基于纳米气泡的化学测量

周恺, 吕梦琦, 王伟*

生命分析化学国家重点实验室, 南京大学化学化工学院, 南京 210023

*通讯作者, E-mail: wei.wang@nju.edu.cn

收稿日期: 2019-12-29; 接受日期: 2020-02-17; 网络版发表日期: 2020-04-15

国家自然科学基金委重大科研仪器研制项目(编号: 21527807)资助

摘要 在自然界与工业生产中, 许多重要的化学反应过程涉及气体的产生和消耗. 研究化学反应中气体分子在界面处形成的纳米气泡, 一方面有助于我们调控气泡的产生并提高反应效率, 另一方面可以促进我们对成核过程微观本质的理解, 并提取反应本身的特征信息如催化剂反应活性等. 针对化学反应中动态形成的纳米气泡, 研究的手段主要包括光学成像与纳米电化学测量等. 本文重点综述了纳米气泡的研究意义、多种检测技术的原理和特色, 以纳米气泡在单颗粒催化剂的活性表征和电极表面成核机理研究为例介绍了研究现状及面临的主要挑战, 最后展望了其未来的发展趋势.

关键词 纳米气泡, 光学显微成像, 单颗粒纳米催化剂, 纳米电化学, 气泡成核动力学

1 引言

许多化学反应涉及气体的产生, 如光电催化的水分解反应^[1~3]、燃料电池中的CO₂生成反应^[4,5]. 这些重要的化学反应中通常会形成肉眼可见的气泡. 此类宏观尺寸的气泡, 是由纳米级的小气泡不断产生、融合并生长而成, 随后在固液界面暂时稳定存在或上浮到气液界面后消失. 纳米气泡通常是指吸附在固液界面或存在于体相溶液中的极小气泡, 曲率半径一般在几十到几百纳米之间, 可分为体相纳米气泡和表面纳米气泡^[6]. 近年来, 部分实验证实了在物理或化学反应过程中有此类纳米气泡的生成. 虽然纳米气泡尺度小, 但其独特的性质却可积极或消极地影响整个化学反应体系. 一方面, 部分表面纳米气泡在电极表面的产生与吸附会覆盖活性表面并降低整体的电催化效率, 并且会

影响电极的使用寿命, 而气泡的脱附通常会改善电极附近的局部传质作用^[5]; 另一方面, 在污水处理、矿物浮选等应用中, 体相纳米气泡的存在可以促进传质作用, 提高反应速率^[7,8]. 因此, 在纳米尺度上研究气泡的成核与生长有助于设计功能材料, 调控气泡的产生与消失, 从而提高反应效率. 此外, 纳米气泡本身作为基础物理化学研究的理论模型, 对我们正确理解相变过程中气泡成核的微观本质具有指导作用. 因为体相纳米气泡多应用于工农业生产, 其中采用的动态光散射等纳米粒子追踪技术, 聚焦在探讨纳米气泡群体效应与整体分布. 因此, 在单个纳米气泡的化学测量中, 研究对象多为表面纳米气泡, 这也是本文关注的重点.

由于纳米气泡具有极小的尺寸和极为快速的动力学过程, 因此需要具有足够时间分辨率与空间分辨率的研究方法与之相匹配. 先进光学显微成像技术突破

引用格式: Zhou K, Lv M, Wang W. Chemical measurements of dynamically generated nanobubbles. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 603–611, doi: [10.1360/SSC-2019-0171](https://doi.org/10.1360/SSC-2019-0171)

了传统显微镜光学衍射极限的限制, 达到了几十纳米的成像分辨率^[9], 可以对纳米气泡的成核生长过程进行有效的监测. 同时, 纳米电化学技术利用纳米圆盘电极^[10]和纳米孔径毛细管电极^[11]等与纳米气泡尺寸相当的特殊结构, 可以实时记录电信号的变化进而追踪电极界面处纳米气泡产生的动力学过程. 本文着重围绕光学显微成像、纳米电化学测量这两种技术手段, 对化学反应过程中纳米气泡的形成及相关应用进行了简要介绍, 最后展望了该领域未来的发展趋势.

2 基于光学显微镜的纳米气泡成像

单个纳米颗粒之间表现出的结构和功能上的异质性, 对于纳米催化剂的合成与活性的提高具有指导意义^[9]. 目前常用的单颗粒研究方法如单分子荧光^[12]和暗场散射光谱^[13]等, 对许多重要的催化反应不适用, 如光、电化学析氢这些不涉及荧光或等离激元热点物质的反应. 为了探究这些产气反应中单颗粒的催化活性, 催化剂表界面处产生的纳米气泡成为了新的研究切入点. 尽管人们最早通过原子力显微镜(AFM)证实了界面纳米气泡的稳定存在^[14], 但由于扫描探针时间分辨率不足, 对反应体系扰动明显, 因此难以实时探测物理与化学动态变化过程中的纳米气泡. 与AFM相比, 光学显微镜具有无损、成像速度更快以及可以直观检测动态化学特征等独特优势^[9]. 因此随着光学显微技术的蓬勃发展, 基于光学显微镜的纳米气泡研究取得了一系列重要进展.

2.1 全内反射荧光显微镜

荧光显微镜是在单颗粒和单分子成像领域中应用范围最广的光学显微镜^[12], 同时在纳米气泡研究方向, 利用罗丹明6G等疏水性荧光染料分子易于在气液界面富集从而对气泡进行标记的特性^[15], 可以实现荧光显微镜对纳米气泡的成像. 荧光显微镜分辨率相比于明场显微镜显著提高, 其中全内反射荧光显微镜(TIRFM)相比于宽场照明的方法, 由于激发光仅照射到距离界面处约100 nm以内的荧光分子, 因此可以避免溶液中背景荧光分子的干扰从而对表面纳米气泡进行有效的成像.

TIRFM检测到的荧光强度与纳米气泡表面积成比例, 因此荧光信号能够实时反映纳米气泡的状态. 基

于该方法, 王伟课题组^[16]探究了单个CdS纳米颗粒在光催化条件下产生H₂纳米气泡的动态过程(图1(a)). 该研究通过单颗粒CdS催化剂表面荧光强度变化反映的气泡生长动力学过程, 推测其催化活性的动态变化, 发现在持续稳定的激发光条件下, 半导体光催化材料的催化性能在高低活性间来回随机切换(图1(b)).

2.2 暗场散射显微镜

暗场散射显微镜(DFM)可定量测量来自纳米气泡散射信号的变化, 从而可以针对单个纳米气泡实现原位、实时及动态的检测^[17]. 在暗场成像中, 发生瑞利散射的纳米粒子处有明亮的光学图像, 同时背景则呈现一个黑暗视野, 因此DFM具有优异的信背比(SBR). 与荧光显微镜相比, 暗场散射信号无光漂白以及光闪烁等问题, 且其光路简单, 所以DFM在纳米气泡研究领域不断出现新的进展与应用.

DFM中散射光斑的特征与纳米气泡的形状大小密切相关, 因此可对气泡的动态变化过程进行实时监测. 甲酸分解是制备氢气的一个重要途径^[18], 周小春课题组^[19,20]通过DFM记录了单个Pd-Ag纳米片催化甲酸分解生成氢气纳米气泡的过程(图2(a)). 该课题组首

图1 (a) 全内反射荧光显微镜对单个CdS纳米颗粒产生的H₂纳米气泡进行成像; (b) 单个CdS纳米颗粒的光催化活性随时间的变化^[16](网络版彩图)

Figure 1 (a) Imaging H₂ nanobubbles generated at single CdS NPs with TIRFM. (b) Photocatalytic activity of single CdS nanoparticle versus time ^[16] (color online).

先得到了纳米颗粒暗场散射强度变化的动态曲线(图2(b)), 建立数学模型将纳米气泡的成核速率与单个纳米片的催化活性进行定性关联. 研究表明, Pd-Ag纳米片的尺寸以及其中Pd的含量是影响催化剂活性的重要因素(图2(c)). 但光学显微镜遇到的最大困扰在于衍射极限带来的空间分辨率不足, 因此发展超定位处理方法是解决该问题的重要方向. 该课题组为了进一步确定单个纳米催化剂上不同位置的催化活性, 通过暗场散射超分辨显微镜跟踪定位单个纳米气泡的中心并做出其位置随时间变化的分布轨迹^[20]. 该研究基于纳米气泡产生位点与催化剂活性位点的关联性, 进而确定局部催化热点的分布. 研究表明, 纳米气泡中心(绿色十字标记)与Pd-Ag纳米片中心(红色十字标记)之间的距离分布在0~500 nm之间, 最大分布概率出现在250 nm处, 并且气泡的分布与反应时间没有相关性(图

图2 (a) 使用DFM对单个Pd-Ag纳米片上氢气纳米气泡成像; (b) 单个Pd-Ag纳米片上纳米气泡散射强度随时间的变化关系; (c) Pd含量对产生氢气速率与成核速率的影响^[19](网络版彩图)

Figure 2 (a) Tracking hydrogen nanobubbles on a single Pd-Ag nanoplate with dark-field microscopy. (b) The scattering intensity versus time of a Pd-Ag nanoplate. (c) Effect of Pd content on hydrogen production rate and nucleation rate of nanobubbles^[19] (color online).

3). 此外, Pd-Ag纳米片尖端附近出现更多的纳米气泡, 这表明纳米片的尖端具有更强的催化活性. 这两项在暗场散射显微镜方面的工作分别从纳米催化剂的结构形貌特征和活性位点分布两方面进行深入研究, 真实反映了催化产氢过程中催化剂的构效关系.

2.3 表面等离子共振显微镜

表面等离子共振(SPR)是指在特定角度的P偏振光激发下所产生的金属表面自由电子的振荡. 与此同时, 表面等离子激元形成的电磁场在电介质-金属的垂直方向迅速衰减, 穿透深度约为200 nm, 因此SPR对于电介质-金属交界面薄层介质的介电常数(折射率)变化极为敏感. 而在纳米气泡研究中, 溶液介质与气泡本身的折射率不同, 因此表面等离子共振显微镜(SPRM)可以对单个纳米气泡直接进行成像观测, 在此过程中无需对纳米气泡进行额外的标记. SPRM的优点还在于其时空分辨率高, 在空间上可检测到直径约为40 nm的纳米气泡, 且在时间上可达到微秒级的采样率. 此外, SPRM的强度正比于纳米颗粒的体积大小, 在动力学过程分析中具有较为精确的定量关系^[21].

王伟课题组^[22~24]最近利用宽场SPRM对纳米气泡进行研究. 该课题组首先在CdS光催化产生氢气纳米气泡的工作中, 利用SPRM记录了单个纳米颗粒光催化活性动态变化的过程(图4(a))^[22]. 该方法可以避免荧光显微镜^[16]中染料分子对气泡产生的干扰, 当CdS纳米颗粒表面产生氢气纳米气泡时, 颗粒周围介质的局

图3 (a) 不同时间段内纳米气泡中心与Pd-Ag纳米片中心间距的分布范围; (b) 纳米气泡中心距离随时间的变化和累加直方分布图^[20](网络版彩图)

Figure 3 (a) Distribution of the distances between centers of nanobubbles and that of Pd-Ag nanoplate. (b) Scatter plot of distance distribution over time and cumulative histogram^[20] (color online).

部折射率降低, 引起SPR强度下降(图4(b)). 该课题组通过持续记录单个CdS纳米颗粒光催化过程中表面SPR强度的变化, 实时监测其产生氢气纳米气泡的过程; 随后将SPR强度变化的相对值(气泡大小)以及变化的速率(气泡生长速率)用于确定单个CdS纳米粒子的光催化活性, 观测到单个CdS纳米颗粒存在间歇性的光催化活性(图4(c)).

结合TIRFM与SPRM两种方法对单个CdS纳米颗粒催化活性的表征, 该课题组验证了CdS纳米材料的间歇性光催化活性特征, 发现了半导体光物理(荧光闪烁)与光化学(光催化间歇性)之间的内在联系. 然而在产生纳米气泡的过程中, 纳米颗粒的气泡成核动力学与催化剂固有的催化反应动力学互相交错且共同影响气泡的产生, 所以如何将二者区分开是量化催化剂活性的主要挑战. 此外, 对于表面物理化学性质不同和结构特征不同的纳米催化剂而言, 气泡的产生速率可能不足以评估其催化活性的差别. 因此, 正确认识微

观纳米气泡的成核机理显得至关重要.

随后, 该课题组着手研究纳米气泡的成核过程^[23], 通过SPRM与光镊的联用装置, 激光加热金片表面微区使得水局部沸腾形成纳米气泡. SPRM可以实现单个水蒸气纳米气泡的成核速率与局部温度的同时测定, 进而通过Arrhenius公式推算出单个纳米气泡的成核活化能. 此方法实现了气泡成核动力学与热力学性质的定量研究, 发现了水蒸气纳米气泡的成核是一个符合指数分布的随机过程. 此外, 该课题组还应用SPRM检测了表面CO₂纳米气泡的溶解动力学^[24], 通过对SPRM成像所得气泡的波纹状图案其底部暗色区进行二维高斯拟合, 定位气泡的质心运动, 精准记录了气泡溶解早期的黏-滑行为以及气泡溶解后期的迁移行为.

以上三种显微成像技术是常用的纳米气泡光学成像方法. 目前也有一些其他的成像检测方法可以用于气泡成核过程的研究. Lohse课题组^[25]使用明场显微镜配合侧边相机对气泡进行三维立体成像, 其自行组装的高速成像装置可以达到100 ns的时间分辨率. 该课题组通过此装置实现了在几十微米尺度上水微区沸腾现象的记录, 发现了水蒸气气泡在修饰有金纳米颗粒的石英基底上所具有的多重状态. 这些研究为我们微纳尺度上正确认识气泡的成核过程提供了新的思路与证据.

3 基于电化学的纳米气泡测量

在能源电催化领域中, 纳米催化剂的设计与应用是推动领域发展的核心之一, 其关注的焦点主要集中在降低催化剂的成本和提高反应效率等方面^[26,27]. 与此同时, 电催化过程中产生的气泡由于其对反应效率的不利影响引起了研究者的广泛关注^[28,29]. 因此, 理解电极表面气泡的产生机制对于控制或防止电催化等应用中气泡的影响至关重要.

气泡在电极表面的覆盖会减小有效电极面积, 从而引起电解过程中电流、电势等信号的变化, 这些动态的电信号可用于追踪纳米气泡的产生以及存在的形态等. 同时我们将纳米电化学信号与经典成核理论^[30,31]相结合, 即可对电极界面上纳米气泡的成核动力学、形貌特征、传质过程等一系列物理化学性质有更加深刻的认识. 目前利用电化学信号进行纳米气泡

图4 (a) 表面等离子共振显微镜实验装置原理图; (b) 单颗粒上纳米气泡成像原理及SPR强度变化图; (c) SPR强度的间歇性变化反映了CdS纳米颗粒间歇性光催化产生纳米气泡的行为^[22](网络版彩图)

Figure 4 (a) Schematic illustration of SPRM setup. (b) Monitoring nanobubbles on single CdS NPs with SPRM trajectory. (c) SPRM signal of nanobubbles reveals the intermittent nature of the photocatalytic activity^[22] (color online).

的研究主要是使用纳米圆盘电极(nanodisk electrode)和扫描电化学池显微镜(SECCM)两种探测手段.

3.1 纳米圆盘电极

纳米圆盘电极一般是由石英毛细管封装的纳米电极通过拉制与抛光制备, 得到的裸露电极表面直径在几纳米到几百纳米之间^[10,32]. 采用这种特殊结构的纳米探针电极, White课题组^[33~37]在纳米电化学气泡领域进行了一系列创造性的探索, 对电极表面纳米气泡的成核动力学、生长动力学、形貌和尺寸以及传质过程进行了实验测定与理论验证. 该课题组通过制备纳米尺寸的Pt、Au等盘电极进行电解产气反应, 使其表面上形成单个纳米气泡^[35~37], 纳米圆盘电极的工作原理以及在纳米电极上产生气泡的几何结构与参数如图5(a)所示. 在纳米电极上扫描循环伏安曲线的过程中, 由于气泡的覆盖使得电极表面传质过程受阻, 导致电流信号急剧下降, 由此可以确定纳米气泡的产生(图5(b)). 值得注意的是, 研究者发现在多种电化学产气(H_2 、 N_2 、 O_2)体系中, 峰状的循环伏安曲线仅存在于

尺寸较小的纳米圆盘电极上. 当电极表面积较大时, 通常得到无峰状S形循环伏安曲线, 由于小尺寸纳米气泡的产生无法覆盖整个电极表面, 无法通过其表面的电还原(或氧化)过程对纳米气泡进行定量分析^[33,34,37]. 考虑到伏安法存在时间分辨率不足、系统误差大的问题, 研究采用更为合理的恒电流控制法评估气泡的成核速率(图5(c)). 将电化学信号与经典成核理论相结合, 即可计算出电极表面上纳米气泡的成核临界尺寸、接触角、速率及活化能等参数.

在得到电极表面上纳米气泡动力学性质的基础上, 该课题组进一步探究了纳米气泡存在时的传质过程(图5(d)). 理论计算结果表明, 常见的嵌入式纳米电极的传质过程由纳米电极表面的残留尺寸(未被气泡覆盖处)以及气泡的接触角决定. 此外, 电极的裸露状态也会影响纳米电极表面的传质过程, 凹入式电极的传质还受到内壁深度的限制, 进而改变表面纳米气泡的性质^[38]. 在最近的一篇理论计算工作中, Molinero课题组^[39]对纳米气泡在纳米电极表面稳定存在的条件进行了讨论.

3.2 扫描电化学池显微镜

扫描电化学池显微镜^[11]使用的探针是双管式毛细管(pipette), 毛细管的每个通道中都充满电解质溶液且有接触的准参考对电极(QRCE). 通过制备纳米尺寸孔径的毛细管, SECCM可以在基底和微孔间产生单个纳米气泡, 并通过电信号记录纳米气泡的形成过程^[40].

任航课题组^[41]通过SECCM在纳米孔径毛细管中对Pt多晶表面进行了纳米气泡成核活化能分布的测量, 实验装置以及毛细管中产生 H_2 纳米气泡的过程如图6(a)所示. 实验发现, 与宏观电极表面的循环伏安图中出现杂乱的多峰不同(图6(b)), 在毛细管中测得的纳米气泡循环伏安图(图6(d))与纳米圆盘电极表面上(图6(c))测得的结果类似, 即气泡的成核与生长会导致特征的电位峰, 但又有所区别. 主要区别有: 一是SECCM中传质过程与纳米圆盘电极不同, 由于液滴和毛细管的存在, 传质中径向扩散受到限制. 此外, 因为毛细管尖端液滴的气液界面上存在快速的气体交换, 气体在SECCM中的传输速度要快得多. 因此需要更大的电流、更高的 H^+ 浓度以产生更多的 H_2 , 从而达到产生纳米气泡所需的饱和浓度. 另一个差异是, 在SECCM测量中形成的气泡并不总是能在电极上停留,

图5 (a) 纳米圆盘电极上纳米气泡的生成过程与几何模型示意图^[35,38]; (b) 纳米电极表面电解产生 H_2 纳米气泡的循环伏安图^[33]; (c) 测定纳米气泡成核时间的恒电流法^[35]; (d) 嵌入式与凹入式纳米电极的传质示意图^[38](网络版彩图)

Figure 5 (a) Schematic illustration of generation process and geometric model of a nanobubble on a nanodisk electrode [35,38]. (b) Cyclic voltammogram on a nanodisk electrode with H_2 nanobubble formation [33]. (c) Galvanostatic method for determining nucleation time of nanobubbles [35]. (d) Mass transfer of inlaid and recessed nanoelectrodes [38] (color online).

图 6 (a) SECCM与微量毛细管联用装置图以及纳米气泡产生过程示意图; 宏观电极(b), 纳米电极(c), SECCM毛细管(d)中产生H₂纳米气泡的循环伏安图; (e) 毛细管中循环伏安图的多重峰现象; (f) 通过SECCM扫描多晶Pt电极表面获得的成核势垒分布^[41](网络版彩图)

Figure 6 (a) Schematic illustration of SECCM and nucleation process of a single H₂ nanobubble in nanopipette. Cyclic voltammogram indicating H₂ nanobubbles generated on macroelectrode (b), nanoelectrode (c), nanopipette (d) structure. (e) Multimodal phenomena of cyclic voltammogram from nanopipette. (f) Nucleation barrier distribution obtained by scanning the surface of a polycrystalline Pt electrode via SECCM [41] (color online).

有时会从毛细管中溢出. 而气泡的消失使传质恢复, 促进下一个气泡的形成, 从而在部分伏安图中可以观察到多个尖峰出现(图6(e)). 由于循环伏安图中的峰值电流(i_p)与成核所需的浓度和活化能有关, 该课题组进一步对Pt多晶表面的峰值电流(即成核活化能)进行扫描测量, 并统计Pt的不同晶面结构上氢气气泡成核活化能的分布, 发现二者没有直接相关性(图6(f)). 研究者推测, 相较于规整的晶面结构, 扫描电子显微镜中无法测量得出的表面纳米结构缺陷(如裂缝)更易影响表面气泡成核, 从而形成成核能垒的异质性分布.

龙亿涛课题组^[42]在纳米孔径毛细管中研究了NaBH₄分解过程产生的纳米气泡对电流信号的影响, 该研究对不同毛细管中产生纳米气泡的动力学行为(电流变化)进行了统计, 发现纳米气泡生长时间和形

成时间与毛细管的孔径呈正相关性.

在扫描电化学池显微镜测量纳米气泡的方法中, 针对电信号的定量分析可以为电极表面纳米气泡产生的活化能垒提供测定基础. 该方法使用三维电动样品台对基底进行多点扫描成像, 从而实现电极界面电化学过程的二维可视化, 通过电极表面微区内的活性位点分布, 探讨电极表面结构在其中产生的影响. 此外, 该方法不仅可以用于现有的电化学产气反应研究, 对于光电催化剂作用下的产气反应研究也有适用性. 而且并非所有的电极材料都可制成纳米圆盘电极的形状, 如石墨烯、氧化铟锡(ITO)电极以及光电催化剂如C₃N₄、MoS₂等, 所以这种使用扫描电化学池显微镜测量纳米气泡的方法相比于纳米圆盘电极而言, 具有更强的普适性, 进而为光电催化剂的设计提供理论指导.

综上所述, 纳米电化学利用电信号实现了纳米气泡成核动力学研究, 完成了包括单个纳米气泡产生速率、成核活化能等物理化学参数的测定, 并且对纳米气泡的形貌尺寸以及其在三相接触线上的传质过程进行了较为深入的探究, 为我们正确认识气泡成核过程、提高电极界面的传质效率提供理论基础. 值得一提的是, 已有研究者通过SPRM测量纳米气泡成核动力学^[23], 得到了与电化学研究过程中类似的成核速率、活化能等参数以及在基底表面的活化能分布等测量结果, 进一步证实了纳米气泡成核规律的普适性.

4 总结与展望

综上所述, 研究产气光电催化反应中动态形成的纳米气泡为纳米催化剂活性表征以及单颗粒构效关系的发现提供了新的思路, 也为我们设计纳米催化剂并提高反应效率提供了重要的基础. 此外, 纳米气泡成核动力学过程的测量也是基础物理化学在纳米领域理论的知识构建与填充.

尽管纳米气泡领域已经有了较多的成果与应用, 但是当前的研究仍然存在局限性. 例如, 在催化剂活性的检测中, 对于具有不同表面物化性质和结构特征的纳米催化剂, 气泡产生速率不能作为个体间催化活性差异的判据. 因此, 如何将成核动力学与催化剂固有的反应动力学进行区分, 是纳米气泡在催化领域应用中所面临的巨大挑战. 在纳米电化学领域中, 虽然在纳米圆盘电极上以及毛细管电极中的纳米气泡研究已

经具备相对完善的体系和较为清晰的理论解释,但目前人们探讨的都是模型反应. 实际应用中电催化反应是在整个大电极界面上发生的,会在多个反应位点同时产生大量的纳米气泡. 因此,电极表面的纳米气泡与实际电催化反应活性的关系还需要更深层的探究.

针对这一问题,张波课题组^[43]通过TIRFM对电解水过程中ITO电极表面产生的多个纳米气泡进行实时成像(图7(a)). 研究发现,在电化学反应早期($E = -0.5$ V, vs. Pt)就有氢气纳米气泡生成(图7(b)). 将荧光强度与纳米气泡的尺寸相关联,实验记录下由低电势扫描到较高电势($E = -2$ V, vs. Pt)的过程中,随着纳米气泡长大,其吸附的荧光分子与电极表面的平均距离增大,单个纳米气泡的平均荧光强度有明显的下降趋势. 在此基础上,该课题组研究了纳米金片电催化模型体系,通过对纳米气泡成核过程的分析,直接观察到了负载有极薄金纳米片的ITO电极上的氢溢流现象(图7(c)). 该方法相比于纳米电化学体系,更接近实际使用的电催化界面,有望作为将来产气电化学反应研究的新工具.

纳米气泡的研究,不仅在基础理论研究中具有重要的意义,在污水处理、农业生产、矿物浮选等工农业

图7 (a) 使用TIRFM对电解水中氢气纳米气泡成像; (b) 氢纳米气泡的荧光强度随电极电位的变化; (c) 通过纳米气泡显示的氢溢流现象^[43](网络版彩图)

Figure 7 (a) Tracking hydrogen nanobubbles during electrochemical water splitting with TIRF microscopy. (b) Fluorescence intensity of H_2 nanobubbles versus electrode potential. (c) Hydrogen spilling over around Au nanoplates on ITO exhibited by nanobubbles^[43] (color online).

领域以及医药行业也有巨大的应用前景. 然而,当前纳米气泡的物理性质研究尚不清晰,很多假设有待验证. 此外,纳米气泡的化学特征也研究甚少. 这些未知的物理化学本质可能是纳米气泡在上述领域应用的基础,有待物理、化学等相关领域的研究工作者共同努力,去攻克这一系列难题.

参考文献

- Chen X, Shen S, Guo L, Mao SS. *Chem Rev*, 2010, 110: 6503–6570
- Han Z, Qiu F, Eisenberg R, Holland PL, Krauss TD. *Science*, 2012, 338: 1321–1324
- Xiao JD, Li D, Jiang HL. *Sci Sin-Chim*, 2018, 48: 1058–1075 (in Chinese) [肖娟定, 李丹丹, 江海龙. 中国科学: 化学, 2018, 48: 1058–1075]
- Bashkatov A, Hossain SS, Yang XG, Mutschke G, Eckert K. *Phys Rev Lett*, 2019, 123
- Zhao X, Ren H, Luo L. *Langmuir*, 2019, 35: 5392–5408
- Zhang LJ, Fang HP, Hu J. *Physics*, 2018, 47: 574–583 (in Chinese) [张立娟, 方海平, 胡钧. 物理, 2018, 47: 574–583]
- Wei J, Jiang YT, Li J, Kang H, Liu SX. *Environ Eng*, 2018, 36: 75–79 (in Chinese) [魏婕, 蒋毓婷, 李军, 亢涵, 刘树鑫. 环境工程, 2018, 36: 75–79]
- Feng QM, Zhou WG, Shi Q. *J Cent South Univ*, 2017, 48: 9–15 (in Chinese) [冯其明, 周伟光, 石晴. 中南大学学报(自然科学版), 2017, 48: 9–15]
- Wang W. *Chem Soc Rev*, 2018, 47: 2485–2508
- Zhang B, Galusha J, Shiozawa PG, Wang G, Bergren AJ, Jones RM, White RJ, Ervin EN, Cauley CC, White HS. *Anal Chem*, 2007, 79: 4778–4787
- Ebejer N, Güell AG, Lai SCS, McKelvey K, Snowden ME, Unwin PR. *Annu Rev Anal Chem*, 2013, 6: 329–351
- Xu W, Kong JS, Yeh YTE, Chen P. *Nat Mater*, 2008, 7: 992–996
- Novo C, Funston AM, Mulvaney P. *Nat Nanotech*, 2008, 3: 598–602
- Walczuk W, Schönherr H. *Langmuir*, 2014, 30: 11955–11965
- Chan CU, Ohl CD. *Phys Rev Lett*, 2012, 109: 174501
- Su H, Fang Y, Chen F, Wang W. *Chem Sci*, 2018, 9: 1448–1453

- 17 Fang Z, Zhen YR, Neumann O, Polman A, García de Abajo FJ, Nordlander P, Halas NJ. *Nano Lett*, 2013, 13: 1736–1742
- 18 Du C, Hei XZ, Luo W, Cheng GZ. *Sci Sin-Chim*, 2016, 46: 487–495 (in Chinese) [杜成, 黑秀泽, 罗威, 程功臻. 中国科学: 化学, 2016, 46: 487–495]
- 19 Li S, Du Y, He T, Shen Y, Bai C, Ning F, Hu X, Wang W, Xi S, Zhou X. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 14277–14284
- 20 Zhang T, Li S, Du Y, He T, Shen Y, Bai C, Huang Y, Zhou X. *J Phys Chem Lett*, 2018, 9: 5630–5635
- 21 Wang S, Shan X, Patel U, Huang X, Lu J, Li J, Tao N. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2010, 107: 16028–16032
- 22 Fang Y, Li Z, Jiang Y, Wang X, Chen HY, Tao N, Wang W. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2017, 114: 10566–10571
- 23 Chen J, Zhou K, Wang Y, Gao J, Yuan T, Pang J, Tang S, Chen HY, Wang W. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2019, 116: 12678–12683
- 24 Wang Y, Jiang Y, Wang W. *Anal Chem*, 2019, 91: 11696–11702
- 25 Wang Y, Zaytsev ME, Lajoie G, The HL, Eijkel JCT, van den Berg A, Versluis M, Weckhuysen BM, Zhang X, Zandvliet HJW, Lohse D. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2018, 115: 7676–7681
- 26 Jin H, Guo C, Liu X, Liu J, Vasileff A, Jiao Y, Zheng Y, Qiao SZ. *Chem Rev*, 2018, 118: 6337–6408
- 27 Tian X, Zhao X, Su YQ, Wang L, Wang H, Dang D, Chi B, Liu H, Hensen EJM, Lou XWD, Xia BY. *Science*, 2019, 366: 850–856
- 28 Li J, Zhu Y, Chen W, Lu Z, Xu J, Pei A, Peng Y, Zheng X, Zhang Z, Chu S, Cui Y. *Joule*, 2019, 3: 557–569
- 29 Li J, Chen G, Zhu Y, Liang Z, Pei A, Wu CL, Wang H, Lee HR, Liu K, Chu S, Cui Y. *Nat Catal*, 2018, 1: 592–600
- 30 Kashchiev D. *Nucleation: Basic Theory with Applications*. Oxford: Butterworth, Heineman, 2000
- 31 Blander M, Katz JL. *AIChE J*, 1975, 21: 833–848
- 32 Chen XX. *J Electrochem Soc*, 2018, 24: 497–510 (in Chinese) [陈星星. 电化学, 2018, 24: 497–510]
- 33 Luo L, White HS. *Langmuir*, 2013, 29: 11169–11175
- 34 Ren H, German SR, Edwards MA, Chen Q, White HS. *J Phys Chem Lett*, 2017, 8: 2450–2454
- 35 German SR, Edwards MA, Ren H, White HS. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 4047–4053
- 36 Soto ÁM, German SR, Ren H, van der Meer D, Lohse D, Edwards MA, White HS. *Langmuir*, 2018, 34: 7309–7318
- 37 Edwards MA, White HS, Ren H. *ACS Nano*, 2019, 13: 6330–6340
- 38 Liu Y, Edwards MA, German SR, Chen Q, White HS. *Langmuir*, 2017, 33: 1845–1853
- 39 Perez Sirkin YA, Gadea ED, Scherlis DA, Molinero V. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 10801–10811
- 40 Perera RT, Arcadia CE, Rosenstein JK. *Electrochim Acta*, 2018, 283: 1773–1778
- 41 Wang Y, Gordon E, Ren H. *J Phys Chem Lett*, 2019, 10: 3887–3892
- 42 Hu YX, Ying YL, Gao R, Yu RJ, Long YT. *Anal Chem*, 2018, 90: 12352–12355
- 43 Hao R, Fan Y, Howard MD, Vaughan JC, Zhang B. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2018, 115: 5878–5883

Chemical measurements of dynamically generated nanobubbles

Kai Zhou, Mengqi Lv, Wei Wang^{*}

State Key Laboratory of Analytical Chemistry for Life Science, School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, China

**Corresponding author (email: wei.wang@nju.edu.cn)*

Abstract: Many essential chemical reactions involve the generation and consumption of gases. Studying the nanobubbles formed by gas molecules at the interface in chemical reactions can help us to regulate the generation of bubbles and improve the reaction efficiency. On the other hand, it can advance our understanding of the microscopic nature of the nucleation process and extract characteristic information of the reaction, such as the reactivity of the catalyst. In order to study the nanobubbles which are dynamically generated in chemical reactions, optical microscopy and nano-electrochemical measurements are mainly used. This review summarizes the significance, principle and technical characteristics in detection of nanobubbles. Take the activity characterization of single nanoparticle catalysts and the mechanism of nucleation on the electrode surface as examples, the current status and main challenges of research concerning nanobubbles are introduced, and its future trends are prospected.

Keywords: nanobubble, optical microscopy, single nanoparticle catalysts, nano-electrochemistry, bubble nucleation dynamics

doi: [10.1360/SSC-2019-0171](https://engine.scichina.com/doi/10.1360/SSC-2019-0171)