给出了 10 nm 半径的气泡的寿命只有 1 μ s.

虽然已经提出很多方法试图研究并理解实验观察到的纳米气泡的长的寿命, 但是仍有许多问题期待解决. Bunkin 等人^[26]认为亚微米气泡表面的电荷可能是导致气泡稳定的主要原因. 但是, Zhang 等人^[22]当把溶液中的酸和盐的种类改变时没有发现气泡的稳定性受到任何影响. Simonsen 等人^[27]提出如果纳米气泡在表面上的接触角非常小, 它的曲率半径就会比较大, 那么它的寿命就会变长. 他们在实验中测量的纳米气泡的接触角一般在 $10^\circ \sim 30^\circ$ 之间^[15,18,22]. 根据 Simonsen 等人^[27]的实验结果, 一个高度为 6.6 nm 的气泡, 它的接触角是 11.6° , 如果假设它

收稿日期: 2006-10-11; 接受日期: 2007-03-29

国家自然科学基金资助项目(批准号: 10474109 和 10674146)

* 联系人, E-mail: fanghaiping@sinap.ac.cn; [†] jhu@sjtu.edu.cn

的形状为球冠, 那么它的曲率半径为 322 nm. 根据文献[25], 它的寿命只有 1 ms, 这么短的时间实验是不可能观察到的.

所以, 理论和实验之间的冲突可能是由于我们对纳米尺度固液界面上气相知识的不足造成的. 我们组最近的分子动力学模拟结果表明, N_2 纳米气泡在体相水中的密度是 270 kg/m^3 ^[28], 在水-石墨界面上它的密度将进一步增加到 330 kg/m^3 , 达到液氮密度的 41%¹⁾. 事实上, 原子力显微镜能够对纳米气泡进行稳定的成像, 也说明了针尖和样品之间有较强的相互作用力. 这样, 如果纳米气泡内部的密度很小, 接近宏观气体的密度, 那么对它们能够稳定成像是很不容易的.

本文中, 我们理论分析了如果纳米气泡的内部密度足够大, 它的寿命将极大的增加, 甚至达到实验可观测到的时间范围. 这样, 如果它的高密度一旦被实验证实, 纳米气泡的名字可能在这里就不合适了. 不过, 本文中为了与液、固相区分开来, 还是叫它为纳米气泡.

如图 1, 假定在初始时间 $t = 0$, 溶液中气泡的初始半径为 R_0 , 溶液中溶解气体的初始浓度为 c_0 , 气泡和溶液界面的气体浓度为 c_s . 根据气体扩散方程, 当时间 $t > 0$ 时, 离圆心距离为 r 处的溶解的气体的浓度可写为

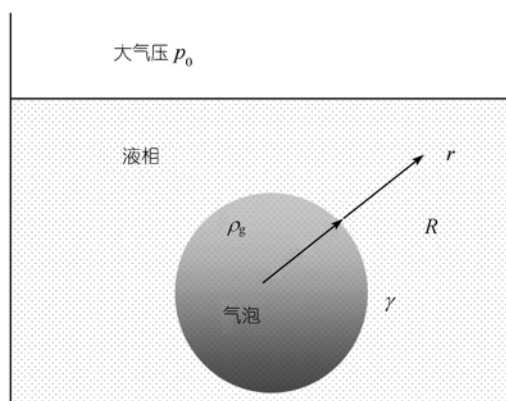


图 1 纳米气泡系统的示意图

气泡周围的压强为大气压强 p_0 , 溶解的气体一般为难溶气体如 N_2 , O_2 , H_2 和空气等. 假定气液界面上的表面张力 γ 不随气泡半径 R 变化. 气泡内的密度 ρ_g 不随时间变化. 另外假定液体的蒸汽压相对气泡的压强小得多, 可忽略不计

$$\partial c / \partial t = D \Delta c, \quad (2)$$

其中 D 为气体在溶液中的扩散系数.

方程(2)中的 $c(r, t)$ 满足边界条件:

$$c(r, 0) = c_0, \quad r > R; \quad \lim_{r \rightarrow \infty} c(r, t) = c_0, \quad t > 0; \quad (3a)$$

$$c(R, t) = c_s, \quad t > 0. \quad (3b)$$

如果假定 Henry 定律在纳米尺度成立, 则 $c_0 = p_0 / k$, $c_s = \left(p_0 + \frac{2\gamma}{R} \right) / k$, 其中 k 为气体的 Henry 常数 ($\text{Pa} \cdot \text{m}^3 / \text{kg}$).

1) Wang C L, Zhang L J, Hu J, et al. The density of nanoscale gas-bubble at liquid/solid interface studied by molecular dynamics simulation, 待发表

引入独立变量:

$$u = r(c - c_s). \quad (4)$$

在浓度为 c 的位置, (2)式可写为

$$\partial u / \partial t = D(\partial^2 u / \partial r^2), \quad (5)$$

起始的边界条件为

$$u(r, 0) = r(c_0 - c_s) = -r \frac{2\gamma}{Rk}, \quad u(R, t) = 0. \quad (6)$$

在 r 坐标内做线性替换:

$$\xi = r - R.$$

根据文献[29], 方程的解为

$$u(r, t) = \frac{\gamma}{Rk\sqrt{\pi Dt}} \int_0^\infty (R + \xi') \left\{ \exp[-(\xi - \xi')^2 / 4Dt] - \exp[-(\xi + \xi')^2 / 4Dt] \right\} d\xi'. \quad (7)$$

在 $r = R$ 处气体的浓度梯度为

$$(\partial u / \partial r)_R = -\frac{2\gamma}{Rk} \left(1 + R / \sqrt{\pi Dt} \right).$$

根据气体的质量守恒, 我们得到 $(\partial c / \partial r)_R = (\partial u / \partial r)_R / R$. 这样, 上式可写为

$$\left(\frac{\partial c}{\partial r} \right)_R = -\frac{2\gamma}{Rk} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} \right). \quad (8)$$

单位时间流出气泡的气体质量为

$$\frac{dm}{dt} = 4\pi R^2 D \left(\frac{\partial c}{\partial r} \right)_R = -\pi R^2 D \frac{8\gamma}{Rk} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} \right), \quad (9)$$

其中 m 为气泡的质量.

方程(9)也可写为

$$\frac{dm}{dt} = 4\pi R^2 \rho_g \left(\frac{dR}{dt} \right). \quad (10)$$

这样,

$$\frac{dR}{dt} = -\frac{2D\gamma}{Rk\rho_g} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} \right). \quad (11)$$

在方程(11)中, $R \ll \sqrt{\pi Dt}$, 因为根据后面部分计算的气泡的寿命, 这个不等式一直成立的. 这样方程(11)可省略为

$$\frac{dR}{dt} = -\frac{2D\gamma}{R^2 k \rho_g}.$$

算得的气泡的寿命为

$$t_1 = \frac{k\rho_g R_0^3}{6D\gamma}. \quad (12)$$

在很早以前, MacLeod和Sugden提出了表面张力和液体、气体密度的一个经验的关系式 [30]:

$$\gamma = [A(\rho_l - \rho_g) / M]^4, \quad (13)$$

其中 M , A 和 ρ_1 分别为液体的分子质量(kg/mol)、等张比容和液体的密度(kg/m³).

把方程(13)中的表面张力代入方程(12)中得

$$t_1 = \frac{kR_0^3}{6D\gamma_0} \frac{\rho_g}{(1 - \rho_g / \rho_1)^4}, \quad (14)$$

其中 γ_0 液体的宏观尺度下的表面张力.

由方程(14)可知, 如果界面上的气体在纳米尺度下, 如分子动力学模拟结果 [28] 显示的那样, 有很高的内部密度, 气泡的寿命将会有极大的提高. 但也应当注意的是, 分子动力学方法虽然在定性方面有很高的准确性, 但在定量方面却不是很准确, 因为分子动力学系统很容易受所选择的参数所影响, 如没有使用三体力相互作用, 作用势不同的形式等都有可能造成计算结果出现偏差. 所以实际的密度可能不是分子动力学模拟得到的密度, 这样我们在本文中不局限于我们的动力学结果, 分析了一个比较大范围的密度.

为了计算方便, 我们在结果分析部分以水中的 N₂ 气泡的扩散情况为例来研究纳米气泡在高密度下的寿命. 如图 2, 气泡的寿命随它的密度变化情况. 其中采用 N₂ 在常温常压下的参数 $k = 5.57 \times 10^6$ Pa·m³/kg, $D = 2 \times 10^{-9}$ m²·s⁻¹, $\gamma_0 = 72$ mN/m 和 $\rho_1 = 1 \times 10^3$ kg/m³ [25]. 由图 2 的曲线可见, 气泡的稳定性随着密度的增高有较大的增强. 例如对于一个半径 R_0 为 30 nm 的气泡, 当它的密度从宏观密度 1.25 kg/m³ 增加到液氮密度的 60% 时, 它的寿命从 0.2 μs 量级增到 1.1 ms. 也就是说, 如果气泡有一个较高密度的话, 它的寿命将增加了 4 个数量级.

依据 Simonsen 等人 [27] 提出的观点, 界面上的纳米气泡具有很大的曲率半径, 对于在他文章中提到的半径为 322 nm 的气泡, 如果密度从液氮密度的 0.15% 上升到 60%, 它的寿命将从 0.2 ms 增加到 1.4 s. 这里, 0.15% 是 N₂ 在 273 K 和 1 个大气压下的宏观密度 (1.25 kg/m³) 与液氮密度 (807 kg/m³) 的比值. 这样一个寿命已经接近实验能够观测到的时间范围.

总之, 本文中基于我们近来的分子动力学模拟和实验上对纳米气泡的稳定成像的分析, 我们提出了在纳米尺度下气泡的内部密度可能很高, 甚至接近于气体的液态密度. 这样的高密度将使纳米气泡寿命提高 4 个数量级. 如果根据 Simonsen 等人 [27] 的结果, 纳米气泡在表面上的曲率半径很大, 计算得到的它们的寿命可以达到实验可观测的时间尺度. 当然, 如果我们考虑到在纳米尺度表面张力和液、气密度的经验关系式以及 Henry 定律可能需要重新考虑, 也许纳米气泡的寿命会更长. 也应当注意到, 如果纳米气泡在纳米尺度下的内部密度很大, 它们可能是一种新的相态, 那么气体在纳米尺度下在界面上的吸附理论可能需要进行修定. 这也需要实验手段如中子反射、X-射线发射和椭圆偏振仪等进一步来测定纳米气泡的内部密度.

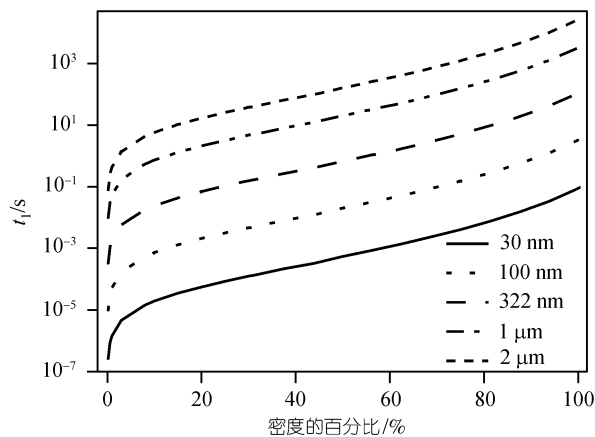


图 2 N₂ 气泡的寿命随密度和初始气泡半径的变化曲线
气泡的初始半径选为 R_0 等于 30, 100, 322 nm 和 1, 2 μm. 密度范围
选择为 0.15%~100%

1) 见 557 页脚注

参 考 文 献

- 1 Parker J L, Claesson P M, Attard P. Bubbles, cavities, and the long-ranged attraction between hydrophobic surfaces. *J Phys Chem*, 1994, 98(34): 8468—8480[DOI]
- 2 Tyrrell J W G, Attard P. Atomic force microscope images of nanobubbles on a hydrophobic surface and corresponding force-separation data. *Langmuir*, 2002, 18(1): 160—167[DOI]
- 3 Carambassis A, Jonker L C, Attard P, et al. Forces measured between hydrophobic surfaces due to a submicroscopic bridging bubble. *Phys Rev Lett*, 1998, 80(24): 5357—5360[DOI]
- 4 Nguyen A V, Evans G M, Nalaskowski J, et al. Hydrodynamic interaction between an air bubble and a particle: Atomic force microscopy measurements. *Exp Therm Fluid Sci*, 2004, 28(5): 387—394[DOI]
- 5 Du Z P, Bilbao-Montoya M P, Binks B P, et al. Outstanding stability of particle-stabilized bubbles. *Langmuir*, 2003, 19(8): 3106—3108[DOI]
- 6 Ralston J, Fornasiero D, Mishchuk N. The hydrophobic force in flotation—a critique. *Colloids Surf A*, 2001, 192(1-3): 39—51[DOI]
- 7 Nguyen A V, Nalaskowski J, Miller J D. The dynamic nature of contact angles as measured by atomic force microscopy. *J Colloid Interface Sci*, 2003, 262(1): 303—306[DOI]
- 8 Stockelhuber K W, Radoev B, Wenger A, et al. Rupture of wetting films caused by nanobubbles. *Langmuir*, 2004, 20(1): 164—168[DOI]
- 9 Vinogradova O I. Drainage of a thin liquid film confined between hydrophobic surfaces. *Langmuir*, 1995, 11(6): 2213—2220[DOI]
- 10 Zhu Y X, Granick S. Rate-dependent slip of newtonian liquid at smooth surfaces. *Phys Rev Lett*, 2001, 87(9): 096105[DOI]
- 11 de Gennes P G. On fluid/wall slippage. *Langmuir*, 2002, 18(9): 3413—3414[DOI]
- 12 Lauga E, Brenner M P. Dynamic mechanisms for apparent slip on hydrophobic surfaces. *Phys Rev E*, 2004, 70(2): 026311[DOI]
- 13 Priezjev N V, Darhuber A A, Troian S M. Slip behavior in liquid films on surfaces of patterned wettability: Comparison between continuum and molecular dynamics simulations. *Phys Rev E*, 2005, 71(4): 041608[DOI]
- 14 Ishida N, Inoue T, Miyahara M, et al. Nanobubbles on a hydrophobic surface in water observed by tapping-mode atomic force microscopy. *Langmuir*, 2000, 16(16): 6377—6380[DOI]
- 15 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(5): 2573—2575[DOI]
- 16 Lou S T, Gao J X, Xiao X D, et al. Nanobubbles at the liquid/solid interface studied by atomic force microscopy. *Chin Phys*, 2001, 10: S108—S110
- 17 Tyrrell J W G, Attard P. Images of nanobubbles on hydrophobic surfaces and their interactions. *Phys Rev Lett*, 2001, 87(17): 1761041[DOI]
- 18 Yang J W, Duan J M, Fornasiero D, et al. Very small bubble formation at the solid-water interface. *J Phys Chem B*, 2003, 107(25): 6139—6147[DOI]
- 19 Attard P. Nanobubbles and the hydrophobic attraction. *Adv Colloid Interface Sci*, 2003, 104(1-3): 75—91[DOI]
- 20 Agrawal A, Park J, Ryu D Y, et al. Controlling the location and spatial extent of nanobubbles using hydrophobically nanopatterned surfaces. *Nano Lett*, 2005, 5(9): 1751—1756[DOI]
- 21 Zhang L J, Zhang Y, Zhang X H, et al. Electrochemically controlled formation and growth of hydrogen nanobubbles. *Langmuir*, 2006, 22(19): 8109—8113[DOI]
- 22 Zhang X H, Maeda N, Craig V S J. Physical properties of nanobubbles on hydrophobic surfaces in water and aqueous solutions. *Langmuir*, 2006, 22(11): 5025—5035[DOI]
- 23 Switkes M, Ruberti J W. Rapid cryofixation/freeze fracture for the study of nanobubbles at solid-liquid interfaces. *Appl Phys Lett*, 2004, 84(23): 4759—4761[DOI]
- 24 Steitz R, Gutberlet T, Hauss T, et al. Nanobubbles and their precursor layer at the interface of water against a hydrophobic substrate. *Langmuir*, 2003, 19(6): 2409—2418[DOI]
- 25 Ljunggren S, Eriksson J C. The lifetime of a colloid-sized gas bubble in water and the cause of the hydrophobic attraction. *Colloids Surf A*, 1997, 129-130: 151—155[DOI]
- 26 Bunkin N F, Kochergin A V, Lobeyev A V, et al. Existence of charged submicrobubble clusters in polar liquids as revealed by correlation between optical cavitation and electrical conductivity. *Colloids Surf A*, 1996, 110(2): 207—212[DOI]
- 27 Simonsen A C, Hansen P L, Klösgen B. Nanobubbles give evidence of incomplete wetting at a hydrophobic interface. *J Colloid Interface Sci*, 2004, 273(1): 291—299[DOI]
- 28 Fang H P, Hu J. Molecular dynamics simulation studies on some topics of water molecules on hydrophobic surfaces. *Nucl Sci Tech*, 2006, 17(2): 71—77[DOI]
- 29 Epstein P S, Plesset M S. On the stability of gas bubbles in liquid-gas solutions. *J Chem Phys*, 1950, 18(11): 1505—1509
- 30 Poling B E, Prausnitz J M, O'Connell J P. *The Properties of Gases and Liquids*. New York: McGraw-Hill Book Co, 2000