



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1987414 B

(45) 授权公告日 2011.04.20

(21) 申请号 200510111757.9

(22) 申请日 2005.12.21

(73) 专利权人 中国科学院上海应用物理研究所
地址 201800 上海市嘉定区嘉罗公路 2019 号

(72) 发明人 张立娟 胡钧 方海平 樊春海
张益 沈广霞

(74) 专利代理机构 上海智信专利代理有限公司
31002

代理人 薛琦

(51) Int. Cl.

G01N 13/00 (2006.01)

G01N 1/28 (2006.01)

C25B 1/00 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1584544 A, 2005.02.23, 说明书第 3 页第 1 段到第 4 页第 3 段.

JP 特开 2005-298313 A, 2005.10.27, 说明

书第 2 页第 0010 段到第 3 页 0022 段.

CN 1434281 A, 2003.08.06, 说明书第 4 页第 1-4 段.

US 2003/0164306 A1, 2003.09.04, 说明书第 1 页第 0010-0011 段, 第 2 页第 0032 段.

Jingwu Yang, et, al., Very Small Bubble Formation at the Solid-Water Interface. J. Phys. Chem. 107. 2003, 1076139-6147.

审查员 李徽

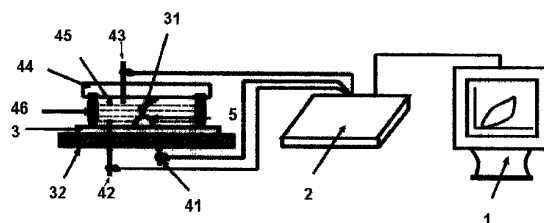
权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 3 页

(54) 发明名称

生长纳米级气泡的方法及其观察并控制装置与方法

(57) 摘要

本发明公开了一种生长纳米级气泡的方法,其采用电化学方法,以疏水的、表面粗糙度不超过 10 纳米的导电材料为工作电极,同时作为生长纳米级气泡的基底,并控制电压至少为 0.7V 的正压或负压,反应时间为 1 秒~2.5 小时。本发明也公开了一种观测并控制上述生长纳米级气泡的装置和方法。本发明方法可以产生某一单体成分的纳米级气泡,具有很好重现性,操作简便;而且,通过改变电压和反应时间可以控制纳米气泡的大小和数量。



1. 一种生长纳米级气泡的方法，其特征在于采用电化学方法，在电解质溶液、参比电极和对电极的存在下，以疏水的、表面粗糙度不超过 10 纳米的导电材料为工作电极，同时作为生长纳米气泡的基底，并控制电压至少为 0.7V 的正压或负压，反应时间为 1 秒~2.5 小时；其中，所述的导电材料为表面原子级平整的碳材料，或高度抛光的金属；所述电解质溶液为 0.001~1.0mol/L 的酸溶液、碱金属或碱土金属的碱溶液或盐溶液，该电解质溶液预先经过脱气处理。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于该碳材料选用高序热解石墨，该金属为金、铂或铜。

3. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于该酸溶液选自硫酸，硝酸和醋酸；碱金属或碱土金属的碱溶液选自氢氧化钠，氢氧化钾，氢氧化钙和氢氧化镁溶液；碱金属或碱土金属的盐溶液选自氯化钠，氯化钾，氯化钙，氯化钡，硫酸钠，硫酸钙和硫酸钡溶液。

4. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于采用铂为对电极和参比电极，以 0.001~1.0mol/L 的硫酸为电解液，以高序热解石墨为工作电极，控制电压为 1.0~2.5 的负压，进行电化学反应 1-120 秒来生长纳米氢气泡。

5. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于采用铂为对电极和参比电极，以 0.001~1.0mol/L 的硫酸为电解液，以金、铂或铜为工作电极，控制电压为 1.0~2.5 的正压，进行电化学反应 1-120 秒来生长纳米氧气泡。

6. 一种观测并控制生长纳米级气泡的装置，其包括采用原子力显微镜作为观测装置，将权利要求 1~5 任一项所述的方法中采用的工作电极并基底置于原子力显微镜头部的载物台上，以原子力显微镜的液体槽作为电化学电解池，该液体槽与石墨间通过密封件密封，该原子力显微镜的针尖固定于液体槽的上部，距离石墨 40 μ m；该装置上还设有参比电极和对电极；工作电极、参比电极和对电极通过电化学仪上的三个对应的电极夹子与电化学仪连接。

7. 一种观测并控制生长纳米级气泡的方法，其包括使用权利要求 6 所述的装置，根据原子力显微镜观测到工作电极上生长的纳米气泡的情况，调整反应电压和时间来控制纳米气泡生长的数量和大小。

生长纳米级气泡的方法及其观察并控制装置与方法

技术领域

[0001] 本发明涉及微观界面纳米科学领域中的物理化学中固液界面的纳米气泡形成技术领域，特别涉及一种生长纳米级气泡的方法，以及一种观察并控制其的装置与方法。

背景技术

[0002] 目前，固液界面纳米气泡的存在已引起科学界的极大关注，越来越多的研究小组对其进行了研究，由于它们的存在可能对多个领域带来影响。实验表明，固液界面上存在的纳米级气泡将使整个体系发生很大变化。它可能是以下现象的起源，如两个疏水表面相互靠近产生神秘的长程引力，胶体的稳定性，矿物的浮选，微液体在运输过程中在界面上发生的较大滑移，蛋白质的快速折叠，等等。另外，纳米气泡在表面的吸附和演化可能会影响一些器件的制备过程，如生物芯片和生物传感器的制备。同时，气体在界面吸附的研究也开拓了新的应用领域，如不用洗涤剂的清洗，以气泡作为微流通道的开关和纳米器件的设计，超声诊断和局部药物的传输与释放等。

[0003] 然而，在理论上还很难解释纳米气泡的稳定存在。根据经典热力学的解释：气泡的体积越小，内部的压力就越大，而压力大必然导致气泡破裂。例如直径为 10nm 的气泡，根据 Laplace 方程计算出的它的内部压力为 144 大气压 ($1.44 \times 10^7 \text{Pa}$) (用物理参数表示)，这么高的内部压力使得气泡瞬间就会消失。另外，根据分子动力学模拟研究，室温下水中纳米气泡的存在时间仅为几个到几百个皮秒，在实验中往往是观察不到这么短时间内存在的纳米气泡。但近年有几个研究小组用原子力显微镜直接观察到了固液界面上的纳米气泡，这为纳米气泡的存在提供了直接证据。另外，利用冷冻刻蚀方法和中子衍射方法也预测出了纳米气泡的存在。所以，要系统、深入地研究纳米气泡，解决理论与实验的不一致，必须先建立一种简便的、可控的方法来形成和深入研究纳米气泡的稳定机制。目前大多数研究组都是事先用自组装膜或聚合物将表面进行疏水化处理后浸入水中观测纳米气泡在界面上的吸附的。这种化学修饰的表面极易受具体修饰过程的影响，必然造成表面物理或化学性质的不均一性，不稳定性，如自组装膜在水中的重排易造成实验假像和实验的不可控性。另外，形成气泡的气体来源也很难控制，导致实验的重复性差。所以单纯利用上述方法根本不可能对固液界面的纳米气泡进行定量研究。

[0004] 本发明小组曾采用醇水替换的方法在亲水的、疏水的表面形成了纳米气泡，如在高序热解石墨表面 (参见公开号为 CN1584544 的专利申请)，并对其生长机理进行了初步研究，这种方法的优点是生成纳米气泡的重复性好，但气体成分不能控制，也不能控制气泡的生长。

发明内容

[0005] 本发明要解决的技术问题即是克服现有技术的缺陷，提供一种可以产生单一气体成分、且可控的一种生长纳米级气泡的方法。

[0006] 本发明在原有实验基础上做了一定的改进，就是希望能建立已知的反应体系产

生大量的、单一的气体在界面上生成纳米气泡，并实现对它的生长可控。设计包括如下环节：观测手段的选择，气体来源的确定和纳米气泡基底的选择。其中，选择合适的观测手段是观察和验证是否有纳米级气泡生长的必要条件，本发明同上述 CN1584544 专利申请所公开的一样，选用原子力显微镜 (AFM)。另外一个重要环节是气体的来源要确定、单一：电化学方法可能是一个较好的选择，通过电化学的方法可以产生大量的成分确定的气体，改变电压大小和反应时间可以控制纳米气泡的数量和它们的生长。最后是气泡基底和电极的选择，其需符合下列要求：(1) 大量实验结果表明吸附气泡的基底表面粗糙度越小，气泡越容易吸附，表面粗糙度大于 10 纳米左右，气泡不易吸附；(2) 电极表面必须具有较高的疏水性（接触角大于 40° ）(Jingwu Yang, Jinming Duan, Daniel Fornasiero, John Ralston Very Small Bubble Formation at the Solid-Water Interface. *J. Phys. Chem. B* 2003, 107, 6139-6147)。因此，本发明需选择疏水的、表面粗糙度不超过 10 纳米，特别是表面原子级平整的导电材料作为工作电极和基底。

[0007] 本发明的试验过程包括如下步骤：

[0008] ①仪器的准备

[0009] 原子力显微镜是 NanoScope IIIa SPM 系统 (Digital Instruments, Inc.)，配备 O-圈和液体槽；“E”扫描头；弹性系数为 0.58N/m 左右的普通 NP 针尖。针尖在使用前用水、乙醇和丙酮清洗。环境条件：温度控制在室温，压力为一个大气压。

[0010] ②基底的准备

[0011] 本发明采用疏水的（接触角大于 40° ）、原子级平整（表面粗糙度不超过 0.5 纳米）的碳材料，如高序热解石墨，或高度抛光的金属，如金、铂、铜材料作为生长纳米气泡的基底和电化学反应的电极（表面粗糙度不超过 10 纳米），其中表面粗糙度可以根据原子力显微镜的处理软件得到。用常规方法（参见上述中国专利申请），首先将上述电极材料用导电胶将其粘在原子力显微镜专用的铁片上，再用双面胶将高序热解石墨表面一层轻轻揭去；放到原子力显微镜的载物台上；将装好针尖、O 形圈和出水管的液体槽放到基底上，使针尖距基底表面约 $40\ \mu\text{m}$ ，固定好。

[0012] 其中，术语“高度抛光的”是指金、铂、铜材料等表面达到原子力平整，即表面粗糙度不超过 10 纳米。

[0013] ③纳米气泡的形成

[0014] 本试验中纳米气泡的形成是通过电解浓度较低 (0.001-1.0mol/L) 的电解质溶液产生大量的气体后，使得电极表面的气体达到一定的饱和度后成核生成气泡的过程来研究该气泡的生成机理。除电化学仪外，它还包括三个电极：工作电极、对电极（铂丝）、参比电极（铂丝）。快速注入预脱气的电解质溶液 (0.001-1.0mol/L) 于液体槽中，用原子力显微镜观察加电压前的基底表面的形貌作为对照。在液体槽上装好电极，打开电化学控制软件，设定相应的参数。接通电源后，在工作电极上施加一定的负或正电压并维持一定的时间，接着用原子力显微镜进行原位观察，保存图像。

[0015] 工作电极上的电极反应为： $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 \uparrow$ ，或 $2\text{Cl}^- + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_2 \uparrow$ （施加负电压时）；

[0016] $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ （施加正电压时）。

[0017] ④纳米气泡的观察和验证

[0018] 电化学反应和原子力显微镜的观测是间隔进行的。当在工作电极上加一定时间的电压后，停止加压。接着用原子力显微镜来观察电极表面的形貌变化（参见上述中国专利申请）。具体操作如下：首先设定 AFM 的参数，轻敲模式的驱动频率 (drive amplitude) 7-12KHz，驱动振幅 (drive amplitude) 250-280mV，扫描速率 (scan rate) 2Hz，扫描面积 (scan size) 可任意设定；然后驱近针尖至基底表面进行成像。可以观察到基底表面有一些纳米气泡，统计气泡的数量。

[0019] 将生长有纳米气泡的基底从原子力显微镜上取下后，放入一用于抽真空的干燥器内，启动真空泵在 0.1 大气压下进行抽气 2 ~ 5 小时后取出，在原子力显微镜下进行原位观察，发现纳米气泡消失，由此可以证明实验中所生成的气泡成分为气体。

[0020] 至于气体成分，每种气体都有它的反应电势，根据循环伏安曲线得到反应的初始电压，与气体的反应电势相比较，就知道是否有这种气体生成。如生长氢气或氧气气泡，则根据电解水的循环伏安曲线，得到的初始电压与氢气或氧气的反应电势相对应，所以只要电压达到这一值时，氢气或氧气就能产生。实验证明，当电压达到或超过这一值时，工作电极表面才有气泡生成，说明生成的气泡为氢气或氧气气泡，而不是其它的物质。

[0021] 因此，根据上述试验结果，本发明生长纳米级气泡方法的技术方案为：

[0022] 一种生长纳米级气泡的方法，其采用电化学方法，以疏水的、表面粗糙度不超过 10 纳米的导电材料为工作电极，同时作为生长纳米气泡的基底，并控制电压至少为 0.7V 的正压或负压，反应时间为 1 秒 ~ 2.5 小时。

[0023] 本发明选用的导电材料为高序热解石墨、或高度抛光的金、铂或铜。其中，本发明所用高序热解石墨 (HOPG) 是一种新型高纯度碳，具有层状结构，是石墨中最高级别 (ZYA 级) 的石墨；对电极最好是惰性电极铂；而参比电极可以是铂，也可以是银，还有标准的参比电极如甘汞电极，银 / 氯化银电极等。

[0024] 所说的术语“疏水的”、“表面原子级平整的”、“高度抛光的”定义如上述。

[0025] 本发明电化学方法中使用的电解质溶液可为现有技术中电解水产生氢的任何低浓度电解质溶液，本发明优选 0.001 ~ 1.0mol/L 的酸溶液、碱金属或碱土金属的碱溶液或盐溶液。在相同电压和时间内电解液浓度越大，生成的气泡数量活体积就越多，但浓度太大，如超过 1.0mol/L，气泡生成速度太快，不利于控制。通常浓度在 0.001 ~ 0.1mol/L 时，反应平稳；而如浓度超过 0.1mol/L，但不超过 1.0mol/L 时，反应时间往往需控制在 2 秒内。

[0026] 该酸溶液选自硫酸，硝酸和醋酸等；碱金属或碱土金属的碱溶液选自氢氧化钠，氢氧化钾，氢氧化钙和氢氧化镁溶液；碱金属或碱土金属的盐溶液选自氯化钠，氯化钾，氯化钙，氯化钡，硫酸钠，硫酸钙和硫酸钡溶液。较佳地，本发明所用的是脱气处理的电解溶液，以防止溶液溶解的空气对气泡最初形成产生影响。

[0027] 电解不同的溶液产生纳米气泡需要的最小电压和时间可能会有所小差异。而在同一电解液中，产生纳米气泡后改变不同的反应电压和反应时间可以控制纳米气泡的大小和数量的多少。如以生长氢气为例，对工作电极施加的负电压越大，气泡会越小，数

量则增多。而随着反应时间的延长,气泡会增大,数量或体积会增多,因时间太长气泡之间相互融合,变大而逃逸或破裂,从而数量变少,当然如果再加长时间气泡又会重新在石墨上生成;通常低于 1.0 的负电压下,生长气泡所需的反应时间较长,一般为 2 分钟至 2.5 小时,且气泡数量极少(10 平方微米的石墨上有几个气泡),负压越小,时间需越长。

[0028] 为更好并直观地了解、控制和验证上述生长纳米级气泡的过程,本发明可将原子力显微镜的观测手段与上述电化学方法相结合。故本发明的另一目的是提供一种观测和控制上述生长纳米级气泡过程的装置。

[0029] 根据上述本发明的试验过程可知,本发明的装置包括采用原子力显微镜作为观测装置,将上述方法中采用的工作电极、即基底置于原子力显微镜头部的载物台上,以原子力显微镜的液体槽作为电化学电解池,该液体槽与石墨间通过密封件密封,该原子力显微镜的针尖固定于液体槽的上部,一般针尖与基底的距离在 $40\ \mu\text{m}$ 左右,不至于针尖离样品太近,损坏针尖,但也不能太远(要小于 1mm),否则液体就会泄露。另外,为更好地固定该基底,可将基底固定于,如用导电胶粘于 AFM 专用的磁铁片上,该铁片可吸附于 AFM 头部的载物台上。

[0030] 而本发明的另外一个目的是提供一种观测并控制上述生长纳米级气泡的方法,其包括使用上述装置,根据原子力显微镜观测到工作电极上生长的纳米气泡的情况,调整反应电压和时间来控制纳米气泡生长的数量和大小。

[0031] 本发明方法可以产生单一成分的纳米级气泡,具有很好重现性,操作简便;而且,通过改变电压和反应时间可以控制纳米气泡的大小和数量。

附图说明

[0032] 图 1 为本发明电解水的循环伏安曲线。

[0033] 图 2(a ~ c) 为不同电压和反应时间下,在硫酸稀溶液中电解水得到的纳米气泡的 AFM 形貌图,其中 b, c 是同一位置不同反应时间的纳米气泡的原子力显微镜图像。

[0034] 图 3 为本发明一实施例真空脱气前后纳米气泡原子力显微镜图像;(a) 加电压前, (b) 加一定电压后, (c) 脱气后。

[0035] 图 4 为本发明在氢氧化钾溶液中生成的纳米气泡;(a) 加压前, (b) 加压后。

[0036] 图 5 为本发明观测和控制上述生长纳米级气泡过程的装置剖面示意图。

具体实施方式

[0037] 下面通过实施例来进一步说明本发明,但本发明并不受其限制。

[0038] 其中,实施例中所用原子力显微镜是 NanoScope IIIa SPM 系统(Digital Instruments, Inc.), 配备 O 形圈和液体槽,“E”扫描头,弹性系数为 0.58N/m 左右的普通 NP 针尖,针尖在使用前用乙醇和丙酮清洗;水是 Millipore 超纯水,电解质为优级纯,购于中国化学试剂总公司;所使用的电化学仪是从上海辰华仪器公司购买的;高序热解石墨是从 Mikromasch 公司购买的,高度抛光的金、铂片购自上海博又博科贸有限公司。

[0039] 实施例 1 在稀硫酸溶液中生成氢气纳米气泡

[0040] 如图 5 所示, 将一块 $12\text{mm} \times 12\text{mm}$ 的高序热解石墨 3 作为储氢装置兼 AFM 观察基底用导电银胶将其粘在 AFM 专用磁铁片 32 上。使用前用双面胶揭去石墨表面一层, 粘有石墨 3 的磁铁片 32 吸附于原子力显微镜头部的载物台 (图未示) 上。调整头部位置, 将 AFM 针尖 31 固定于 AFM 专用液体槽 44 上, 使针尖 31 距石墨基底 3 表面约 $40\ \mu\text{m}$, 该液体槽 44 和石墨基底 3 之间固定有 O 形圈 46 密封, 该液体槽 44 还设有排水管 (图未示)。快速注入预脱气的 $0.001\text{--}1.0\text{mol/L}$ 稀硫酸电解质溶液 45。用原子力显微镜观察加电压前的石墨表面的形貌作为对照。工作电极导线 41 从该石墨基底 3 引出, 作为参比电极 42 的铂丝置于电解液 45 中, 而对电极铂丝 43 垂直插于液体槽 44 上的孔中并固定。把连接有计算机 1 的电化学仪 2 上的三电极的夹子分别夹到对应的电极上。上述液体槽 44、O 形圈 46、高序热解石墨 3、工作电极导线 41、参比电极 42、对电极 43 以及电化学仪 2 构成了电化学装置。

[0041] 在液体槽上装好电极后, 打开电化学控制软件, 设定相应的参数接通电源, 在工作电极上施加一设定好的电压 ($-0.7\ \text{V} \sim -2.5\ \text{V}$) 和反应时间 (1 秒至 2.5 小时) 后, 用原子力显微镜进行原位观察, 保存好相应的图像。原子力显微镜的各个参数为轻敲模式的驱动频率 (drive amplitude) $7.2\ \text{KHz}$, 驱动振幅 (drive amplitude) $280\ \text{mV}$, 扫描速率 (scan rate) $2\ \text{Hz}$, 扫描面积 (scansize) $12\ \mu\text{m} \times 12\ \mu\text{m}$, 根据力曲线来确定 setpoint。

[0042] 根据得到的电解水反应的循环伏安曲线图 (如图 1 所示), 当电压达到一定压力时, 才观察到石墨电极 3 表面有纳米气泡 5 生成, 可得知为氢气泡。当加一定时间 (1 秒至 2.5 小时) 的电压 ($-0.7\ \text{V} \sim -2.5\ \text{V}$) 后, 可观察到石墨表面有不同大小和数量的纳米氢气泡, 如图 2 所示, 可以看到纳米气泡可随着反应时间的增加而长大。具体而言, 如电压范围为 $-0.7\ \text{V} \sim -1.0\ \text{V}$ 时, 常需数分钟至数小时才开始产生纳米气泡, 负压越小, 需要的时间也越长, 而且产生的气泡数量较少, 如需大量的气泡, 则需时较长; 如电压范围为 $-1.0\ \text{V} \sim -1.5\ \text{V}$ 之间, 生长的气泡大小在 $15\ \text{nm} \sim 100\ \text{nm}$ 之间, 但每平方微米石墨电极上生成的气泡数量范围为 $10\ \sim 50$ 个; 如电压范围为 $-1.6\ \text{V} \sim -2.5\ \text{V}$ 之间, 生长的气泡大小为 $2\ \sim 30\ \text{nm}$ 之间, 每平方微米石墨电极上生成的气泡数量范围为 $40\ \sim 200$ 个。

[0043] 当硫酸溶液的浓度为 $0.001\ \sim 0.1\ \text{mol/L}$, 电压达到 $-1.2\ \text{V} \sim -2.5\ \text{V}$ 时, 反应平稳, 一般反应 $5\ \sim 30$ 秒, 即有大量气泡产生。

[0044] 将生长有纳米气泡的石墨基底从原子力显微镜上取下后, 放入一用于抽真空的干燥器内, 启动真空泵在 0.1 大气压下进行抽气 $2\ \sim 5$ 小时后取出, 在原子力显微镜下进行原位观察, 发现纳米气泡消失, 由此可以证明实验中所生成的气泡成分为气体, 如图 3 所示。

[0045] 实施例 2 在稀氢氧化钾溶液中生成氢气纳米气泡

[0046] 装置和操作步骤如实施例 1, 但使用 $0.001\text{--}1.0\text{mol/L}$ 的氢氧化钾溶液作为电解液, 施加的电压范围为 $-1.2\ \text{V} \sim -2.5\ \text{V}$, 时间为 $5\text{--}30$ 秒。得到的纳米氢气泡高度范围为 $2\ \sim 100\ \text{nm}$, 如图 4 所示。

[0047] 实施例 3 在氯化钠溶液中生成氯气纳米气泡

[0048] 装置和操作步骤如实施例 1, 电解液换用 $0.001\text{--}0.1\text{mol/L}$ 的氯化钠溶液, 生成的纳米气泡大小与硫酸和氢氧化钾溶液的类似, 因氯气在水中的溶解度比较大, 所以它加压时间要长一些 ($1\text{--}5$ 分钟)。

[0049] 实施例 4 在稀硫酸溶液中生成氧气纳米气泡

[0050] 使用的稀硫酸溶液的浓度范围为 0.001-1.0mol/L，因石墨在正的电压下易发生表面氧化，致使表面结构比较复杂，所以换用惰性金属如金、铂片为工作电极，其余装置和操作步骤如实施例 1，得到的纳米氧气泡的高度范围为 2 ~ 100nm，气泡的形貌如氢气纳米气泡。

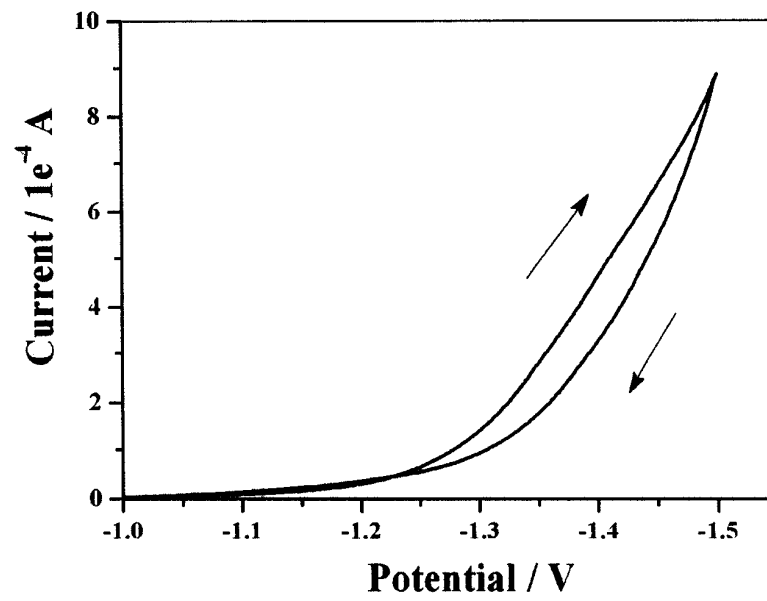


图 1

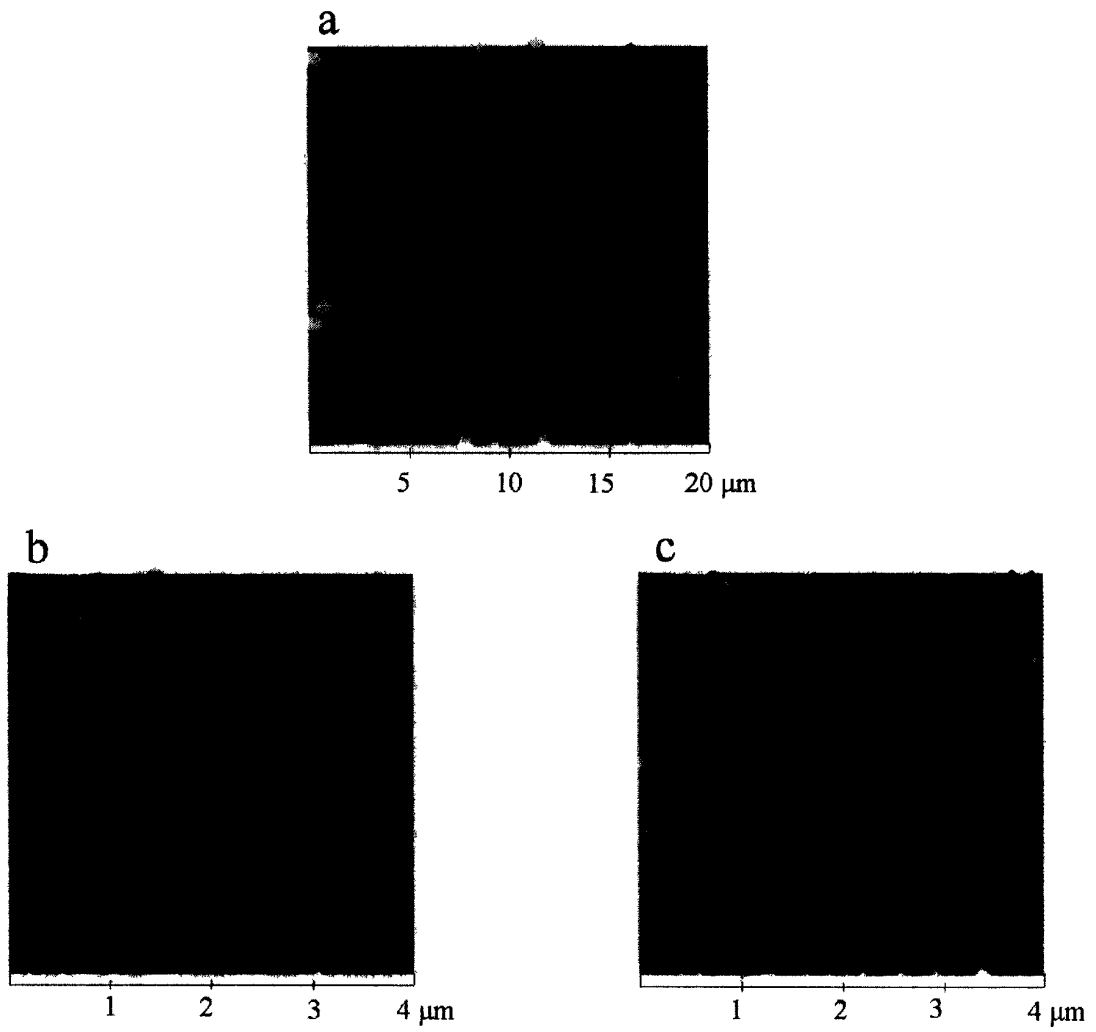


图 2

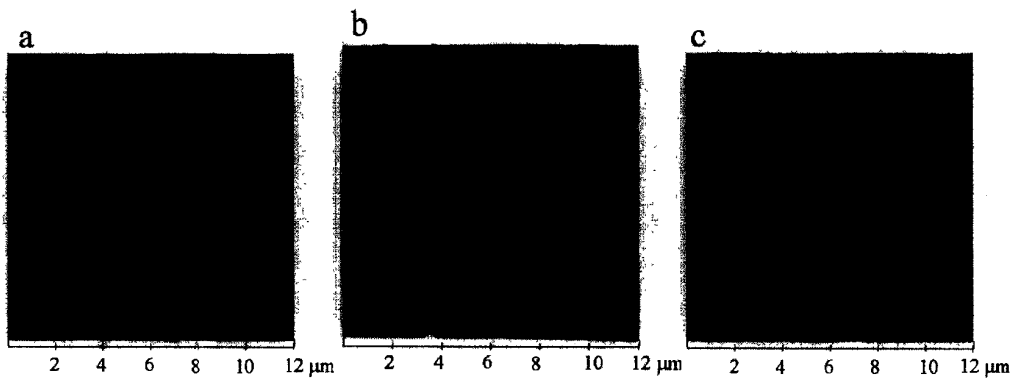


图 3

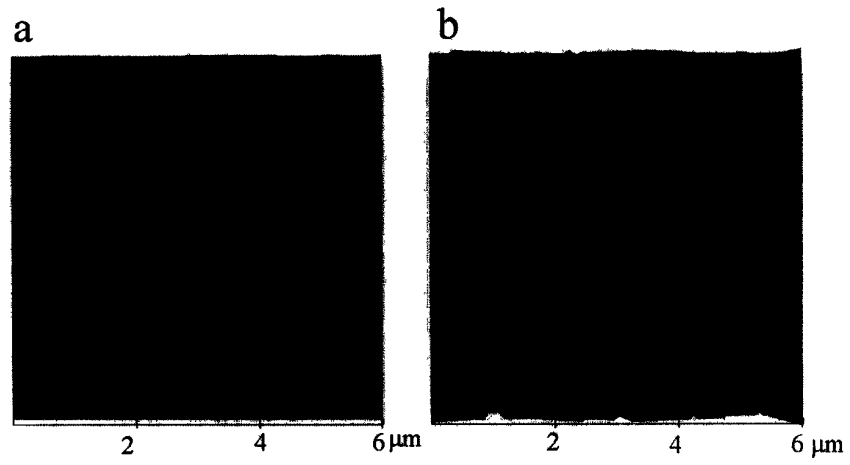


图 4

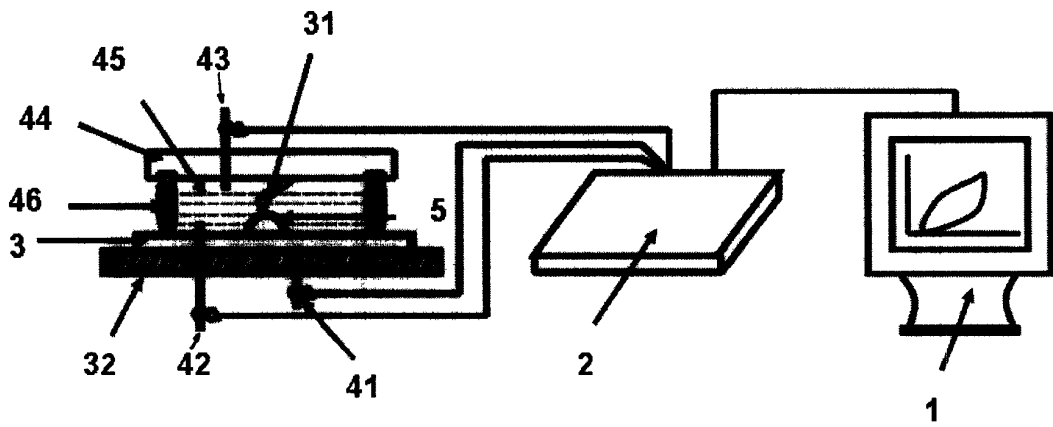


图 5