



力学进展
Advances in Mechanics

微纳尺度界面稳定特性与演化机制: 从纳米气泡到纳米液滴

马晓彤, 厉明波, 高雅温, 陈昌盛, 孙超

Interfacial Stability Mechanisms at the Micro- and Nanoscale: From Nanobubbles to Nanodroplets

MA Xiaotong, LI Mingbo, GAO Yawen, CHEN Changsheng, and SUN Chao

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.6052/1000-0992-26-024>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

固体界面不稳定性研究现状、应用及挑战

Progresses, applications, and challenges of interface instability in solids

力学进展. 2024, 54(4): 771–822

微纳成型力学

Nanofabrication through forming: Techniques and mechanics

力学进展. 2022, 52(1): 153–179

通气超空泡稳定性机理与调控研究进展

Research progress on the stability mechanism and control of ventilated supercavitation

力学进展. 2025, 55(1): 175–217

范德华作用依赖的微纳系统力学行为

Mechanical behaviors of micro–nano systems associated with van der Waals interaction

力学进展. 2024, 54(4): 739–770

固液界面的力电化学耦合及在电催化体系中的应用

The electro–chemo–mechanical coupling at the solid–liquid interfaces and its applications to electrocatalysis

力学进展. 2022, 52(2): 221–252

深水表面有限振幅周期波的稳定性

Stability of periodic waves of finite amplitude on the surface of a deep fluid

力学进展. 2021, 51(4): 920–930



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

微纳尺度界面稳定特性与演化机制： 从纳米气泡到纳米液滴

马晓彤¹ 厉明波² 高雅温³ 陈昌盛⁴ 孙超^{3,*}

¹ 西安交通大学航天航空学院, 西安 710049

² 上海交通大学船舶海洋与建筑工程学院, 上海 200240

³ 清华大学能源与动力工程系, 北京 100084

⁴ 中国矿业大学低碳能源与动力工程学院, 徐州 221116

摘 要 微纳尺度气液与液液界面广泛存在于自然界与工程系统中, 其物理力学行为在尺度效应作用下显著不同于宏观体系. 纳米气泡与纳米液滴具有典型的软物质界面结构, 能够在极高拉普拉斯压强下长期稳定存在, 形成了著名的“稳定性悖论”: 对纳米气泡而言, 其长期稳定存在显著偏离爱泼斯坦-普莱塞特扩散模型的经典预测; 而对纳米液滴而言, 则表现出超出奥斯特瓦尔德熟化理论适用范围的非平衡稳定行为. 以连续介质力学与统计热力学为理论框架, 系统综述了表面纳米气泡、体相纳米气泡及纳米液滴的稳定性机理与演化规律. 重点分析了表面纳米气泡中接触线钉扎与界面气体过饱和对扩散过程的调制作用, 阐述了体相纳米气泡中界面电荷积累、离子特异性吸附及扩散屏蔽构建稳定性物理机制, 并总结了其对溶液环境及力学扰动的非线性响应特征. 进一步评述了多组分溶液体系中纳米液滴成核动力学及无表面活性剂微乳液中熵致的亚稳态稳定机制. 最后, 通过比较曲率效应、界面张力修正及界面分子排布, 构建了纳米气泡与纳米液滴的物理力学图像, 并展望了相关跨尺度建模、原位表征技术及能源环境领域的应用前景.

关键词 纳米气泡, 纳米液滴, 气液界面, 稳定性, 微纳流体

中图分类号: 文献标识码: A

DOI: [10.6052/1000-0992-26-024](#) CSTR: [32046.14.1000-0992-26-024](#)

收稿日期: 2026-01-01; 录用日期: 2025-03-04; 在线出版日期: 2025-05-06

* E-mail: chaosun@tsinghua.edu.cn

引用方式: 马晓彤, 厉明波, 高雅温, 陈昌盛, 孙超. 微纳尺度界面稳定特性与演化机制: 从纳米气泡到纳米液滴. 力学进展, 待出版

Ma X T, Li M B, Gao Y W, Chen C S, Sun C. Interfacial Stability Mechanisms at the Micro- and Nanoscale: From Nanobubbles to Nanodroplets. *Advances in Mechanics*, in press

© 2026 《力学进展》版权所有

1 引言

微纳米尺度的气液界面现象近年来受到跨学科领域的广泛关注. 在物理学上, 涉及流体力学中的界面稳定性、相变动力学等基本问题; 在化学工程和材料科学中, 纳米气泡和纳米液滴影响催化反应、分离过程和材料的润湿性调控; 在生物学领域, 气液界面过程与细胞生物膜相互作用、药物递送等密切相关; 在工程应用中, 超疏水减阻 (Rothstein, 2010)、水处理 (Temesgen et al. 2017)、石油采收 (Taman et al. 2025)、电解制氢 (Angulo et al. 2020)、疾病诊疗 (Ferrara et al. 2007) 等都涉及稳定的微纳尺度气泡或液滴. 在流体输运过程中, 气-液-固界面始终扮演着物质与能量交换的关键角色. 在宏观尺度下, 流体的行为通常由体积力主导, 表面力往往作为边界条件或修正项存在. 随着现代精密制造与探测技术的发展, 研究视野逐渐从宏观多相流深入至纳米尺度 (1 ~ 1000 nm). 在这一尺度下, 流体的物理行为发生了根本性转变: 体积力的影响微乎其微, 而表面力开始主导界面的演化过程 (Squires et al. 2005). 这种显著的“尺度效应”不仅赋予了微纳气液界面独特的物理化学性质, 也引发了经典流体力学与热力学理论在微观极限下的适用性危机. 其中, 如图 1 所示, 纳米气泡 (Nanobubbles) 与纳米液滴 (Nanodroplets) 作为两类典型的软物质界面, 其违反直觉的超常稳定性成为了过去二十年来流体力学、胶体界面科学与物理化学交叉领域最具挑战性的科学谜题之一 (Alheshibri et al. 2016; Lohse et al. 2015a; 张雪花 et al. 2004; 张立娟 et al. 2018).

在经典热力学框架下, 弯曲界面的力学平衡由著名的 Young-Laplace 方程描述. 该方程指出, 弯曲界面两侧存在压强差 Δp , 其大小与界面张力 γ 成正比, 与曲率半径 R 成反比

$$\Delta p = p_{\text{in}} - p_{\text{out}} = \frac{2\gamma}{R} \quad (1)$$

对于宏观气泡或液滴, 这一附加压强通常可以忽略不计. 然而, 当特征尺度缩小至纳米量级, 拉普拉斯压强差将急剧攀升. 以纯水中半径为 100 nm 的气泡为例, 若水的表面张力为 72 mN/m, 气泡内部将承受高达约 1.44 MPa (约 14 个大气压) 的巨大附加压强. 这种力学上的高压状态必然导致严重的热力学不稳定性. 对于纳米气泡, 根据 Henry 定律, 气体的溶解度与分压成正比, 意味着气泡界面处的液层处于极度的气体过饱和状态 (Zhang X H, Lu, et al. 2015). 对于纳米液滴, 根据 Kelvin 方程, 高曲率导致液滴表面的饱和蒸气压或溶解度显著高于平液面. 而物质的跨相迁移过程, 则遵循 Fick 扩散定律, 通过分子扩散作用迅速从分散相传递至连续相 (Factorovich et al. 2014).

基于上述物理图像, Epstein 和 Plesset 于 1950 年建立了经典的气泡溶解模型 (E-P 理论) (Epstein et al. 1950). 该理论预测, 在没有持续气体补给的条件下, 纳米气泡将在表面张力驱动下迅速收缩, 进而导致拉普拉斯压强进一步升高, 形成正反馈的加速溶解过程. 计算表明, 100 nm 的氮气泡在水中的理论生存时间仅为微秒 (μs) 量级. 从经典热力学与相变动力学的角度看, 微小的纳米液滴同样应通过 Ostwald 熟化机制失稳, 即由于曲率诱导的化学势差, 小液滴不断溶解并通过扩散向大液滴输运, 从而形成“大液滴吞噬小液滴”的过程. 1961 年, Lifshitz、Slyozov 和 Wagner 提出的 LSW 理论表明, 该过程不可避免地导致粒径分布随时间展宽, 并最终驱动体系

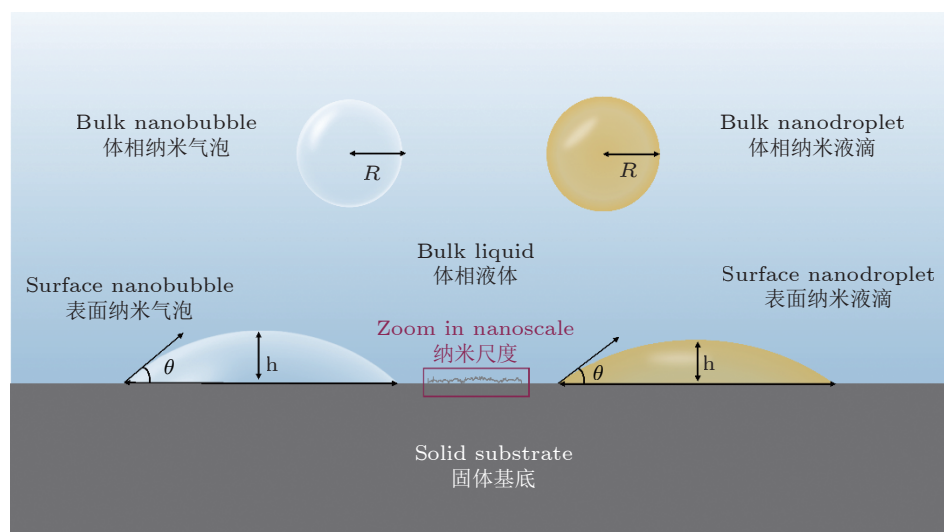


图 1

纳米气泡与纳米液滴示意图

走向宏观相分离 (Lifshitz et al. 1961; Wagner, 1961). 在纳米尺度下, 由于 Kelvin 效应显著增强, 奥斯特瓦尔德熟化的时间尺度被进一步压缩, 经典理论甚至预言纳米液滴应在极短时间内消失 (Ratke et al. 2002).

然而, 自然界的真实表现并未遵循这一经典理论预期. 自 20 世纪 90 年代以来, 一系列违背经典理论预言的实验现象开始浮出水面, 引发了学术界长达三十年的争论与探索. 这一领域的探索始于 1994 年. Parker 等 (Parker et al. 1994) 用表面力仪测量疏水表面间的相互作用力时, 发现了一种作用范围远超 DLVO 理论预测 (> 100 nm) 的长程引力, 且力曲线呈现出台阶状的不连续性. 他们大胆推测, 这种异常引力源于表面存在的纳米级气泡桥接 (Bridging bubbles). 然而, 这一假说由于与经典理论相悖在当时遭受了猛烈抨击. 转折点出现在 2000 年前后, Ishida 等 (Ishida et al. 2000) 和 Lou 等 (Lou et al. 2000) 分别独立地利用轻敲模式原子力显微镜 (Tapping-mode AFM), 在水下疏水硅片和云母表面直接拍摄到了这些球冠状的纳米级结构. 随后的 2001 年, Tyrrell 和 Attard (Tyrrell et al. 2001) 报道了更为详尽的观测结果, 清晰展示了这些结构独特的“微薄饼” (Micro-pancakes) 形态, 并证实其正是产生长程疏水引力的实体. 这一发现不仅终结了“气泡是否存在”的质疑, 也正式确立了“纳米气泡稳定性悖论”: 为什么在如此巨大的热力学驱动力下, 这些微小的纳米级结构没有瞬间消失? 随后的二十年间, 随着表征技术从原子力显微镜 (AFM) 扩展到冷冻电镜 (Cryo-EM)、液体透射电镜 (Liquid-cell TEM) 和纳米颗粒跟踪分析 (NTA), 不仅确认了固液界面上“钉扎”的表面纳米气泡 (Surface Nanobubbles, SNBs), 更进一步探索了悬浮在自由液体中的体相纳米气泡 (Bulk Nanobubbles, BNBs) (Eklund et al. 2021). 更为意料之外的是, 这些微纳界面结构展现出了超乎想象的稳定性, 在特定基底、气体过饱和度和实验条件下, 可观察到持续数天甚至数周的稳定状态, 其寿命比 E-P 理论预测值高出十几个数

量级 (Attard, 2014). 这种理论预测的“瞬间溃灭”与实验观测的“长期稳定”之间的巨大反差, 被称为“拉普拉斯灾难”(Laplace Catastrophe) 或“纳米气泡稳定性悖论”(Alheshibri et al. 2016).

与此同时, 液-液界面在纳米尺度下展现出的非平衡动力学行为也引发了学界的深层思考. 例如, 在无表面活性剂的三元混合溶液中, 疏水性组分如何通过“乌佐效应”(Ouzo effect)(Vitale et al. 2003) 在亚稳区发生自发乳化, 形成动力学稳定而热力学亚稳定的无表面活性剂纳米乳液? 这一过程挑战了传统对乳液稳定性的理解, 并引发了关于是否存在真正热力学稳定的“无表面活性剂微乳液” (Surfactant-free Microemulsions, SFMEs) 的长期学术争论 (Hou et al. 2016). 另一方面, 在固液界面处溶剂交换 (Solvent Exchange) 过程中, 液体过饱和度如何通过异相成核驱动表面纳米液滴 (Surface Nanodroplets, SNDs) 的生长? 研究发现, 这些液滴在基底上表现出受接触线钉扎影响的特殊润湿行为, 与悬浮在自由液体中的体相纳米液滴 (Bulk Nanodroplets, BNDs) 截然不同 (Lohse et al. 2015a). 这些发现迫使我们必须重构对微纳尺度界面的物理认知, 将视野从单一的平衡态热力学扩展到复杂的非平衡态动力学过程.

深入解析微纳尺度界面的稳定性机制, 不仅是对基础物理问题的回应, 更直接关乎当前能源、环境和医疗领域的关键技术突破. 在氢能经济中, 电解水制氢的效率受限于电极表面气泡的脱附. 近期 Lohse 课题组 (Park et al. 2023, 2024) 和 Eckert 课题组 (Hossain et al. 2022; Bashkatov et al. 2022) 等的研究表明, 深入理解微纳米气泡在电极表面的成核、钉扎与脱附动力学, 是设计高效析氢电极、打破气泡引起的“欧姆降与传质阻塞”的关键. 同样, 在全固态电池领域, 固-固界面处因物理接触不良产生的纳米级空腔是阻碍离子传输的核心障碍. 利用液体/准液体前驱体的纳米级浸润机制填充这些空隙, 已成为改善界面接触、提升电池循环性能的前沿思路 (Janek et al. 2016). 在精准医疗方面, 纳米气泡和相变纳米液滴因其尺寸优势穿透肿瘤血管, 并能响应超声场发生的声空化或液-气相变. 它们正作为下一代诊疗一体化 (Theranostics) 的核心载体, 用于非侵入式开放血脑屏障或实现对肿瘤组织的物理与化学精准治疗 (Rapoport, 2012; Paul S. Sheeran et al. 2012). 在绿色制造与环境治理方面, 无表面活性剂纳米液滴的熵致稳定机制, 为绿色化工提供了无需传统表面活性剂、或显著降低助剂使用的微反应器方案 (Fischer et al. 2015); 而纳米气泡水在污水处理和农业增产中的应用, 也正依赖于对其稳定性的有效调控 (Temesgen et al. 2017).

综上所述, 微纳尺度气液界面的研究正处于从“现象发现”向“机制确立”和“应用爆发”转折的关键时期. 本综述将系统梳理近年来在这一领域的突破性进展. 我们将不再孤立地看待气泡或液滴, 而是侧重于它们在应对不稳定性时的“具体表现”. 接下来的章节安排如下: 第 2 章将系统聚焦于纳米气泡体系. 首先探讨表面纳米气泡, 解析接触线几何钉扎效应如何抑制气体扩散, 从而表现出不同于经典拉普拉斯压强预期的扁平化形貌; 随后深入体相纳米气泡, 重点阐释气液界面的电荷积累机制与离子的特异性吸附行为, 揭示其如何构建静电屏障以抵抗气泡的聚并与溃灭. 第 3 章转向纳米液滴的研究. 重点分析表面纳米液滴在溶剂交换过程中的成核动力学与润湿行为, 并探讨体相纳米液滴的形成机理, 揭示熵致稳定机制在自发乳化过程中的独特作用及其热力学亚稳态本质. 第 4 章构建了纳米气泡与纳米液滴的对比分析框架. 从流体压缩性、托尔

曼长度的符号差异、以及界面分子排列结构等维度出发, 深入剖析气-液与液-液微纳界面的物理异同, 旨在建立一个统一的微纳界面力学分析框架. 第 5 章总结当前理论模型与实验观测间存在的关键差距, 并对未来的跨尺度模拟计算、原位高时空分辨表征技术的发展, 以及微纳界面在环境与能源领域的工程应用前景进行展望.

2 纳米气泡: 界面力学的尺度效应与非经典稳定性机制

气泡作为气-液两相流中最基本的结构单元, 其生成、演化与溃灭过程在宏观尺度下已通过经典流体力学与传热传质理论得到了较为完备的描述. 然而, 当我们把目光投向微观世界, 随着特征尺度的缩小, 表面力相对于体积力逐渐占据主导地位, 经典的连续介质假设与界面理论开始面临严峻挑战. 尽管经典爱泼斯坦-普莱塞特 (Epstein-Plesset, E-P) 理论理论预言了纳米尺度的气核在拉普拉斯压强驱动下的瞬间溃灭, 但实验观测证实, 纳米气泡在特定物理化学条件下展现出了超长寿命. 要解开这一“稳定性悖论”, 必须将气泡置于具体的流体边界环境中进行考察. 依据气泡所处的空间约束条件, 纳米气泡主要呈现为两种截然不同的形态: 受固-液界面约束的表面纳米气泡与自由悬浮于连续液相中的体相纳米气泡. 这两种形态虽然具有纳米尺度的气-液界面特征, 但其对抗气体扩散的机制却大相径庭: 前者受制于基底的几何钉扎与气体过饱和度, 表现出异常的扁平形貌; 后者则更多依赖于气液界面的电荷排布与离子屏蔽效应, 构建了抵抗聚并的静电屏障. 本章将分别聚焦于这两种形态, 结合具体的动力学方程, 系统阐述其独特的形态学特征、生成规律以及维持其非平衡稳定态的核心物理机制.

2.1 表面纳米气泡: 几何约束下的过饱和和动态平衡

2.1.1 实验表征与非经典几何特征

表面纳米气泡是指附着在固体表面上的纳米尺度气泡, 通常产生于疏水表面浸没于液体 (如水) 时. 表面纳米气泡的研究源于对疏水表面力学行为的长期疑惑: 1982 年, Jacob Israelachvili 等 (Israelachvili et al. 1982) 利用表面力仪实验在疏水表面间观测到远超 DLVO 理论预测的“长程疏水引力”, 其作用范围可达 $10 \sim 100$ nm, 却长期缺乏合理解释. 1994 年 Parker、Claesson 和 Attard (Parker et al. 1994) 提出桥接气泡模型, 推测疏水表面可能截留亚微米气泡, 并在探针接近时形成毛细气桥, 从而产生异常引力. 与亚纳米尺度下相互作用曲线的连续变化不同, 长程相互作用呈现出一种离散特征, 其表现为幅值随机的阶跃式跳变 (如图 2(a) 所示). 但该假说曾因气泡理论寿命短而遭到质疑. 直到 2000 年, Ishida 等 (Ishida et al. 2000) 和 Lou 等 (Lou et al. 2000) 分别利用 AFM 成像首次在水下疏水表面直接观察到扁平的球冠状结构. 无论采用何种生成方法, 原子力显微镜典型表征结果均显示, 表面纳米气泡呈现出规则的扁平球冠状形态 (如图 2(b) 所示). 其尺寸分布具有显著的特征: 高度 (h) 通常介于 10 至 100 nm 之间, 而底部半径 (L) 则在 100 至 1000 nm 范围内 (Tan et al. 2021). 这种形态伴随着反常的润湿行为, 其从气相侧测量的接触角 (θ) 极小 (通常为 5° 至 20°), 且与宏观杨氏接触角无直接关联; 尽管这种扁平化几何特征通过增大曲率半径降低了拉普拉斯压强, 但其长达数周的实验寿命仍远超经典理

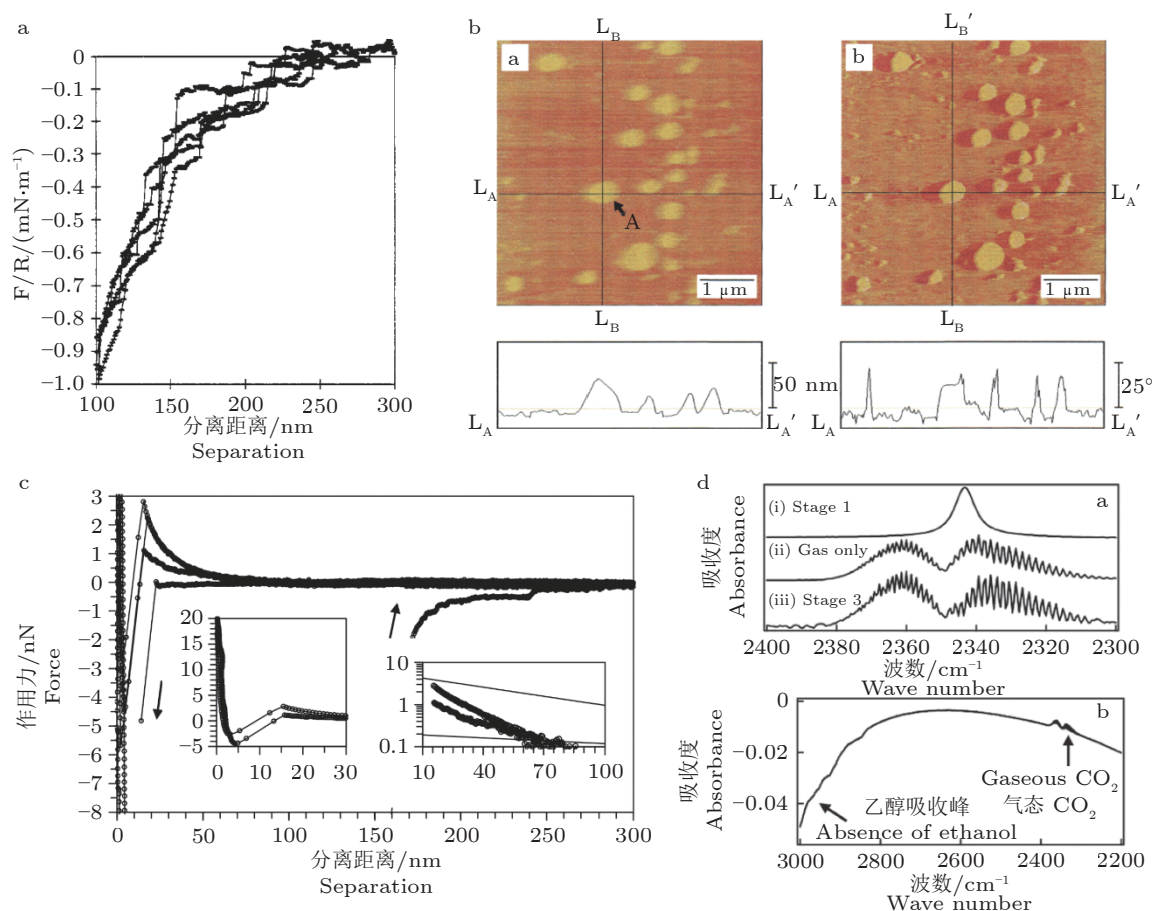


图 2

表面纳米气泡的多尺度表征. (a) 表面力曲线出现离散台阶特征, 被解释为固-液界面纳米气泡的生成与破裂过程 (Parker et al. 1994). (b) 溶剂置换法在水-云母界面形成的表面纳米气泡形貌, A 指示典型单个气泡 (Ishida et al. 2000). (c) 原子力显微镜测得力-距离曲线: 接近与回撤过程存在明显滞回, 回撤阶段跃迁表征探针与纳米气泡的黏附/脱附行为 (Chan et al. 2012). (d) 衰减全反射傅里叶变换红外光谱显示气相 CO_2 的转动精细结构, 证明乙醇-水置换后疏水硅-水界面存在纳米尺度气相, 并排除溶解态 CO_2 与乙醇残留干扰 (Zhang X H et al. 2008).

论预期. 此外, 表面纳米气泡的稳定性表现出独特的环境依赖性与动态特征: 其存在不局限于疏水表面 (如硅烷化硅片), 在高定向热解石墨 HOPG、玻璃等不同润湿性基底上同样能被观测到; 其稳定性高度依赖于溶剂环境, 在水中可长期存在, 但在乙醇等有机溶剂中会迅速溶解 (An H et al. 2015). 气泡对溶解气浓度变化表现出长达数小时的迟滞调整, 且具备极强的抗脱气能力, 即便移除液体中 80% 的溶解气体, 气泡仅发生收缩而不会完全消失 (Qian, Craig, et al. 2019).

关于表面纳米气泡的表征, 最早被应用的轻敲模式原子力显微镜 (Tapping Mode AFM) 通过探针振幅的衰减和相位的滞后进行成像, 利用气泡气态域与固体基底之间显著的粘弹性差异, 在相图中呈现出明显的相位反差, 从而有效区分了软物质性质的气泡与硬质固体污染物 (Tamayo et al. 1998; Tyrrell et al. 2001). 随着技术的发展, 峰值力定量纳米力学模式 (Peak

Force QNM) 被引入以获取定量的力学数据. 图 2(c) 展示的力-距离曲线, 以峰值法向力作为反馈, 从而可同时输出形貌与力学通道 (如变形、黏附、耗散等). Zhao 等 (Zhao et al. 2013) 对固-液界面纳米气泡进行纳米力学映射, 发现其气-液界面在小形变范围内可呈现近似 Hookean 的力学响应, 并得到量级为几十到百余 pN/nm (约 0.06 ~ 0.12 N/m) 的表观刚度. 这种异常的“硬度”并非源于气体本身的不可压缩性, 而是气液界面表面张力提供的回复力以及接触线被基底钉扎导致的内部压力急剧上升共同作用的结果, 呈现出独特的“气体弹簧”行为. 此外, 为了消除探针针尖对气液界面的扰动或破坏, 非接触调频模式 (FM-AFM) 被用于在埃米级距离上重构气液界面, 揭示了气泡表面具有原子级的光滑度, 进一步排除了表面粗糙杂质的可能性 (Fang et al. 2016). 在微观形貌与力学表征之外, 光学与光谱学技术弥补了 AFM 在动态监测与化学鉴别上的不足. Chan 和 Ohl (Chan et al. 2012) 利用全内反射荧光显微镜 (TIRF) 基于倏逝波 (Evanescent Wave) 仅照亮界面上方约 100 ~ 200 nm 区域的特性, 结合气泡排斥亲水荧光染料产生的负反差, 成功捕捉到了纳米气泡的合并动力学及周围粒子的布朗运动轨迹. Zhang 等 (Zhang X H et al. 2007) 利用表面等离子激元共振 (Surface Plasmon Resonance, SPR) 技术, 基于气泡 ($n \approx 1.0$) 与水 ($n \approx 1.33$) 之间的折射率差异, 高灵敏度地监测气泡在溶剂交换过程中的成核生长及表面覆盖率变化. 针对“气泡内部物质”的根本性争议, Zhang 等 (Zhang X H et al. 2008) 利用衰减全反射红外光谱 (ATR-FTIR) 提供了化学层面的证据, 例如在二氧化碳纳米气泡研究中检测到的 2343 cm^{-1} 特征反对称伸缩振动峰及其旋转精细结构 (如图 2(d) 所示), 直接证实了气态物质的存在, 从而排除了聚合物污染或溶剂团簇的假说. 总体而言, 表面纳米气泡常用表征技术的空间/时间分辨率、优势与局限性如表 1 所示, 这些技术互为补充, 为表面纳米气泡的存在提供了直接、可靠的多物理场证据.

2.1.2 界面诱导生成途径

表面纳米气泡的制备核心在于通过物理化学手段精准调控固-液界面处的气体溶解度, 从而在微观局部创造出远超常规的气体过饱和环境, 以克服成核能垒. 目前学界主流的制备策略主要涵盖溶剂交换法、温差法和电化学法. 溶剂交换法 (Solvent Exchange) (Zhang X H, Lu, et al. 2015) 是实验室研究中最经典且可控性最强的方法, 其标准操作流程通常涉及先用对气体溶解度较高的良溶剂 (如乙醇、异丙醇) 充分浸润疏水基底, 随后迅速注入溶解度较低的不良溶剂 (通常为水) 进行置换. 该过程的微观物理图像显示, 在固液界面处会形成复杂的混合层, 由于混合时的放热及化学势变化, 溶解的气体分子会经历反直觉的“逆浓度梯度扩散”过程被推向疏水壁面, 导致紧邻基底的液体层中气体浓度瞬间达到极高的过饱和度 (甚至超过 100 倍), 从而在疏水表面的缺陷点处大量诱导气泡成核. 其中, 交换速度是影响气泡密度与尺寸的关键参数. 温差法 (Temperature Difference) 则利用了气体溶解度随温度升高而降低的热力学特性, 通过将低温 (如 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$) 的饱和空气水滴加至加热 (如 $40 \sim 60\text{ }^{\circ}\text{C}$) 的疏水基底上, 使界面处水层温度急剧上升、溶解度骤降, 促使气体析出并在界面处成核. 尽管该方法操作简便, 但受热对流影响较大, 制备的气泡覆盖率通常低于溶剂交换法. 电化学法 (Electrochemical Generation) 则是通过在电解质溶液中对电极施加电压进行电解水反应, 使产生的氢气或氧气分子在电极表面富集, 当局部浓度超

表 1 表面纳米气泡常用表征技术的空间/时间分辨率、优势与局限性

表征技术	典型空间/时间分辨率	主要优势	局限性
轻敲模式 AFM	垂向分辨率可达亚纳米级; 横向分辨率通常为数纳米至数十纳米; 单幅扫描通常为秒至分钟量级	可直接获得表面纳米气泡的高度、底径、形貌和表观接触角, 是确认其扁平球冠状几何特征的核心手段	探针可能扰动或压缩软气液界面; 横向尺寸受针尖卷积影响; 扫描速度较慢, 难以捕捉快速动力学过程
PeakForce QNM/力谱 AFM	空间分辨率与 AFM 相近; 力学响应分辨率可达 pN–nN 量级; 时间分辨率通常为秒至分钟	可同时获得形貌、黏附、耗散、变形和表观刚度信息, 有助于区分软气泡界面与硬质污染物	测得的是探针–界面耦合后的表观力学响应, 依赖加载力、扫描参数和模型假设; 仍可能扰动气泡
FM-AFM/非接触 AFM	垂向分辨率可达亚纳米甚至原子级; 时间分辨率通常较低	探针扰动较小, 可用于重构气液界面精细形貌, 判断界面是否具有高光滑度	技术门槛高, 成像区域有限; 不适合大范围统计; 对实验环境和反馈控制要求高
TIRF/TIRM	横向分辨率约200 ~ 300 nm; 倏逝场穿透深度约100 ~ 200 nm; 时间分辨率可达毫秒至秒量级	可原位、非接触地观察近壁区域纳米气泡的成核、并合、溶解和周围颗粒运动, 对动态过程更敏感	主要探测近壁区域, 难以获得完整三维形貌; 通常依赖荧光或散射对比; 小于衍射极限的对象需要间接识别
SPR 表面等离子激元共振	对界面附近折射率变化高度敏感; 横向分辨率通常为微米量级; 时间分辨率可达毫秒至秒量级	可实时监测溶剂交换过程中气泡成核、生长和表面覆盖率变化, 适合研究界面平均动力学	不能直接给出单个气泡的三维形貌; 信号是折射率变化的综合响应, 需结合模型或其他成像方法解释
ATR-FTIR/红外光谱	空间分辨率通常较低; 倏逝波探测深度为亚微米至微米量级; 时间分辨率通常为秒至分钟	可提供气泡内部物质的化学证据, 例如识别气态CO ₂ 的特征红外吸收, 从而辅助排除聚合物污染或溶剂残留	主要提供化学平均信息, 不能直接给出单个气泡形貌; 适用体系受气体红外活性、基底和光谱灵敏度限制
光学显微/高速显微成像	横向分辨率受衍射极限限制, 通常约200 ~ 300 nm; 时间分辨率可达微秒至毫秒	适合观察较大气泡、气泡群和电极表面气泡成核/脱附动力学; 可实现原位实时观测	难以直接分辨典型表面纳米气泡的纳米高度和小尺寸结构; 对百纳米以下对象主要提供间接证据

过成核阈值时形成气泡; 该方法的优势在于可以通过调节电流密度和脉冲时间, 精确控制气泡的尺寸与密度, 甚至能制备出排列整齐的气泡阵列。

2.1.3 稳定性物理机制与理论模型

(1) 连续介质框架下的局部与全局动态平衡模型 (Dynamic Equilibrium Model)

围绕表面纳米气泡为何能长期存在, 研究者们从不同的角度提出了多个理论模型. 早期的稳定性理论主要聚焦于气泡附近的局部气体传输机制. 最初的“污染物屏障假说”认为气泡表面覆盖有一层有机污染物使其对气体不渗透, 但该假说因实验证明气泡能对环境气体浓度变化做出反应而受到挑战 (Zhang X H, Li, et al. 2006; German et al. 2014). Brenner 和 Lohse (Brenner et al. 2008) 提出, 疏水基底附近存在高浓度的气体富集层. 该模型假设气泡三相接触线处的气体流入通量 (Influx) 能精确抵消气液界面的扩散流出通量 (Outflux), 从而维持动态平衡. 然而, 该模型在概念上存在一定问题, 因为它隐含了需要强对流 (约 1 m/s) 来连接流出与流入区域, 但这与实验中观察到的示踪粒子仅表现为布朗运动的事实相悖, 因此该模型并未被广泛接受.

Weijs 和 Lohse (Weijs et al. 2013) 提出的“交通堵塞模型”(Traffic jam model) 将视角从局部扩展到了整个液体系统的气体传输. 该模型将表面纳米气泡视为一个高内压的气体过饱和源, 通过半无限大的液体介质向外界环境释放气体. 该理论认为, 表面纳米气泡对环境变化极其缓慢的动态响应 (长达数小时) 并非由界面局部性质决定, 而是受限于气体穿过宏观液体层厚度所需的扩散时间尺度 (L^2/D). 虽然该模型成功解释了气泡对环境刺激的缓慢响应时间, 但对“无外加驱动条件下单个表面纳米气泡可存在数小时甚至更久”的实验现象单纯的动态平衡机制仍难以给出统一解释.

(2) 接触线钉扎与几何约束下的气体过饱和和核心机制 (Pinning & Gas Supersaturation Model)

在目前的稳定理论中解释中, 2015 年由 Lohse 和 Zhang (Lohse et al. 2015b) 提出的接触线钉扎-过饱和模型得到广泛认可, 即表面纳米气泡处于一种由接触线钉扎 (Contact Line Pinning) 和气体过饱和 (Gas Supersaturation) 共同维持的动态平衡状态, 而非热力学平衡状态.

实验观察发现, 当表面纳米气泡经历生长或收缩 (例如通过改变体相气体的溶解度) 时, 其三相接触线 (Three-Phase Contact Line) 的位置通常保持固定不动, 而气泡的接触角随之变化, 表现出典型的“钉扎”行为 (Zhang X H et al. 2013). 接触线钉扎为气泡提供了几何约束机制, 使其能够抵抗气体扩散驱动的溶解. 当气泡因气体扩散而略微收缩时, 由于底面半径 L 被钉扎, 气泡的曲率半径 R 会随之增大 (气泡变得更扁平). 根据 Young-Laplace 方程, 曲率半径的增大导致气泡内部的 Laplace 压强降低. 压强的降低减小了气泡内外气体的化学势差, 从而抑制了气体的进一步外流. 反之, 若气泡生长, 曲率半径减小, Laplace 压强增大, 从而抑制气体的进一步流入. 这种几何-负反馈机制使得表面纳米气泡能够在一定的气体过饱和度范围内维持稳定的平衡状态 (如图 3(a) 所示). Liu 和 Zhang 等 (Liu et al. 2013, 2017) 利用约束晶格密度泛函理论 (constrained LDFT) 模拟进一步证明, 在给定的接触线钉扎条件下, 纳米气泡对应的是一种热力学亚稳态. 物理上, 这种钉扎的根源通常归因于固体表面的化学非均质性 (如化学缺陷) 或物理粗糙度 (如微观结构缺陷), 这些不均匀性为接触线提供了高能垒的钉扎点.

然而, 单靠接触线钉扎作用只能显著延缓溶解, 不能从根本上消除 Epstein-Plesset 理论所给出的净扩散通量: 由于纳米气泡内部具有额外的 Laplace 压强, 其界面平衡气体浓度高于远场, 从而天然存在指向外界液体的扩散驱动力. 2014 年 Liu 和 Zhang (Liu et al. 2014) 利用晶格密度泛函理论 (LDFT) 模拟, 从微观热力学角度证实了在接触线钉扎和气体过饱和的共同作用下, 表面纳米气泡可以达到热力学亚稳态 (如图 3(b) 所示). 随后, Lohse 和 Zhang (Lohse et al. 2015b) 在对处于钉扎状态的表面纳米气泡进行解析求解时引入了无量纲气体过饱和度, 并证明只有在 $\zeta > 0$ (液体处于气体过饱和状态) 时, 才可能存在稳定的单个表面纳米气泡; 对给定的过饱和度 ζ 和被钉扎的基底长度 L , 其平衡接触角 θ_e 满足

$$\sin \theta_e = \zeta \frac{L}{L_c} \quad (2)$$

式中, L 是被钉扎的基底宽度, $L_c = 4\gamma/P_0$ 是特征毛细长度 (在标准大气压下约为 $2.8 \mu\text{m}$). 图 3(c) 所示的稳定性相图表明, 只有在特定过饱和度与尺寸范围内, 气泡才能实现扩散平衡. 过小的气

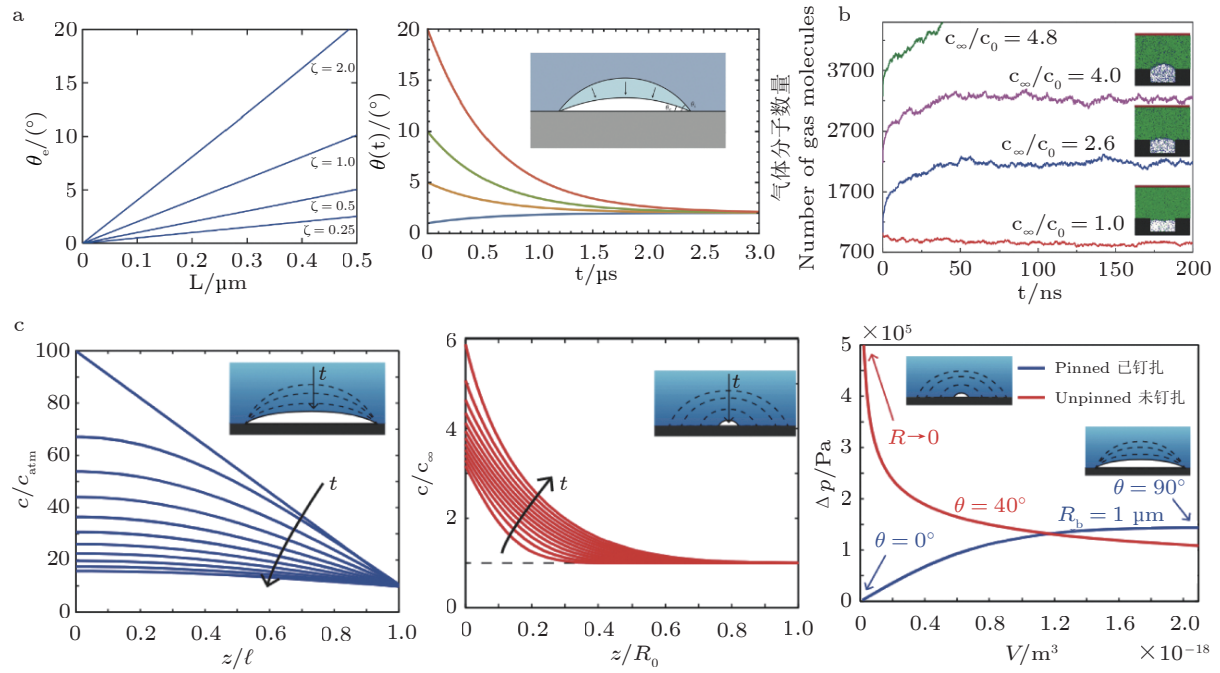


图 3

钉扎接触线条件下表面纳米气泡的扩散稳定性机理。(a) 在三相接触线被表面化学或几何非均匀性钉扎的情况下, 表面纳米气泡的体积演化由气体的扩散通量决定: 气泡内部较高的拉普拉斯压强驱动气体向外扩散, 而溶液中过饱和气体则向气泡内扩散, 当两者达到平衡时, 气泡可处于动力学稳定状态 (Lohse et al. 2015b). (b) 在接触线钉扎条件下, 表面纳米气泡的接触角不再由 Young 方程决定, 而是由溶液的气体过饱和度确定, 过饱和度越高, 对应的稳定接触角越大 (Liu et al. 2014). (c) 表面纳米气泡的稳定性相图, 显示只有在特定气体过饱和度与气泡尺寸范围内, 气泡才能实现扩散动力学稳定; 过小气泡因拉普拉斯压强过大而迅速溶解, 而过大气泡则无法维持扩散平衡 (Lohse et al. 2015a).

泡因拉普拉斯高压难以稳定, 而过大的气泡则受制于扩散限制. 该方程揭示了: (1) 稳定性判据: $\zeta \leq 0$ 时方程无非零解, 欠饱和或饱和液体中“钉扎”(pinning) 的纳米气泡最终必然溶解; $\zeta > 0$ 时可得到有限接触角的稳态解, 对应稳定的表面纳米气泡. (2) 尺寸依赖性: θ_e 与 L 成正比, 较小的钉扎尺度对应更小的平衡接触角, 即更扁平的纳米气泡形态, 这与 AFM 实验观察到的典型“扁平球冠”结构相一致. (3) 动态响应与去钉扎行为: 当环境过饱和度 ζ 因脱气或气体消耗而降低时, 为维持平衡 θ_e 必须减小; 一旦 θ_e 降至后退接触角所对应的极限, 三相线会从原有缺陷处“去钉扎”(depinning), 转而跳到下一个缺陷或完全滑移, 气泡随后迅速溶解或发生“跳跃式”收缩 (Stick-Jump Behavior).

(3) 分子尺度界面动力学与气体输运机制 (Gas Transport Model)

为了从微观尺度理解 Lohse-Zhang 钉扎-过饱和模型中“界面过饱和层”的来源, Tan、An 和 Ohl 在 TAO 模型 (Tan et al. 2018, 2019) 中引入了基底-气体间的疏水吸引势 (Hydrophobic Attraction), 将其视作在疏水表面附近富集溶解气体的一种有效驱动力. 这一局部富集层充当了“永

久性的过饱和源”, 即使宏观体相液体处于欠饱和状态, 气泡三相线附近仍能维持足够的气体流入通量以平衡流出. 该理论与早期分子动力学模拟的结果相吻合: Dammer 等 (Dammer et al. 2006) 对含溶解气体的 Lennard-Jones 体系的模拟表明, 在疏水液-固界面 $1 \sim 2$ nm 范围内, 气体分子浓度可以比体相高出两个数量级以上, 这一“气体富集层”完全由分子间作用势决定, 而非由宏观流动诱导. Brenner 和 Lohse (Brenner et al. 2008) 基于分子动力学模拟提出, 疏水基底附近存在高浓度的气体富集层, 其自发成核过程如图 4(a) 所示. 为了准确量化这种微观吸引作用, Tortora 等 (Tortora et al. 2020) 引入了平均力势 (Potential of Mean Force, PMF) 的概念. PMF 并非简单的分子间势能, 而是综合了气体分子、固体基底以及周围液体溶剂分子之间复杂相互作用的有效自由能 (如图 4(b) 所示). 分子动力学模拟计算表明, 在氮气/石墨烯界面处, PMF 在距离基底约 1 nm 范围内呈现出一个深约 $\sim 1k_B T$ 的吸引势阱. 这一势阱的存在从热力学上解释了气体为何会自发地在壁面附近吸附与聚集, 形成纳米尺度的局部“气体库” (Gas Reservoir). 更重要的是, PMF 能够解释气泡稳定性的化学特异性: 当基底疏水性增强时, 吸引势阱变深, 气泡更稳定; 而当溶剂改变 (例如使用对气体溶解度极高的有机溶剂) 时, 液-气相互作用增强导致 PMF 势阱变浅甚至消失, 从而解释了为何纳米气泡无法在乙醇中稳定存在 (如图 4(c) 所示). 该壁面气体富集层不仅向单个纳米气泡供给气体, 还为多个气泡之间的气体交换提供了通道. Maheshwari 等 (Maheshwari et al. 2018) 的 MD 模拟结果显示, 当气-固相互作用 (即 PMF 吸引势) 足够强时, 吸附在基底上的气体分子可以沿着表面滑动并迁移至邻近气泡. 这种沿壁面的横向传输机制允许气泡之间发生质量交换, 导致类似 Ostwald 熟化的现象 (即大泡长大、小泡衰减); 在某些参数区间, 这种沿壁面传输也可能促进多个气泡的协同稳定. 此外, 关于这一富气层的物

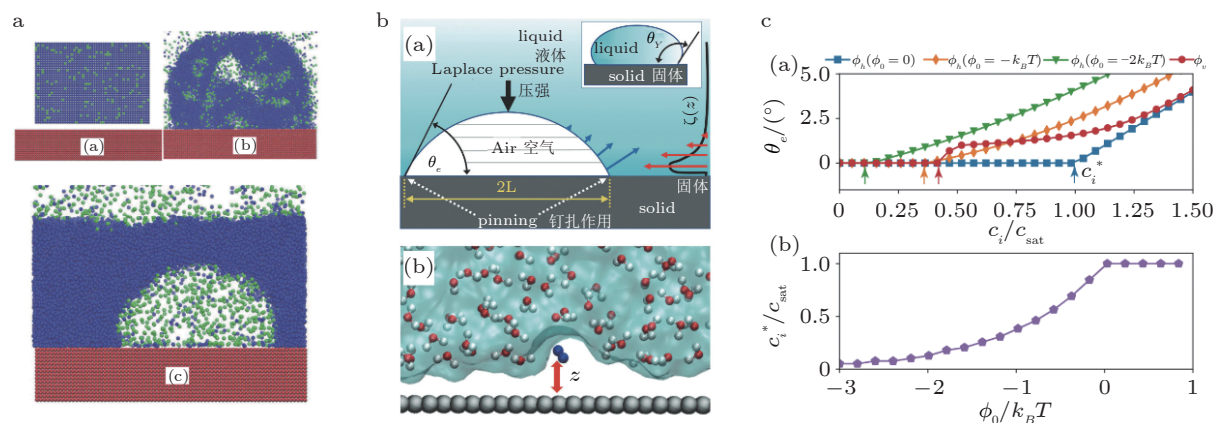


图 4

表面纳米气泡的形成、稳定机制及欠饱和环境响应. (a) 分子动力学模拟显示: 含气液膜覆盖基底后, 界面约 0.1 ns 成核、约 10 ns 形成稳定表面纳米气泡 (Brenner et al. 2008). (b) 纳米气泡因三相接触线钉扎形成平衡接触角 θ_e ; 近壁区 ($\sim 1-2$ nm) 局部过饱和补偿底部强外扩散通量, 使其在高拉普拉斯压力下仍可稳定 (Tortora et al. 2020). (c) 平衡接触角随溶解气体浓度变化, 并受短程疏水吸引与范德华作用调控; 疏水性增强提高欠饱和和耐受性, 而亲水或无疏水吸引时难以稳定 (Tan et al. 2019).

理状态, Hu 和 Zhang 课题组等 (Wang S et al. 2019; Zhou L M et al. 2020) 提出了准液体凝聚态 (Quasi-liquid Condensates) 或超高密度气体状态 (Ultra high density gas state) 的假说, 认为在强疏水吸引下, 界面气体的密度可能接近液氮密度. 尽管关于其具体密度值仍存在争议, 但二维界面气体层作为“气体库”参与纳米气泡的生成与演化已成为理解微纳界面稳定性的关键微观机制.

(4) 其他物理机制与尚存争议的理论解释

除了基于几何钉扎、气体过饱和以及疏水吸引的主流理论框架外, 学术界还对界面电荷、软物质表面特性等其他潜在的辅助稳定机制进行了广泛的探讨与验证. 相比体相纳米气泡以电荷稳定模型为主流图像, 表面纳米气泡的稳定性似乎并不以界面电荷为首要控制因素. 大量实验和综述表明, 体相纳米气泡往往具有较大的负 ζ 电位 (zeta potential), 其长时稳定性与界面电荷富集和电静力排斥密切相关 (Tan et al. 2021). 然而, Zhang 等 (Zhang X H, Maeda, et al. 2006) 的实验研究表明附着于疏水固体表面的表面纳米气泡, 在相当宽的离子强度和 pH 范围内, 其形态和寿命并未表现出明显变化, 表明单纯的双电层斥力难以解释其超长寿命, 这与下文将讨论的体相纳米气泡形成了鲜明对比. 另一方面, Chang 等 (Chang A S et al. 2023) 针对表面纳米气泡的实验也发现, 高浓度强电解质或强酸强碱能够削弱界面电荷并加速气泡溶解, 提示界面电荷和离子特异吸附在某些体系中仍可能参与稳定性调控, 但它更像是对钉扎-过饱和等机制的补充完善, 而非唯一决定因素.

更具挑战性的是, 一些研究显示表面纳米气泡甚至在缺乏传统“刚性钉扎点”的条件下也能稳定存在. Bull 等 (Bull et al. 2018) 通过在基底上接枝可响应的共聚物刷, 制备了具有可调疏水性和可移动接触线的表面; 在多次循环润湿/干燥或溶剂置换过程中, 研究者们观察到表面纳米气泡可以反复生成并保持较长寿命, 即便三相线并未固定在明确的纳米缺陷上. 这些结果表明, 接触线钉扎可能不是所有体系中维持稳定所必需的条件: 例如, 聚合物刷层的粘弹性响应、局部溶剂环境变化或界面自由能景观的重构, 都有可能为气泡提供替代性的“软钉扎”或耗散通道, 从而在无传统刚性钉扎点的情况下仍实现有效稳定.

综合现有理论与实验, 表面纳米气泡的稳定性模型可分为四类: 局部/全局动态平衡模型、接触线钉扎-过饱和模型、近壁富气层/疏水吸引模型以及其他辅助调制机制, 如表 2 所示. 就“可定量预测性”而言, 接触线钉扎-过饱和模型目前最具一致性, 因为它不仅能给出稳定接触角与过饱和度、足迹尺度之间的关系, 还能解释欠饱和条件下的去钉扎与 Stick-Jump 式收缩行为. 相比之下, 动态平衡类模型更适于解释环境改变后的慢响应与小时尺度寿命, 但对无持续外驱动时单个气泡的长期稳定缺少统一判据. 近壁气体富集与疏水吸引模型则为上述主框架提供了微观来源, 说明壁面附近为何能够形成局部富气层并对溶剂性质、基底疏水性高度敏感. 界面电荷、软钉扎以及痕量污染等机制更宜视作条件依赖的修饰项, 而非对所有体系都成立的普适主机制. 鉴于不同模型在可解释范围和适用条件上的差异, 不少学者强调需要发展更原位、时间分辨更高的表征手段 (如高速 AFM、TIRF、相敏散射和共聚焦/干涉成像等), 以直接追踪单个纳米气泡的成核、演化和溃灭过程, 从而对比和检验各类理论预测, 厘清不同稳定机制在具体体系中的相对重要性.

表 2 表面纳米气泡主要稳定模型的适用条件、预测能力及局限性对比

稳定性模型	核心物理机制	适用条件	能解释的实验现象	局限性
接触线钉扎-气体过饱和模型	接触线钉扎提供几何负反馈, 气体过饱和和提供物质补偿; 二者共同使气泡达到稳定半径和接触角	基底存在粗糙度、化学异质性或缺陷位点; 液体中存在一定气体过饱和	可解释表面纳米气泡固定 footprint、异常小接触角、长寿命以及接触角随溶解过程变化等现象, 是目前最具定量预测能力的模型之一	需要明确钉扎边界和气体过饱和度; 单独的钉扎不能在欠饱和体系中长期稳定气泡
动态平衡 / 近壁富气层模型	疏水固体表面附近形成局部富气层或持续气体补给通道, 使纳米气泡的气体外扩与近壁气体回流/补充达到动态平衡	疏水基底附近存在局部富气层, 或体系中存在持续气体补给	可解释气泡寿命远长于经典扩散理论预测值, 以及纳米气泡更易存在疏水表面的现象	气体回流或近壁富气层难以直接测量, 定量预测能力有限
污染膜 / 软钉扎模型	痕量有机物、表面活性剂或高分子污染物吸附于气液界面, 形成低渗透性或黏弹性界面膜, 降低气体扩散通量	界面或基底存在表面活性剂、有机污染物、高分子吸附层或软物质覆盖	可解释部分实验中气泡界面“硬化”、气体渗透减慢、接触线缓慢移动等现象	容易与污染物、液滴或其他软物质结构混淆; 对洁净体系的普适性有限
界面电荷 / 双电层调控模型	气液界面吸附离子或形成带电界面, 电荷调控气泡间相互作用、接触线行为和界面自由能	pH、离子强度或表面活性剂显著影响气泡稳定性的体系	可解释气泡间排斥、聚并受抑制, 以及纳米气泡对盐浓度和 pH 的敏感性	通常只能作为辅助稳定机制; 难以单独抵消纳米气泡巨大的拉普拉斯压力

2.2 体相纳米气泡: 界面电荷稳定与多场环境响应

2.2.1 存在性争议与表征技术驱动的特性确证

体相纳米气泡, 在工业界也常被称为“超细气泡” (Ultrafine Bubbles), 指自由悬浮于液相中的纳米尺度气泡. 相比于表面纳米气泡被原子力显微镜确证的清晰路径, 体相纳米气泡的存在性验证极为困难, 至今学术界仍就“是气泡还是杂质”进行着激烈的辩论 (Tan et al. 2021). 水在热力学意义上的理论抗拉强度可达数百至上千个大气压量级, 但在普通水体或工程系统中, 空化往往在远低于该理论值的张力条件下发生; 大量研究认为这是因为水中存在能触发空化的微小核 (气体域/界面核), 从而显著降低了空化阈值 (Caupin et al. 2006). 早期声空化研究中, 1962 年 Sette 和 Wanderlingh (Sette et al. 1962) 将空化成核与“水中可持续存在的核”联系起来, 并引发了关于核来源与寿命的长期讨论. 1981 年 Johnson 与 Cooke (Johnson et al. 1981) 通过光学显微观察到海水剪切可产生直径小于 1 μm 的气泡, 并指出气泡界面吸附的天然表面活性物质可能使其在海水中保持较长时间的稳定存在 (几小时到更长时间尺度). 传统空化核理论更常将“稳定核”解释为裂缝/缝隙俘获的气体核或被有机皮层/弹性膜包覆的气核, 而不一定等同于自由悬浮的纯气泡 (Mørch, 2007). 2000 年之后, 动态光散射 (Dynamic light scattering, DLS) 等胶体表征手段被广泛用于体相纳米气泡的尺寸分布测量, 推动了该领域快速发展; 但由于散射法无法区分气泡、液滴与颗粒, 观测对象是否为气泡仍成为研究焦点之一, 并在近年持续讨论中.

体相纳米气泡因自由悬浮于液体中并持续进行布朗运动, 其表征不仅面临光学衍射极限的挑战, 还需要解决如何从物理本质上区分气泡与固体纳米颗粒或液滴的难题. 虽然动态光散射 (DLS) 曾是早期研究中最常用的粒径测量手段, 但 DLS 的输出本质上是强度加权的系综平均;

在 Rayleigh 散射近似适用的尺寸区间内, 散射强度对粒径呈六次方依赖 ($I \propto d^6$), 导致其对大颗粒极度敏感, 极易受样本中微量微米级杂质信号的掩盖, 从而无法准确解析多分散体系 (Malm et al. 2019). 相比之下, 纳米颗粒跟踪分析 (Nanoparticle tracking analysis, NTA) 技术因其独特的分辨率优势, 更广泛地应用于体相纳米气泡的粒径表征. 与 DLS 基于欧拉描述法统计平均不同, NTA 采用拉格朗日描述法, 利用高灵敏度暗场显微镜直接“类可视化”激光照射下的单个散射光点, 并通过软件实时追踪每个颗粒的布朗运动轨迹, 结合 Stokes-Einstein 方程计算出高分辨率的粒径分布直方图及精确的数量浓度. 图 5(a) 展示了 NTA 与 DLS 对同一样品的对比结果, 明显可见 NTA 在多分散体系中具备更高的精确度, 能更准确地捕捉纳米尺度的数量特征. 为了进一步拓展 NTA 技术的应用范围并提升测量的可靠性, 后续研究基于该原理对实验装置进行了升级与优化. Ma, Li 和 Sun 等 (Ma X T, Li, Sun, 2022) 自主设计搭建的开放式的 NTA 实验平台, 在保证精确度的同时突破了商用仪器在环境控制上的局限, 采用模块化设计实现了对温度、压力及溶液化学环境 (如强酸、强碱及表面活性剂体系) 的精确调控与兼容. 尤为重要的是, 这种开放式设计配合严格的玻璃器皿清洗流程, 最大程度地规避了传统封闭管路中塑料制品或残留物带来的微纳污染物杂质引入, 从而确保了实验测量的可控性与结果的准确性.

关于体相纳米气泡的存在性, 应区分不同证据类型的指向性、替代解释的可能性以及具体实验体系的适用边界. 一方面, 支持性证据正在从传统散射表征逐步扩展到具有一定相态鉴别能力的多方法互证. 例如, Midtvedt 等 (Midtvedt et al. 2020) 利用离轴数字全息显微技术 (Digital Holographic Microscopy, DHM) 报道了对表面活性剂稳定、粒径约 $0.3 \mu\text{m}$ 的低折射率分散体的追踪与表征 (如图 5(b) 所示). 该方法通过光散射强度和相位信息的差异, 有助于在同一样品中区分气泡样低密度对象与固体颗粒, 从而部分克服了 DLS、NTA 等传统散射技术难以直接鉴别相态的局限. 类似地, 冷冻电子显微/冷冻透射电子显微 (cryo-EM/cryo-TEM) 研究在快速玻璃化固定的样品中观察到边界较清晰、电子密度较低的球形空腔结构, 为体相纳米气泡的形貌学识别提供了重要线索 (Li M et al. 2016), 如图 5(c) 所示. 此外, 激光多普勒电泳测得的 ζ 电位随 pH、离子强度和表面活性剂等条件发生系统变化, 也说明这些分散体在部分体系中具有稳定的带电界面特征 (Alheshibri et al. 2018; Nirmalkar et al. 2018). 然而, 这些结果本身并不等同于对“气相本质”的单一决定性证明: DLS/NTA 主要反映散射体的尺寸和光学响应, ζ 电位反映界面电性, cryo-EM 则可能受到制样过程、玻璃化条件和环境污染的影响. 因此, 单一表征手段通常不足以排除软胶束、纳米液滴、聚集物等替代解释.

另一方面, Alheshibri 等提出的质疑具有方法学意义. 其研究采用共振质量测量 (Resonant Mass Measurement, RMM) 对体相纳米气泡样分散体进行相态判别 (Alheshibri et al. 2018, 2019a; Rak et al. 2019). RMM 通过检测颗粒流经微机械谐振器时引起的共振频率变化来获得浮力质量信息: 若颗粒密度低于载液, 例如理想气泡, 则应表现为负浮力质量或与高密度颗粒相反符号的频率响应; 若颗粒密度高于载液, 例如固体颗粒或多数液滴, 则应呈现相反方向的频率变化 (如图 5(d) 所示). 因此, RMM 相比单纯光散射技术具有更直接的密度判别能力. 值得注意的是, Alheshibri 等在其特定制备和检测条件下并未观察到与气态对象完全一致的密度特征, 部分

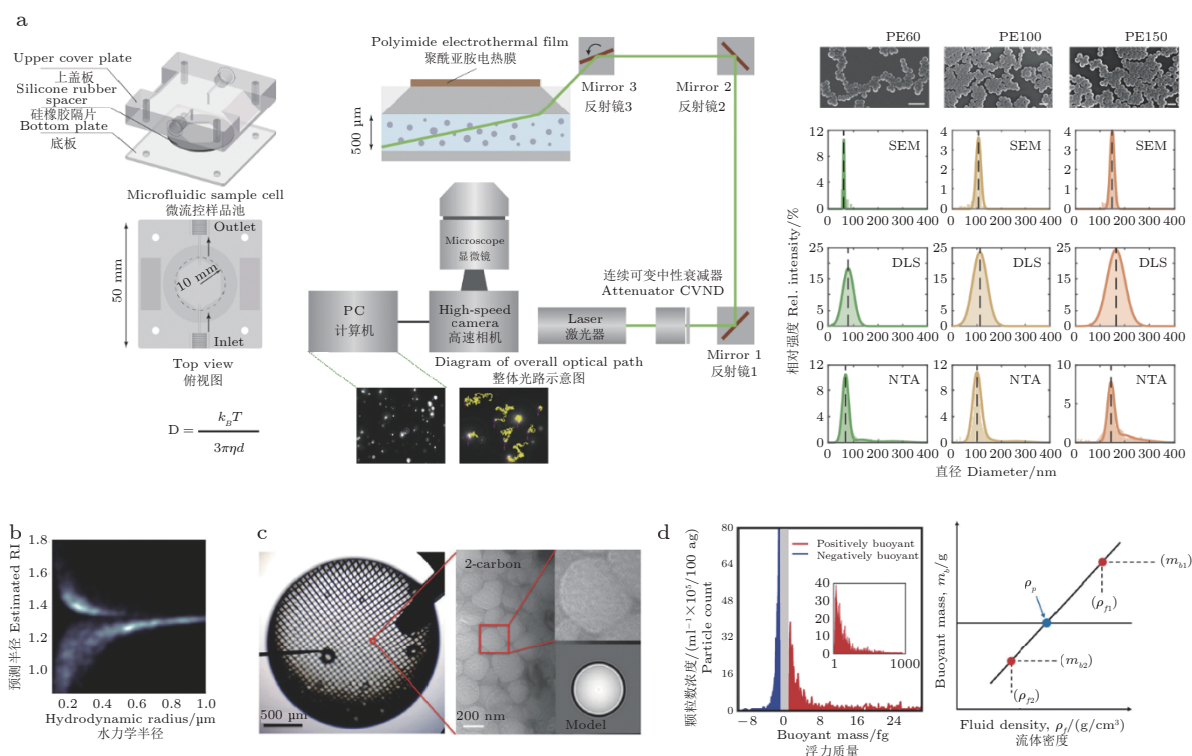


图 5

体相纳米气泡的多尺度表征。(a) 纳米颗粒跟踪系统装置图与两种检测技术 NTA 与 DLS 对同一样品的粒径/浓度表征对比 (Ma X T, Li, Sun, 2022). (b) H-NTA 联合反演亚波长目标的尺寸与折射率: 随粒径增大, 气泡/颗粒的估算折射率均趋近水 ($n \approx 1.33$), 但其光学响应差异可作为识别依据 (Midtvedt et al. 2020). (c) 冷冻电镜直接成像体相纳米气泡, 为光学与力学测量提供独立的结构证据 (Li M et al. 2016). (d) 基于平均浮力质量的密度测定: 在不同流体密度下测量浮力质量并外推至零浮力点以获得平均密度, 用于区分低密度气泡与固体/液体纳米颗粒 (Alheshibri et al. 2018).

散射体的响应更接近液态或固态物质. 这一结果提示, 某些被散射技术识别为“纳米气泡”的对象, 可能实际上来源于污染物、剥落颗粒、纳米液滴或其他胶体结构, 而非真正的气泡. 该结论并不能直接否定所有体系中体相纳米气泡的存在, 但明确表明: 仅凭粒径分布、散射强度或界面带电性来判定体相纳米气泡是不充分的.

因此, 关于体相纳米气泡的合理结论应是: 在严格污染控制、明确定义制备路径并结合光学、形貌学、密度/浮力质量、压力扰动及脱气响应等多手段交叉验证的条件下, 部分体系中长期存在的低密度纳米分散体可被较有力地解释为体相纳米气泡; 但在缺乏相态鉴别证据的情况下, 将所有纳米尺度散射体均归因于气泡并不严谨. 换言之, 体相纳米气泡的研究争议已从早期“是否存在”的二分问题, 逐渐转向“在何种制备条件下存在、如何排除液滴/颗粒/污染物误判、以及何种稳定机制能够同时解释寿命、密度、电性和压力响应”的更精细问题. 关于体相纳米气泡常用表征技术的空间/时间分辨率、优势与局限性如表 3 所示. 后续研究仍需建立更严格的判据链条, 尤其是将 RMM、DHM、cryo-EM、压力扰动/脱气实验与化学污染控制相结合, 以澄清不

表 3 体相纳米气泡常用表征技术的空间/时间分辨率、优势与局限性

表征技术	典型空间/时间分辨率	主要优势	主要局限性
DLS 动态光散射	可测水动力学粒径通常为纳米至微米; 时间分辨率通常为秒至分钟	操作简便、统计量大, 可快速获得体相分散体的平均粒径和尺寸分布	对大颗粒和少量污染物极其敏感; 多分散体系解析能力有限; 不能区分气泡、液滴、胶束或固体颗粒
NTA 纳米颗粒跟踪分析	通常适用于约20 nm–1 μm 的散射体; 时间分辨率由视频帧率决定, 通常为毫秒至秒	可追踪单颗粒布朗运动, 获得粒径分布和数浓度; 相比DLS更适合多分散体系	依赖光散射对比, 低折射率小气泡检测困难; 仍不能单独证明被测对象为气泡
ζ 电位/激光多普勒电泳	不提供直接形貌分辨率; 测量时间通常为分钟量级	可表征体相纳米气泡样分散体的界面带电性, 分析 pH、离子强度和表面活性剂对稳定性的影响	只能说明被测对象具有电泳迁移率或界面电性, 不能单独证明其为气泡; 液滴、胶束和颗粒也可能具有类似 ζ 电位
RMM 共振质量测量	单颗粒浮力质量测量; 典型适用于几十纳米到微米; 时间分辨率依赖于液体流速	可通过浮力质量符号区分低密度气泡样对象与高密度颗粒/液滴, 是体相纳米气泡相态鉴别中的重要方法	设备要求高, 通量和样品兼容性有限; 对极小、低浓度或易变形对象存在检测限制; 结果需结合标准样和控制实验解释
cryo-TEM/cryo-EM	空间分辨率可达纳米甚至亚纳米; 时间上为快速冻结后的静态快照	可直接观察纳米尺度低电子密度空腔、液滴或胶体结构, 为形貌证据提供重要补充	制样过程可能引入冻结、脱气、浓缩或空穴伪影; 视野小、统计量有限; 不是原位动态测量
DHM/H-NTA/iNTA	横向分辨率通常为亚微米至微米量级; 时间分辨率可达视频帧率	可实现非接触三维追踪, 并通过散射、相位或折射率信息辅助区分低折射率对象与固体颗粒	对更小、低折射率对比的纳米气泡检测困难; 相态判别依赖光学模型、反演算法或训练数据; 仍需交叉验证
SAXS/SANS小角散射	通常解析约1 ~ 100 nm尺度结构; 时间分辨率通常为秒至分钟	可获得体相平均结构、尺寸分布和界面密度差异信息, 适合研究纳米尺度分散结构的统计特征	模型依赖性强; 不同低密度或高密度纳米结构可能产生相似散射响应; 难以单独确认气泡相态
压力扰动/脱气/冷冻-融化对照	不提供直接空间分辨率; 时间尺度通常为分钟至小时	可通过环境响应验证气泡样对象是否随压力、溶解气浓度或脱气处理发生可逆/不可逆变化, 排除非气态颗粒的重要辅助证据	属于间接验证, 不能单独提供尺寸、形貌或内部相态信息; 需要与DLS/NTA/RMM/cryo-EM等方法联用

同实验体系中纳米分散体的真实相态和稳定边界。

2.2.2 过饱和驱动生成机制

随着表征与检测手段不断发展, 如何高效、可控地制备高浓度且稳定的体相纳米气泡, 成为了推动其从实验室走向实际应用的关键环节。体相纳米气泡的制备通常依赖于高能物理手段或化学反应将气体分散于液相中, 并需克服气泡的迅速聚并与上浮问题, 主要技术路线包括空化法、气体过饱和法和化学反应法 (Zhou L M et al. 2021)。空化法是目前应用最广泛的技术, 分为超声空化和水力空化。超声空化 (Ultrasonic Cavitation) (Bu et al. 2021; Yasuda et al. 2019) 利用高强超声波在液体中传播产生的疏密交替声压场, 引发空化泡的形成、扩张与剧烈崩溃。在空化泡崩溃瞬间, 会产生局部的极端高温高压, 配合微射流和冲击波, 不仅导致气体溶解, 更能将大气泡破碎形成纳米尺度的气核。实验研究表明, 超声功率与频率会显著影响生成效率与粒径分布 (例如在 20 kHz ~ 1 MHz 范围内, 生成率与特征尺寸/浓度随频率与功率呈系统性变化), 并可获得百纳米量级的超细气泡群。水力空化 (Hydrodynamic Cavitation) (Li T et al. 2021; Pourkarimi et al. 2021) 则利用文丘里管或高速旋转机械剪切, 通过流体流经狭窄通道时的压力突变或强湍

流剪切力来破碎气泡, 因其易于规模化而被广泛用于工业生产. 加压溶气释放法 (Pressurized Dissolution/Decompression) (Zhou S Q et al. 2022) 通过在高压下使气体强制溶解于水达到饱和, 随后通过微纳米喷嘴瞬间释放至低压环境, 导致溶解度骤降, 气体爆发性析出并被流体剪切力切割成纳米气泡. 此外, 化学反应法, 特别是电化学法 (Electrochemical Generation) 通过电解水在阴/阳极分别产生氢气与氧气, 使局部溶液出现气体过饱和并诱导纳米尺度气体域的形成. 研究表明 (Postnikov et al. 2017; Jadhav et al. 2021), 电流输入、作用时间、电解质浓度与温度等操作参数会显著影响纳米气泡的生成效率与胶体稳定性; 在某些电解策略 (如短脉冲交替极性) 下, 可形成致密的 H_2/O_2 纳米气泡云并表现出特定动力学行为.

2.2.3 稳定性物理机制与理论模型

随着表征技术的突破与制备参数的精确化, 体相纳米气泡的“存在性”与“可控性”得到越来越广泛地认可. 然而, 体相纳米气泡实验观测到的超长寿命与经典理论预测的瞬间溶解之间存在着显著的物理悖论, 这迫切要求我们深入探究气液界面的传质机制, 以重新审视并修正现有的理论框架. 根据 Henry 定律, 气体在液体中的溶解度与气体的分压成正比. 气泡周围的溶解气体浓度为气泡内部压强的函数, 即 $c_b = \rho_g/k_H = (p_0 + 2\gamma/R)/k_H$, 式中 k_H 为亨利常数, 会随着溶剂和温度而变化. 同时, 气泡与周围液体之间的气体输运符合流体力学扩散方程 $c_t = D\nabla^2 c$, 式中 D 为扩散系数, t 为扩散时间, ∇^2 为 Laplace 算子, c 表示浓度场. 这意味着气泡周围液体的平衡气体浓度将显著高于体相液体的气体浓度 (假设体相为饱和状态). 这种巨大的浓度梯度将驱动气体分子从气泡内部快速向外扩散. Epstein 和 Plesset 基于 Fick 扩散定律建立了经典的气泡溶解模型 (Epstein et al. 1950), 其给出的气泡半径随时间演化的方程为

$$\frac{dR}{dt} = -\frac{D}{\rho_g} \left(\frac{p_0}{k_H} + \frac{2\gamma}{k_H R} - c_\infty \right) \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{\sqrt{\pi D t}} \right) \quad (3)$$

式中, ρ_g 是气体密度, c_∞ 为远场气体浓度. 对于微纳米尺度的气泡, 忽略瞬态项并进行近似积分, 可得其寿命 t_{EP} 与初始半径 R_0 的平方成正比: $t_{EP} \sim R_0^2/D$. 在气体不饱和溶液中 $c_\infty < c_s$, 由于气体浓度梯度的存在, 气泡会收缩直至完全消失, 同时由于 Laplace 压强 $p_0 + 2\gamma/R$ 的驱动作用下, 气泡会随着气泡半径的减小加速收缩从而失稳消失. 而在过饱和溶液中 $c_\infty > c_s$, 气泡会不断地生长. 当气泡的半径增大到浮力作用为主导时, 也就是半径超过临界值 ($R^* \approx \sqrt[4]{k_B T / \rho_l g} \sim 1 \mu\text{m}$), 式中 ρ_l 为液体的密度, g 为重力加速度), 气泡将在浮力的作用下上浮至自由表面破裂消失. 所以, 即使溶液中的气体为饱和状态, 即 $c_\infty = c_s$ 时, 实际上气泡也处于非稳态平衡, 任何温度或溶解度的瞬时梯度扰动都会使得气泡向内快速溶解或者无限制的生长而失稳消失. 因此, 基于经典理论预测, 纳米级气泡常温常压下很难保持稳定存在 (Tan et al. 2020).

近年来, 研究者们尝试着从不同的角度解释体相纳米气泡的稳定性来源. 基于热力学框架, 自由悬浮的纳米气泡若在液体中稳定存在, 需要同时满足三个条件: (1) 独立的纳米气泡应处于热力学平衡态, 即气液界面处需要额外的力来平衡纳米尺度巨大的拉普拉斯压力, 抑制内部气体分子的扩散溶解; (2) 体相纳米气泡群应达到胶体稳定性, 气泡之间具有足够的能量壁垒而防止聚并; (3) 气泡自身应足够小 ($\lesssim 1 \mu\text{m}$) 以使得布朗运动克服浮力的作用, 避免上浮溃灭.

(1) 电荷稳定模型 (Akulichev Model)

对于自由悬浮于液体体相中的纳米气泡, 由于不存在固-液界面及三相接触线, 表面纳米气泡中常被讨论的接触线钉扎机制不再适用. 其稳定性问题必须在球形气泡的扩散溶解动力学与气-液界面物理化学效应的框架下重新审视. 电荷稳定机制受到实验和理论学者的广泛关注基于一个广泛认可的实验结果, 即: 中性 pH 液体环境中的气泡以及广义上与疏水介质接触的水界面(气液界面、液液界面) 都带负电荷. 早在 19 世纪中期, Quincke (Quincke, 1861) 就通过电泳实验发现水中的气泡在外加电场中向阳极迁移, 表明气泡界面带负电; 这一现象在纳米尺度下因曲率效应和界面比表面积的急剧增加而更加显著. 上述实验共识为“电荷有助于稳定体相纳米气泡”这一观点提供了重要经验基础.

理论层面, 1966 年 Akulichev (Akulichev, 1966) 最早提出, 若气泡界面存在面电荷密度 σ , 则由此产生的电场可在界面法向方向上引入一个向外的静电压强 (Electrostatic Pressure, P_{elec})

$$P_{\text{elec}} = \frac{\sigma^2}{2\varepsilon_0\varepsilon_r} \quad (4)$$

式中, $\varepsilon_0\varepsilon_r$ 为相对介电常数. 静电压强方向与由表面张力导致的 Laplace 压强 $2\gamma/R$ 相反. 相应地, 气泡界面的力学平衡条件可写为

$$P_{\text{in}} + P_{\text{elec}} = P_{\text{out}} + \frac{2\gamma}{R} \quad (5)$$

在该模型框架下, 若气泡在收缩过程中由于电荷守恒或吸附平衡调节而导致有效电荷密度增加, 则静电斥力项可能随半径缩小而增长得快于 Laplace 项. 在某个特定的平衡半径 R_{eq} 处, 向外的静电力与内部气体压力之和能够完全抵消向内的表面张力与外部环境压力, 从而实现热力学稳定 (如图 6(a) 所示). 使气泡处于稳定或亚稳态.

尽管电荷稳定模型在定性上解释了为什么带电的纳米气泡比不带电的更稳定, 但在定量分析上仍存在一定困难: 首先是力学平衡中的量级不匹配问题. 以水/空气界面张力 $\gamma \approx 72 \text{ mN/m}$ 为例, 对于半径 $R = 100 \text{ nm}$ 的球形气泡, 拉普拉斯压强约为 $\Delta p \approx 2\gamma/R \approx 1.44 \text{ MPa}$; 若按经典扩散时间尺度估算, 其寿命约为 $\tau = R^2/D \approx 5\mu\text{s}$ ($D = 2 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$). 若进一步假设气泡完全依赖界面电荷提供反向静电压强, 则所需等效面电荷密度约为 $\sigma_e \approx (2\varepsilon_0\Delta p)^{1/2} \approx 4.5 \times 10^{-2} \text{ C/m}^2$, 根据双电层理论推算大概需要 ζ 电位的数值超过 500 mV . 而实验中测得的体相纳米气泡的 ζ 电位通常在 -20 mV 至 -50 mV 之间, 这与理论预测相差一到两个数量级. 上述估算表明, “电荷稳定”更合理的理解并非简单的静电压强逐点抵消拉普拉斯压强, 而应理解为离子吸附、双电层自由能、局部过饱和和群体扩散屏蔽共同作用下形成的稳定参数区间 (Akulichev, 1966; Zhang H et al. 2020; Ma X, Li, Pfeiffer, et al. 2022). 这是由于, 许多模型在把 ζ 电位 (或表面电势) 与电荷密度联系起来时, 必须依赖 Poisson-Boltzmann 描述、滑移面位置与曲率修正等假设, 而这些假设在纳米尺度并不总是可验证, 从而导致由 ζ 电位反推的电荷密度与平衡 Laplace 压强所需电荷密度之间可能出现显著不一致. Zhang, Guo 和 Zhang (Zhang H G et al. 2020) 提出的电荷稳定模型提出稳定性不应仅理解为“电荷抵消表面张力”, 而更应理解为离子在界面富集、双电层效应以及自由能改变共同导致的稳定参数区间. 他们用热力学框架指出: 当界面离子富集能够引

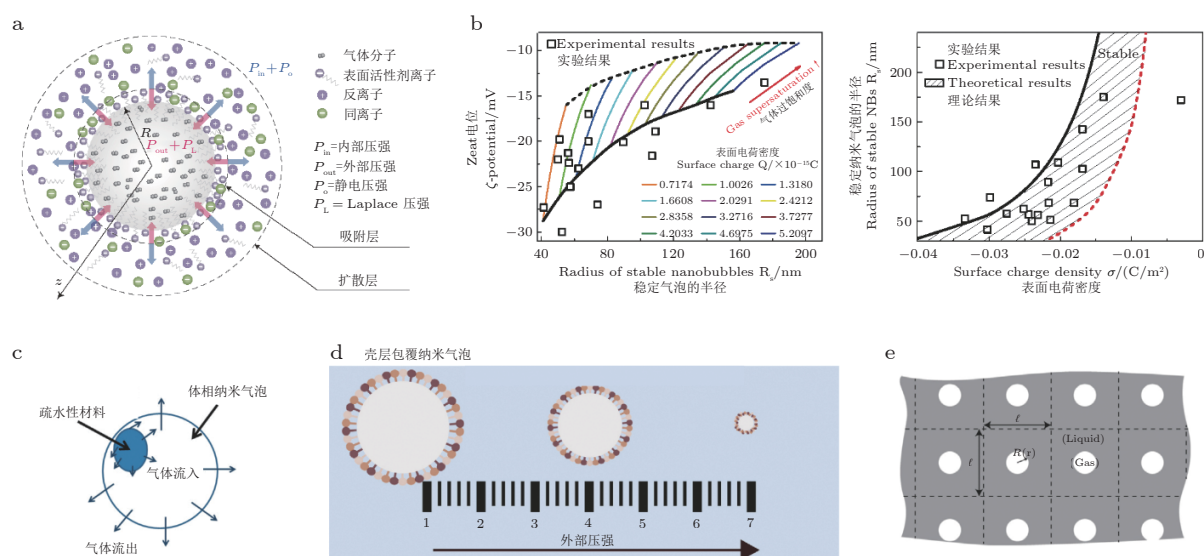


图 6

体相纳米气泡稳定性的典型机制. (a) 电荷稳定模型: 气泡界面离子富集形成扩散双电层, 界面电荷/电位改变气泡的有效稳定条件 (Ma X et al. 2022). (b) 自由能模型与实验对照: 给出气泡半径与 ζ 电位/表面电荷密度的关系及稳定边界, 阴影区为由实验估计电荷密度范围限定的可稳定存在参数域 (Zhang H G et al. 2020). (c) 疏水材料局部覆盖的体相气泡/微气泡: 覆盖改变界面边界条件与气体通量, 可能形成动态平衡式稳定 (Yasui et al. 2016). (d) “装甲”纳米气泡: 界面被不溶性层/颗粒包覆, 在外加压力下表现出增强的结构稳定性 (Alheshibri et al. 2019b). (e) 气泡簇集晶格模型: 相邻气泡间距 ℓ 决定扩散场相互作用; 小间距导致扩散屏蔽, 降低溶解驱动力并提高簇集稳定性 (Weijs et al. 2012).

入足够的电学贡献时, 气泡的形成自由能随半径变化可能出现局部最低点, 从而允许体相纳米气泡在特定半径范围内呈现稳定/亚稳存在. 如图 6(b) 所示, 在 $R-\zeta$ (或等效 $R-\sigma$) 平面上, 稳定并非对所有条件都成立, 而是落在一个由上下边界围成的参数区域内. Tan 等 (Tan et al. 2020) 提出的电荷稳定机制也在 Akulichev 框架上引入离子表面富集与气体过饱和等因素, 给出了更接近实验的稳定半径预测, 但该类模型同样强调需要谨慎处理电双层结构与曲率效应的定量细节.

其次是界面电荷来源及其调节机制的不确定性. 在纯水中, 离子浓度极低, 仅靠水的自电离产生的 OH^- 是否足以维持如此高的表面电荷密度一直备受质疑. 即便大量实验在中性/弱碱环境中测得气泡或气-水界面具有负 ζ 电位 (通常为 $-20 \sim -50$ mV 量级), 其分子起源仍存在争议: 包括 OH^-/H_3O^+ 的优先吸附 (Kim et al. 2000; Takahashi, 2005; Creux et al. 2007; Gray-Weale et al. 2009)、界面水分子取向与电荷转移 (Vacha et al. 2012; Matyushov, 2014; Smolentsev et al. 2020)、以及痕量表面活性杂质富集 (Roger et al. 2012a, 2012b; Uematsu et al. 2018) 等多种解释并存. 在体相纳米气泡领域, Ma 等 (Ma X et al. 2022) 明确指出这一问题在不同体系下有所差异, 并在其模型中将界面带电归因于多种离子在界面位点的竞争吸附; 同时他们也强调, 即使在纯水中, Na^+ 与 Cl^- 等痕量离子浓度仍可能处于 $10^{-8} \sim 10^{-6} M$ 的范围, 从而使仅靠水自电离提供

OH^- 这一理想化设定在实验上并不严格成立。

第三, 关于电解质屏蔽效应与“高盐稳定性”的表观矛盾. 根据 DLVO 理论, 提高离子强度会压缩德拜长度、降低双电层排斥, 从而削弱胶体体系中气泡-气泡之间的并聚能垒; 然而, 这一结论主要针对聚并动力学稳定性, 并不直接等同于单个气泡对抗扩散溶解的能力. Ma 等 (Ma X et al. 2022) 和 Meegoda 等 (Meegoda et al. 2019) 实验表明, 随 NaCl 浓度升高, 纳米气泡的 ζ 电位幅值减小、特征尺寸增大、数密度下降, 但体系通常经历的是一个从稳定到亚稳的渐进演化过程, 而非瞬时消失。

因此, 界面电荷及双电层效应很可能是体相纳米气泡稳定性的一个重要贡献因素, 但并非充分且普适的唯一机制. 在实际体系中, 电荷效应往往需要与气体过饱和、群体扩散场重叠、离子特异吸附以及潜在的污染或界面吸附效应等共同作用, 才能解释体相纳米气泡在不同环境下呈现出的差异化稳定行为。

(2) 污染膜与“铠甲”气泡模型 (Contaminant/Armored Model)

受超声造影剂微泡 (常采用脂质、聚合物或不溶性表面活性剂形成壳层以延缓溶解和破裂) 稳定机理的启发, 一类观点认为: 部分体相纳米气泡在实际制备与存储过程中可能并非“理想洁净”的气-水界面, 而是受到痕量有机物、表面活性剂或固体纳米颗粒的吸附影响, 从而形成“界面覆盖层”, 并由此改变气体传质与力学平衡条件. 根据精密分析实验检测, 即使在超纯水中也难以完全去除疏水性有机杂质和纳米颗粒等. 研究者继而提出了存在渗透性屏障 (Skin Model) (Yasui et al. 2016, 2018) 和铠甲效应 (Armored Effect) (Abkarian et al. 2007; Alheshibri et al. 2019b) 的可能性. 疏水性有机杂质 (即使在超纯水中也难以完全去除) 会吸附在气泡表面 (如图 6(c) 所示). 随着气泡收缩, 这些杂质分子在界面上紧密堆积, 形成一层致密的“皮肤” (Skin). 这层皮肤一方面大幅降低了气体分子的传质系数, 阻碍气体外扩; 另一方面, 致密的膜可以承受机械应力, 使得气泡内部气体压力不必与拉普拉斯压强平衡. 如果溶液中存在固体纳米颗粒, 它们会不可逆地吸附在气泡表面. 当气泡收缩时, 颗粒相互挤压形成图 6(d) 中的刚性球壳 (Jamming), 如同“铠甲”一样支撑起气泡结构, 抵抗表面张力. 此时, 气泡内部的气体压力可以保持在常压附近, 从而消除了扩散的驱动力。

但若将其普遍用于解释纯水中的纳米气泡, 则显著不具说服力. 该模型暗示了“纳米气泡”本质上是“脏”气泡. 然而, 许多严格控制实验条件的制备 (如使用顶级超纯水、洁净容器) 依然能检测到纳米气泡, 且其性质与有意添加污染物的气泡不同 (Alheshibri et al. 2016, 2018). 关于是否存在厚度可分辨的壳层, Uchida 等 (Uchida et al. 2011) 和 Li 等 (Li M et al. 2016) 的实验研究表明低温电子显微镜观察未发现气泡表面有厚度超过 1 nm 的污染层. 同时, 这种模型很难解释为什么体相纳米气泡的尺寸分布通常集中在 100 ~ 200 nm 这一特定范围, 而不是由污染物随机决定的任意尺寸 (Nirmalkar et al. 2019). 即使有污染膜, 长期来看, 有机物可能会发生解吸附或降解, 导致气泡最终失稳. 因此, 大多数学者认为虽然“污染帽”气泡在一些体系中可能存在, 但不太可能是所有体相纳米气泡稳定的通用机制 (Jadhav et al. 2020). 值得一提的是, 有研究发现将极性液体中的气泡转移到高纯度油相中竟然能够迅速溶解消失, 暗示水相中的纳米气泡稳定

可能需要水中某种微量组分的协同作用, 而并非纯气液界面自发的性质. 这要进一步系统研究以辨明.

(3) 动态平衡模型 (Dynamic Equilibrium Model)

饱和和稳态模型回归到经典扩散理论, 强调许多体相纳米气泡体系并非严格处于欠饱和, 而可能处于轻度过饱和或局部近饱和的液相环境, 从而显著降低气泡溶解的净驱动力. Yasui 等 (Yasui et al. 2016, 2018) 提出的动态平衡模型将稳定性解释为持续的质量通量平衡, 而非静止热力学平衡: 模型假设气泡表面部分被疏水性物质 (杂质) 覆盖, 疏水区对溶解气体具有吸引作用, 在其邻近形成气体富集并驱动气体向气泡流入 (influx); 与此同时, 未覆盖的“洁净”界面持续向体相发生流出 (outflux). 当 $J_{in} = J_{out}$ 时, 气泡半径可维持不变; 数值结果表明稳定条件对应于一定范围的表面覆盖率 (约 0.5 ~ 1), 并随气体饱和度与温度而变化. 该模型的主要争议在于: 其稳定性依赖于特定的“斑图式”疏水覆盖与持久的近界面富集区, 而这类覆盖在均质体相溶液中的形成与普适性仍缺乏明确机制与直接表征; 同时, 关于其在封闭、等温、无外能输入条件下能否长期维持通量循环仍存在争议与讨论 (Alheshibri et al. 2016). 对于气泡群, Weijs 与 Lohse (Weijs et al. 2012) 基于分子动力学模拟结果提出“扩散屏蔽”机制 (如图 6(e) 所示): 气泡密集时相互扩散场重叠, 使周围液体趋近 (局部) 饱和, 浓度梯度减小, 净溶解通量显著降低; 因此表现为难以继续溶解, 本质上是体系接近平衡的结果, 而非单个气泡获得趋于稳定. 实验中不少制备过程会提高溶解气体含量或引入瞬态过饱和, 从而降低溶解驱动力并利于纳米气泡出现; 但仅靠近饱和/过饱和通常难解释数周尺度的长期存在, 因为气泡在短时间内仍可能长大为大气泡. 要保持稳定, 往往还需结合电荷排斥或界面污染/表面活性物质等机制. Tan 等 (Tan et al. 2021) 在综述中指出, 单纯过饱和模型与其他模型在本质上并不矛盾, 应视为提供稳定所需的边界条件, 而真正微观稳定因素仍可能是电荷或界面膜的阻滞作用.

在上述电荷稳定、污染/装甲化以及过饱和和扩散受限等机制之外, 研究者还提出了若干补充性的物理模型用于解释体相纳米气泡的异常长寿命, 但这些模型大多适用于特定尺度或条件, 尚未形成统一结论. 其中一类思路强调纳米尺度界面热力学参数的修正 (Chen C S, Gao, Zhang, 2025), 例如曲率依赖的表面张力 (Tolman 修正) (Manning, 2020; Wang S et al. 2021) 或界面压缩单分子层/“超级皮肤”模型 (Zhang X et al. 2016; Zhang H G et al. 2022), 认为在高曲率下气-液界面的有效表面张力可能降低, 从而削弱 Laplace 压强并改变溶解动力学. 另一类模型源于分子动力学研究, 提出纳米气泡内部气体可能处于非理想的高密度状态, 使其可压缩性和界面力学行为偏离经典理想气体假设, 从而影响溶解过程 (Gao Z et al. 2021). 此外, Chen 等 (Chen Y Y et al. 2024) 从统计物理角度讨论界面热涨落与有限体系效应, 认为在纳米尺度下自由能可能允许长寿命亚稳态的存在. 在更宏观层面, 外部条件如压力、温度及气体种类对溶解度和扩散系数的影响, 也被视为调控纳米气泡寿命的重要因素.

总体而言, 体相纳米气泡稳定性的主要物理机制如表 4 所示, 这些机制或修正了经典界面热力学, 或引入了分子尺度与集体效应, 但目前缺乏能够单独、普适地解释体相纳米气泡稳定性的决定性证据, 更可能在不同体系中与电荷效应、界面覆盖和传质受限机制协同作用, 使纳米气泡

表 4 体相纳米气泡主要稳定模型的适用条件、预测能力及局限性对比

稳定性模型	核心物理图像	适用条件	能解释的实验现象	局限性
电荷稳定模型	界面电荷产生的静电压强平衡表面张力引起的附加压强, 通过产生气泡间静电排斥, 抑制聚并, 并可能改变界面自由能	具有显著 ζ 电位, 且稳定性受 pH、离子强度或表面活性剂影响	可解释气泡带负电、气泡间静电排斥、聚并受抑制以及 ζ 电位、气泡尺寸分布与数量密度随溶液环境变化等现象	静电作用通常不足以完全平衡拉普拉斯压力
污染膜/ 铠甲气泡模型	痕量有机物、表面活性剂或高分子在气液界面吸附, 形成低渗透性或具有黏弹性的界面膜、颗粒壳层, 降低气体传质速率和气泡收缩	体系中存在表面活性剂、有机物、胶体颗粒或固体杂质	可解释气泡界面渗透性降低、寿命延长、对剪切和储存条件表现出较强稳定性等现象	容易引入污染伪影; 部分纳米粒子可能实际为液滴、颗粒或复合胶体结构
过饱和/ 动态平衡模型	气泡内部气体不断向外扩散, 同时环境中存在持续气体补给, 使气体流出与流入达到动态平衡.	体系中存在气体过饱和、持续气体生成、减压、电解、超声或温度扰动等非平衡过程	可解释体相纳米气泡的生成以及在一定时间内维持相对稳定的尺寸和浓度	需要明确持续气体来源; 对封闭、静止且无外部补气的体系解释力较弱
扩散屏蔽/ 群体效应模型	高浓度纳米气泡之间的扩散场相互重叠, 使单个气泡的气体逸散受到邻近气泡抑制, 从而延长整体寿命	纳米气泡浓度较高, 气泡间距较小, 扩散场发生重叠	可解释高数密度气泡群比孤立气泡更稳定, 以及气泡浓度对寿命的影响	对低浓度或孤立体相纳米气泡解释有限; 需要准确测量气泡空间分布和数密度
纳米尺度界面修正模型	纳米尺度下界面曲率可能改变有效表面张力, 从而降低拉普拉斯压力和溶解驱动力	气泡尺寸接近分子尺度, 界面曲率、表面张力或热涨落效应不可忽略	从界面热力学角度修正 Young-Laplace 方程 Epstein-Plesset 扩散预测	实验验证困难; 通常难以单独解释百纳米尺度气泡的超长寿命

陷入长期存在的亚稳态.

2.2.4 纳米气泡界面特性对关键环境因素的响应机制

目前没有任何单一的通用模型能完美解释所有实验现象, 且数值模拟常因无法真实处理极低气体溶解度 (ppm 级) 而面临亚稳态失真的困境. 因此, 与其追求一个静态的万能公式, 更可取的路径是把体相纳米气泡视为一种对环境高度敏感的软物质分散体系. 通过设计精巧的实验, 定量考察体相纳米气泡对环境因素的响应行为, 不仅能反向推导其稳定机制, 更能建立一套环境耦合的多维解析框架. 在讨论环境影响之前, 必须明确“稳定性”在体相纳米气泡体系中的双重含义. 体相纳米气泡的长期稳定存在是单个气泡的热力学稳定性与气泡群的胶体稳定性共同作用的结果, 两者受环境因素的调控机制不同且相互耦合.

温度是影响气体溶解度和分子热运动的核心参数. 宏观情况下, 升温会降低气体溶解度并增强分子热运动, 从而可能加速气泡演化; 然而实验发现温度升高时体相纳米气泡并没有迅速消失 (Yurchenko et al. 2016). 针对声空化法制备的体相纳米气泡, Li 等 (Li M B et al. 2021) 报道了明确的非单调温度响应 (如图 7(a) 所示): 在约 10 ~ 45 °C 区间, 平均半径随温度升高反而显著减小且分布变窄, 在约 45 °C 附近达到最小值; 继续升温则出现轻微回升. 更重要的是, 该热致收缩-回弹在降温后具有可逆性, 提示体系存在与温度耦合的平衡态/准平衡调节机制. 作者将其归因于界面电荷稳定: 低温到中温阶段升温增强界面离子迁移与脱附导致电荷趋于流失, 气泡需通过减小半径以满足新的平衡条件; 而更高温区间水自解离增强带来的额外 H^+ / OH^- 离子供给与

界面电荷守恒效应抑制继续收缩, 从而产生非单调行为。

通过调控溶液中 H^+/OH^- 活度及离子吸附行为, 可影响体相纳米气泡界面电荷状态与群体胶体稳定性。大量实验研究表明, BNBs 通常具有负的 ζ 电位, 其绝对值随 pH 升高而增大, 并伴随气泡数密度与寿命的提升; 当 pH 调节至使 ζ 电位接近零的区间时, 体系更易发生团聚、并合与快速衰减 (Nirmalkar et al. 2018; Ferraro et al. 2020; Wang Q Z et al. 2019; Meegoda et al. 2018)。围绕这一现象, Ma 等 (Ma X et al. 2022) 开展了系统的研究, 在宽范围 pH 与离子条件下同步测量了 BNBs 的粒径分布、数密度与 ζ 电位, 并指出: BNBs 的稳定性并非由 OH^- 的单一作用决定, 而是取决于气液界面能够积累的净电荷密度的绝对值 (如图 7(b) 所示)。净电荷积累 (net charge accumulation) 框架揭示了 pH 影响稳定性的双重机制: 当界面净电荷足够大时, 一方面可通过电荷相关的界面力学反馈削弱拉普拉斯压强与气体溶解驱动力对单个气泡的不利作用, 另一方面可显著增强气泡间的双电层斥力, 从而提高体系的胶体稳定性; 而在接近等电条件下, 界面净电荷不足, 上述两种稳定机制同时失效, 导致气泡群快速失稳。该工作从实验层面证实了酸性与碱性条件下 BNBs 的稳定性, 同时提供了溶液中离子如何影响体相纳米气泡性质的物理化学图像。需要强调的是, 不同体系中等电或近等电 pH 区间仍会因气体种类、离子背景、制备路径及痕量界面活性物的差异而有所偏移 (Zhang H G et al. 2020)。

实际水体环境中往往含有电解质和表面活性剂, 其对体相纳米气泡的影响体现了热力学与胶体稳定性的复杂相互作用。Nirmalkar 等 (Nirmalkar et al. 2018; Agarwal et al. 2022, 2023) 实验研究中发现离子型表面活性剂可显著提高 ζ 电位幅值, 相比之下, 非离子型表面活性剂对 ζ 电位影响有限, 其稳定作用主要体现在吸附层引入的位阻效应; 而阳离子型表面活性剂则可能中和甚至反转原本偏负的界面电荷, 使体系稳定性随浓度呈现阶段性变化。更进一步, Ma 等 (Ma X T, Li, Xu, et al. 2022; Ma X T et al. 2023) 及其后续工作强调: 离子型表面活性剂之所以对体相纳米气泡性质调控更有效, 关键不仅在于降低表面张力 γ (减小收缩驱动力), 更在于其带电头基向界面提供可积累的净电荷密度并提高 ζ 电位幅值, 从而同时强化单泡层面的电学-力学反馈与群体层面的双电层斥力。这种协同效应使得离子型表面活性剂对 BNBs 的稳定效果远优于非离子型表面活性剂。与此同时, 盐效应带来了更复杂的竞争机制。加入少量盐可压缩双电层, 利于单气泡的力学平衡; 但高浓度盐会屏蔽静电斥力, 导致气泡群失去胶体稳定性而发生聚并 (如图 7(c) 所示)。这解释了为何体相纳米气泡在极高盐浓度下会迅速消失, 而在适中浓度下仍能存活 (Bunkin et al. 2016; Uchida et al. 2016)。综合来看, BNBs 在含添加剂体系中的行为可理解为界面电荷积累与表面张力降低所带来的稳定作用, 与离子屏蔽和双电层压缩引发的不稳定趋势之间的竞争结果, 其最终表现取决于表面活性剂类型、浓度及溶液离子强度的耦合效应。

压强是检验气泡气态属性的最直接手段。然而, 实际测量中的压强响应行为远比理想气体模型复杂, 其解释需极为谨慎, 以避免将“难溶的气泡”与“不可压缩的杂质”混淆。Alheshibri 与 Craig (Alheshibri et al. 2018) 等确立了利用压强区分 BNBs 与疏水性污染物 (如油滴、塑料颗粒) 的方法论。研究发现, 通过乙醇-水置换产生的真实 BNBs 在施加 10 atm 压力时会发生明显的数密度下降或尺寸演变。对于确认为气态体相纳米气泡, 其压强响应也并非简单的“均匀收

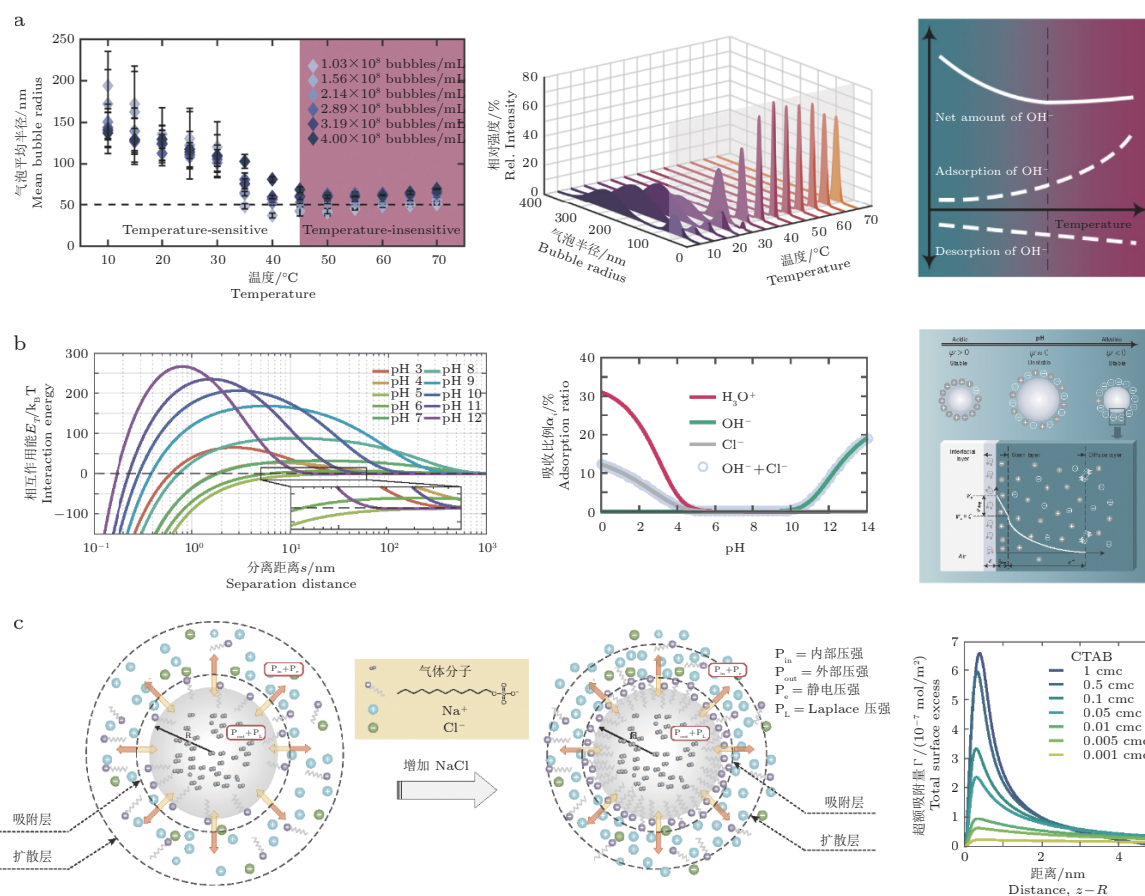


图 7

体相纳米气泡稳定性对环境因素的响应. (a) 温度效应: 随温度升高, 气泡粒径分布与平均半径 R_m 发生系统变化, 并出现温度敏感/非敏感区. 该行为与气-液界面负电荷的积累有关, 其本质由 OH⁻ 吸附与解吸两种竞争过程共同决定 (Li M B et al. 2021). (b) pH 效应: 不同 pH 下离子 (H₃O⁺、Cl⁻、OH⁻) 在气泡界面的吸附比例改变, 进而调控气泡表面电荷与扩散双电层结构; 由此 DLVO 相互作用势随 pH 改变, 影响纳米气泡的聚并/稳定区间 (Ma X et al. 2022). (c) 离子强度/盐效应: NaCl 提高溶液离子强度并压缩电双层 (降低德拜长度), 改变电双层内离子分布与静电排斥, 从而调制气泡间相互作用、成核与长期稳定性 (通常表现为 ζ 电位与浓度/尺寸统计的改变) (Ma X T et al. 2024).

缩”. Tuziuti 等 (Tuziuti et al. 2017) 及 Li 等 (Li M B et al. 2024) 的研究表明, 在施加静压 (如 0.5 ~ 50 MPa) 的过程中, BNBs 表现出复杂的群体动力学行为. 外加压强升高, 数量密度降低、粒径分布被重塑并呈现明显的分布变窄趋势; 在其不同加压方案 (常温加压、升温加压与恒压加载) 中, 压力的幅值与加载时长均会影响演化路径, 并且观测到变化具有一定的不可逆性 (释压后并不简单回到初态). 这些结果指向一个重要结论: BNBs 对压强并非理想气泡式的瞬时可逆响应, 而更可能涉及压力诱导的群体选择性消失/转化、合并与再分配等过程, 从而使尺寸分布成为压力历史的函数. 然而, 压强实验同样揭示了“误判风险”: Eklund 等 (Eklund et al. 2021) 综述指出, 某些商业“疑似纳米气泡”样品在约 10 atm 下 DLS 尺寸几乎不变, 并结合密度/物性

证据认为散射体更可能是纳米液滴或颗粒而非气泡; Jadhav 等 (Jadhav et al. 2020) 也强调 DLS/NTA 等散射法仅凭加压前后粒径变化并不能对相态作出排他性判断。

综上所述, 体相纳米气泡的主要稳定性物理机制不能简单归结为某一单一模型, 而是一个由界面力学平衡 (表面张力 vs. 静电压力)、化学平衡 (气体溶解与过饱和)、电化学平衡 (离子吸附与双电层) 以及胶体相互作用 (聚并 vs. 排斥) 共同构成的复杂耦合系统. 在此领域, 国内清华大学孙超课题组的工作起到了承前启后的作用. 通过精密的实验证实了电荷在稳定机制中的核心地位, 同时建立了一套环境耦合影响的分析框架. 这一框架清晰地阐明了: 单个气泡的热力学稳定性主要取决于表面电荷积累产生的静电压力对拉普拉斯压力的抵消, 这一平衡受温度 (影响离子吸附) 和表面活性剂 (影响表面张力与静电作用) 的动态调节. 气泡群的胶体稳定性取决于双电层斥力对范德华引力的克服, 受溶液离子强度 (pH、盐浓度) 的严格控制. 稳定性是动态的, 纳米气泡不是刚性的“硬球”, 而是会随环境温度、化学成分变化而调整自身粒径和电荷状态的“软物质”. 体相纳米气泡的研究虽取得重要进展, 但仍有诸多悬而未决的问题. 例如, 气泡内部是否保持气态或可能已部分液化 (如形成微气囊结构)、气泡与溶剂界面上离子分布和双电层厚度的直接测量、不同模型在多气泡体系中的竞争等. 这些都需要借助更先进的原位表征和多尺度模拟手段来深入揭示。

3 纳米液滴: 界面成核与相分离动力学

将研究视野从气-液界面拓展至液-液界面可以发现, 纳米液滴是另一类重要的微纳尺度软物质系统. 与气泡体系不同, 纳米液滴内部填充的是近似不可压缩的流体, 在许多油-水体系中两相密度差可相对较小, 且界面张力通常低于气-液界面. 这种物理属性的差异使得纳米液滴表现出独特的热力学与动力学行为: 它们不具备气泡的高可压缩性, 但在界面分子排布、溶质转运及光学响应上展现出复杂的尺度效应 (You, 2024; Qian, Arends, et al. 2019). 与此相对应, 纳米尺度下液滴的“稳定”往往不是简单的热力学平衡, 而常由接触线钉扎、扩散场耦合与相分离动力学共同决定. 在纳米尺度下, 液滴同样存在两种典型存在形式: 一种是受限空间或开放固体表面上, 由溶剂交换诱导成核的表面纳米液滴; 另一种是分散于互不相溶液体体相中, 通过经典的“乌佐效应”(Ouzo effect) 等相分离机制形成的体相纳米液滴. 本章将围绕“界面异相成核”和“相分离动力学”两条主线, 讨论在固-液界面, 接触线钉扎如何显著改写液滴溶解/蒸发动力学; 在体相与准二维受限混合中, 扩散控制的相分离如何产生自组织结构, 并可能偏离经典熟化规律。

3.1 表面纳米液滴: 溶剂交换机制与接触线动力学

3.1.1 实验观测与特性表征

表面纳米液滴是指吸附或钉扎在固-液界面上的球冠状液态微元 (如图 8(a) 所示). 其高度通常在 10 ~ 300 nm, 横向尺寸在百纳米到微米量级之间 (Zhang X H, Lu, et al. 2015). 在纳米/亚微米尺度下, 液滴润湿行为往往呈现显著的尺度效应与滞后效应: 一方面, 接触角随尺寸变化的现象常用修正 Young 方程/表观线张力 (或更一般的接触线自由能项) 来参数化描述, 但需要

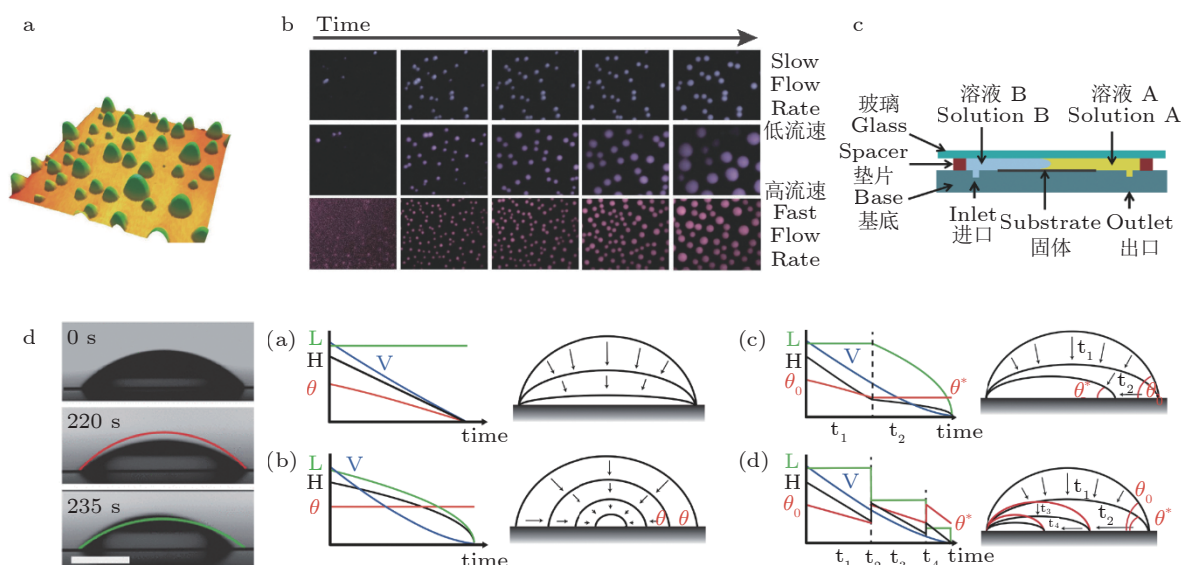


图 8

表面纳米液滴表征与动力学: 从形貌、生长到溶解模式. (a) AFM 表征的由溶剂置换法在疏水化硅表面生成的表面纳米液滴形貌 ($30 \times 30 \mu\text{m}^2$, 高度色标 $0 \sim 800 \text{ nm}$), 显示其典型球冠几何与空间分布 (Lohse et al. 2015a). (b) TIRF 原位快照显示溶剂置换过程中液滴随时间的成核与生长, 并对比不同流量 (25 、 35 、 $50 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$) 下的生长速率及尺寸分布差异 (Dyett et al. 2018). (c) 溶剂置换流道与窄通道几何 ($h = 0.33 \text{ mm}$) 示意图, 通过控制流量调节界面过饱和脉冲, 从而控制液滴尺度与均匀性 (Zhang X H, Lu, et al. 2015). (d) 表面纳米液滴的 stick-jump 溶解模式示意: 液滴先经历恒底径收缩使接触角降低至阈值 θ^* , 随后瞬时跳跃到新的几何构型, 直至最终消失 (Dietrich et al. 2015; Zhang X H, Wang, et al. 2015).

强调的是由接触角-曲率关系反演线张力极易受到接触线钉扎与表面非均匀性的系统性干扰, 因此更适合将“线张力”视作有效参数而非直接的材料常数 (Kanduč, 2017). 另一方面, 更普遍且对寿命更关键的是三相接触线钉扎, 其本质是固体表面的化学/形貌非均匀性在接触线附近引入自由能势垒, 从而导致接触角滞后与非连续演化 (Kanduč et al. 2018). 表面纳米液滴在微纳结构化或化学图案化表面上可呈现空间有序分布 (阵列化), 表明表面异质性能显著调控异相成核与生长; 因此常用于微反应器、表面图案化模板及润湿性质调控 (Lu et al. 2017).

针对表面纳米液滴的尺度特性, 实验观测手段已从静态形貌表征发展为动态过程捕捉. 原子力显微镜 (AFM) 是测量液滴三维形貌 (特别是高度与接触角) 最常用的方法. 图 8(a) 展示了利用 AFM 在疏水化硅表面表征到的通过溶剂置换法生成的液滴阵列, 清晰呈现了其离散分布的球冠几何特征. 光学与光谱技术方面, 椭偏仪 (Ellipsometry) 和干涉显微技术常用于大面积、非接触的平均膜厚或接触角测量, 特别适用于监测界面吸附层的演化 (Politano et al. 2023). 全内反射荧光显微镜 (TIRF) 则利用倏逝波仅照亮界面附近约 100 nm 区域的特性, 排除体相背景干扰, 以极高信噪比原位捕捉液滴的成核、生长及溶剂交换过程中的瞬态动力学 (如图 8(b) 所示), 是揭示液滴底部接触线行为的核心工具. 理论与模拟方面, 分子动力学 (MD) 有助于揭示纳米尺

度接触角尺寸效应、接触线结构与蒸发/传质行为之间的微观联系 (Zhang J G et al. 2014); 而以相场等连续介质框架为代表的模型, 可在更大尺度上描述润湿边界条件、接触线运动与相变/传质的耦合 (Ju et al. 2024), 为实验规律的统一解释与参数化预测提供途径.

3.1.2 溶剂交换法: Ouzo 效应诱导的界面成核

在众多制备策略中, 溶剂交换法 (Solvent Exchange) 因其可控性和可重复性, 已成为研究表面纳米液滴成核与生长动力学的核心实验范式 (Qian, Arends, et al. 2019). 该方法利用良溶剂 (如乙醇) 与不良溶剂 (如水) 在置换过程中的瞬时过饱和来驱动液滴成核. 当溶解了油相的良溶剂被不良溶剂替换时, 在混合前沿与固-液界面附近产生瞬态过饱和, 触发油相在界面异相成核并生长为表面液滴. 该过程的关键不是“是否发生相分离”, 而是过饱和的强度与持续时间如何由对流-扩散混合与几何约束共同决定. 为了精确控制液滴的生成过程, Zhang 等 (Zhang X H, Lu et al. 2015) 在受控流动与窄通道几何中建立了经典标度: 液滴体积随佩克莱特数 Pe 增大而增长, 并给出 $V \propto Pe^{3/4}$ 的标度关系; 同时通道高度等几何参数会通过改变混合与密度差诱导的二次对流影响液滴均匀性. 图 8(c) 图注中给出的窄通道高度 $h = 0.33\text{mm}$ 正是该类以几何约束稳定混合条件的典型实验设计. 针对表面纳米液滴如何生长, Dyett 等 (Dyett et al. 2018) 用 TIRF 做了非常关键的原位观测: 液滴成核/生长沿混合前沿推进, 且不同流量下生长速率、并合导致的数密度变化 (图 8(b) 中示例流量 25、35、50 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$). 调节流速与流道尺度可对界面附近有效过饱和和作用时进行调控.

溶剂交换与 Ouzo 效应在物理本质上同属三元体系中因溶剂组成变化导致的液-液相分离: 当体系组成进入相图中介于 binodal 与 spinodal 之间的亚稳区时, 可发生体相的自发微滴成核/析出 (经典 Ouzo 现象) (Vitale et al. 2003). 在受限几何或准二维混合条件下, Ouzo 过程还能在扩散场主导下形成显著的自组织形貌. Lu 等 (Lu et al. 2017) 将混合限制在准二维构型中, 观察到由离散纳米液滴构成的分支结构, 并通过数值模拟指出该类分支由局部浓度梯度-扩散-群体相互作用共同控制, 揭示了扩散场主导的非平衡生长规律.

3.1.3 接触线动力学: 非平衡稳定性与溶解模式

稳定性是表面纳米液滴研究的核心议题. 在宏观尺度下, 液滴的接触角由经典 Young 方程描述; 然而在纳米尺度, 表面纳米液滴的润湿行为表现出显著的尺度效应 (Lohse et al. 2015a). 经典 Young 氏方程 $\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL}$ 在纳米尺度需要修正, 必须引入线张力 (Line Tension, τ) 的贡献

$$\cos \theta = \cos \theta_{\infty} - \frac{\tau}{\gamma_{LV} R} \quad (6)$$

早期理论倾向于在 Young 方程中引入线张力修正项 (即修正后的 Young-Laplace 关系), 认为三相接触线的过剩自由能会导致接触角随液滴曲率半径减小而发生系统性偏离 (Kanduč, 2017; Kanduč et al. 2018). 线张力修正讨论的是理想光滑表面上三相接触线自由能对平衡表现接触角的影响, 它回答的是: 若接触线可自由调整, 纳米液滴的静态几何如何偏离宏观 Young 方

程. 然而, 近年来的实验观测与分子动力学模拟趋向于另一种解释: 接触线钉扎是主导因素. 接触线钉扎则源于真实表面的化学非均质性与纳米粗糙度, 是一种非平衡动力学约束, 它回答的是: 为什么液滴在体积衰减过程中并不沿唯一平衡态连续演化. 真实固体表面的化学非均质性或纳米级粗糙度在固-液界面构建了复杂的自由能势垒 (Chang C C et al. 2016; Chen C S, Gao, Wang, et al. 2025). 这些局部势阱将三相接触线锁定, 导致极其显著的接触角滞后 (Contact Angle Hysteresis). 这种钉扎效应提供了额外的机械阻力, 能够有效抵抗由巨大的拉普拉斯压力驱动的收缩趋势, 使得表面纳米液滴能够在欠饱和溶液中维持长寿命的非平衡形态.

在表面纳米液滴溶解或蒸发等非平衡过程中, 表面纳米液滴的体积衰减由界面曲率诱导的化学势差 ($\Delta\mu$) 驱动 (Wilson et al. 2023), 呈现为表 5 所示的溶解模式. Lohse 与 Zhang 等 (Zhang X H, Wang, et al. 2015) 利用原子力显微镜的原位观测发现, 表面纳米液滴的溶解动力学并不遵循理想的恒定接触角 (Constant Contact Angle, CCA) 模式, 而是呈现出复杂的非连续动力学特征 (如图 8(d) 所示). “粘”阶段 (Stick / CCR Mode): 在溶解初期, 接触线受限于基底缺陷的钉扎能垒, 液滴遵循恒定接触半径 (Constant Contact Radius, CCR) 模式收缩. 此阶段接触角随体积减小而持续降低, 甚至远低于热力学后退角, 导致体系积聚了过高的界面能. “滑/跳”阶段 (Slip/Jump): 当接触角减小至某一临界阈值, 驱动力克服了钉扎势垒, 接触线发生瞬间的去钉扎 (Depinning). 液滴半径快速回缩, 接触角回升, 表现为“粘-滑” (Stick-Slip) 或更为剧烈的“粘-跳” (Stick-Jump) 行为. 对“Stick-Jump”模式的深入解析是该领域的一个重要突破. 不同于微米液滴常见的 Stick-Slip, 纳米液滴的 Jump 过程极其迅速 (毫秒级以下). 这是因为纳米尺度的液滴表面能占比极高, 去钉扎瞬间释放的表面能足以驱动液滴在极短时间内跨越能量势垒, 跳跃到一个新的平衡构型. 这种模式解释了为何在 TIRF 视频中, 液滴的荧光强度会发生阶跃式的下降, 而非连续衰减. 这种间歇性的运动模式不仅显著延缓了液滴的消散寿命, 更为微纳尺度下的接触线摩擦 (Contact Line Friction) 与能量耗散机制提供了直接的实验证据 (Dietrich et al. 2015).

此外, 在高密度液滴阵列中, 液滴间的相互作用不可忽视. 每个液滴周围都有一个扩散边界层. 当液滴间距小于扩散层厚度时, 相邻液滴会竞争溶质. 大液滴的存在会降低局部过饱和度, 抑制周围小液滴的生长. 这导致液滴的生长速率低于孤立液滴的理论预测. 热力学上, 小液滴具有更高的拉普拉斯压 (或化学势), 倾向于溶解并重新沉积到大液滴上. 然而, 在表面纳米液滴系统中, 强烈的接触线钉扎通常会抑制这种熟化过程, 使得大小不一的液滴能够长期共存 (Zhang X H, Wang, et al. 2015). 当液滴以阵列形式高密度分布时, 溶解/传质还会受到扩散场相互遮蔽与外加流动的竞争控制. Bao 等 (Bao et al. 2018) 在对外加均匀流下的飞升 (femtoliter) 液滴阵列溶解给出了定量关系: 溶解速率依赖液滴相对流向位置与滴间距, 且平均溶解时间随流动 Reynolds 数呈 $T_i \propto Re^{-3/4}$ 幂律关系.

表面纳米液滴与纳米气泡的研究已经从现象发现走向了精确控制与机理深究的成熟阶段. Lohse 和 Zhang 的统一理论为理解这些纳米流体域的稳定性的提供了坚实的物理基础, 即接触线钉扎与扩散平衡的耦合. 溶剂置换法结合 TIRF 和椭圆偏振技术, 使我们能够可视化并量化成核、生长及溶解的完整生命周期. 特别是“Stick-Jump”溶解模式的发现, 深刻揭示了纳米尺度润湿行

表 5 表面纳米液滴四种可能的溶解/蒸发模式

模式	过程	特点	适用场景
CCR (恒定接触半径)	接触线被牢固钉扎, 液滴高度降低, 接触角减小.	钉扎作用极强	粗糙表面或强缺陷位点
CCA (恒定接触半径)	接触线自由回缩, 液滴形状保持自相似.	无钉扎作用	理想光滑表面
Stick-Slip (粘-滑)	接触线交替进行“钉扎-滑动-钉扎”.	周期性运动	具有周期性或随机缺陷的表面
Stick-Jump (粘-跳)	接触线长时间钉扎, 随后瞬间去钉扎并发生极快速的形态重组.	离散体积跃变	光滑表面上的纳米级钉扎点

为中表面能与势垒的独特作用. 随着相场模拟方法的不断完善, 特别是复杂边界条件的处理, 理论预测与实验观测的吻合度将进一步提高.

3.2 体相纳米液滴: 动力学/热力学稳定性与界面结构重构

3.2.1 实验观测与特性表征

体相纳米液滴通常指分散在连续相中、直径在几十至数百纳米的液态分散体. 传统上, “纳米乳液” (Nanoemulsions) 被定义为动力学稳定 (Kinetically Stable) 的非平衡体系, 通常需要高能输入 (高剪切、微射流、超声等) 以克服拉普拉斯压, 且随时间推移由于奥斯特瓦尔德熟化或聚并会发生相分离. 与之相对, “微乳液” (Microemulsions) 则是指热力学稳定 (Thermodynamically Stable) 的各向同性体系, 通常需大量表面活性剂及助表面活性剂来将界面张力降至超低 (Pavoni et al. 2020). 近年来, 一类特殊的无表面活性剂微乳液 (Surfactant-Free Microemulsions, SFMEs) 引起了广泛关注 (Solans et al. 2016; Vratsanos et al. 2023). 这类体系通常由水、疏水性油 (如反式茴香脑、十六烷) 和两亲性共溶剂 (如乙醇、四氢呋喃) 组成. 与传统纳米乳液不同, SFME 可通过自发乳化 (Spontaneous Emulsification) 形成, 不需要外加表面活性剂, 且在特定组分区间内表现出异常的长期稳定性甚至热力学稳定性. Wu 等 (Wu et al. 2025) 的综述指出, SFME 在结构和性质上填补了动力学稳定的 Ouzo 液滴与热力学稳定的经典微乳液之间的理论空白. 体相纳米液滴具有高比表面积、良好的分散性和长寿命, 可作为药物载体、微反应平台或相变前驱体, 具有广泛应用潜力 (Azmi et al. 2019; Aljabri et al. 2022; Preeti et al. 2023; Freedman et al. 2024).

鉴于 SFME 体系的尺度特性与亚稳态特征, 体相纳米液滴/纳米乳液的表征通常依赖散射、成像、电学等手段的组合 (Filipe et al. 2010; Grapentin et al. 2015; Shi X C et al. 2024; Urimi et al. 2022). 动态光散射 (DLS) 是测量流体力学半径与多分散性指数的首选工具, 常用于快速界定体系处于单相微乳区还是多相 Ouzo 区 (Li M B et al. 2025). 小角中子/X 射线散射 (SANS/SAXS) 则用于解析液滴的形状因子与内部结构 (Prévost et al. 2021). 纳米颗粒跟踪分析 (NTA) 通过追踪单个颗粒的布朗运动来计算粒径, 相比 DLS 能更准确地分辨多分散体系中的小颗粒, 对于研究成核早期的稀疏液滴尤为重要 (Gao Y W et al. 2025). 冷冻透射电镜 (Cryo-TEM) 提供了液滴在近原生状态下的直接形貌证据. 而最新的液相透射电镜 (Liquid-Phase TEM, LPTEM) 技术实

现了对液体环境中液滴成核与生长动力学的原位实时观测,是揭示非经典熟化机制的关键手段(Vratsanos et al. 2023). 此外, ζ 电位测量常用于表征分散体系的电动学特征并辅助评估电荷稳定贡献; 界面张力测量则用于量化表面活性组分/吸附膜对界面自由能的降低与动力学效应,从而与乳化效率、熟化与聚并行为建立联系(Serrano-Lotina et al. 2023). 在机理解释与预测方面, 分子动力学模拟(MD)与介观模拟(如耗散粒子动力学DPD)有助于揭示界面膜结构、弯曲弹性和分子交换; 连续介质层面的模型(含相场等框架)可用于描述熟化、并合与传质耦合等过程,并与实验的尺度统计规律对比分析(Gupta et al. 2016).

3.2.2 Ouzo 效应与自发乳化动力学

传统乳液通常依赖表面活性剂在油-水界面吸附以降低界面张力并提供静电/位阻屏障,从而获得较长的动力学稳定性. 由油/水/两亲性共溶剂(amphi-solvent, 如短链醇等)构成的无表面活性剂微乳液/类微乳体系(SFMEs)往往可在较低甚至无外加机械能输入下形成纳米尺度结构,其稳定性与结构起源被认为与共溶剂调控下的超低界面张力、弱聚集体(weak aggregates)以及溶液微观非均一有关,但不同体系在是否热力学稳定(严格意义上的 microemulsion)或仅为长寿命亚稳分散体方面仍存在操作性定义与机理讨论空间(Hou et al. 2016; Wu et al. 2025). 以典型的三元体系(如反式茴香脑/乙醇/水)为例,图 9(a)展示了通过改变组成进入亚稳区(Binodal 与 Spinodal 之间)时发生的自发乳化现象. 随着稀释路径跨越相边界,体系从透明单相区转变为具有显著浊度的 Ouzo 区,生成粒径分布较窄的介观液滴. 亚稳区(binodal 与 spinodal 之间)时,会发生自发乳化并生长寿命的液滴分散体;该现象最早被系统化命名并与均相液-液成核联系起来(Vitale et al. 2003). 在“pre-ouzo”区域,体系中可出现数纳米量级的弱聚集体或团簇(Schöttli et al. 2018). 这种纳米团簇与介观液滴的多尺度并存,通常被解释为组成驱动的非平衡相分离与扩散/传质动力学共同作用的结果.

在水/疏水溶质/共溶剂等三元体系中,简单稀释或溶剂置换即可触发 Ouzo 型自发乳化,形成无需外加表面活性、能耗较低的纳米液滴分散体;多篇综述与应用研究指出,在合适配方窗口内可获得相对窄的粒径分布(例如报道的 50 ~ 300 nm 单峰分布范围),因此常被用作制备纳米分散体/载药颗粒的“低能路径”(Lepeltier et al. 2014). 但其粒径与分散性并非普适的极低多分散,仍受相图位置、混合方式、浓度与添加剂等因素显著影响(Vratsanos et al. 2023). 因此,相比高能超声/高剪切乳化, Ouzo/自发乳化体系更适合作为研究“组成突变-成核-增长-熟化”动力学与界面本征行为的模型平台,同时也要求在表征上明确区分热力学稳定微乳与长寿命亚稳纳米液滴分散体(Ganachaud et al. 2005; Solans et al. 2016).

3.2.3 稳定性物理机制: 混合熵增益与界面能的博弈

关于无表面活性剂微乳液(SFME)的稳定性起源,学术界长期存在热力学稳定与动力学亚稳态的争论(Wu et al. 2025). 经典胶体理论认为,由于油-水界面存在正的界面张力,纳米乳液本质上是热力学不稳定的. 其长寿命主要归因于 Ostwald 熟化(Ostwald Ripening)极其缓慢(Koroleva et al. 2021). 在 Ouzo 体系中,液滴尺寸均一且溶解度极低,显著降低了由开尔文方程

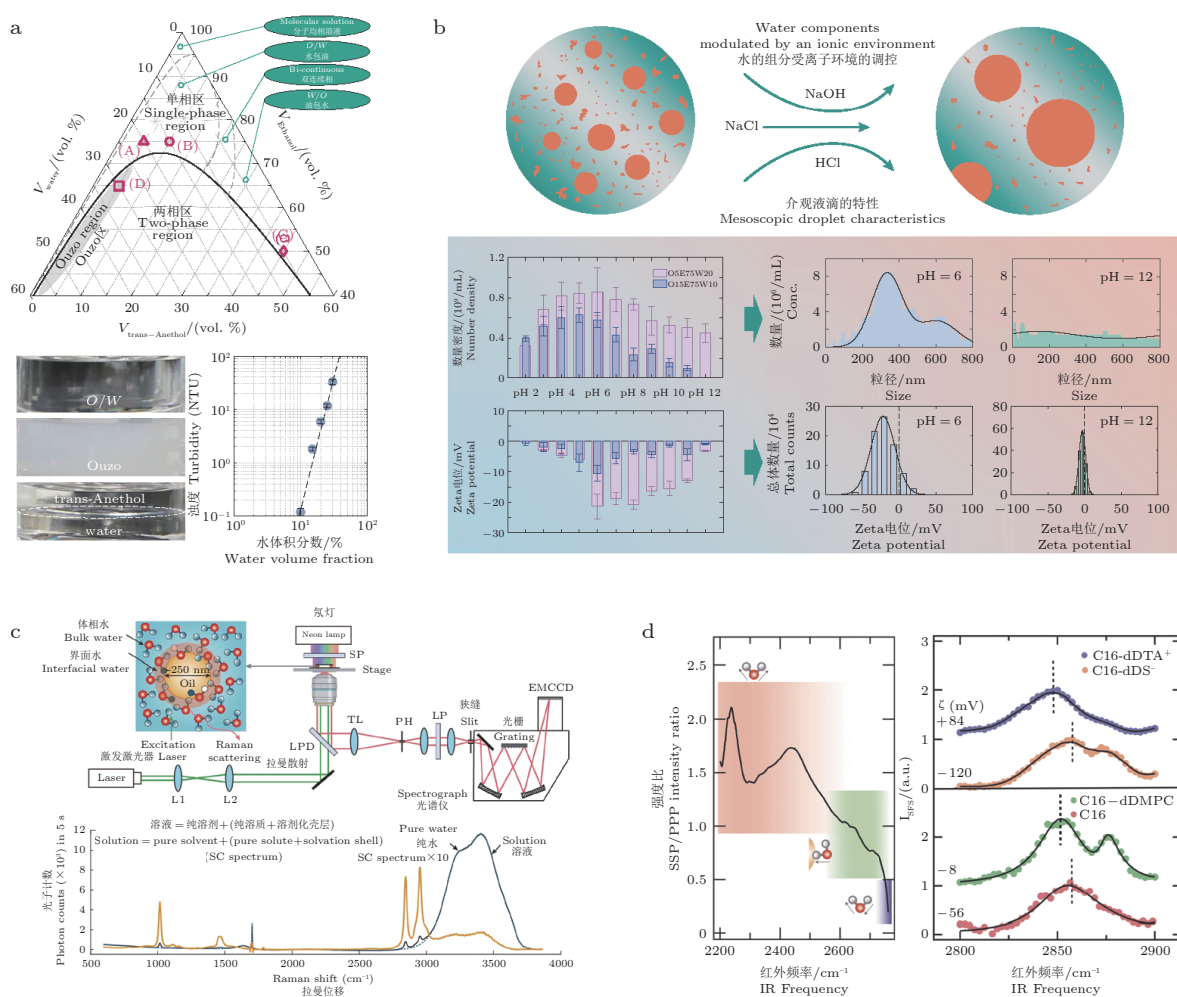


图 9

体相液滴/纳米域的相行为、离子环境调控与界面电学证据。(a) trans-anethol/乙醇/水三元体系 (25 °C) 相图及沿组成路径进入 pre-Ouzo→Ouzo 区域时的外观与浊度变化, 用于界定体相液滴/纳米域的生成窗口 (Li M B et al. 2025). (b) 极端 pH 与离子强度改变 O/W 结构中纳米域的成核与长大: 液滴变大、数密度降低; 长大以 Ostwald 熟化为主 (Gao Y W et al. 2025). (c) SFS 偏振与 C-H 光谱: O-D 偏振比与 C-H 峰位随界面电性 (ζ 电位/表面覆盖) 变化, 指示界面电场/电荷转移对油滴稳定性的作用 (Pullanchery et al. 2021). (d) 共焦微-拉曼装置示意, 用于原位测量油滴/水界面附近的水结构与电场相关光谱信息 (Shi L X et al. 2025)

(Kelvin Equation) 驱动的分子扩散通量, 使其在动力学上能稳定存在数月甚至数年, 但终将发生相分离 (Vitale et al. 2003). 近年来, 以 Li 等 (Li M B et al. 2022; Li M et al. 2023) 和 Ma 等 (Ma W et al. 2025) 提出了新的视角. 在特定的三元体系中, 当分散相尺度极小时, 液滴布朗运动产生的混合熵 (Entropy of Mixing) 增益可能与形成界面的内能 (Interfacial Energy) 代价相抗衡. 特别是在界面形成较弱的“耗散结构”时, 体系可能处于一种特殊的微乳液状热力学平衡态, 无需表面活性剂即可抵抗相分离. 当分散相被分割为海量微小的纳米液滴 ($R < 100$ nm) 时, 液滴布朗

运动产生的构型熵显著增加 ($\Delta S_{mix} \gg 0$)。模型预测存在一个临界半径 R_c , 当液滴尺寸小于该临界值时, $-T\Delta S_{mix}$ 项的负值足以抵消形成界面所需的正焓变 ($\Delta H_{mix} > 0$), 使得体系总吉布斯自由能变 $\Delta G_{mix} < 0$ 。这表明, 在特定条件下, SFME 是由熵驱动的热力学稳定态, 这从根本上解释了为何该体系能在无表面活性剂条件下长期抵抗相分离。这种“熵致稳定”为理解液-液相分离 (LLPS) 的物理本质提供了新的热力学视角。

除了热力学因素, 动力学因素对维持 SFME 的长寿命同样关键。Gao 等 (Gao Y W et al. 2025) 系统研究了 pH 和离子强度对 SFME 纳米域演化的影响。研究发现, 尽管不含离子表面活性剂, 油滴表面因吸附氢氧根离子或其它阴离子而带负电 (ζ 电位约 $-30 \sim -60$ mV) (Vácha et al. 2011)。图 9(b) 展示了极端 pH 与离子强度下的演化规律: 在高 pH 或低离子强度下, 由于较强的静电斥力, 液滴能保持高数密度和小粒径; 而在 $\text{pH} < 3$ 等近等电点条件下, 界面电荷被中和, 熟化过程显著加速, 表现为液滴数密度锐减及粒径快速增大表明 pH/离子强度可显著改变纳域尺度与数密度, 并强调熟化与电动力学排斥在稳定性中的作用。动力学分析证实, SFME 的失稳主要由 Ostwald 熟化 (分子扩散) 而非聚并 (颗粒碰撞) 主导。适当的离子环境通过维持界面电荷层, 不仅提供了胶体稳定性, 还可能通过改变界面附近的溶剂结构增加了传质阻力, 从而延缓熟化过程。

无表面活性剂油-水界面的微观结构是当前物理化学领域的前沿热点, 近期形成了两种截然不同的观点。一方面为有序“类冰”假说: Pullanchery 等 (Pullanchery et al. 2021) 利用和频散射光谱 (SFS) 提出, 界面水分子与油分子间形成弱氢键 ($\text{C-H}\cdots\text{O}$), 诱导电荷转移, 使油滴带负电。为稳定这种电荷, 界面水重构为高度有序的、类似冰的四面体氢键网络 (如图 9(c) 所示)。这种坚固的“水壳”被认为是阻碍液滴融合的机械屏障。与纳米气泡界面可能存在的“致密气膜”不同, 这种界面溶剂的重构是液-液界面特有的自适应机制, 用以降低体系的自由能 (Strazdaite et al. 2015)。另外一方面为高电场与无序水假说。Shi 等 (Shi L X et al. 2025) 通过拉曼多变量曲线分辨光谱 (Raman-MCR) 提出了挑战性证据 (如图 9(d) 所示)。他们发现界面水光谱中代表有序结构的峰 ($\sim 3250 \text{ cm}^{-1}$) 显著减弱, 而代表无序和悬挂 OH 键的信号增强。更重要的是, 他们测量到界面处存在高达 $50 \sim 90 \text{ MV/cm}$ 的巨大内建电场。目前的共识正向后者偏移: SFME 的界面并非静态的有序层, 而是在强电场作用下, 水分子发生宏观取向 (Orientation), 但在微观氢键连接上呈现无序 (Disordered) 状态 (Shi L X et al. 2025)。这种无序性增加了界面的构型熵, 与 Ma 等 (Ma W et al. 2025) 的熵致稳定理论相呼应, 而强电场则提供了静电稳定性的物理基础。

综上所述, 体相纳米液滴 (SFME) 的研究已从单纯的现象描述 (Ouzo 效应) 深入到分子热力学机理的解析。最新的理论与实验证据表明, 这类体系的稳定性并非单一因素作用的结果, 而是混合熵增益 (热力学驱动) 与界面电场/溶剂壳层 (动力学势垒) 协同作用的产物。Ma 等 (Ma W et al. 2025) 的熵稳定模型为理解无表活体系的相行为提供了新范式, 而 Shi 等 (Shi L X et al. 2025) 关于界面高电场与无序水结构的发现, 则重塑了我们对疏水界面的微观认知。未来的研究将聚焦于如何利用这种独特的界面电场与热力学稳定性, 在药物递送、微反应器设计及绿色化学分离中实现精准应用。

总体来看, 纳米液滴研究近年来取得了显著进展. 多种制备与表征技术的成熟, 使得研究者能够从形貌、界面化学、电学性质与动力学等方面系统描述纳米液滴的行为. 稳定性机制的认识也已从早期的界面张力主导模型扩展为包含吸附膜、电荷、线张力、过饱和供给以及界面力学在内的多机制综合框架. 同时, 纳米液滴在催化、药物输运、材料加工、大气科学等领域的应用不断拓展, 其潜在价值日益凸显. 然而, 当前仍存在若干挑战, 包括在不同体系中实现高度可控和可重复的制备、发展更高时空分辨率的原位表征技术、建立统一的多尺度理论模型, 以及在复杂真实体系中系统量化杂质和环境因素的影响. 未来的研究应加强实验与模拟的协同, 进一步发展复合表征手段, 并探索体系化的参数扫描方法, 以推动纳米液滴科学的深入发展与实际应用.

4 纳米气泡与纳米液滴界面行为的共性规律与体系差异

微纳尺度流体力学与界面科学的交叉研究表明, 当分散相的特征尺寸缩小至纳米量级时, 气-液界面 (纳米气泡) 与液-液界面 (纳米液滴) 展现出了物理相似性, 同时也因核心介质的状态方程差异而表现出截然不同的演化特征. 下文将基于二者的具体性质, 从界面力学、热力学修正、传质动力学及分子结构四个维度, 深入剖析这两类软物质界面的同构性与异质性.

4.1 几何拓扑与机械响应: 接触线钉扎的普适性与压缩性的分歧

在几何形态与机械平衡层面, 纳米气泡与纳米液滴表现出基于“钉扎效应”的高度共性, 但内部流体的可压缩性差异导致了二者对环境压力响应的本质不同.

表面非均质性诱导的接触线钉扎是维持微纳界面形态稳定的通用力学基础. 无论是固-液-气还是固-液-液体系, 实验观测均表明, 纳米气泡与纳米液滴在基底上的接触线极易受到表面化学缺陷或几何粗糙度的捕获, 形成强钉扎状态 (Lohse et al. 2015a). 这种钉扎效应使得杨氏方程 (Young's Equation) 在纳米尺度下不再作为唯一的形态判据, 界面形貌可以在一定范围内自由演化而不受热力学接触角的严格限制. 在动态过程中, 二者均表现出显著的“粘-滑” (stick-slip) 行为: 在溶解或蒸发阶段, 接触半径保持恒定 (Constant Contact Radius, CCR 模式), 导致接触角逐渐减小, 直至达到后退角阈值发生瞬间回缩 (Bilotto et al. 2024). 这种力学机制有效地将流体微元的横向尺寸锁定, 迫使其通过改变曲率半径来适应体积变化, 从而在几何上规避了拉普拉斯压力驱动的快速消散.

介质可压缩性差异导致了界面刚度与压力响应机制的分化. 尽管拓扑结构相似, 但纳米气泡包裹的是高度可压缩的气体, 而纳米液滴包裹的是近似不可压缩的液体. 这一物理属性的根本差异导致了二者在界面力学上的显著分歧: 纳米气泡在外部压力扰动下会发生显著的体积脉动, 且其内部密度随曲率半径的减小而急剧升高, 甚至形成高密度的类液态气体核心 (Maheshwari et al. 2016); 相比之下, 纳米液滴的内部密度基本恒定, 其对压力的响应主要体现在界面张力的微调而非体积的剧烈涨落 (Leong et al. 2018). 此外, AFM 力谱分析显示, 纳米气泡往往表现出异常高的表观刚度 (Stiffness), 这被认为是超高内压产生的表面张力硬化效应所致, 而纳米液滴则通常表现为柔性的变形体 (An H et al. 2016).

4.2 热力学修正与界面能：托尔曼长度的符号反转与曲率效应

在热力学稳定性讨论中，二者均面临高曲率下的界面能修正问题，但托尔曼长度 (Tolman Length) 的符号差异揭示了气泡与液滴在纳米尺度下截然相反的表面张力演化趋势。

高拉普拉斯压力下的相平衡偏离是微纳界面的共同热力学特征。经典 Epstein-Plesset 理论和 LSW (Lifshitz-Slyozov-Wagner) 理论均预测，高界面曲率产生的巨大拉普拉斯压力将驱动分散相物质快速溶解进入连续相 (Eklund et al. 2021)。然而，纳米气泡与纳米液滴均表现出了远超理论预测的超长寿命。这种稳定性异常在热力学上通常被解释为界面吸附层 (如表面活性剂、污染物或有序溶剂层) 显著降低了局部表面张力，或者通过“难溶物效应” (Trapped Species) 建立了渗透压平衡，从而一定程度上抵消了拉普拉斯压力的驱动作用。

托尔曼长度的正负号差异决定了界面张力随尺寸减小的相反演化路径。分子动力学模拟与密度泛函理论研究指出，纳米气泡与纳米液滴的托尔曼长度 δ 具有相反的符号 (Block et al. 2010)。对于纳米液滴 ($\delta > 0$)，随着液滴半径减小，表面张力趋于降低，这在一定程度上有助于降低成核能垒并减缓蒸发；而对于纳米气泡 ($\delta < 0$)，随着气泡半径减小，有效表面张力反而趋于增加，这意味着气泡承受的拉普拉斯压力随尺寸减小而急剧攀升，理论上应导致更剧烈的不稳定性 (Wen et al. 2021)。这一发现暗示，纳米气泡的稳定性机制可能无法仅依靠纯液体的曲率修正来解释，而必须引入界面电荷或固壁作用等外部因素，反之纳米液滴则具有一定的自稳定倾向。

4.3 传质动力学与群体行为：扩散屏蔽效应与奥斯特瓦尔德熟化的抑制

在多体系统的演化动力学中，纳米气泡与纳米液滴虽然都受扩散控制，但其群体相互作用模式和熟化路径展现出明显的机制性差异。

修正的 Epstein-Plesset 模型是描述单体溶解行为的通用框架。无论是气泡的气体溶解还是液滴的组分扩散，其质量传输过程均可由修正边界条件后的扩散方程描述。共性在于，当引入接触线钉扎或界面膜阻力后，两者的溶解速率均显著低于经典理论值 (Duncan et al. 2004)。特别是对于钉扎的表面微元，扩散通量受到几何约束的强烈调制，使得“钉扎 + 过饱和”成为解释表面气泡和液滴长寿命的通用动力学模型 (Lohse et al. 2015a)。

群体演化中“扩散屏蔽”与“奥斯特瓦尔德熟化”的主导地位不同。对于体相纳米气泡群，研究发现其能在数月内维持浓度和尺寸的稳定，这部分归因于“扩散屏蔽效应” (Diffusive Shielding)：高浓度的气泡群在局部营造了气体饱和环境，降低了单个气泡周围的浓度梯度，从而集体抑制了气体的外流 (Weijs et al. 2012)。相比之下，纳米液滴 (乳液) 体系更容易发生经典的奥斯特瓦尔德熟化 (Ostwald Ripening)，即大液滴吞噬小液滴。为了抑制这一过程，纳米乳液通常必须添加难溶油相以引入渗透压抵抗，而纳米气泡群则似乎能通过单纯的密集排布实现某种程度的动力学介稳态平衡 (Dollet et al. 2016)。

4.4 界面分子结构与电荷起源：双电层稳定与水结构重构

在分子层面，界面电荷的来源及界面水分子的排列方式是区分两类体系稳定本质的关键微观参量。

界面电荷的静电排斥是防止体相聚并的共同屏障, 但电荷起源截然不同. 纳米气泡和纳米液滴在水中通常都带负电, 这种静电斥力有效防止了作随机布朗运动时碰撞引起的聚并. 然而, 多项研究提出纳米气泡的负电荷主要源于氢氧根离子 (OH^-) 在气-液界面的特异性吸附, 这是一种自发的离子富集现象, 即使在纯水中也极为显著 (Ma X et al. 2022; Santos et al. 2018). 相反, 纯油-水界面的 OH^- 吸附效应较弱, 纳米液滴的高 ζ 电位通常依赖于外加表面活性剂的解离或油相中游离脂肪酸的电离 (Collini et al. 2023).

界面溶剂结构在气泡与液滴界面呈现出不同的重构方式. 对于疏水性固体-水界面, 原子力显微镜与分子动力学模拟表明, 界面附近可以形成一层气体富集的致密气层 (Dense Gas Layer, DGL), 该气体富集层 (或气膜) 被认为与表面纳米气泡及其异常稳定性有关, 并可能在一定程度上为气体跨界面扩散提供动力学阻力 (Peng et al. 2013). 与此同时, 近期光谱和理论研究显示, 纳米气泡界面的水分子并非“保持体相状态”, 而是参与形成具有特定氢键网络的界面层, 这种水-气混合的有序化结构也被认为有助于纳米气泡的稳定性 (Niwano et al. 2023). 相比之下, 在疏水性纳米液滴 (油-水乳液) 界面, 水分子更倾向于形成取向高度相关的氢键网络层. 振动和频散射光谱与分子模拟表明, 油滴表面的界面水呈现出与体相显著不同的氢键拓扑和取向结构, 在某些体系中可表现为局部“类冰”有序层, 这种有序化水层会改变界面的黏滞特性, 并对溶质和油分子的跨界面传质产生阻碍作用 (Eftekhari-Bafrooei et al. 2009; Pullanchery et al. 2022). 总的来看, 气体富集与低密度/高密度气相结构与水相的有序化重构均通过重塑纳米尺度的界面结构, 为对抗宏观上的热力学不稳定性提供了微观基础.

综上所述, 纳米气泡与纳米液滴在微纳尺度下展现出对立与统一的辩证关系. 二者在接触线钉扎、非经典扩散动力学及静电稳定方面遵循相同的物理规律, 但在状态方程 (压缩性)、托尔曼长度符号及界面分子构型上存在本质差异. 理解这些共性与差异, 不仅有助于解决“微纳气泡超常稳定性”这一长期存在的科学谜题, 也为微纳流体器件设计、精准药物递送及矿物浮选工艺的优化提供了理论依据.

5 总结与展望

5.1 主要研究进展

微纳尺度气-液界面、液-液界面的研究在过去二十余年中取得了令人瞩目的进展. 关于纳米气泡, 从最初是否存在的争论, 到如今表面和体相纳米气泡都已有大量实验证据支持, 并提出了多种理论模型来解释其异常稳定性. 表面纳米气泡方面, 接触线钉扎结合局部过饱和的理论较好地解释了其在固壁上的长期存在, 但仍需解决在无过饱和和无钉扎条件下的稳定机制之争. 体相纳米气泡方面, 电荷稳定模型得到了广泛认可和发展, 并与经典胶体理论相结合用于解释气泡间相互作用和极限尺寸; 然而, 关于界面电荷的来源和调控机制尚未达成一致, 尤其是实验观测和模拟计算对界面电荷极性和量级的矛盾需要进一步澄清. 此外, 纳米气泡领域仍存在理论预测与实验观测的差距: 许多模型是基于理想化假设 (如均匀带电、无杂质) 推导的, 而实际液体体系往往成分复杂、环境变化多端, 导致实验结果有时偏离理论预期. 例如, 一些模型预测气泡有

唯一稳定半径,但实验中常见的是宽范围尺寸分布;再如,假定完全纯净体系的理论难以解释在实际复杂环境中气泡反而更稳定的现象.在纳米液滴方面,借鉴纳米气泡的研究思路,对乳液和凝结体系的认识也在深化.传统的乳化机理被拓展到无表面活性剂体系的自发成核,证明了即使没有经典表面活性剂,离子等因素也能赋予纳米液滴显著稳定性.对液滴蒸发/溶解动力学的精细测量也验证了奥斯特瓦尔德熟化理论在纳米尺度依然适用,但界面电荷或膜可以延缓该过程.值得注意的是,无论气泡还是液滴,目前对其界面微观结构(如分子层厚度的溶剂-气界面或油-水界面的密度和电荷分布)的了解仍非常有限.这在一定程度上限制了我们将理论进一步提升为准确的定量模型.

5.2 未来研究方向

综合以上分析,未来在微纳气液界面稳定性领域有以下几个值得重点关注方向:

(1) 纳米界面原位高分辨表征技术:目前对纳米气泡和液滴的认识很大程度上受到表征手段的限制.AFM虽然分辨率高但测量过程易扰动气泡/液滴,光学方法受衍射极限限制难以看清10 nm以下结构.未来需要发展新的原位表征手段,如激光干涉显微和数字全息已成功用于观察纳米气泡/液滴但空间分辨率仍有限;可以期待结合电子显微镜和快速冷冻实现纳米界面瞬态捕获,再配合后续成像;或利用非线性光谱(如界面振动光谱)探测纳米界面的分子取向和电荷信息.此外,近期发展的超快X射线成像(Qin et al. 2022; Bokman et al. 2023; Rosselló et al. 2024)有望直接“拍摄”气泡/液滴在纳秒尺度的动态过程.如果这些技术取得突破,我们将能直接验证许多推测已久的机制,例如纳米气泡界面是否存在一层致密有序的气体“皮肤”、纳米液滴在表面扩散或蒸发时分子排布如何改变等等.

(2) 实验与模拟多尺度综合分析:鉴于单一尺度方法的局限,未来需加强分子-介观-宏观多尺度研究手段的结合.例如,利用分子动力学(MD)和密度泛函理论(DFT)揭示界面分子层结构和纳米气泡/液滴成核的初始阶段;结合介观模拟(如Lattice Boltzmann或相场法)研究纳米气泡/液滴群的动力学行为;最后将所得参数融入连续介质模型预测宏观效应.实验上,可以发展微流控+光学测量平台,在微米乃至纳米尺度精确地产生单个气泡或液滴并观察其演化,同时借助同步辐射小角散射、中子反射等技术获取界面附近密度和组成信息.这种模拟和实验的协同将帮助我们构建更加全面的理论图景,从而弥合理论与实际的差距.

(3) 界面电荷的精准调控与组装:界面电荷被反复证明是纳米气泡和部分纳米液滴稳定的关键因素,但对于如何主动调控界面电荷从而控制稳定性,研究尚处起步.一方面,可以尝试通过外加电场或改变化学环境(加入特定吸附离子或电离分子)来调节单个气泡/液滴的表面电位,实时观测其尺寸变化,从而直接验证电荷稳定的因果关系.另一方面,利用界面带电的纳米气泡/液滴作为“胶体粒子”去组装结构也是很有前景的方向.例如,带电纳米气泡有可能在外场作用下排列形成有序泡沫,带电纳米液滴可以模板合成多孔材料或功能涂层.这要求深入研究界面电荷分布以及多气泡/多液滴体系的长程相互作用规律.

(4) 工程应用与功能化:从应用角度看,深入研究纳米气泡和纳米液滴的稳定机制也能指导新技术的发展.例如,在水处理领域,纳米气泡可用于污染物降解、消毒和富氧.通过调节气泡

表面电性和大小, 可以优化其在水中迁移和附着行为, 提高处理效率. 在医药领域, 纳米液滴作为药物载体和诊断剂 (如超声造影剂的前体) 已经表现出独特优势, 通过研究稳定机制可提高其循环时间和靶向释放能力. 在微纳制造中, 纳米液滴可用作模板生成有序纳米结构, 控制其稳定有助于提高可控性. 同时, 超疏水/超亲水材料的开发与气液界面稳定性密切相关, 纳米气泡膜的稳定可以极大增强材料的减阻、防冰性能. 因此, 未来的研究应加强与应用需求的结合, 有针对性地破解限制纳米气泡/液滴应用的稳定性瓶颈. 例如开发抗离子干扰的稳定气泡用于海水净化, 或设计响应 pH 变化的纳米液滴用于控释药物等.

总之, 微纳尺度气液界面的稳定性与演化是一个富有挑战且前景广阔的领域. 从纳米气泡到纳米液滴, 我们已经初步认识到其超稳定存在背后的多种机制, 但许多细节仍悬而未决. 通过跨学科的理论 and 实验创新, 逐步消除认知盲区, 有望在不久的将来全面掌握如何调控这些微小的气液界面, 从而开拓出新的科学发现和工程应用.

致 谢 感谢国家自然科学基金 (12588201, 12502298, 12572290)、国家重点研发计划 (2025YFF0511800)、中国博士后科学基金 (2025M771850)、新基石科学基金会新基石研究员项目及科学探索奖的资助.

参考文献

- 张立娟, 方海平, 胡钧. 2018. 纳米气泡的科学之谜. *物理*, **47**(9): 574-583 (Zhang L J, Fang H P, Hu J. 2018. Scientific mysteries of nanobubbles. *Physics*, **47**(9): 574-583).
- 张雪花, 胡钧. 2004. 固液界面纳米气泡的研究进展. *化学进展*, 16(5): 673-681. (Zhang X H, Hu J. 2004. Nanobubbles at the solid/water interface. *Progress in Chemistry*, 16(5): 673-681).
- Abkarian M, Subramaniam A B, Kim S H, et al. 2007. Dissolution Arrest and Stability of Particle-Covered Bubbles. *Physical Review Letters*, **99**(18): 188301.
- Agarwal K, Trivedi M, Nirmalkar N. 2022. Does salting-out effect nucleate nanobubbles in water: Spontaneous nucleation. *Ultrasonics Sonochemistry*, **82**: 105860.
- Agarwal K, Trivedi M, Ohl C D, et al. 2023. On Nanobubble Dynamics under an Oscillating Pressure Field during Salting-out Effects and Its DLVO Potential. *Langmuir*, **39**(15): 5250-5262.
- Akulichev V. 1966. Hydration of ions and the vacitation resistance of water. *Acoustical Physics*, **12**(2): 144-150.
- Alheshibri M, Craig V S J. 2018. Differentiating between Nanoparticles and Nanobubbles by Evaluation of the Compressibility and Density of Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, **122**(38): 21998-22007.
- Alheshibri M, Craig V S J. 2019a. Generation of nanoparticles upon mixing ethanol and water; Nanobubbles or Not. *Journal of Colloid and Interface Science*, **542**: 136-143.
- Alheshibri M, Craig V S J. 2019b. Armoured nanobubbles; ultrasound contrast agents under pressure. *Journal of Colloid and Interface Science*, **537**: 123-131.
- Alheshibri M, Qian J, Jehannin M, et al. 2016. A History of Nanobubbles. *Langmuir*, **32**(43): 11086-11100.
- Aljabri N M, Shi N, Cavazos A. 2022. Nanoemulsion: An emerging technology for oilfield applications between limitations and potentials. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **208**: 109306.
- An H J, Tan B H, Ohl C D. 2016. Distinguishing Nanobubbles from Nanodroplets with AFM: The

- Influence of Vertical and Lateral Imaging Forces. *Langmuir*, **32**(48): 12710-12715.
- An H, Liu G, Atkin R, et al. 2015. Surface Nanobubbles in Nonaqueous Media: Looking for Nanobubbles in DMSO, Formamide, Propylene Carbonate, Ethylammonium Nitrate, and Propylammonium Nitrate. *ACS Nano*, **9**(7): 7596-7607.
- Angulo A, Van Der Linde P, Gardeniers H, et al. 2020. Influence of Bubbles on the Energy Conversion Efficiency of Electrochemical Reactors. *Joule*, **4**(3): 555-579.
- Attard P. 2014. The stability of nanobubbles. *The European Physical Journal Special Topics*, **223**(5): 893-914.
- Azmi N A, Elgharbawy A A M, Motlagh S R, et al. 2019. Nanoemulsions: Factory for Food, Pharmaceutical and Cosmetics. *Processes*, **7**(9): 617.
- Bao L, Spandan V, Yang Y T, et al. 2018. Flow-induced dissolution of femtoliter surface droplet arrays. *Lab on a Chip*, **18**(7): 1066-1074.
- Bashkatov A, Hossain S S, Mutschke G, et al. 2022. On the growth regimes of hydrogen bubbles at microelectrodes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **24**(43): 26738-26752.
- Bilotto P, Miano D, Celebi A T, et al. 2024. Removal of Nanoparticles by Surface Nanobubbles Generated via Solvent-Water Exchange: A Critical Perspective. *Langmuir*, **40**(52): 27127-27136.
- Block B J, Das S K, Oettel M, et al. 2010. Curvature dependence of surface free energy of liquid drops and bubbles: A simulation study. *The Journal of Chemical Physics*, **133**(15): 154702.
- Bokman G T, Biasiori-Poulanges L, Lukić B, et al. 2023. High-speed x-ray phase-contrast imaging of single cavitation bubbles near a solid boundary. *Physics of Fluids*, **35**(1): 013322.
- Brenner M P, Lohse D. 2008. Dynamic Equilibrium Mechanism for Surface Nanobubble Stabilization. *Physical Review Letters*, **101**(21): 214505.
- Bu X N, Alheshibri M. 2021. The effect of ultrasound on bulk and surface nanobubbles: A review of the current status. *Ultrasonics Sonochemistry*, **76**: 105629.
- Bull D S, Nelson N, Konetski D, et al. 2018. Contact Line Pinning Is Not Required for Nanobubble Stability on Copolymer Brushes. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **9**(15): 4239-4244.
- Bunkin N F, Shkirin A V, Suyazov N V, et al. 2016. Formation and Dynamics of Ion-Stabilized Gas Nanobubble Phase in the Bulk of Aqueous NaCl Solutions. *The Journal of Physical Chemistry B*, **120**(7): 1291-1303.
- Caupin F, Herbert E. 2006. Cavitation in water: a review. *Comptes Rendus. Physique*, **7**(9-10): 1000-1017.
- Chan C U, Ohl C D. 2012. Total-Internal-Reflection-Fluorescence Microscopy for the Study of Nanobubble Dynamics. *Physical Review Letters*, **109**(17): 174501.
- Chang A S, Niu B, Liu J, et al. 2023. Enrichment of surface charge contributes to the stability of surface nanobubbles. *Particuology*, **81**: 128-134.
- Chang C C, Sheng Y J, Tsao H K. 2016. Wetting hysteresis of nanodrops on nanorough surfaces. *Physical Review E*, **94**(4): 042807.
- Chen C S, Gao Y W, Wang F, et al. 2025. A multiscale model for bubble nucleation thresholds on solid walls in the presence of nanometre-sized defects. *Journal of Fluid Mechanics*, **1015**: A47.
- Chen C S, Gao Y W, Zhang X R. 2025. The Existence and Stability Mechanism of Bulk Nanobubbles: A Review. *Nanomaterials*, **15**(4): 314.
- Chen Y Y, Hu Y, Wang B L, et al. 2024. Interfacial Thermal Fluctuations Stabilize Bulk Nanobubbles. *Physical Review Letters*, **133**(10): 104001.
- Collini H, Jackson M D. 2023. Zeta potential of crude oil in aqueous solution. *Advances in Colloid and*

- Interface Science*, **320**: 102962.
- Creux P, Lachaise J, Graciaa A, et al. 2007. Specific cation effects at the hydroxide-charged air/water interface. *The Journal of Physical Chemistry C*, **111**(9): 3753-3755.
- Dammer S M, Lohse D. 2006. Gas Enrichment at Liquid-Wall Interfaces. *Physical Review Letters*, **96**(20): 206101.
- Dietrich E, Kooij E S, Zhang X H, et al. 2015. Stick-Jump Mode in Surface Droplet Dissolution. *Langmuir*, **31**(16): 4696-4703.
- Dollet B, Lohse D. 2016. Pinning Stabilizes Neighboring Surface Nanobubbles against Ostwald Ripening. *Langmuir*, **32**(43): 11335-11339.
- Duncan P B, Needham D. 2004. Test of the Epstein-Plesset Model for Gas Microparticle Dissolution in Aqueous Media: Effect of Surface Tension and Gas Undersaturation in Solution. *Langmuir*, **20**(7): 2567-2578.
- Dyett B, Kiyama A, Rump M, et al. 2018. Growth dynamics of surface nanodroplets during solvent exchange at varying flow rates. *Soft Matter*, **14**(25): 5197-5204.
- Eftekhari-Bafrooei A, Borguet E. 2009. Effect of Surface Charge on the Vibrational Dynamics of Interfacial Water. *Journal of the American Chemical Society*, **131**(34): 12034-12035.
- Eklund F, Alheshibri M, Swenson J. 2021. Differentiating bulk nanobubbles from nanodroplets and nanoparticles. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **53**: 101427.
- Epstein P S, Plesset M S. 1950. On the stability of gas bubbles in liquid-gas solutions. *The Journal of Chemical Physics*, **18**(11): 1505-1509.
- Factorovich M H, Molinero V, Scherlis D A. 2014. Vapor Pressure of Water Nanodroplets. *Journal of the American Chemical Society*, **136**(12): 4508-4514.
- Fang C K, Ko H C, Yang C W, et al. 2016. Nucleation processes of nanobubbles at a solid/water interface. *Scientific Reports*, **6**(1): 24651.
- Ferrara K, Pollard R, Borden M. 2007. Ultrasound microbubble contrast agents: fundamentals and application to gene and drug delivery. *Annu. Rev. Biomed. Eng.*, **9**(1): 415-447.
- Ferraro G, Jadhav A J, Barigou M. 2020. A Henry's law method for generating bulk nanobubbles. *Nanoscale*, **12**(29): 15869-15879.
- Filipe V, Hawe A, Jiskoot W. 2010. Critical evaluation of Nanoparticle Tracking Analysis (NTA) by NanoSight for the measurement of nanoparticles and protein aggregates. *Pharmaceutical research*, **27**(5): 796-810.
- Fischer V, Marcus J, Touraud D, et al. 2015. Toward surfactant-free and water-free microemulsions. *Journal of Colloid and Interface Science*, **453**: 186-193.
- Freedman M A, Huang Q S, Pitta K R. 2024. Phase transitions in organic and organic/inorganic aerosol particles. *Annual Review of Physical Chemistry*, **75**.
- Ganachaud F, Katz J L. 2005. Nanoparticles and Nanocapsules Created Using the Ouzo Effect: Spontaneous Emulsification as an Alternative to Ultrasonic and High-Shear Devices. *ChemPhysChem*, **6**(2): 209-216.
- Gao Y W, Chen C S, Li M B, et al. 2025. Ionic environment-modulated nucleation and stability of multiscale nanodomains in surfactant-free microemulsions. *Journal of Colloid and Interface Science*, **696**: 137833.
- Gao Z, Wu W X, Sun W T, et al. 2021. Understanding the Stabilization of a Bulk Nanobubble: A Molecular Dynamics Analysis. *Langmuir*, **37**(38): 11281-11291.

- German S R, Wu X, An H J, et al. 2014. Interfacial Nanobubbles Are Leaky: Permeability of the Gas/Water Interface. *ACS Nano*, **8**(6): 6193-6201.
- Grapentin C, Barnert S, Schubert R. 2015. Monitoring the stability of perfluorocarbon nanoemulsions by Cryo-TEM image analysis and dynamic light scattering. *PLoS One*, **10**(6): e0130674.
- Gray-Weale A, Beattie J K. 2009. An explanation for the charge on water's surface. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **11**(46): 10994-11005.
- Gupta A, Eral H B, Hatton T A, et al. 2016. Nanoemulsions: formation, properties and applications. *Soft Matter*, **12**(11): 2826-2841.
- Hossain S S, Bashkatov A, Yang X, et al. 2022. Force balance of hydrogen bubbles growing and oscillating on a microelectrode. *Physical Review E*, **106**(3): 035105.
- Hou W G, Xu J. 2016. Surfactant-free microemulsions. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **25**: 67-74.
- Ishida N, Inoue T, Miyahara M, et al. 2000. Nano Bubbles on a Hydrophobic Surface in Water Observed by Tapping-Mode Atomic Force Microscopy. *Langmuir*, **16**(16): 6377-6380.
- Israelachvili J, Pashley R. 1982. The hydrophobic interaction is long range, decaying exponentially with distance. *Nature*, **300**(5890): 341-342.
- Jadhav A J, Barigou M. 2020. Bulk Nanobubbles or Not Nanobubbles: That is the Question. *Langmuir*, **36**(7): 1699-1708.
- Jadhav A J, Barigou M. 2021. Electrochemically Induced Bulk Nanobubbles. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **60**(49): 17999-18006.
- Janek J, Zeier W G. 2016. A solid future for battery development. *Nature Energy*, **1**(9): 16141.
- Johnson B D, Cooke R C. 1981. Generation of Stabilized Microbubbles in Seawater. *Science*, **213**(4504): 209-211.
- Ju L, Guo Z, Yan B, et al. 2024. Implementation of contact line motion based on the phase-field lattice Boltzmann method. *Physical Review E*, **109**(4): 045307.
- Kanduč M. 2017. Going beyond the standard line tension: Size-dependent contact angles of water nanodroplets. *The Journal of Chemical Physics*, **147**(17): 174701.
- Kanduč M, Eixeres L, Liese S, et al. 2018. Generalized line tension of water nanodroplets. *Physical Review E*, **98**(3): 032804.
- Kim J Y, Song M G, Kim J D. 2000. Zeta Potential of Nanobubbles Generated by Ultrasonication in Aqueous Alkyl Polyglycoside Solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, **223**(2): 285-291.
- Koroleva M Y, Yurtov E V. 2021. Ostwald ripening in macro-and nanoemulsions. *Russian Chemical Reviews*, **90**(3): 293.
- Leong K Y, Wang F. 2018. A molecular dynamics investigation of the surface tension of water nanodroplets and a new technique for local pressure determination through density correlation. *The Journal of Chemical Physics*, **148**(14): 144503.
- Lepeltier E, Bourgaux C, Couvreur P. 2014. Nanoprecipitation and the "Ouzo effect": Application to drug delivery devices. *2014 Editor's Collection*, **71**: 86-97.
- Li M B, Gao Y W, Ma X T, et al. 2024. How bulk nanobubbles respond to elevated external pressures. *Physics of Fluids*, **36**(9).
- Li M B, Lai R, Tian Y D, et al. 2025. Uncovering the Nanoscopic Phase Behavior of Ternary Solutions in the Presence of Electrolytes: From Pre-Ouzo to Ouzo Regions. *Langmuir*, **41**(40): 27381-27392.
- Li M B, Ma X T, Eisener J, et al. 2021. How bulk nanobubbles are stable over a wide range of

- temperatures. *Journal of Colloid and Interface Science*, **596**: 184-198.
- Li M B, Yi L, Sun C. 2022. Spontaneously formed multiscale nano-domains in monophasic region of ternary solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, **628**: 223-235.
- Li M, Tonggu L, Zhan X, et al. 2016. Cryo-EM Visualization of Nanobubbles in Aqueous Solutions. *Langmuir*, **32**(43): 11111-11115.
- Li M, Wakata Y, Zeng H, et al. 2023. On the thermal response of multiscale nanodomains formed in trans-anethol/ethanol/water surfactant-free microemulsion. *Journal of Colloid and Interface Science*, **652**: 1944-1953.
- Li T, Cui Z, Sun J, et al. 2021. Generation of Bulk Nanobubbles by Self-Developed Venturi-Type Circulation Hydrodynamic Cavitation Device. *Langmuir*, **37**(44): 12952-12960.
- Lifshitz I M, Slyozov V V. 1961. The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **19**(1): 35-50.
- Liu Y W, Zhang X R. 2013. Nanobubble stability induced by contact line pinning. *The Journal of Chemical Physics*, **138**(1): 014706.
- Liu Y W, Zhang X R. 2014. A unified mechanism for the stability of surface nanobubbles: Contact line pinning and supersaturation. *The Journal of Chemical Physics*, **141**(13): 134702.
- Liu Y W, Zhang X R. 2017. Molecular dynamics simulation of nanobubble nucleation on rough surfaces. *The Journal of Chemical Physics*, **146**(16): 164704.
- Lohse D, Zhang X H. 2015a. Surface nanobubbles and nanodroplets. *Reviews of Modern Physics*, **87**(3): 981-1035.
- Lohse D, Zhang X H. 2015b. Pinning and gas oversaturation imply stable single surface nanobubbles. *Physical Review E*, **91**(3): 031003.
- Lou S T, Ouyang Z Q, Zhang Y, et al. 2000. Nanobubbles on solid surface imaged by atomic force microscopy. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, **18**(5): 2573.
- Lu Z Y, Schaarsberg M H K, Zhu X J, et al. 2017. Universal nanodroplet branches from confining the Ouzo effect. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **114**(39): 10332-10337.
- Ma W, Du N, Hou W. 2025. Thermodynamic Explanation of Surfactant-Free Microemulsions. *The Journal of Physical Chemistry B*, **129**(7): 2115-2127.
- Ma X, Li M, Pfeiffer P, et al. 2022. Ion adsorption stabilizes bulk nanobubbles. *Journal of Colloid and Interface Science*, **606**: 1380-1394.
- Ma X T, Li M B, Sun C. 2022. Measurement and characterization of bulk nanobubbles by nanoparticle tracking analysis method. *Journal of Hydrodynamics*, **34**(6): 1121-1133.
- Ma X T, Li M B, Sun C. 2024. Effect of ionic environment in aqueous solution on nucleation and stabilization of bulk nanobubbles. *Applied Surface Science*, **656**: 159726.
- Ma X T, Li M B, Xu X, et al. 2023. On the role of surface charge and surface tension tuned by surfactant in stabilizing bulk nanobubbles. *Applied Surface Science*, **608**: 155232.
- Ma X T, Li M B, Xu X F, et al. 2022. Coupling Effects of Ionic Surfactants and Electrolytes on the Stability of Bulk Nanobubbles. *Nanomaterials*, **12**(19): 3450.
- Maheshwari S, van der Hoef M, Rodríguez Rodríguez J, et al. 2018. Leakiness of Pinned Neighboring Surface Nanobubbles Induced by Strong Gas-Surface Interaction. *ACS Nano*, **12**(3): 2603-2609.
- Maheshwari S, van der Hoef M, Zhang X H, et al. 2016. Stability of Surface Nanobubbles: A Molecular Dynamics Study. *Langmuir*, **32**(43): 11116-11122.

- Malm A V, Corbett J C W. 2019. Improved Dynamic Light Scattering using an adaptive and statistically driven time resolved treatment of correlation data. *Scientific Reports*, **9**(1): 13519.
- Manning G S. 2020. On the thermodynamic stability of bubbles, immiscible droplets, and cavities. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **22**(31): 17523-17531.
- Matyushov D V. 2014. Electrophoretic mobility without charge driven by polarisation of the nanoparticle–water interface. *Molecular Physics*, **112**(15): 2029-2039.
- Meegoda J N, Aluthgun Hewage S, Batagoda J H. 2018. Stability of Nanobubbles. *Environmental Engineering Science*, **35**(11): 1216-1227.
- Meegoda J N, Hewage S A, Batagoda J H. 2019. Application of the Diffused Double Layer Theory to Nanobubbles. *Langmuir*, **35**(37): 12100-12112.
- Midtvedt D, Eklund F, Olsén E, et al. 2020. Size and Refractive Index Determination of Subwavelength Particles and Air Bubbles by Holographic Nanoparticle Tracking Analysis. *Analytical Chemistry*, **92**(2): 1908-1915.
- Mørch K A. 2007. Reflections on cavitation nuclei in water. *Physics of Fluids*, **19**(7): 072104.
- Nirmalkar N, Pacek A W, Barigou M. 2018. Interpreting the interfacial and colloidal stability of bulk nanobubbles. *Soft Matter*, **14**(47): 9643-9656.
- Nirmalkar N, Pacek A W, Barigou M. 2019. Bulk Nanobubbles from Acoustically Cavitated Aqueous Organic Solvent Mixtures. *Langmuir*, **35**(6): 2188-2195.
- Niwano M, Ma T, Iwata K, et al. 2023. Two-dimensional water-molecule-cluster layers at nanobubble interfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, **652**: 1775-1783.
- Park S, Liu L H, Demirkır Ç, et al. 2023. Solutal Marangoni effect determines bubble dynamics during electrocatalytic hydrogen evolution. *Nature Chemistry*, **15**(11): 1532-1540.
- Park S, Lohse D, Krug D, et al. 2024. Electrolyte design for the manipulation of gas bubble detachment during hydrogen evolution reaction. *Electrochimica Acta*, **485**: 144084.
- Parker J L, Claesson P M, Attard P. 1994. Bubbles, cavities, and the long-ranged attraction between hydrophobic surfaces. *The Journal of Physical Chemistry*, **98**(34): 8468-8480.
- Paul S, Sheeran, Paul A, Dayton. 2012. Phase-Change Contrast Agents for Imaging and Therapy. *Current Pharmaceutical Design*, **18**(15): 2152-2165.
- Pavoni L, Perinelli D R, Bonacucina G, et al. 2020. An Overview of Micro- and Nanoemulsions as Vehicles for Essential Oils: Formulation, Preparation and Stability. *Nanomaterials*, **10**(1): 135.
- Peng H, Birkett G R, Nguyen A V. 2013. Origin of Interfacial Nanoscopic Gaseous Domains and Formation of Dense Gas Layer at Hydrophobic Solid–Water Interface. *Langmuir*, **29**(49): 15266-15274.
- Politano G G, Versace C. 2023. Spectroscopic Ellipsometry: Advancements, Applications and Future Prospects in Optical Characterization. *Spectroscopy Journal*, **1**(3): 163-181.
- Postnikov A V, Uvarov I V, Lokhanin M V, et al. 2017. Electrically controlled cloud of bulk nanobubbles in water solutions. *PLOS ONE*, **12**(7): e0181727.
- Pourkarimi Z, Rezai B, Noaparast M, et al. 2021. Proving the existence of nanobubbles produced by hydrodynamic cavitation and their significant effects in powder flotation. *Advanced Powder Technology*, **32**(5): 1810-1818.
- Preeti, Sambhakar S, Malik R, et al. 2023. Nanoemulsion: An Emerging Novel Technology for Improving the Bioavailability of Drugs. *Scientifica*, **2023**(1): 6640103.
- Prévost S, Krickl S, Marčelja S, et al. 2021. Spontaneous Ouzo Emulsions Coexist with Pre-Ouzo Ultraflexible Microemulsions. *Langmuir*, **37**(13): 3817-3827.

- Pullanchery S, Kulik S, Rehl B, et al. 2021. Charge transfer across C-H $\cdots$ O hydrogen bonds stabilizes oil droplets in water. *Science*, **374**(6573): 1366-1370.
- Pullanchery S, Kulik S, Roke S. 2022. Water Structure at the Hydrophobic Nanodroplet Surface Revealed by Vibrational Sum Frequency Scattering Using Isotopic Dilution. *The Journal of Physical Chemistry B*, **126**(16): 3186-3192.
- Qian J, Arends G F, Zhang X. 2019. Surface Nanodroplets: Formation, Dissolution, and Applications. *Langmuir*, **35**(39): 12583-12596.
- Qian J, Craig V S J, Jehannin M. 2019. Long-Term Stability of Surface Nanobubbles in Undersaturated Aqueous Solution. *Langmuir*, **35**(3): 718-728.
- Qin L, Maciejewska B M, Subroto T, et al. 2022. Ultrafast synchrotron X-ray imaging and multiphysics modelling of liquid phase fatigue exfoliation of graphite under ultrasound. *Carbon*, **186**: 227-237.
- Quincke G. 1861. Ueber die Fortführung materieller Theilchen durch strömende Elektrizität. *Annalen der Physik*, **189**(8): 513-598.
- Rak D, Ovadová M, Sedlák M. 2019. (Non)Existence of Bulk Nanobubbles: The Role of Ultrasonic Cavitation and Organic Solutes in Water. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **10**(15): 4215-4221.
- Rapoport N. 2012. Phase-shift, stimuli-responsive perfluorocarbon nanodroplets for drug delivery to cancer. *WIREs Nanomedicine and Nanobiotechnology*, **4**(5): 492-510.
- Ratke L, Voorhees P W. 2002. Growth and coarsening: Ostwald ripening in material processing. Springer Science & Business Media.
- Roger K, Cabane B. 2012a. Why are hydrophobic/water interfaces negatively charged. *Angewandte Chemie International Edition*, **51**(23): 5625-5628.
- Roger K, Cabane B. 2012b. Uncontaminated hydrophobic/water interfaces are uncharged: a reply. *Angewandte Chemie International Edition*, **51**(52): 12943-12945.
- Rosselló J M, Hoeppe H P, Koch M, et al. 2024. Jetting bubbles observed by x-ray holography at a free-electron laser: internal structure and the effect of non-axisymmetric boundary conditions. *Experiments in Fluids*, **65**(2): 20.
- Rothstein J P. 2010. Slip on superhydrophobic surfaces. *Annual review of fluid mechanics*, **42**(1): 89-109.
- Santos A P dos, Levin Y. 2018. Effective charges and zeta potentials of oil in water microemulsions in the presence of Hofmeister salts. *The Journal of Chemical Physics*, **148**(22): 222817.
- Schöttl S, Horinek D. 2018. Salt effects in surfactant-free microemulsions. *The Journal of Chemical Physics*, **148**(22): 222818.
- Serrano-Lotina A, Portela R, Baeza P, et al. 2023. Zeta potential as a tool for functional materials development. *Catalysis Today*, **423**: 113862.
- Sette D, Wanderlingh F. 1962. Nucleation by Cosmic Rays in Ultrasonic Cavitation. *Physical Review*, **125**(2): 409-417.
- Shi L X, LaCour R A, Qian N X, et al. 2025. Water structure and electric fields at the interface of oil droplets. *Nature*, **640**(8057): 87-93.
- Shi X C, Qi D W, Lin C H, et al. 2024. A technical review on characterization methods for structures and properties of emulsion. *APL Materials*, **12**(11): 110602.
- Smolentsev N, Roke S. 2020. Self-assembly at water nanodroplet interfaces quantified with nonlinear light scattering. *Langmuir*, **36**(31): 9317-9322.
- Solans C, Morales D, Homs M. 2016. Spontaneous emulsification. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **22**: 88-93.

- Squires T M, Quake S R. 2005. Microfluidics: Fluid physics at the nanoliter scale. *Reviews of Modern Physics*, **77**(3): 977-1026.
- Strazdaite S, Versluis J, Bakker H J. 2015. Water orientation at hydrophobic interfaces. *The Journal of Chemical Physics*, **143**(8): 084708.
- Takahashi M. 2005. ζ Potential of Microbubbles in Aqueous Solutions: Electrical Properties of the Gas–Water Interface. *The Journal of Physical Chemistry B*, **109**(46): 21858-21864.
- Taman A, Shoukry A E, Kubelka J, et al. 2025. Oil Recovery Enhancement by Nanobubbles: Insights from High-Pressure Micromodel Studies. *Journal of Colloid and Interface Science*, **693**: 137647.
- Tamayo J, García R. 1998. Relationship between phase shift and energy dissipation in tapping-mode scanning force microscopy. *Applied Physics Letters*, **73**(20): 2926-2928.
- Tan B H, An H J, Ohl C D. 2018. Surface Nanobubbles Are Stabilized by Hydrophobic Attraction. *Physical Review Letters*, **120**(16).
- Tan B H, An H J, Ohl C D. 2019. Stability, dynamics, and tolerance to undersaturation of surface nanobubbles. *Physical review letters*, **122**(13): 134502.
- Tan B H, An H J, Ohl C D. 2020. How Bulk Nanobubbles Might Survive. *Physical Review Letters*, **124**(13): 134503.
- Tan B H, An H J, Ohl C D. 2021. Identifying surface-attached nanobubbles. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **53**: 101429.
- Temesgen T, Bui T T, Han M, et al. 2017. Micro and nanobubble technologies as a new horizon for water-treatment techniques: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, **246**: 40-51.
- Tortora M, Meloni S, Tan B H, et al. 2020. The interplay among gas, liquid and solid interactions determines the stability of surface nanobubbles. *Nanoscale*, **12**(44): 22698-22709.
- Tuziuti T, Yasui K, Kanematsu W. 2017. Influence of increase in static pressure on bulk nanobubbles. *Ultrasonics Sonochemistry*, **38**: 347-350.
- Tyrrell J W G, Attard P. 2001. Images of Nanobubbles on Hydrophobic Surfaces and Their Interactions. *Phys. Rev. Lett.*, **87**(17): 176104.
- Uchida T, Liu S, Enari M, et al. 2016. Effect of NaCl on the Lifetime of Micro- and Nanobubbles. *Nanomaterials*, **6**(2): 31.
- Uchida T, Oshita S, Ohmori M, et al. 2011. Transmission electron microscopic observations of nanobubbles and their capture of impurities in wastewater. *Nanoscale research letters*, **6**(1): 295.
- Uematsu Y, Bonthuis D J, Netz R R. 2018. Charged surface-active impurities at nanomolar concentration induce Jones–Ray effect. *The journal of physical chemistry letters*, **9**(1): 189-193.
- Urimi D, Helling M, Mahmoudi N, et al. 2022. Structural Characterization Study of a Lipid Nanocapsule Formulation Intended for Drug Delivery Applications Using Small-Angle Scattering Techniques. *Molecular Pharmaceutics*, **19**(4): 1068-1077.
- Vacha R, Marsalek O, Willard A P, et al. 2012. Charge transfer between water molecules as the possible origin of the observed charging at the surface of pure water. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **3**(1): 107-111.
- Vácha R, Rick S W, Jungwirth P, et al. 2011. The orientation and charge of water at the hydrophobic oil droplet–water interface. *Journal of the American Chemical Society*, **133**(26): 10204-10210.
- Vitale S A, Katz J L. 2003. Liquid Droplet Dispersions Formed by Homogeneous Liquid–Liquid Nucleation: “The Ouzo Effect”. *Langmuir*, **19**(10): 4105-4110.
- Vratsanos M A, Xue W, Rosenmann N D, et al. 2023. Ouzo Effect Examined at the Nanoscale via Direct

- Observation of Droplet Nucleation and Morphology. *ACS Central Science*, **9**(3): 457-465.
- Wagner C. 1961. Theorie der alterung von niederschlägen durch umlösen (Ostwald - reifung). *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, **65**(7 - 8): 581-591.
- Wang Q Z, Zhao H, Qi N, et al. 2019. Generation and stability of size-adjustable bulk nanobubbles based on periodic pressure change. *Scientific reports*, **9**(1): 1-9.
- Wang S, Zhou L M, Wang X Y, et al. 2019. Force Spectroscopy Revealed a High-Gas-Density State near the Graphite Substrate inside Surface Nanobubbles. *Langmuir*, **35**(7): 2498-2505.
- Wang S, Zhou L M, Wang X Y, et al. 2021. Collective dynamics of bulk nanobubbles with size-dependent surface tension. *Langmuir*, **37**(26): 7986-7994.
- Weijjs J H, Lohse D. 2013. Why Surface Nanobubbles Live for Hours. *Physical Review Letters*, **110**(5): 054501.
- Weijjs J H, Seddon J R T, Lohse D. 2012. Diffusive Shielding Stabilizes Bulk Nanobubble Clusters. *ChemPhysChem*, **13**(8): 2197-2204.
- Wen J, Dini D, Hu H B, et al. 2021. Molecular droplets vs bubbles: Effect of curvature on surface tension and Tolman length. *Physics of Fluids*, **33**(7): 072012.
- Wilson S K, D'Ambrosio H M. 2023. Evaporation of sessile droplets. *Annual Review of Fluid Mechanics*, **55**(1): 481-509.
- Wu Y, Liu G, Zhang Z, et al. 2025. Research Progress of Surfactant-Free Microemulsions: A Review. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*: 1-22.
- Yasuda K, Matsushima H, Asakura Y. 2019. Generation and reduction of bulk nanobubbles by ultrasonic irradiation. *Chemical Engineering Science*, **195**: 455-461.
- Yasui K, Tuziuti T, Kanematsu W, et al. 2016. Dynamic Equilibrium Model for a Bulk Nanobubble and a Microbubble Partly Covered with Hydrophobic Material. *Langmuir*, **32**: 11101-11110.
- Yasui K, Tuziuti T, Kanematsu W. 2018. Mysteries of bulk nanobubbles (ultrafine bubbles); stability and radical formation. *Ultrasonics Sonochemistry*, **48**: 259-266.
- You J B. 2024. Surface nanodroplets as platforms for small scale chemical engineering. *Chemical Engineering Journal*, **483**: 149252.
- Yurchenko S O, Shkirin A V, Ninham B W, et al. 2016. Ion-Specific and Thermal Effects in the Stabilization of the Gas Nanobubble Phase in Bulk Aqueous Electrolyte Solutions. *Langmuir*, **32**(43): 11245-11255.
- Zhang H G, Chen S, Guo Z J, et al. 2022. The fate of bulk nanobubbles under gas dissolution. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **24**(16): 9685-9694.
- Zhang H G, Guo Z J, Zhang X R. 2020. Surface enrichment of ions leads to the stability of bulk nanobubbles. *Soft Matter*, **16**(23): 5470-5477.
- Zhang J G, Leroy F, Müller-Plathe F. 2014. Influence of Contact-Line Curvature on the Evaporation of Nanodroplets from Solid Substrates. *Physical Review Letters*, **113**(4): 046101.
- Zhang X H, Chan D Y C, Wang D Y, et al. 2013. Stability of Interfacial Nanobubbles. *Langmuir*, **29**(4): 1017-1023.
- Zhang X H, Khan A, Ducker W A. 2007. A Nanoscale Gas State. *Physical Review Letters*, **98**(13): 136101.
- Zhang X H, Li G, Maeda N, et al. 2006. Removal of Induced Nanobubbles from Water/Graphite Interfaces by Partial Degassing. *Langmuir*, **22**(22): 9238-9243.
- Zhang X H, Lu Z Y, Tan H S, et al. 2015. Formation of surface nanodroplets under controlled flow conditions. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **112**(30): 9253-9257.

- Zhang X H, Maeda N, Craig V S J. 2006. Physical Properties of Nanobubbles on Hydrophobic Surfaces in Water and Aqueous Solutions. *Langmuir*, **22**(11): 5025-5035.
- Zhang X H, Quinn A, Ducker W A. 2008. Nanobubbles at the Interface between Water and a Hydrophobic Solid. *Langmuir*, **24**(9): 4756-4764.
- Zhang X H, Wang J, Bao L, et al. 2015. Mixed mode of dissolving immersed nanodroplets at a solid–water interface. *Soft Matter*, **11**(10): 1889-1900.
- Zhang X, Liu X J, Zhong Y, et al. 2016. Nanobubble Skin Supersolidity. *Langmuir*, **32**(43): 11321-11327.
- Zhao B Y, Song Y, Wang S, et al. 2013. Mechanical mapping of nanobubbles by PeakForce atomic force microscopy. *Soft Matter*, **9**(37): 8837-8843.
- Zhou L M, Wang S, Zhang L J, et al. 2021. Generation and stability of bulk nanobubbles: A review and perspective. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **53**: 101439.
- Zhou L M, Wang X Y, Shin H J, et al. 2020. Ultrahigh Density of Gas Molecules Confined in Surface Nanobubbles in Ambient Water. *Journal of the American Chemical Society*, **142**(12): 5583-5593.
- Zhou S Q, Nazari S, Hassanzadeh A, et al. 2022. The effect of preparation time and aeration rate on the properties of bulk micro-nanobubble water using hydrodynamic cavitation. *Ultrasonics Sonochemistry*, **84**: 105965.

Interfacial Stability Mechanisms at the Micro- and Nanoscale: From Nanobubbles to Nanodroplets

MA Xiaotong¹ LI Mingbo² GAO Yawen³ CHEN Changsheng⁴ SUN Chao^{3,*}

¹ School of Aerospace Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China

² School of Naval Architecture, Ocean and Civil Engineering, Shanghai Jiao
Tong University, Shanghai 200240, China

³ Department of Energy and Power Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China

⁴ School of Low-Carbon Energy and Power Engineering, China University of
Mining and Technology, Xuzhou 221116, China

Abstract Micro- and nanoscale gas–liquid and liquid–liquid interfaces are ubiquitous in natural and engineering systems, where their physicochemical behaviors differ significantly from those of macroscopic systems due to pronounced scale effects. Nanobubbles and nanodroplets represent typical soft-matter interfacial systems that can maintain long-term stability under extremely high Laplace pressures, leading to long-standing stability paradoxes. For nanobubbles, their persistent existence deviates significantly from the classical predictions of the Epstein–Plesset diffusion model, whereas nanodroplets exhibit nonequilibrium stabilization beyond the applicability of Ostwald ripening theory. Within the frameworks of continuum mechanics and thermodynamics, this review systematically summarizes the stability mechanisms and evolutionary behaviors of surface nanobubbles, bulk nanobubbles, and nanodroplets. The roles of contact-line pinning and interfacial gas supersaturation in regulating gas diffusion from surface nanobubbles are discussed, together with the stabilization mechanisms of bulk nanobubbles arising from interfacial charge accumulation, ion-specific adsorption, and diffusion shielding. The responses of nanobubble systems to variations in solution conditions and mechanical perturbations are further reviewed. In addition, the nucleation dynamics of nanodroplets in multicomponent solutions and the entropy-driven metastable stabilization mechanisms of surfactant-free microemulsions are discussed. Finally, by comparing curvature effects, interfacial tension corrections, and molecular arrangements at interfaces, a unified physicochemical framework connecting nanobubbles and nanodroplets is established. Perspectives on multiscale modeling, in situ characterization techniques, and applications in energy and environmental fields are also provided.

Keywords nanobubbles, nanodroplets, gas-liquid interface, stability, micro/nanofluidics

Received: 1 January 2026; accepted: 4 March 2025; online: 6 May 2025

* E-mail: chaosun@tsinghua.edu.cn

© 2026 *Advances in Mechanics*.



孙超, 清华大学能源与动力工程、航天航空学院、燃烧能源中心教授, 新基石研究员, 博士生导师. 海外高层次人才引进计划入选者, 美国物理学会会士 (APS Fellow), 科学探索奖获得者. 长期致力于流体力学基础与应用研究, 聚焦于多相流、湍流及微纳尺度流动等前沿领域. 其主要研究方向涵盖多相湍流与流动控制、高雷诺数流动与输运、微尺度液滴/气泡动力学以及纳米流体技术等, 注重融合理论建模、数值模拟与实验方法, 以揭示复杂流动与界面现象的内在机理, 并致力于推动相关理论在能源、环境等重大领域的创新应用. 主持国家自然科学基金重点项目、面上项目及国际合作项目, 并以骨干成员身份参与国家自然科学基金委卓越研究群体项目. 先后应邀在国际多相流大会、湍流大会作特邀报告, 并两次为国际权威期刊撰写综述 (*Annual Reviews*). 在 *Annual Review of Fluid Mechanics*、*Physical Review Letters*、*Journal of Fluid Mechanics*、*Proceedings of the National Academy of Science*、*Nature Communications* 等国际权威期刊发表论文 200 余篇, Web of Science 总被引逾 1.1 万次. 担任《物理评论·流体力学》(*Physical Review Fluids*) 副主编, 《国际多相流杂志》(*International Journal of Multiphase Flow*) 副主编 (2016–2024), 《湍流杂志》(*Journal of Turbulence*) 编辑, 《流体实验》(*Experiments in Fluids*) 顾问编委, 《水动力学研究与进展》(*Journal of Hydrodynamics*) 执行编委、《力学学报》(*Acta Mechanica Sinica*) 编委、《中国科学: 物理学 力学 天文学》(SCPMA) 编委等学术职务.