

综述

表面纳米气泡的稳定性机制*

张照威¹⁾ 王燕云²⁾ 樊海明²⁾ 经光银^{1)†}

1) (西北大学物理学院, 西安 710127)

2) (西北大学化学与材料科学学院, 纳米医学与工程研究中心, 西安 710127)

(2025年4月22日收到; 2025年6月3日收到修改稿)

表面纳米气泡作为固液界面上形成的纳米级气体域, 凭借其纳米级尺寸、快速动态响应特性及良好的生物相容性, 在超声成像及抗菌消毒等生物医学领域展现出重要应用价值. 在生物医学实际应用场景中, 表面纳米气泡的稳定性直接关乎其功能发挥的效率与生物安全性. 然而, 表面纳米气泡的稳定性与经典热力学理论预测的微秒级时间内溶解存在显著矛盾, 对稳定性理论模型的构建提出了迫切需求. 现有理论模型虽从不同角度阐释表面纳米气泡的稳定性机制, 但缺乏内在关联且存在各种局限性, 制约了以稳定性为导向的表面纳米气泡定向优化. 本文系统梳理了表面纳米气泡稳定性机制的研究进展, 首先回顾了表面纳米气泡的发现历程; 接着, 讨论了污染屏障模型、动态平衡模型、接触线钉扎模型、局部过饱和模型、界面电荷富集模型以及内部高密度模型等多种理论模型的内在关联与局限性; 最后, 探讨了表面纳米气泡在生物医学领域的具体应用与面临的挑战, 并基于其稳定性理论模型提出可能优化策略与展望.

关键词: 表面纳米气泡, 稳定性, 理论模型**PACS:** 68.03.-g, 68.08.-p, 68.43.-h, 82.70.Rr**DOI:** 10.7498/aps.74.20250521**CSTR:** 32037.14.aps.74.20250521

1 引言

气泡作为气体在液体中的微小包裹, 从日常生活中的肥皂泡到工业过程中的气浮技术, 早已为人们所熟知. 当气泡的尺寸缩小至纳米级, 其物理化学性质发生显著变化, 催生了“纳米气泡”这一前沿科学概念. 在自然界海洋波浪或微生物活动、日常生活及工业领域, 都可能生成纳米气泡, 因其高比表面积、长时间稳定性、高内部压力及独特的表面电荷特性, 展现出远超普通气泡的应用潜力. 而表面纳米气泡为固液界面上形成的纳米级气体域, 源于其纳米级尺寸效应、快速动态响应^[1]以及良好的生物相容性^[2], 在超声成像^[3]以及抗菌消毒^[4]等生物医学领域展现出广阔的应用前景. 然而, 根据 Epstein 和 Plesset^[5]建立的经典扩散理论, Ljung-

gren 和 Eriksson^[6]通过理论计算指出: 纳米气泡因具有极小的曲率半径, 导致其内部存在巨大的拉普拉斯 (Laplace) 压强, 应在微秒级时间内溶解消失. 但实验观测表明表面纳米气泡可在特定条件下稳定存在数小时甚至数天^[7,8]. 这一与经典理论预测显著相悖的实验现象, 促使科研人员构建多种稳定性理论模型, 以解释表面纳米气泡的异常稳定性.

在生物医学实际应用场景中, 表面纳米气泡的稳定性对于其功能效率与生物安全性至关重要^[9]. 在体循环过程中, 血流剪切力和生理 pH 波动可能引发气泡过早破裂, 将导致成像信号衰减, 并且纳米气泡在非目标组织破裂时产生的高压冲击波和自由基可能对正常组织造成损伤. 因此, 构建具备优异稳定性的纳米气泡体系是实现其安全高效应用的重要前提. 目前, 研究人员通过多尺度理论模型, 对纳米气泡的稳定性机制开展了广泛研究. 污

* 国家重点研发计划 (批准号: 2021YFA1201401) 和国家自然科学基金 (批准号: 82320108012) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: jing@nwu.edu.cn

染屏障模型^[10]强调表面活性剂吸附形成的扩散屏障,通过抑制气体逸散维持气泡稳定;动态平衡模型^[11]提出气-液界面持续的气体交换保持气泡平衡;接触线钉扎模型^[12]从三相接触线动力学角度,揭示基底表面粗糙度或化学异质性对气泡形貌演化的约束作用;另外,局部过饱和模型^[13]则认为基底对气体分子的特殊吸引可形成局部高浓度气层,延缓气泡溶解;界面电荷富集模型^[14]指出双电层的静电压强抵消了驱动气泡溶解的拉普拉斯压,从而抑制气泡收缩.气泡内部的压强过高却能在实验上使用原子力探针观测到其稳定存在,促使人们思考气泡内部气体物质的密度问题,进而提出纳米气泡内气体呈凝聚态高密度分布^[15],高密度状态显著降低气体分子向液相的扩散速率,同时高密度导致的内部高压部分抵消 Laplace 压强,有效延缓了气泡溶解.这些理论模型为调控纳米气泡稳定性提供了重要启示.例如,基于污染屏障模型设计的脂质体包覆的纳米气泡^[16],通过双层磷脂膜构建人工扩散屏障,不仅抑制气体外泄,还可缓冲外界机械应力,使其体内循环半衰期延长,显著提升应用效率.当前不同理论模型对纳米气泡稳定机制的阐

释基于不同的预设,其内在关联与局限性分析,有助于表面纳米气泡定向优化及其拓展到当前生物医学上的应用.

本文系统综述了表面纳米气泡稳定性机制的研究进展.首先简单回顾了其发现历程;其次,综合评述了污染屏障模型、动态平衡模型、接触线钉扎模型、局部过饱和模型、界面电荷富集模型以及内部高密度模型等多种理论模型的内在关联与局限性.最后,简单探讨了表面纳米气泡在生物医学领域的具体应用与面临的挑战,并基于稳定性理论模型提出可能优化策略,以期为推动表面纳米气泡在生物医学领域的广泛应用奠定理论基础.

2 表面纳米气泡的发现历程

纳米气泡根据其空间分布特征可分为表面纳米气泡和体相纳米气泡,如图 1(a) 所示.表面纳米气泡指附着在固液界面上的纳米级气体域,其典型形貌为接触线钉扎的球冠状^[17],横向尺寸一般在 100—1000 nm 之间,垂直高度为 10—100 nm^[18];

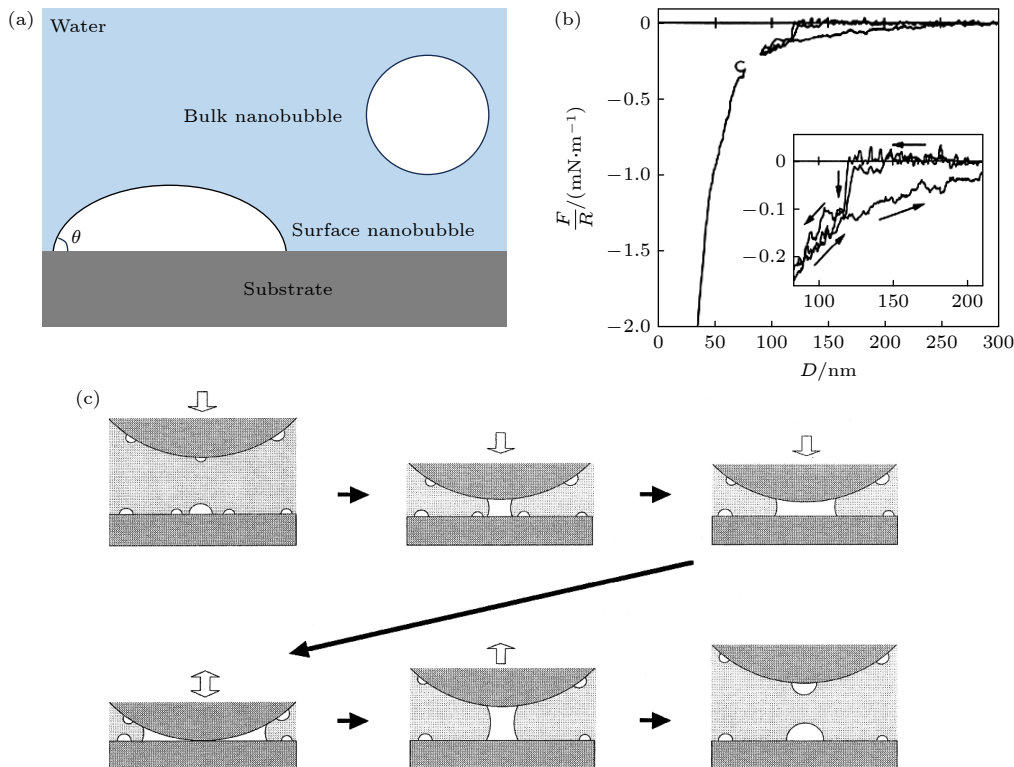


图 1 (a) 表面纳米气泡和体相纳米气泡示意图; (b) 两个疏水表面之间测量得到的力与距离曲线的阶梯状特征图^[20]; (c) 两疏水表面之间相互作用过程示意图^[21]

Fig. 1. (a) Schematic illustration of surface nanobubbles and bulk nanobubbles; (b) force versus distance curve measured between two hydrophobic surfaces, exhibiting discrete stepwise features^[20]; (c) schematic representation of the interaction mechanism between two hydrophobic surfaces during approach and separation^[21].

体相纳米气泡则指通常以球状悬浮在液相本体中的纳米尺度气泡^[19]. 而表面纳米气泡的发现历程与疏水表面间长程吸引力的本质争议密不可分. 1994年, Parker等^[20]利用高灵敏度的表面力装置 (surface force apparatus, SFA), 观测到疏水表面间阶梯状吸引力曲线, 首次提出该现象可能源于表面间纳米气泡的生长和桥接所致, 如图1(b)所示. 这也是首次推测了表面纳米气泡的存在. 2000年, Ishida等^[21]通过实验证实了疏水表面间纳米气泡合并形成的气桥是长程吸引力的来源, 为表面纳米气泡的存在提供了间接证据, 如图1(c)所示. 然而, 当时缺乏表面纳米气泡的直接形貌学证据, 其稳定性机制更与经典扩散理论 (Epstein-Plesset 方程)^[5] 预测相悖, 引发学术界的持续争议.

随着研究的逐步深入, 多种纳米表征技术的革新, 使得表面纳米气泡的研究得到关键性突破. 2000年, Luo等^[22]以及Ishida等^[23]分别报道了实验上观测到纳米气泡, 通过轻敲模式的原子力显微镜 (atomic force microscopy, AFM) 对表面纳米气泡进行了拓扑成像, 直接观测到其存在, 成像结果分别如图2(a), (b)所示. 考虑到基于AFM对表面纳米气泡完成一帧图像获取通常在分钟量级, 因此这些稳定观测结果证实纳米气泡的稳定存在性. 此后, AFM凭借纳米级空间分辨率被广泛应用于表面纳米气泡的研究^[24-26], 但其接触式成像机制存在固有缺陷: 探针的机械接触可能诱导气泡形变或人为成核^[27], 导致观测假象. 为此, 非侵入式体相技术: 如红外反射吸收光谱 (infrared reflection absorption spectroscopy, IRAS)^[8,28]、石英晶体微天平 (quartz crystal microbalance, QCM)^[29]、X射线反射率 (X-ray reflectivity, XRR)^[30] 和中子反射率 (neutron reflectivity, NR)^[31] 等通过界面气体层信号反演间接证实了表面纳米气泡的存在, 但受限于空间分辨率无法实现气泡的形貌解析. 另外, AFM虽然具有高的空间分辨率, 但其逐点扫描式的成像使得形成一帧完整的图像甚至需要分钟量级, 从而难以捕捉气泡的动态形成过程. 快速冷冻断裂技术 (rapid cryo-fracture technique, RCF) 通过超快速冷冻将动态界面瞬间固化, 结合扫描电子显微镜 (SEM) 实现了表面纳米气泡形成过程的静态捕捉^[32], 如图2(c)所示. 而全内反射荧光显微术 (total internal reflection fluorescence microscopy, TIRFM) 通过消逝波激发荧光探针可实现

56 ms 高时间分辨率的气泡动态过程追踪^[33], 如图2(d)所示. 这些先进表征手段的应用, 使表面纳米气泡的形貌特征与动态行为得以精准解析, 其真实存在性得到了确凿实验证据.

3 表面纳米气泡的稳定性机制

研究人员对表面纳米气泡的关注, 不仅聚焦于其存在的真实性, 更着重于探究其稳定性的物理机制. 经典热力学理论预测与实际观测结果之间存在着显著的矛盾. 其中, 经典拉普拉斯 (Laplace) 压强理论预测表面纳米气泡应该瞬间溶解. Laplace 方程表达式: $\Delta P = \gamma(1/R_1 + 1/R_2)$, 其中 ΔP 为液体弯曲界面内外压强差, γ 是液体表面张力系数, R_1 和 R_2 则是指弯曲界面的两个主曲率半径. 对于各向同性的球冠表面纳米气泡, $R_1 = R_2 = R$, 方程可简化为 $\Delta P = 2\gamma/R$. 在常温常压条件下 ($\gamma = 72 \text{ mN/m}$), 半径为 20 nm 的气泡, 其 Laplace 压强经估算可高达 72 个大气压. 按照传统的扩散动力学理论, 在如此高的压强驱动下, 气泡内的气体分子将迅速向周围的液体介质扩散, 从而导致气泡在微秒量级内完全溶解^[17]. 早在 1997 年, Ljunggren 和 Eriksson^[6] 基于 Epstein 和 Plesset 的经典扩散理论建立了纳米气泡寿命的理论预测框架. 该模型联立菲克扩散定理 (Fick law) 和亨利定律, 推导出气泡半径 a 随时间演化的动力学方程:

$$\frac{da^2(t)}{dt} = -\frac{3RTD}{K}, \quad (1)$$

其中, R 为理想气体常数、 T 为绝对温度、 D 为气体在液体中的扩散系数、 K 为亨利常数. 通过对 (1) 式变量分离并积分:

$$\int_{a^2(0)}^0 da^2 = -\int_0^{t_1} \frac{3RTD}{K} dt. \quad (2)$$

求解可得, 初始半径为 $a(0)$ 的纳米气泡其寿命为

$$t_1 = \frac{Ka^2(0)}{3RTD}. \quad (3)$$

以氮气为例, 代入氮气相关参数: 亨利常数 $K \approx 1.56 \times 10^5 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$ 、气体在水中扩散系数 $D \approx 2 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 以及室温 $T = 298 \text{ K}$ 下气体常数 $R = 8.31 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$, 计算得到初始半径为 10 nm 和 100 nm 的气泡, 其寿命分别为 1 μs 和 100 μs . 这一结果与经典扩散理论预期高度一致, 却与后续的实验观测存在显著冲突. 实验观测显示, 表面纳米

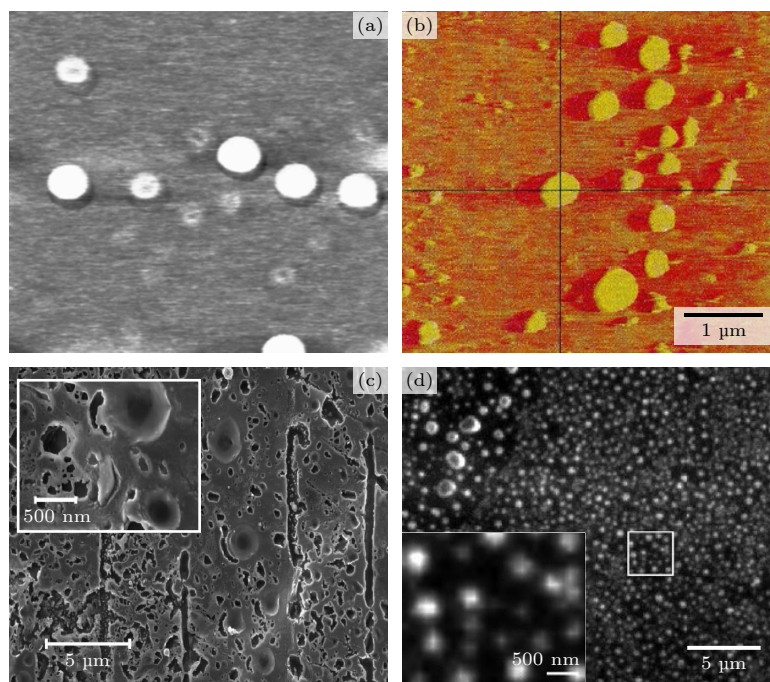


图2 (a) 水中轻敲模式下云母表面纳米气泡的 AFM 图像, 视野尺寸为 $1\ \mu\text{m}\times 1\ \mu\text{m}$ ^[22]; (b) 轻敲模式 AFM 观察到水中疏水化处理的硅片表面形成的纳米气泡^[23]; (c) 利用 RCF 技术实现在疏水基底与空气饱和和水体系中纳米气泡的成像^[32]; (d) 利用 TIRFM 技术在玻璃表面上观察到的纳米气泡图像^[33]

Fig. 2. (a) AFM image of bubbles on mica surface in water in tapping mode, field of view: $1\ \mu\text{m}\times 1\ \mu\text{m}$ ^[22]; (b) tapping mode AFM image of surface nanobubbles formed on a hydrophobically modified silicon wafer in water^[23]; (c) nanobubble imaging on a hydrophobic substrate in an air-saturated aqueous system using RCF microscopy^[32]; (d) TIRFM image of nanobubbles observed on a glass substrate^[33].

气泡呈现出远超理论预测的稳定性: Yang 等^[7]通过 TM-AFM (tapping mode AFM) 连续成像观察到, 甲基化硅片表面形成的纳米气泡可稳定存在超过 20 h, 且在粗糙疏水表面上气泡尺寸越大稳定性越强. Zhang 等^[8]进一步通过 AFM 与衰减全反射红外光谱 (ATR-IR) 联用技术, 证实空气中形成的表面纳米气泡在疏水硅烷化硅基底上可稳定存在超过 4 d.

为了阐释表面纳米气泡突破经典热力学理论预测的超长寿命现象, 科研人员基于不同的理论和实验现象构建了多种理论模型: 污染屏障模型、动态平衡模型、接触线钉扎模型、局部过饱和模型、界面电荷富集模型和内部高密度模型等. 这些模型从不同角度对表面纳米气泡的稳定性进行了解释, 为全面揭示其稳定性机制提供了重要的理论支撑.

3.1 污染屏障模型

在表面纳米气泡稳定性研究的众多模型中, 污染屏障模型从气泡气-液界面的特殊物理化学性质出发, 对纳米气泡的稳定性提供了一种独特的解释

视角. 表面活性剂因其两亲性结构, 倾向于在气-液界面富集, 可显著降低其表面张力^[17]. 基于这一特性, 污染屏障模型指出: 纳米气泡的气-液界面被表面活性剂修饰后, 所形成的污染层, 可通过双重机制稳定气泡, 即不仅能够降低气-液界面的表面张力, 还能阻碍气泡与液体之间的气体扩散过程. 这一理论框架经历了从宏观气泡体系到纳米尺度气泡体系的逐步完善与验证过程.

早在 1986 年, Barnes^[34]提出的经典研究中就指出单分子层对液体蒸发过程具有抑制作用. 研究发现, 表面活性剂在气-液界面形成的致密排列层不仅可以通过降低表面张力减慢蒸发速率, 同时构建的扩散屏障还能显著提高蒸发阻力. 这一双重作用机制为后续气泡稳定性研究奠定了理论基础. 2008 年, Dressaire 等^[35]将这一理论拓展至微气泡体系. 实验表明, 由蔗糖硬脂酸酯分子自组装形成的污染层, 显著降低气-液界面的表面张力, 并通过界面弹性弯曲能抵抗 Laplace 压强驱动的气泡收缩, 从而减缓了气泡内气体的流失, 延长了气泡的寿命. 2009 年, Ducker 等^[10]首次将污染屏障模型

应用于表面纳米气泡体系. 研究指出, 表面纳米气泡远低于宏观气泡的接触角 θ 和高稳定性可以通过气-液界面上污染层进行合理的解释: 污染层的存在, 一方面降低了表面张力, 导致接触角 θ 显著减小; 另一方面, 污染层阻碍了气泡内的气体向外扩散, 延长了气泡的寿命, 如图 3(a) 所示. 表面纳米气泡的小接触角可使用 Young 方程来解释:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SL} - \gamma_{SV}}{\gamma_{LV}}, \quad (4)$$

其中, γ_{SL} 是固-液表面张力、 γ_{SV} 是固-气表面张力、 γ_{LV} 是液-气表面张力. 研究指出, 纳米气泡界面污染层的存在降低了 γ_{LV} , 而 γ_{SL} 和 γ_{SV} 保持不变, 则 $\cos \theta$ 值就会增大, 相应地, θ 减小. 而界面污染层对表面纳米气泡稳定性的具体影响机制如下: γ_{LV} 的降低, 导致 Laplace 压强差 $\Delta P = 2\gamma_{LV}/R$ 减小, 进而削弱了气体逸出的驱动力; 同时污染层作为扩散屏障, 抑制了气泡内气体向外的扩散过程, 最终使得表面纳米气泡的寿命延长.

然而, 随着研究的深入, 污染屏障模型的局限性逐渐显现. 早在 2006 年 Hu 等^[36] 的一项研究发

现, 在适度脱气水中的疏水基底上, 部分区域上的表面纳米气泡溶解消失, 其余区域的气泡保持稳定. 该研究首次通过 AFM 原位观测到表面纳米气泡的异质性演化, 暗示气-液界面可能并非完全封闭, 而是可渗透的. 2014 年, German 等^[37] 使用衰减全反射傅里叶变换红外光谱 (attenuated total reflection-fourier transform infrared spectroscopy, ATR-FTIR) 和 AFM 联用技术, 对纳米气泡气-液界面的渗透性进行了深入验证. 实验过程中, 将二氧化碳 (CO_2) 纳米气泡暴露于空气饱和的水中, 观察到其内部的 CO_2 气体分子迅速向外扩散; 空气纳米气泡在接触 CO_2 饱和水时, 也会与水中的 CO_2 气体分子发生交换, 如图 3(b) 所示. 这些实验现象确凿地证明纳米气泡并非是一个封闭的体系, 气体分子可以穿过气-液界面与周围液体中的溶解气体进行相互扩散. 因此, 表面纳米气泡的稳定性不能简单地归因于气-液界面存在不可渗透的污染屏障, 这也为后续其他稳定性机制模型的提出奠定了基础.

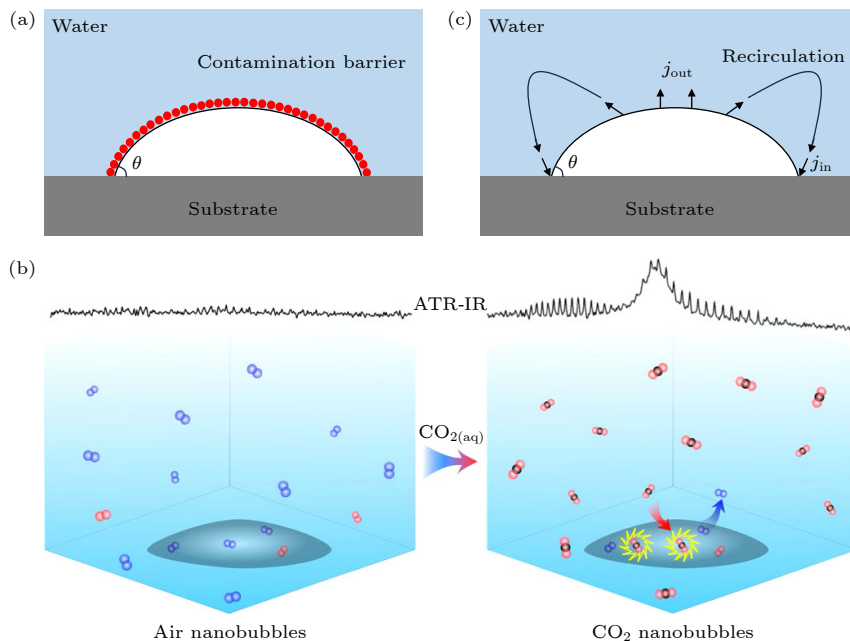


图 3 (a) 污染屏障模型示意图, 表面纳米气泡气-液界面被表面活性剂修饰的污染层覆盖, 阻碍了与周围环境的气体交换; (b) 表面纳米气泡具有可渗透的气-液界面, 描绘了空气纳米气泡和周围的 CO_2 饱和水之间的气体交换^[37]; (c) 动态平衡模型示意图, 三相接触线附近气体的流入用以抵消整个纳米气泡表面的气体流出

Fig. 3. (a) Schematic diagram of the pollution barrier model, the gas-liquid interface of surface nanobubbles is covered by a surfactant-modified contamination layer, hindering gas exchange with the surrounding environment; (b) schematic diagram of surface nanobubbles with permeable gas-liquid interfaces, depicts gas exchange between air nanobubbles and the surrounding CO_2 -saturated aqueous medium^[37]; (c) schematic diagram of the dynamic equilibrium model, gas influx localized near the three-phase contact line counterbalances gas efflux distributed across the entire nanobubble surface, maintaining bubble stability.

3.2 动态平衡模型

表面纳米气泡在具备可渗透的气-液界面时依然能够稳定存在, 这一现象似乎令人费解. Brenner 和 Lohse^[11] 于 2008 年提出的动态平衡模型正是为了解答这一疑问而提出的. 该模型打破了污染屏障模型中气-液界面不可渗透的假设, 提出气泡三相接触线附近的气体动态传输机制: 疏水基底对气体分子的疏水吸引力, 促使气体分子在基底附近聚集并形成气体富集层, 此气体层在表面纳米气泡三相接触线附近产生定向的气体流入抵消了因 Laplace 压强驱动的发生在气泡整个气-液界面的持续气体流出, 使气泡处于一种动态平衡状态, 如图 3(c) 所示. 其中气体流出体积通量率为

$$j_{\text{out}}(R) = \pi R D \left(1 - \frac{c_{\infty} P_0 R}{2\gamma \sin \theta c_0} \right), \quad (5)$$

其中, R 为气泡的半径、 D 为扩散系数、 c_{∞} 为远处溶解气体浓度、 c_0 为大气压 P_0 下的溶解气体饱和浓度、 γ 和 θ 为表面张力和气泡接触角. 发生在气泡接触线附近气体流入体积通量率为

$$j_{\text{in}}(R) = \frac{2\pi R D s}{\tan \theta}, \quad (6)$$

其中, 参数 s 是一个无量纲量, 用于量化疏水表面对气体分子的吸引力强度. 当 $j_{\text{in}}(R) = j_{\text{out}}(R)$ 时, 表面纳米气泡将处于动态平衡状态, 平衡半径 R^* 为

$$R^* = \frac{2\gamma \sin \theta}{P_0} \cdot \frac{c_0}{c_{\infty}} \left(1 - \frac{2s}{\tan \theta} \right). \quad (7)$$

从 (7) 式可以看出, 平衡半径的大小依赖于疏水表面吸引力的强度 s 和 c_0/c_{∞} 这一比值. 对于初始半径小于平衡半径的气泡, 流入通量将占主导, 导致气泡生长以达到平衡半径; 而初始半径大于平衡半径时, 流出通量占优势, 导致气泡收缩至平衡半径.

尽管动态平衡模型为表面纳米气泡稳定性提供了一个重要的理论框架, 但其也存在着不容忽视的局限性. 从气体循环输运视角而言, 由 Laplace 压强驱动的气体流出是持续且均匀分布于整个气泡表面的, 气体富集层所产生的气体流入仅发生在三相接触线这一局部区域. 根据物理平衡原理分析, 这种局部的气体流入难以完全抵消整个气泡表面均匀存在的气体流出. 因此, 要实现气体流出和流入之间的平衡, 往往需要借助对流或者外力作用, 而在动态平衡模型中, 并未充分考虑这些因素. 为了验证动态平衡模型的准确性, 众多研究团队纷

纷开展了针对性的实验探索. 2013 年, Dietrich 等^[38] 利用粒子示踪技术, 测量了在有纳米气泡和无纳米气泡表面上方示踪粒子的运动, 以检验气泡表面附近的气体的流动是否受到对流或者外力作用而产生定向运动. 实验表明, 在两种不同的表面上方, 示踪粒子的运动特征并无显著差异, 粒子的速度和扩散系数也未呈现出明显的不同, 未能检测到平衡动态模型所预测的定向流动. 这一实验结果从动力学角度对动态平衡模型提出了挑战, 在一定程度上否认了该模型中关于气体流动平衡是纳米气泡长期稳定性来源的假设. Chan 和 Ohl^[33] 同样使用荧光标记的示踪粒子, 用于检验动态平衡模型. 结果显示, 粒子主要遵循布朗运动, 同样未检测到动态平衡模型所预期的气泡附近气体定向循环流动的现象. 这一系列实验结果进一步揭示了动态平衡模型在解释表面纳米气泡稳定性方面的局限性, 也促使科研人员不断探索更为完善的理论模型.

3.3 接触线钉扎模型

与之前的污染屏障模型和动态平衡模型不同, 接触线钉扎模型从基底表面的非均质性而引发三相接触线的钉扎和液体中溶解气体的过饱和度 ζ 的协调作用出发, 系统阐释了表面纳米气泡稳定性机制. 2013 年, Zhang 等^[12] 通过 AFM 观察发现, 表面纳米气泡在生长或溶解过程中, 其三相接触线因基底非均质性被钉扎, 致使横向直径 L 保持恒定, 仅通过改变高度 H (即接触角 θ) 的动态调节响应周围环境的变化, 如图 4(a) 所示. 这种接触线钉扎的现象会显著减缓气泡的生长和收缩速率, 进而延长其寿命; 此外, 气泡寿命对周围液体中溶解气体的浓度极为敏感: 当溶解气体过饱和时, 会减缓气体从气泡中扩散到水中的速率, 从而使得气泡的寿命大幅延长. 这一模型已得到众多实验^[39-41] 的有力证实.

从理论层面深入探究接触线钉扎对表面纳米气泡寿命的影响, 需要借助 Laplace 方程 $\Delta P = 2\gamma/R$ 进行分析: 首先 Laplace 压强 ΔP 是气泡内气体向外扩散的驱动力, 因此当气泡体积减小时, 由于接触线钉扎, 气泡高度 H 降低, 曲率半径 R 随之增大, ΔP 减小, 可减缓气泡的收缩; 反之, 当气泡体积增大时, 曲率半径 R 减小, ΔP 增大, 进而阻碍气泡体积的进一步增大. 由此可见, 对于三相接触线钉扎的表面纳米气泡, Laplace 压强对于气

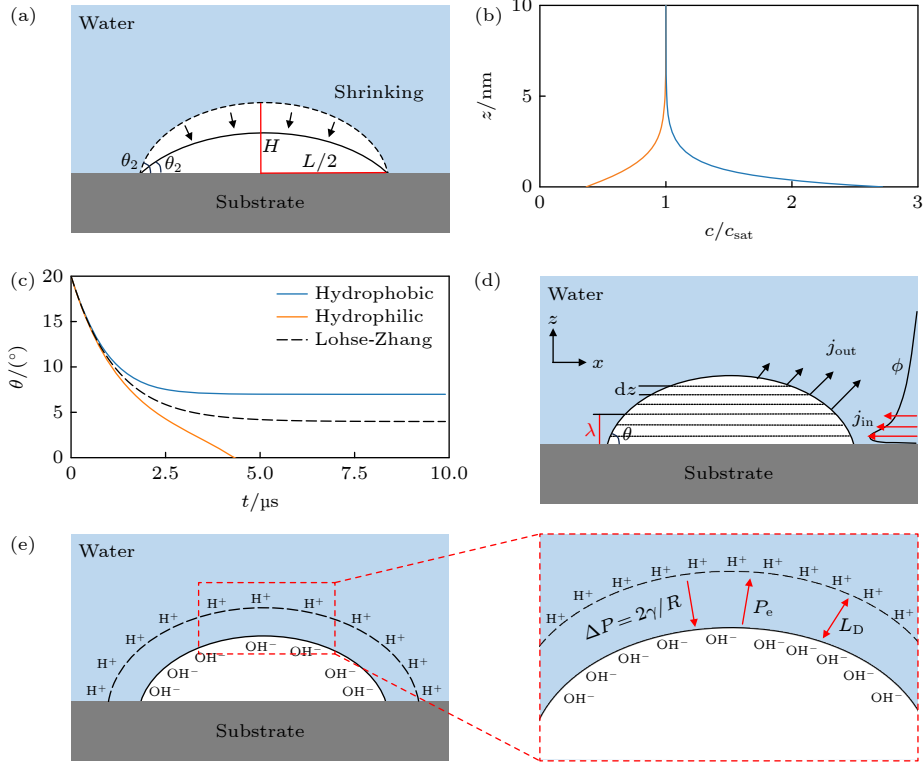


图 4 (a) 接触线钉扎模型示意图, 表面纳米气泡收缩时, 其横向直径 L 保持不变, 只改变其高度 H (即接触角 θ); (b) 气体浓度分布基底间距 z 的函数关系, 疏水基底 (蓝线) 与亲水基底 (橙线) 的对比^[13], 已获得授权; (c) 基于局部过饱和和模型预测的气泡随时间的演化过程^[13], 已获得授权; (d) 局部过饱和模型示意图: 特征距离 λ 以内气体的净流入抵消了 λ 以外气体的流出; (e) 界面电荷富集模型示意图, 气-液界面吸附多余的 OH^- 形成双电层结构, 产生的静电压强 P_e 可平衡 Laplace 压强 ΔP

Fig. 4. (a) Contact line pinning model, during nanobubble contraction, the lateral diameter L remains constant, while the height H (and thus the contact angle θ) varies; (b) gas concentration distribution as a function of substrate separation z , comparison between hydrophobic (blue line) and hydrophilic (orange line) substrates^[13]; (c) temporal evolution of nanobubbles predicted by the local oversaturation model^[13]; (d) schematic of the local oversaturation model, net gas influx within the characteristic distance λ counterbalances gas efflux outside λ , maintaining dynamic equilibrium; (e) interfacial charge enrichment model, excess OH^- adsorption at the gas-liquid interface forms an electric double layer, where the induced electrostatic pressure P_e balances the Laplace pressure ΔP .

泡体积的变化起到负反馈作用, 始终阻碍气泡体积的改变. 对比而言, Lohse 和 Zhang^[42] 以及 Chan 等^[43] 指出, 球形气泡难以长时间维持稳定状态的原因在于 Laplace 压强对球形气泡则是正反馈的, 总是加速气泡溶解.

2015 年, Lohse 和 Zhang^[42] 对接触线钉扎模型进行了完善与发展. 研究指出, 在溶解气体过饱和的液体环境中, 接触线钉扎于基底的表面纳米气泡, 仅当其接触角等于平衡接触角 θ_e 时, 才能实现稳定存在, 且针对平衡接触角进行了相应的定量描述. 基于扩散方程、Laplace 方程及亨利定律建立了钉扎气泡的动力学方程:

$$\frac{d\theta}{dt} = -\frac{4D}{L^2} \frac{c_s}{\rho_g} (1 + \cos\theta)^2 f(\theta) \left(\frac{L_c}{L} \sin\theta - \zeta \right), \quad (8)$$

其中, L 为气泡横向尺寸, D 为扩散系数, c_s 为溶

解气体饱和浓度, ρ_g 为气体密度, $f(\theta)$ 是一个与接触角相关的函数, L_c 为气泡的临界横向尺寸, 过饱和度 $\zeta = c_\infty/c_s - 1$ 定义为基底远处溶解气体浓度 c_∞ 高于饱和浓度 c_s 的百分比. 从 (8) 式可以看出, 对于气体欠饱和 ($-1 \leq \zeta < 0$) 时, 不存在稳定的表面纳米气泡, 因为此时 $d\theta/dt$ 始终为负, 气泡将随时间逐渐溶解直至接触角 $\theta = 0^\circ$. 然而, 对于气体过饱和 ($\zeta > 0$) 时, 存在一个稳定的平衡状态, 满足 $\frac{d\theta}{dt} = 0$, 即

$$\frac{L_c}{L} \sin\theta_e - \zeta = 0. \quad (9)$$

解得平衡接触角 θ_e :

$$\sin\theta_e = \zeta \frac{L}{L_c}. \quad (10)$$

根据 (10) 式, 当表面纳米气泡的初始接触角 $\theta < \theta_e$

时, 气泡将生长, 直至接触角达到 θ_e ; 若初始接触角 $\theta > \theta_e$ 时, 气泡将收缩, 直至接触角缩小至 θ_e .

接触线钉扎模型在解释表面纳米气泡的稳定性方面取得了重大突破. 该模型合理阐明了接触线钉扎的表面纳米气泡, 其动态行为与球形气泡存在显著差异, 能够在过饱和和液体环境中稳定存在. 然而, 该模型也存在一定的局限性. An 等^[44]通过实验观察发现, 即便整体液体环境中溶解气体的 $\zeta = 0$, 纳米气泡依然能够稳定存在数日, 这与接触线钉扎模型要求的 $\zeta > 0$ 直接冲突; 当液体的过饱和度和 ζ 恒定时, 模型预测表面纳米气泡的接触角应保持稳定, 但实验却观测到接触角随时间逐渐减小. Wang 等^[45]的实验研究指出, 在纳米结构基底体系中观察到表面纳米气泡的接触角及横向尺寸随疏水域特征尺寸的减小而显著降低, 无法通过钉扎模型解释.

此外, Nag 等^[46]利用电子显微镜观察到, 无接触线钉扎的表面纳米气泡仍能稳定存在超过 1000 s; Bull 等^[47]发现纳米气泡可在共聚物刷表面轻松移动, 这些现象对接触线钉扎模型的核心理论提出了挑战. 2025 年, Lan 等^[48]提出的理论为解决上述矛盾提供了新框架. 该理论通过引入表面能函数量化基底非均质性, 同时耦合气体扩散与接触线力学平衡. 研究表明, 钉扎强度由表面能差及钉扎半径共同决定, 相图分析表明稳定区间随表面能差扩大而显著拓宽, 揭示了疏水基底中气泡的长寿命机制; 接触线在纳米缺陷边界呈现“钉扎-脱钉-跳跃”动态行为, 横向力分析表明表面能差异诱导的钉扎力与跳跃力竞争, 导致气泡在均质区域发生滑移及在缺陷边界出现瞬时跳跃.

综上所述, 三相接触线钉扎模型为纳米气泡稳定性研究奠定了重要理论基础, 但其在复杂基底环境或极端条件下的解释能力仍需结合表面能非均质性与动态接触线力学进行修正与完善.

3.4 局部过饱和模型

接触线钉扎模型认为表面纳米气泡的稳定性严格依赖接触线的钉扎和整个液体环境中溶解气体的过饱和, 但局限性是无法解释纳米气泡依然能在未过饱和的液体环境中存活的现象^[44]. 局部过饱和模型在接触线钉扎模型基础上, 考虑了疏水基底对气体分子的疏水吸引力而导致的局部过饱和现象. 该模型指出: 过饱和度 ζ 在整个液体中是不

均匀的, 即使接触线钉扎的表面纳米气泡远处的液体环境未到达气体的过饱和, 基底附近的局部过饱和和依然能使纳米气泡稳定存在.

早在 2008 年, Brenner 和 Lohse^[11]提出的动态平衡模型中就指出, 疏水基底能够吸引气体分子, 在基底附近形成局部的气体过饱和区域. Tan 等^[13,49]整合了前人的想法, 在接触线钉扎模型的基础上, 考虑了疏水基底上的疏水吸引力对气体浓度空间分布的影响, 以便更全面地解释表面纳米气泡的稳定性. 通过对 (8) 式进行修正得到了新的表面纳米气泡动力学方程:

$$\frac{d\theta}{dt} = -\frac{Dc_s}{2\rho_g L^2 h} (1 + \cos\theta)^2 f(\theta) \int_0^h \left[\frac{2\gamma}{LP_0} \sin\theta - \zeta(z) \right] dz. \quad (11)$$

当表面纳米气泡处于稳定状态时, $d\theta/dt = 0$, 因此积分项必须为零:

$$\int_0^h \left[\frac{2\lambda}{LP_0} \sin\theta_e - \zeta(z) \right] dz = 0. \quad (12)$$

由于疏水吸引力的存在, 到疏水性固体基底距离为 z 处的气体浓度为

$$c(z) = c_\infty \exp\left(-\frac{\phi_0 e^{-z/\lambda}}{k_B T}\right), \quad (13)$$

其中, ϕ_0 为短程势能, 疏水性基底具有吸引势 ($\phi_0 < 0$), 亲水性基底具有排斥势 ($\phi_0 > 0$), 且 $|\phi_0| \sim k_B T$; λ 为相互作用 (吸引或排斥) 的特征距离 (约 1 nm). 上式预测了在疏水性固体基底附近会形成气体局部过饱和, 而在亲水性基底附近则呈现欠饱和, 分别为如图 4(b) 中蓝色和橙色曲线. 值得注意的是, 接触线钉扎模型认为气体浓度在整个液相环境是均匀分布的, 其过饱和度 ζ 基于基底远处的溶解气体浓度 c_∞ 定义; 而局部过饱和模型则认为, 由于基底附近疏水吸引力的作用, 液相环境中气体浓度呈非均匀分布, 将过饱和重新定义为距基底距离 z 的函数 $\zeta(z) = c(z)/c_s - 1$, 将 (13) 式代入可得

$$\zeta(z) = \frac{c_\infty}{c_s} \exp\left(-\frac{\phi_0 e^{-z/\lambda}}{k_B T}\right) - 1. \quad (14)$$

此时的过饱和度 ζ 与基底的疏水性 (ϕ 不同) 和距离基底的距离 (z) 相关.

结合 (14) 式和 (12) 式, 即可求解纳米气泡的动力学方程. 通过设定 $c_\infty = 2c_s$, $L = 100$ nm 及初始接触角 $\theta = 20^\circ$, 观察纳米气泡的动态演化过程,

如图 4(c) 所示. 图中显示, 在疏水基底 (蓝色曲线) 体系中, 局部过饱和模型所预测的纳米气泡平衡接触角 θ_e 要高于接触线钉扎模型^[42](Lohse-Zhang, 黑色虚线) 预测的理论值. 这是因为: 局部过饱和模型引入的疏水吸引势, 导致疏水基底附近的局部气体浓度高于接触线钉扎理论假设的均匀过饱和体系. 而在亲水性基底 (橙色曲线) 上, 由于基底附近存在的排斥势, 导致气体被排空, 纳米气泡不能稳定存在 ($\theta \rightarrow 0^\circ$).

在动态平衡模型^[11]中, 虽然也提到了疏水基底对气体分子有特殊的吸引力, 但该模型仅将疏水吸引用于论证在三相接触线附近发生的气体流入以抵消由 Laplace 压强驱动的发生在整个气泡表面持续且均匀分布的气体流出, 这导致需要对流或外驱动力来维持气体的流入和流出循环, 然而实验并为观察到这种外驱动力, 这是该模型的局限所在. 相比之下, 局部过饱和模型认为基底的疏水吸引力引起的气体浓度不均匀性同时驱动了气体的流入和流出. 具体而言, 在疏水基底的相互作用特征距离 λ 内的区域, 气体流入纳米气泡; 特征距离 λ 以外的区域, 气体流出纳米气泡, 当整个气泡的通量总和为零时, 纳米气泡达到一种动态平衡状态, 如图 4(d) 所示. 然而局部过饱和模型的局限在于需要确定基底附近短程势能 ϕ_0 和特征距离 λ 的具体值. 该模型中, 这些参数被近视设定为 $|\phi_0| \sim k_B T$, $\lambda \sim 1$ nm 量级. 尽管如此, 该模型有效弥补了动态平衡模型和接触线钉扎模型的不足, 更合理地解释了疏水基底上表面纳米气泡的超长寿命现象.

3.5 界面电荷富集模型

近年来, 界面电荷富集效应对表面纳米气泡稳定性的调控作用逐渐成为研究热点. 已经证明, 体相纳米气泡的稳定性与气-液界面电荷富集而形成的双电层结构密切相关^[50-52]. 基于此, 表面纳米气泡可能遵循相似的稳定机制: 气泡的气-液界面会优先吸附多余的 OH⁻ 形成带负电的表面层, 并通过静电引力吸引 H⁺ 形成稳定的双电层结构, 如图 4(e) 所示. 该结构产生的静电压强 (P_e) 可在一定范围内平衡因表面张力引起的 Laplace 压强 ($\Delta P = 2\gamma/R$), 从而起到稳定纳米气泡的作用.

2023 年, Chang 等^[14] 利用表面等离子体共振显微镜 (surface plasmon resonance microscopy,

SPRM) 技术实时定量测量单个表面纳米气泡的溶解动力学, 成功证实了表面纳米气泡的稳定性同样受到界面电荷富集的影响. 研究发现, 在高浓度非电解质溶液 (如葡萄糖溶液) 和去离子水中, 纳米气泡能够稳定存在数小时. 而在高离子强度溶液中, 表面纳米气泡的寿命显著缩短: 随着高浓度电解质溶液的加入, 大量的正离子和负离子涌入双电层, 导致 Debye 长度 (L_D) 急剧减小, 当 L_D 减小至与离子半径相当时, 纳米气泡界面处的表面电荷密度大幅降低, 导致 P_e 不足以平衡 Laplace 压力, 从而导致气泡快速溶解.

界面电荷模型的提出, 为表面纳米气泡的稳定性理论提供了新视角: 接触线钉扎决定几何约束, 动态平衡控制气体交换, 而电荷富集则从静电相互作用角度解释环境响应性. 该模型深入探讨了表面电荷富集对纳米气泡稳定性的影响, 不仅增进了对纳米气泡稳定性的理解, 还为纳米气泡在不同领域的应用提供了重要的理论依据.

3.6 内部高密度模型

传统宏观理论认为纳米气泡内部气体密度接近常规气相 (如空气密度 1.25 kg/m³), 但该理论无法解释表面纳米气泡的异常稳定性. 与之相对, 内部高密度模型指出, 纳米气泡内部气体呈凝聚态高密度分布, 这种高密度状态显著降低了气泡内气体分子向液相的扩散速率, 并且高密度导致的气泡内部高强可部分抵消 Laplace 压强, 从而有效延缓了气泡的溶解.

该理论模型的基础最早由 Wang 等^[53] 于 2008 年通过分子动力学 (molecular dynamics, MD) 模拟建立. 研究发现, 在石墨/水界面形成的氮气 (N₂) 和氢气 (H₂) 纳米气泡内部气体密度远高于周围液相环境气体状态, 可分别达到液态氮密度的 41% 和液态氢密度的 52%, 首次从分子层面揭示了纳米受限空间内气体的凝聚态特征. 同年, Zhang 等^[54] 基于理论计算证实, 纳米气泡内部高密度对其稳定性的关键作用. 基于经典扩散理论推导出气泡的动力学方程:

$$\frac{dR}{dt} = -\frac{2D\gamma}{Rk\rho_g} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} \right), \quad (15)$$

其中 k 和 ρ_g 分别为亨利常数和气泡内的气体密度. 然而, 对于纳米气泡而言, 其半径 $R \ll \sqrt{\pi Dt}$, 可得:

$$\frac{dR}{dt} = -\frac{2D\gamma}{R^2k\rho_g} \quad (16)$$

两边同时积分, 并根据 MacLeod-Sugden 经验公式:

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

其中 M , A 和 ρ_l 分别为液体的分子质量、等张比容和液体的密度. 计算得气泡的寿命为

$$t_1 = \frac{kR_0^3}{6D\gamma_0} \frac{\rho_g}{(1 - \rho_g/\rho_l)^4}, \quad (17)$$

其中 γ_0 为液体宏观尺度下的表面张力. 通过方程 (17) 分析可知, 如果气泡内部存在很高的气体密度 ρ_g , 其寿命将会得到极大的提高. 以一个半径 $R_0 = 30 \text{ nm}$ 的 N_2 纳米气泡为例, 当其密度从宏观密度 1.25 kg/m^3 增加到液氮密度的 60% 时, 其寿命可从 $0.2 \text{ }\mu\text{s}$ 延长至 1.1 ms , 为内部高密度模型的合理性提供了关键理论支撑.

近年来, 实验技术的突破为高密度模型提供了直接证据. 2019 年, Wang 等 [55] 通过原子力显微镜力谱技术结合 Lifshitz 理论计算, 发现表面纳米气泡内基底附近的气体密度比标准温度和压力条件下高出约 3 个数量级. 2020 年, Zhou 等 [45] 利用软 X 射线透射成像技术 (scanning transmission X-ray microscopy, STXM) 对氧气 (O_2) 纳米气泡内部气体密度进行测定, 发现其内部密度为大气压条件下空气密度的 76—123 倍, 同时观察到周围液相处于高度过饱和状态, 氧浓度比平衡条件下的氧溶解度高 3 个数量级. 此外, MD 模拟进一步表明, 高密度导致纳米气泡内气体扩散系数远低于周围液相中的气体分子, 有效抑制了气体逃逸. 2023 年, Sun 等 [56] 创新性地构建了单实体电化学检测体系, 通过铂纳米颗粒表面催化产生的氧纳米气泡, 结合 MD 模拟计算得气泡内部氧密度达 1046 kg/m^3 (接近液态氧密度 1141 kg/m^3), 首次基于单实体电化学方法实现了单个纳米气泡内气体密度的定量测定.

上述多尺度研究表明, 纳米气泡内部并非传统理想气体体系, 而是呈现高密度凝聚态特征. 高密度状态通过抑制分子扩散降低气体逃逸速率, 同时高密度导致的气泡内部高压可部分抵消 Laplace 压强. 此外, 周围液相的持续过饱和状态为气泡提供气体补充, 形成动态平衡. 这些机制的协同作用共同维持了表面纳米气泡的稳定性. 内部高密度模型的建立不仅为阐释纳米气泡的异常稳定性提供

了一个全新的视角, 也为基于密度调控的纳米气泡工程化应用奠定了科学基础.

4 表面纳米气泡的生物医学应用

表面纳米气泡的独特物理化学特性使其在生物医学领域展现出显著优势: 纳米级尺寸分布赋予其血管外渗能力, 可通过增强渗透与滞留效应 (EPR 效应) 在肿瘤组织选择性蓄积; 超长循环半衰期源于表面活性剂形成的污染屏障抑制气体逸散和有效抵抗血流剪切力, 使其在体循环中保持功能完整性; 快速动态响应特性可在外场 (如超声、激光) 刺激下产生局部高压和自由基, 实现物理-化学协同治疗, 可工程化界面特性支持靶向配体修饰, 提升病灶特异性识别能力.

基于表面纳米气泡优异的声学响应特性, 可作为新型超声造影剂. 其稳定的空腔结构能够显著增强超声回波信号, 提高成像分辨率和诊断准确性, 在肿瘤早期诊断等领域具有重要应用价值. Yang 等 [3] 通过将 Affibody 分子修饰到纳米气泡表面, 制备了具有特异性人表皮生长因子受体 2 (HER2) 的纳米气泡 (NB-Affibody). 在体外实验中, NB-Affibody 能够特异性地结合到 HER2 过表达的肿瘤细胞表面, 显示出较高的亲和力. 在体内实验中, NB-Affibody 在肿瘤组织中表现出显著的超声增强效果, 其峰值强度达到 $(104.5 \pm 2.1) \text{ dB}$, 较未结合 Affibody 的纳米气泡增强 47.3%. 在超声增强应用中, 纳米气泡的物理参数至关重要. Yang 等 [3] 所制备的纳米气泡 (NBs) 平均直径为 $(478.2 \pm 29.7) \text{ nm}$. 考虑到肿瘤血管内皮间隙 (孔隙尺寸范围约 380—780 nm), 该尺寸的气泡可基于增强渗透与滞留 (EPR) 效应, 有效通过血管间隙并蓄积于肿瘤组织. 此外, 实现有效的超声增强效果对气泡的定量指标有严格要求, 包括需要尺寸分布均一、浓度足以提供显著的信号增强, 以及在体内需有足够长的半衰期覆盖整个成像周期. 在稳定性调控方面, 采用低溶解度气体制备纳米气泡, 可显著减缓气泡内气体向周围液体的扩散速率; 同时, 纳米气泡均由磷脂壳层包覆, 形成表面物理屏障, 可有效减少气体逃逸和受外力的影响.

表面纳米气泡凭借纳米级尺寸分布与快速动态响应等特性, 使其在生物膜去除与抗菌消毒方面也表现出应用潜力. 研究表明 [4], 表面纳米气泡其

超强渗透能力,可突破细胞外聚合物 (extracellular polymeric substances, EPS) 的物理屏障,直接破坏生物膜三维结构;其次还能通过降低表面张力的方法,促使细菌从表面脱落,实现微生物的有效剥离.此外,纳米气泡的瞬态力学响应特性有独特的灭菌效果:由 Laplace 方程推算出表面纳米气泡内部存在巨大的压强,当气泡破裂时,其储存的能量能在瞬间释放,产生高压冲击波,同时生成活性氧和羟基自由基,可使细菌失去活性,进而达到抗菌消毒的作用.

然而,表面纳米气泡在生物医学应用面临两大不可忽视的挑战:动态生物环境中的稳定性衰减与非靶向生物安全性风险.前者源于血流剪切力和病灶微环境的 pH 波动引发的非受控破裂,导致成像信号衰减;后者则因非靶向区气泡泯灭产生的瞬态高压与羟基自由基可能造成对正常组织的损伤.上述问题本质与纳米气泡气液界面动态稳定性密切相关,基于多尺度稳定性理论模型构建可能优化路径:1) 多物理场耦合调控:结合电场诱导界面电荷富集与温度梯度驱动局部过饱和,通过外场协同作用同时满足界面电荷富集模型和局部过饱和模型的稳定性判据;2) 表面工程改性:构建仿生钉扎微纳结构,结合超疏水涂层修饰,以增强接触线钉扎效应;3) 核壳结构包覆:基于污染屏障模型,通过脂质双层包覆构建人工扩散屏障,降低气泡界面表面张力,并形成分子级气体扩散能垒.根据上述策略,有望提升表面纳米气泡的动力学稳定性,有效延长其存续时间,为推动其在超声成像和抗菌消毒中的应用奠定理论基础.

5 总结与展望

表面纳米气泡的发现与研究历程深刻揭示了纳米尺度气-液界面体系的复杂性.自其作为疏水表面长程作用力的来源解释被提出以来,这一纳米级气态域的存在性争议推动了界面科学表征技术的革新.原子力显微镜 (AFM) 的纳米力学解析能力、快速冷冻断裂技术 (RCF) 的瞬态捕捉特性以及全内反射荧光显微镜 (TIRFM) 的界面敏感特性,共同构建了表面纳米气泡从假说走向实证的技术基石.随着存在性共识的确立,研究焦点逐步转向其异常稳定性的机制解释.经典热力学框架下,纳米气泡因巨大 Laplace 压驱动应在微秒级时间

尺度溶解,而实验观测却揭示其在特定条件下可维持数小时至数天的亚稳态.这一根本性矛盾催生了多视角理论模型的构建:污染屏障模型从表面污染物抑制气体扩散角度阐释气泡稳定性;动态平衡模型强调通过气液界面持续的气体交换维持平衡;接触线钉扎模型通过三相接触线动力学约束气泡形貌演化;局部过饱和模型与界面电荷富集模型则分别从基底对气体的特殊吸引力和双电层的静电相互作用调节提供气泡稳定性解释;而内部高密度模型则通过气泡内部气体呈凝聚态高密度分布阐释其异常稳定性.这些理论为解释表面纳米气泡的稳定性提供了不同的视角.但是,目前对于表面纳米气泡稳定性的完善理解仍然存在很多的挑战,需要进一步的理论探究和实验验证.

表面纳米气泡凭借其纳米级尺寸、快速动态响应及良好的生物相容性,已在超声成像增强和抗菌消毒等方向展现出独特的优势.然而,表面纳米气泡在生物医学应用面临两大不可忽视的挑战:动态生物环境中的稳定性衰减与非靶向生物安全性风险.前者源于血流剪切力和病灶微环境的 pH 波动引发的非受控破裂,导致成像信号衰减;后者则因非靶向区气泡泯灭产生的瞬态高压与羟基自由基可能造成对正常组织的损伤.

为突破当前表面纳米气泡稳定性机制以及应用的局限,首先要努力提升检测系统的分辨率和灵敏度,实现对纳米气泡更细微特征与更复杂行为的捕捉,为理论模型的构建和优化提供更丰富、更精准的实验数据,推动理论研究的深入发展.其次,根据其稳定性机制进行定向优化设计以实现临床应用转化突破,比如开发仿生体系、构建智能响应系统以及建立标准化评估体系.最后,基于表面纳米气泡的独特性质,探索其在更多领域的创新应用.鼓励物理学、化学、生物学、工程学等多个学科之间的交流合作,共同推动表面纳米气泡研究的深度与广度.跨学科的合作将有助于突破单一学科的局限,促进相关技术的成熟与发展.总之,表面纳米气泡作为一种连接微观世界与宏观现象的桥梁,不仅为我们提供了新的科学研究视角,也为技术革新带来了无限可能.随着研究的不断深入,相信表面纳米气泡将在更多领域展现出其独特魅力与应用潜力.

参考文献

- [1] Lentacker I, De Cock I, Deckers R, De Smedt S C, Moonen C T W 2014 *Adv. Drug Delivery Rev.* **72** 49
- [2] Zhou X Y, Guo L, Shi D D, Duan S J, Li J 2019 *Nanoscale Res. Lett.* **14** 24
- [3] Yang H L, Cai W B, Xu L, Liu X H, Qiao Y B, Li P, Wu H, Yang Y L, Zhang L, Duan Y Y 2015 *Biomaterials* **37** 279
- [4] Rafeeq S, Ovissipour R 2021 *Foods* **10** 2154
- [5] Epstein P S, Plesset M S 1950 *J. Chem. Phys.* **18** 1505
- [6] Ljunggren S, Eriksson J C 1997 *Colloids Surf. A* **129** 151
- [7] Yang J W, Duan J M, Fornasiero D, Ralston J 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 6139
- [8] Zhang X H, Quinn A, Ducker W A 2008 *Langmuir* **24** 4756
- [9] Batchelor D V, Armistead F J, Ingram N, Peyman S A, McLaughlan J R, Coletta P L, Evans S D 2022 *Langmuir* **38** 13943
- [10] Ducker W A 2009 *Langmuir* **25** 8907
- [11] Brenner M P, Lohse D 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 214505
- [12] Zhang X H, Chan D Y, Wang D Y, Maeda N 2013 *Langmuir* **29** 1017
- [13] Tan B H, An H J, Ohl C D 2018 *Phys. Rev. Lett.* **120** 164502
- [14] Chang A S, Niu B, Liu J, Han H R, Zhang Z B, Wang W 2023 *Particuology* **81** 128
- [15] Zhou L M, Wang X Y, Shin H J, Wang J, Tai R Z, Zhang X H, Fang H P, Xiao W, Wang L, Wang C L 2020 *J. Am. Chem. Soc.* **142** 5583
- [16] Koshiyama K, Wada S 2016 *Sci. Rep.* **6** 28164
- [17] Lohse D, Zhang X H 2015 *Rev. Mod. Phys.* **87** 981
- [18] Tan B H, An H J, Ohl C D 2021 *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **53** 101428
- [19] Sun L, Zhang F H, Guo X M, Qiao Z M, Zhu Y, Jin N, Cui Y, Yang W M 2022 *Particuology* **60** 99
- [20] Parker J L, Claesson P M, Attard P 1994 *J. Phys. Chem.* **98** 8468
- [21] Ishida N, Sakamoto M, Miyahara M, Higashitani K 2000 *Langmuir* **16** 5681
- [22] Lou S T, Ouyang Z Q, Zhang Y, Li X J, Hu J, Li M Q, Yang F J 2000 *J. Vac. Sci. Technol. B: Microelectron. Nanometer Struct. Process. Meas. Phenom.* **18** 2573
- [23] Ishida N, Inoue T, Miyahara M, Higashitani K 2000 *Langmuir* **16** 6377
- [24] Holmberg M, Kühle A, Garnæs J, Mørch K A, Boisen A 2003 *Langmuir* **19** 10510
- [25] Motornov M, Sheparovych R, Tokarev I, Roiter Y, Minko S 2007 *Langmuir* **23** 13
- [26] Shen G X, Zhang X H, Ming Y, Zhang L J, Zhang Y, Hu J 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 4029
- [27] Ball P 2003 *Nature* **423** 25
- [28] Zhang X H, Khan A, Ducker W A 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 136101
- [29] Zhang X H 2008 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10** 6842
- [30] Mezger M, Reichert H, Schöder S, Okasinski J, Schröder H, Dosch H, Palms D, Ralston J, Honkimäki V 2006 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **103** 18401
- [31] Steitz R, Gutberlet T, Hauss T, Klösgen B, Krastev R, Schemmel S, Simonsen A C, Findenegg G H 2003 *Langmuir* **19** 2409
- [32] Switkes M, Ruberti J W 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 4759
- [33] Chan C U, Ohl C D 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 174501
- [34] Barnes G T 1986 *Adv. Colloid Interface Sci.* **25** 89
- [35] Dressaire E, Bee R, Bell D C, Lips A, Stone H A 2008 *Science* **320** 1198
- [36] Zhang X H, Li G, Maeda N, Hu J 2006 *Langmuir* **22** 9238
- [37] German S R, Wu X, An H J, Craig V S, Mega T L, Zhang X H 2014 *ACS Nano* **8** 6193
- [38] Dietrich E, Zandvliet H J, Lohse D, Seddon J R 2013 *J. Phys.: Condens. Matter* **25** 184009
- [39] Weijs J H, Lohse D 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 054501
- [40] Liu Y W, Wang J J, Zhang X R, Wang W C 2014 *J. Chem. Phys.* **140** 054705
- [41] Liu Y W, Zhang X R 2014 *J. Chem. Phys.* **141** 134702
- [42] Lohse D, Zhang X H 2015 *Phys. Rev. E* **91** 031003
- [43] Chan C U, Arora M, Ohl C D 2015 *Langmuir* **31** 7041
- [44] An H J, Tan B H, Zeng Q Y, Ohl C D 2016 *Langmuir* **32** 11212
- [45] Wang L, Wang X Y, Wang L S, Hu J, Wang C L, Zhao B Y, Zhang X H, Tai R Z, He M D, Chen L Q 2017 *Nanoscale* **9** 1078
- [46] Nag S, Tomo Y, Teshima H, Takahashi K, Kohno M 2021 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23** 24652
- [47] Bull D S, Nelson N, Konetski D, Bowman C N, Schwartz D K, Goodwin A P 2018 *J. Phys. Chem. Lett.* **9** 4239
- [48] Lan L L, Pan Y C, Zhou L M, Kuang H, Zhang L J, Wen B H 2025 *J. Colloid Interface Sci.* **678** 322
- [49] Tan B H, An H J, Ohl C D 2019 *Phys. Rev. Lett.* **122** 134502
- [50] Zhang H G, Guo Z J, Zhang X R 2020 *Soft Matter* **16** 5470
- [51] Ma X T, Li M B, Pfeiffer P, Eisener J, Ohl C D, Sun C 2022 *J. Colloid Interface Sci.* **606** 1380
- [52] Bunkin N F, Shkirin A V, Suyazov N V, Babenko V A, Sychev A A, Penkov N V, Belosludtsev K N, Gudkov S V 2016 *J. Phys. Chem. B* **120** 1291
- [53] Wang C L, Li Z X, Li J Y, Xiu P, Hu J, Fang H P 2008 *Chin. Phys. B* **17** 2646
- [54] Zhang L J, Chen H, Li Z X, Fang H P, Hu J 2008 *Sci. China, Ser. G* **51** 219
- [55] Wang S, Zhou L M, Wang X Y, Wang C L, Dong Y M, Zhang Y, Gao Y X, Zhang L J, Hu J 2019 *Langmuir* **35** 2498
- [56] Sun Z H, Gu Z H, Ma W 2023 *Anal. Chem.* **95** 3613

REVIEW

Stability mechanisms of surface nanobubbles*

ZHANG Zhaowei¹⁾ WANG Yanyun²⁾ FAN Haiming²⁾ JING Guangyin^{1)†}

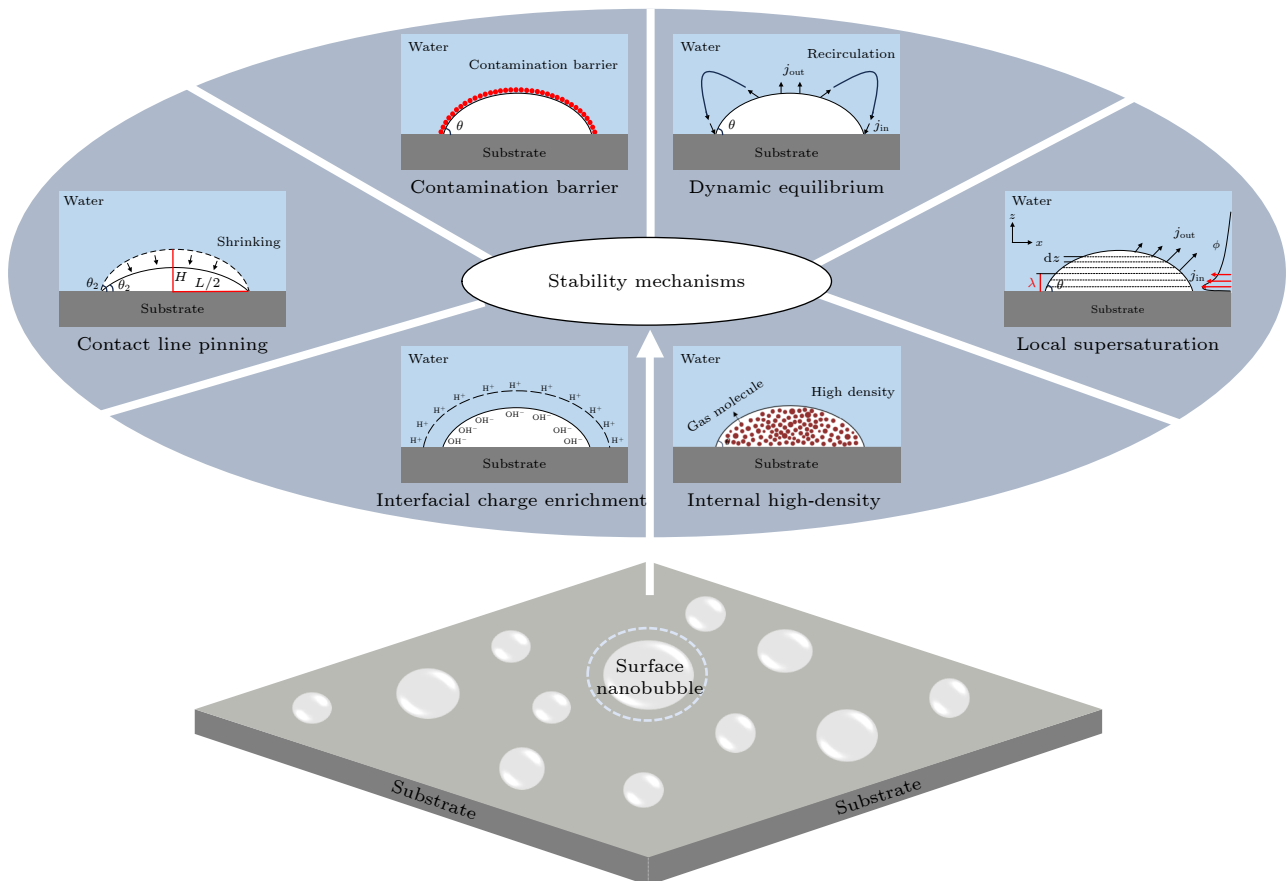
1) (School of Physics, Northwest University, Xi'an 710127, China)

2) (Center for Nano-biomedical Engineering, College of Chemistry and Materials Science, Northwest University, Xi'an 710127, China)

(Received 22 April 2025; revised manuscript received 3 June 2025)

Abstract

Surface nanobubbles, as nanoscale gaseous domains spontaneously formed at solid-liquid interfaces, exhibit significant potential applications in the biomedical field due to their unique nanoscale size effects, rapid dynamic response characteristics, and favorable biocompatibility. In ultrasonic imaging, surface nanobubbles enhance tissue acoustic contrast by generating strong harmonic scattering signals through nonlinear oscillation under stable cavitation. In antibacterial disinfection applications, the rupture of surface nanobubbles generates a transient high pressure, which synergizes with oxidative damage mediated by reactive oxygen species /hydroxyl radicals to achieve efficient bacterial inactivation. However, in physiological environments, blood flow shear



* Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2021YFA1201401) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 82320108012).

† Corresponding author. E-mail: jing@nwu.edu.cn

stress and pH fluctuations may induce premature rupture of surface nanobubbles, leading to imaging signal attenuation or risks of non-specific tissue damage, rendering their stability a critical factor determining functional efficacy and biosafety. Notably, the experimental observation of surface nanobubble lifetimes (ranging from hours to days) significantly contradicts the dissolution behavior within microseconds predicted by classical thermodynamic theory, which urgently demands the construction of theoretical models of stability. Although existing theoretical models have elucidated the stability mechanisms of surface nanobubbles from multiple perspectives, they are limited by the lack of intrinsic correlation and inherent limitations, thereby restricting targeted optimization of stability: the contamination barrier model emphasizes that surfactant adsorption inhibits gas diffusion; the dynamic equilibrium model explains that stability arises from the dynamic balance of gas exchange at the gas-liquid interface; the contact line pinning model reveals that substrate heterogeneity constrains the evolution of the three-phase contact line; the local supersaturation model proposes that local high-concentration gas layers formed by substrate adsorption delay dissolution; the interfacial charge enrichment model suggests that electrostatic pressure from the double layer counteracts the Laplace pressure driving dissolution; the internal high-density model assumes that the condensed high-density gas inside reduces diffusion rate and partially counteracts the Laplace pressure. This review systematically summarizes the research progress of the stability mechanisms of surface nanobubbles. It first reviews the discovery history of surface nanobubbles, then deeply analyzes the core mechanisms, intrinsic correlations, and limitations of the aforementioned theoretical models. Finally, it examines the technical challenges faced by surface nanobubbles with the application examples in the biomedical field, and proposes potential optimization strategies and future perspectives based on their theoretical models of stability.

Keywords: surface nanobubbles, stability, theoretical models

PACS: 68.03.-g, 68.08.-p, 68.43.-h, 82.70.Rr

DOI: [10.7498/aps.74.20250521](https://doi.org/10.7498/aps.74.20250521)

CSTR: [32037.14.aps.74.20250521](https://cstr.cn/32037.14.aps.74.20250521)



表面纳米气泡的稳定性机制

张照威 王燕云 樊海明 经光银

Stability mechanisms of surface nanobubbles

ZHANG Zhaowei WANG Yanyun FAN Haiming JING Guangyin

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 166801 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20250521

CSTR: 32037.14.aps.74.20250521

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250521>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

高温化学非平衡与表面微孔隙效应对边界层稳定性影响

Influence of high-temperature chemical non-equilibrium and surface micropore effect on boundary layer stability

物理学报. 2025, 74(12): 124701 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250269>

驻波场中环状空化泡聚集结构的稳定性分析

Stability analysis of ring-like cavitation bubble cluster structure in standing wave field

物理学报. 2024, 73(8): 084301 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231956>

单空位缺陷对二维 δ -InSe 稳定性的影响

Effect of single vacancy defects on two-dimensional δ -InSe stability

物理学报. 2024, 73(4): 043102 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20230904>

声空化场中球状泡团的结构稳定性分析

Structural stability analysis of spherical bubble clusters in acoustic cavitation fields

物理学报. 2024, 73(8): 084303 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20232008>

液体薄层中环链状空化泡云结构稳定性分析

Structure stability of cyclic chain-like cavitation cloud in thin liquid layer

物理学报. 2022, 71(8): 084303 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212257>

磁场对二元合金凝固过程中糊状层稳定性的影响

Effect of magnetic field on stability in mushy layer during binary alloy solidification

物理学报. 2021, 70(6): 066401 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201748>