



纳米气泡电化学研究进展

刘玉龙¹, 金诚¹, 刘欲文^{2*}, 陈前进^{1*}

1. 东华大学化学化工与生物工程学院, 上海 201620

2. 武汉大学化学与分子科学学院, 武汉 430072

*通讯作者, E-mail: ywliu@whu.edu.cn; qianjinchen@dhu.edu.cn

收稿日期: 2020-07-31; 接受日期: 2020-08-24; 网络版发表日期: 2020-10-21

国家自然科学基金资助项目(编号: 21804018, 21773175)、上海市自然科学基金(编号: 19ZR1470800)、厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室开放基金(编号: 201906)、中央高校基本科研业务费专项资金资助

摘要 纳米气泡广泛存在于许多自然现象和工业生产过程, 其自身具有独特的物理化学性质. 由于涉及气体反应的纳米电催化及能源转化技术的迅速发展, 有关纳米气泡的电化学研究越来越受研究者的关注. 针对电极界面纳米气泡的研究不仅有助于实现对气泡行为的调控, 指导催化剂电极界面的合理设计以提高电催化效率, 也可以从科学上去了解纳米催化剂本征电催化机制与特性, 同时还能加深对相变成核这一基本物理化学现象的理解. 本文重点综述了电极界面上微纳气泡的电化学研究方法和进展, 介绍了基于纳米圆盘电极和电化学池显微镜的单个纳米气泡电化学研究方法, 并分析了界面纳米气泡的动态稳定性机制. 我们还概括了近年来光学显微术用于电化学产生的微纳气泡的成像研究. 最后我们讨论了本领域的主要挑战并展望了未来的发展趋势.

关键词 纳米电催化, 纳米气泡, 气泡成核, 扫描电化学池显微镜, 电化学成像

1 引言

纳米电催化主要围绕微纳尺度下的电极反应机理与动力学过程, 揭示电极界面微观化学信息与个体的真实本征属性^[1,2]. 纳米电催化的研究具有尺寸小、个体信号响应低、外界干扰大等特点, 因此需要高的信号检测灵敏度和高的时间与空间分辨率. 在过去十年内, 单个体电催化研究对象主要包括了单个分子、单个细胞、单个纳米粒子等^[3]. 近期, 由于涉及气体反应的相关能源转化技术的不断发展, 有关电极界面纳米气泡的研究逐渐受到人们的关注^[4-6], 微纳气泡也成为单个体电催化研究的内容.

气泡现象存在于许多电化学过程. 例如, 电催化或光电催化水分解制备 H_2 和 O_2 时伴随着剧烈的气泡析出^[7]; 氯碱工业是目前世界上最大的电化学工业, 阴极发生 H_2 析出, 阳极则发生 Cl_2 和 O_2 的析出^[8]; 电解铝工业中阳极氧化析出 CO_2 和 CO 等气体^[9]; 甲醇燃料电池中也发生 CO_2 气体的析出^[10]. 此外, 锂离子电池等二次电池的失效问题与电极界面上发生的气体析出反应密切相关^[11]. 这些在电极界面形成的气泡可能带来多方面的影响^[12]. 一方面覆盖在催化剂表面的气泡降低了电极有效反应面积, 使得反应效率下降, 能耗增加; 另一方面气泡的存在会影响电极与电解质溶液形成的三相界面附近溶质的传质行为, 同时气泡可能生长并从

引用格式: Liu Y, Jin C, Liu Y, Chen Q. Recent progress in gas nanobubble electrochemistry. *Sci Sin Chim*, 2021, 51: 310-322, doi: [10.1360/SSC-2020-0149](https://doi.org/10.1360/SSC-2020-0149)

表面脱离, 从而引起对流和局部传质增强. 因此针对电极表面气泡现象的基础科学研究, 了解气泡的成核、生长等动态演变过程, 对实现电极界面气泡的有效控制具有重要意义, 同时也有助于电极材料与几何结构的合理设计以提高整体电催化反应性能和效率.

由于其极小的尺度, 纳米气泡具有一些独特的性质, 例如比表面大、内部Laplace气压大, 但实验发现其时间稳定性却很高^[13]. 与此同时, 纳米气泡成核也是一种研究相变行为的理想模型体系. 通过对单个纳米气泡的成核浓度、临界晶核尺寸、成核机理的研究及统计分析, 可以验证“经典成核理论”, 了解成核动力学过程, 进而加深对整体相变成核领域的认识^[14], 解释水结冰、气溶胶成核等自然现象. 本文着重围绕电化学方法产生的界面纳米气泡的定量研究, 探讨了单个纳米气泡的电化学成核、气液固三相界面稳定性等基本问题, 同时对纳米颗粒电催化产气反应及气泡行为的成像方法进行了概述, 最后展望了该领域未来的研究方向.

2 单个纳米气泡的电化学研究

2.1 纳米圆盘电极

纳米电极一般是指一维尺寸小于100 nm的电极. 相比于常规电极, 纳米尺寸的电极具有背景电流低、传质速率快、 iR 值小以及灵敏度高等特殊优势, 目前被广泛应用于基础电化学、电化学微加工、电化学传感与检测等诸多领域^[15-19]. 其中, 具有圆盘结构的纳米圆盘电极通常有两种制备方法. 第一种是先对金属微丝进行电化学刻蚀获得纳米尖端, 再用玻璃毛细管高温密封, 经过机械抛光可得到尺寸最小达到数个纳米的圆盘电极^[20]. 第二种主要利用激光拉制机将金属微丝在高温拉制过程中包覆在玻璃毛细管中, 经尖端退火处理后再采用FIB微加工或机械抛光获得纳米圆盘电极^[21,22]. 纳米电极由于其极小的面积, 每次成核仅能提供有限的成核位点, 因此在金属纳米粒子的电沉积定量微观研究中具有独特的优势^[23-25].

2.1.1 纳米气泡的电化学成核

气泡成核是相变行为的一种, 其成核速率可由阿伦尼乌斯方程进行描述:

$$J = C \exp\left(\frac{-\Delta G}{kT}\right) \quad (1)$$

由经典成核理论出发, 相变过程 ΔG 包含表面自由能的增加($4\pi r_{nb}^2 \gamma$)和体积自由能的下降($\frac{4}{3}\pi r_{nb}^3 \Delta G_V$). 对于界面发生的气泡成核速率可以进一步由以下方程进行描述^[26]:

$$J = C \exp\left(\frac{-16\pi\gamma^3\Phi(\theta)}{3kT(\sigma P)^2}\right) \quad (2)$$

其中, $\Phi(\theta) = 1/4(1 + \cos\theta)^2(2 - \cos\theta)$, σ 为过饱和度. 计算表明对于水相中发生的均相成核, 要达到 $10^6 \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ 的成核速率需要1450倍的过饱和度.

White课题组^[27,28]基于纳米圆盘电极的方法, 系统报道了单个 H_2 纳米气泡的电化学成核行为. 如图1(a)所示, 将Pt纳米电极置于 H_2SO_4 溶液中, ①随着电极电势降低, 电化学质子还原析氢反应的电流不断增加, 此时电极表面产生的 H_2 浓度不断增加; ②当电流达到某一临界数值(i_{nb}^p)时, 电极表面发生 H_2 纳米气泡的成核并快速生长; ③形成的纳米气泡由于疏水作用吸附在电极表面, 阻碍了溶液中质子进一步向电极扩散, 导致电流突然下降随后保持相对稳定, 此时的电流称为残余电流(i_{nb}^r). 图1(b)展示了一个在纳米电极上发生 H_2 气泡成核的典型循环伏安曲线.

针对不同尺寸纳米电极的进一步研究表明, 该单气泡电化学成核行为容易发生在尺寸较小的纳米电极上, 并且峰状循环伏安曲线的成核电流随着纳米圆盘电极的半径增大而增加(图1(c)). 基于稳态条件下纳米圆盘电极的扩散传质规律,

$$i_{nb}^p = 4nFD_{\text{gas}}C_{\text{gas,critical}}^{\text{surf}}a \quad (3)$$

研究者发现气泡成核时电极表面的 H_2 临界浓度为 $\sim 0.25 \text{ M}$, 是常温常压下饱和度的 ~ 310 倍^[28].

随后, White课题组又基于Pt纳米圆盘电极探究了多种电催化产气反应体系, 并观测到了单个 O_2 ^[29,30]、 N_2 ^[31]、 CO_2 ^[32]和 D_2 ^[33]纳米气泡的电化学成核过程. 如图1(d)所示, 对于不同的气体纳米气泡, 其成核电流与纳米电极半径都呈现一定的正相关关系. 研究结果表明对于 O_2 、 N_2 、 CO_2 和 D_2 四种气体纳米气泡成核所需的临界浓度分别为 ~ 0.17 、 ~ 0.11 、 ~ 0.6 和 $\sim 0.29 \text{ M}$, 对应于 ~ 160 、 ~ 130 、 ~ 18 和 ~ 310 倍常温常压下各气体的

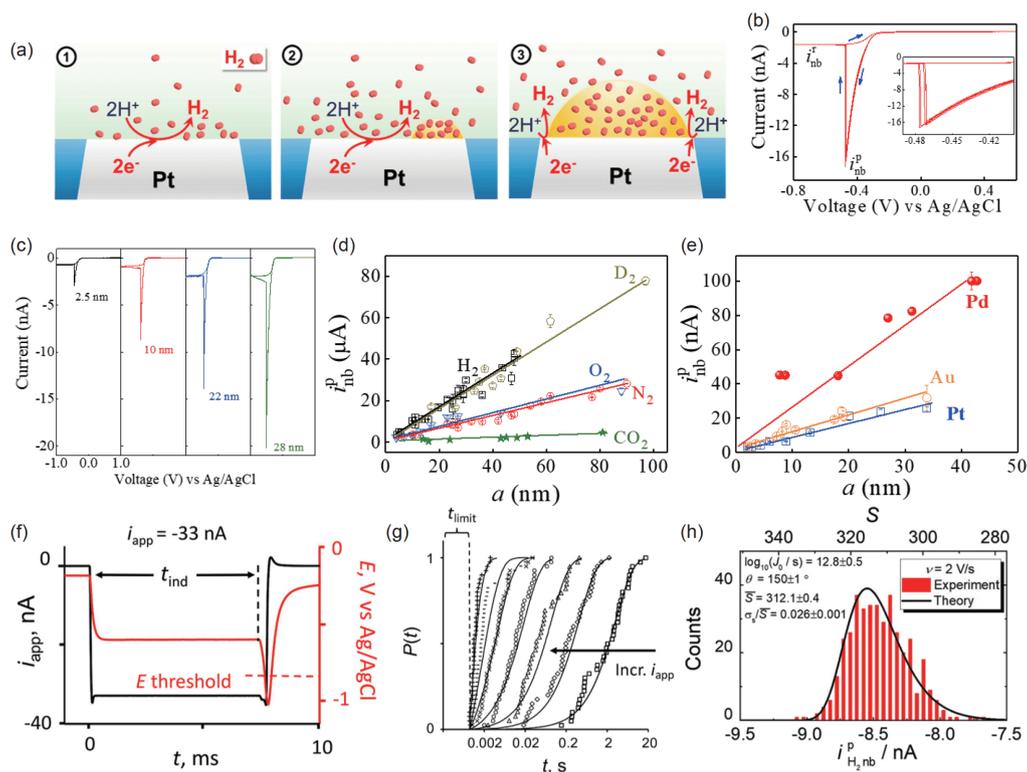


图 1 (a) 纳米圆盘电极上单个纳米气泡电化学成核与生长的示意图^[39]; (b) 对应于单个H₂气泡电化学成核的循环伏安曲线; (c) 不同尺寸Pt纳米电极表面H₂气泡电化学行为的循环伏安曲线^[28]; (d) Pt纳米电极上不同气体(H₂、O₂、N₂、CO₂、D₂)纳米气泡电化学成核电流(i_{nb}^p)与电极半径(a)的依赖关系; (e) 不同金属(Pt, Au, Pd)纳米圆盘电极上H₂纳米气泡成核电流与电极半径的依赖关系^[35]; (f) 恒流法测定单纳米气泡成核诱导时间^[37]; (g) 不同恒电流下纳米气泡成核诱导时间与累积概率分布图; (h) 来自循环伏安曲线的气泡成核电流的分布函数及理论预期对比^[39] (网络版彩图)

Figure 1 (a) Schematic of bubble nucleation and growth at a nanoelectrode [39]. (b) Peak feature $i-V$ response corresponding to nanobubble nucleation at a nanoelectrode. (c) $i-V$ responses of nanobubble electrochemistry at Pt nanoelectrodes with different radii [28]. (d) Dependence of the voltammetric peak current on the Pt nanodisk radii for different gas bubbles: H₂, O₂, N₂, CO₂ and D₂. (e) Dependence of the voltammetric peak current for H₂ bubble nucleation at different nanoelectrodes: Pt, Au and Pd [35]. (f) Study of a H₂ bubble nucleation using a current step [37]. (g) Cumulative probability for the bubble nucleation induction time at each current. (h) Distribution of nucleation peak current from consecutive cycles of voltammetry and theoretical prediction [39] (color online).

饱和和溶解度。这些研究结果验证了纳米圆盘电极方法对于电催化气体产生的纳米气泡成核研究具有很好的普适性。由于这些浓度远低于1450倍的过饱和浓度,我们可以推测在电极界面上发生的纳米气泡形成过程是一种非均相成核机制。

2018年,Chen等人^[34,35]进一步制备了Au、Pd等金属纳米圆盘电极。他们发现Au纳米电极表面的H₂气泡行为和Pt纳米电极上基本一致。然而对于Pd纳米电极,纳米气泡成核时所对应的峰值成核电流远远大于相近尺寸的Pt和Au纳米电极(图1(e))。通过对比实验,作者验证了造成这一现象的主要原因是Pd电极析氢反应产生的H₂分子在金属Pd本体发生了插氢作用,从而导致在相同的电催化析氢反应速度下电极表面溶液中

分配的H₂浓度显著低于Pt或Au电极^[35]。

尽管循环伏安法在单纳米气泡成核研究中可以给出丰富的稳态传质和电极反应动力学信息^[36],但在时间分辨方面具有一定的局限性。原则上,通过调节纳米电极电势控制电极表面气体浓度并关联气泡成核行为可以测定气泡的成核速率,然而实验中在Pt电极析氢反应动力学控制区微小的电势不稳定性(例如参比电极的电势漂移)将引起巨大的气泡成核行为差异。German等人^[37,38]设计了一种电流阶跃法,得以在恒定的产氢速率下测量气泡成核的诱导时间。如图1(f)所示,当所施加的电流从0 nA阶跃至-33 nA时,纳米电极电势从开路电压(-0.2 V)快速增加至-0.6 V。经过一段时间(t_{ind})后,电极电势进一步快速增加。这是由于纳米气

泡发生成核并迅速生长覆盖了部分活性电极表面, 为了维持-33 nA的析氢反应电流, 电极电势进一步快速增加直到人为设定的安全电势(-1.0 V), 随即恢复电极恒电流为0 nA. 通过对恒电流下重复多次气泡成核诱导时间的统计分析发现 t_{ind} 呈随机分布. 图1(g)展示了恒定电流下纳米气泡成核诱导时间的累积概率函数, 所施加的电流数值越大, 气泡成核诱导时间越短, 成核事件的累积概率函数在图中越靠左. 通过以下泊松方程:

$$P(t) = 1 - \exp(-J(t - t_{limit})) \quad (4)$$

拟合可以得到成核速率与过饱和度(恒电流)的定量关系, 最终得出临界晶核的热力学曲率半径介于4.4与5.3 nm之间, 气泡的成核活化能介于14与26 kT. 通过气泡成核速率对 H_2 浓度的依赖性表明气泡的成核过程通过异质机理发生. 这一异质成核机理在 O_2 纳米气泡体系中也得到了证实^[38]. 随后, Edwards等人^[39]注意到同一纳米电极上使用循环伏安法连续扫描得到的成核峰值电流 i_{nb}^p 相对偏差(~3%)远大于仪器电流测量的相对偏差. 他们认为峰值电流的变化反映了纳米气泡随机成核的特征, 因此, 基于经典成核理论与统计原理建立了一种更为便捷的数学模型, 以大量循环伏安测试所得到成核浓度统计均值和标准偏差为输入从而获得气泡成核速率和临界晶核尺寸(图1(h)). 鉴于以上纳米电极气泡行为的系统性实验研究, Molinero课题组^[40]对纳米气泡电化学成核过程进行了分子动力学模拟, 讨论了气体-金属电极-水三者相互作用关系对气泡成核机制的影响, 并很好地预测了气泡形成后的动态稳定性. 然而, 作者指出相同的残余电流可能对应多种界面纳米气泡形状, 因此在循环伏安负扫过程中, 虽然气泡的残余电流保持恒定, 但纳米气泡的体积和尺寸是在不断增加.

2.1.2 纳米气泡的界面稳定性

自从界面纳米气泡被AFM^[41,42]、FTIR^[43]等实验手段直接验证以来, 它的稳定性一直备受争议. 理论上纳米气泡由于体积小, 内部Laplace压力大, 气泡会很快溶于周围的溶液中, Ljunggren和Eriksson^[44]基于扩散定律和亨利定律理论, 给出了球形纳米气泡的寿命时间公式:

$$t = \frac{Kr_{nb}^2}{3RTD} \quad (5)$$

对于半径介于10至100 nm的球形气泡, 其寿命时间介于1至100 μ s. 而许多实验观察到的界面纳米气泡具有较长的生命周期^[13]. 关于界面纳米气泡超长的稳定性, 研究人员提出了多种不同的机理解释, 例如表面污染物作用^[45], 局部动态平衡理论^[46]以及接触线固定理论^[47]等. 纳米圆盘电极在研究界面纳米气泡稳定性方面具有独特的优点, 所形成的纳米气泡/固体电极/液相电解质也可以视作理想的气液固三相模型体系. 如图1(b)所示, 形成的 H_2 纳米气泡核快速生长并覆盖电极表面, 从而导致电流突然下降随后保持相对稳定. 残余电流的存在表明生成的纳米气泡并未完全覆盖整个电极表面, 溶液中的质子在电极暴露区域继续发生还原反应生成 H_2 并进入气泡内部(主要在气液固三相界面附近区域完成, 图1(a③)), 当气泡内 H_2 溶解速率与电极表面生成的 H_2 向气泡内扩散的速率相等时, 即气液界面上 H_2 分子向气泡内的净流入量为0时, 气泡就能稳定存在于电极表面. H_2 分子向气泡内的净流入量为正时, 气泡体积增加; 净流入量为负时, 气泡体积则减小. 由于气泡形貌由一个具有负反馈的动态机制确定, 这种采用纳米电极生成纳米气泡的方法具有很好的普适性, O_2 、 N_2 、 CO_2 等纳米气泡的电化学行为也非常相似.

当气泡形貌达到动态平衡时, 若某一时刻电极上的电流强度意外增加, H_2 生成的速率增加导致气泡净流入的 H_2 分子数增多, 气泡的体积将会增加. 而无论是以增加接触角的方式还是以增加气泡在电极上接触半径的方式来增加气泡体积, 一方面会因气泡表面积的增加而增加氢分子的流出通量, 另一方面, 也会因为体积排除而减慢氢离子在电极上的还原速率, 从而抵消前述电流强度意外增加的影响; 反之亦然.

基于以上纳米气泡的动态稳定模型(图2(a)), Liu等人^[48]结合纳米盘电极上气泡的测量结果及有限元模拟分析, 在气泡/溶液界面 H_2 分子净流量数值分析的基础上, 给出了27 nm半径Pt电极表面生成稳定 H_2 气泡时, 未被气泡覆盖的Pt电极环的宽度 w 、气泡接触角 θ 与残余电流 i_{nb} 之间的关系(图2(b)). 计算结果表明当接触角等于90°时, 电极环宽度仅为5 μ m, 这一数值甚至小于氢原子的半径, 在物理上毫无意义. 在图2(b)中, 当 $w=1$ nm时, 计算得到的接触角为159°, 并且随着 w 的

增加, θ 进一步增加. 值得注意的是, 无论 w 与 θ 如何变化, 理论模拟得到的稳态残余电流均在7.6 nA以上(图2(b)中 i^{ss} 数值). 假定Pt电极环上产生的 H_2 分子都进入到气泡内, 用于平衡 H_2 气泡向外的溶解扩散, 此时对应最小稳态电流. 而实验中测得的残余电流远小于理论稳态电流(图2(c), <2.5 nA), 这意味着必然存在某种机制, 使得气泡内 H_2 分子穿越气体/溶液界面减慢. 作者在假定亨利定律仍适用于纳米气泡/溶液界面的前提下, 分析了机械抛光得到的纳米盘电极末端为凹陷结构的可能性.

随后, Chen等人^[28]在 H_2SO_4 溶液中引入Triton X-100, CTAB、TEGME等两亲性表面活性剂分子, 发现纳米气泡的成核电流与残余电流都显著下降(图2(d)). 以CTAB为例, 随着表面活性剂浓度增加, 溶液的表面张力相应下降, 从而气泡成核能垒降低. 待气泡形成后, 溶液中的表面活性剂分子会吸附在气泡/溶液的界面, 从而减慢气体分子从气泡向溶液的溶解扩散过程(图2(f)).

German等人^[49]采用电势阶跃扫描法对纳米电极上形成的单个 H_2 和 N_2 纳米气泡的寿命时间进行了测定. 他们的策略如图2(g)所示: 以 H_2 纳米气泡为例, 首先以中等扫速(1 V/s)负扫, 在纳米电极上生成一个纳米气泡, 然后将电势阶跃回0 V, 再以2~500 V/s的扫速负扫. 如果第二阶段特征时间内 H_2 气泡已经溶解消失, 则可以观察到气泡的再次成核过程; 反之, 如果电极上的气泡尚未溶解消失, 伏安测试中则不出现峰值电流特征. 图2(g)给出了半径为32 nm的Pt盘纳米电极上电势阶跃扫描法实例, H_2 纳米气泡的溶解发生在二次扫速在15~20 V/s之间. 因此, 可以定义该 H_2 气泡的特征寿命时间约为27 ms ($\Delta E/v$). 通过对不同尺寸纳米电极 H_2 和 N_2 气泡溶解时间的进一步测定发现, 这些界面纳米气泡的寿命时间均远大于Ljunggren等人的理论预测. 作者随后结合Epstein的理论分析^[50]和Zhang等人^[47]的三相线锚定理论对纳米气泡的寿命进行了数值模拟. 结果表明, 在纳米气泡的溶解过程中, 并非受控于气体分子在溶液中的扩散过程, 而是气体分子穿越气/液界面的过程.

值得注意的是, 此前报道的有关单个纳米气泡的电化学研究均在水溶液中进行. 最近, Chen等人^[51]成功在非水相溶液中通过 N_2H_4 电化学氧化生成单个 N_2 纳米气泡. 有趣的是, 在甲醇和二甲基亚砷等有机溶剂

中他们观察到和水相中明显不同的电流响应, 即气泡形成后的残余电流出现了振荡行为(图2(h)). 这说明纳米电极表面生成的纳米气泡不能维持动态稳定的状态, 气泡在电极表面成核、生长及升离过程导致暴露在气泡之外的Pt盘电极面积呈非周期的变化从而引起了电流的振荡. 此前在水溶液中加入表面活性剂时并没有出现类似的电流振荡(图2(d)), 这说明溶液表面张力不是造成气泡振荡的唯一重要因素. 背后的物理成因较为复杂, 作者推测不同溶剂在Pt电极表面的润湿程度、三相电化学界面的稳定性、气体穿越气/液界面的速率以及溶剂的粘度等因素对气泡生成、演进的动力学都会产生影响. 特别地, 在非水溶液中电极表面气泡的接触线“pinning”与水溶液中存在很大差异, 使得非水溶液中由于过饱和导致的气体流入与气泡内部Laplace压力导致的气体流出之间不易建立类似水溶液中的负反馈机制而导致电极表面生成的纳米气泡不能稳定存在.

2.2 基于扫描电化学池显微镜

扫描电化学池显微镜(scanning electrochemical cell microscopy)技术最初由英国Warwick大学Unwin课题组基于SECM改进发展而来^[52,53]. 如图3(a)所示, 带有参比电极的玻璃毛细微管中充满电解质溶液, 其末端呈现半月状液滴. 当液滴接触基底电极时可形成一个微纳米尺度的液滴电化学池, 从而使微纳尺度下的电化学研究成为可能. 通过控制探针液滴在电极样品平面的“跳跃”扫描, 该技术实现了单颗粒电催化^[54-55]、光电催化^[56]、电池储能^[57,58]等多种电极界面的微观电化学成像与活性的可视化研究, 揭示了电极界面的本征结构活性关系. 此前, Unwin等人^[59,60]基于SECCM尖端的半月形液滴开展了细致的金属纳米颗粒电沉积动力学研究.

Rosenstein课题组^[61]首先使用了这项技术探究电极界面气泡现象. 作者使用尖端直径仅为30 nm的单通道石英毛细微管为探针, 对基底Pt电极上的电化学析氢循环伏安测试发现, 当电压低于-0.3 V (vs Ag/AgCl QCRE)时开始出现电流尖峰. 随着电压进一步负扫, 尖峰出现的频率增加, 幅度也显著增加. 随后对恒定电压下的计时电流时间谱解析, 作者认为该周期性电流变化很可能对应于纳米气泡的瞬间成核、生长和脱离过程. 该研究仅限于Pt和Au电极表面单个位点的电催化

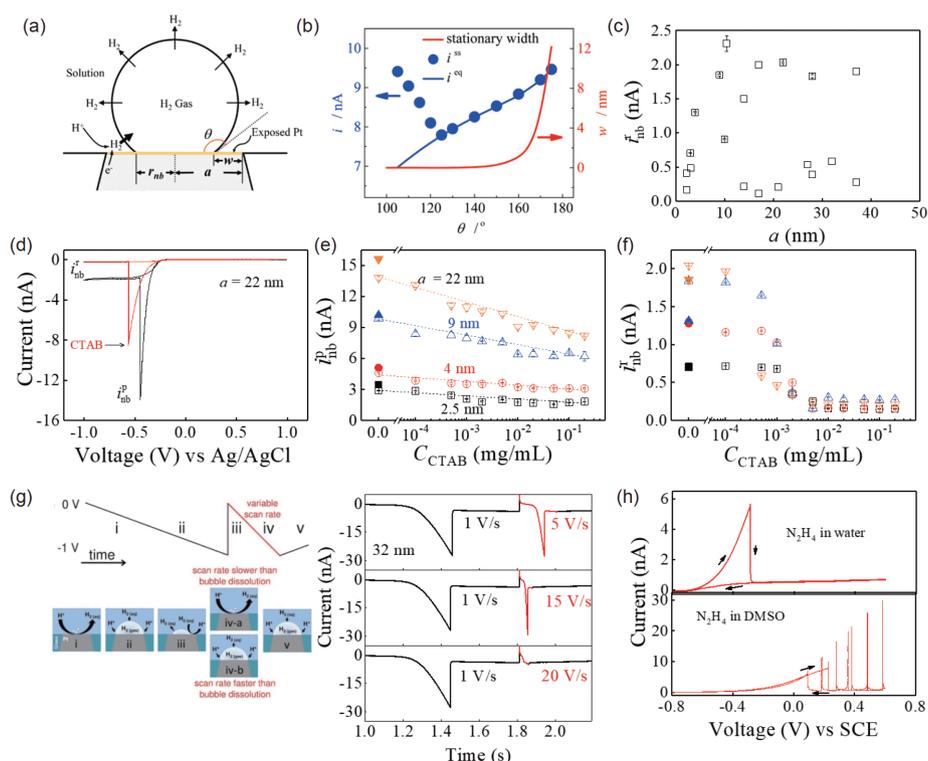


图 2 (a) 纳米盘电极上球形纳米气泡的几何形状示意图^[48]; (b) 基于纯扩散和亨利定律计算, 稳定存在的 H_2 纳米气泡未被气泡覆盖的Pt电极环宽度 w 、稳态残余电流 i^{ss} 以及假设没有电极反应时 H_2 分子向气泡外扩散对应的电流 i^{eq} 与接触角 θ 之间的关系; (c) 基于循环伏安测得的纳米气泡残余电流 i_{nb}^{r} 与电极半径的关系; (d) 表面活性剂CTAB对Pt纳米电极 H_2 气泡电化学行为的影响^[28]; (e) H_2 纳米气泡电化学成核电流 i_{nb}^{p} 与表面活性剂CTAB浓度的依赖关系; (f) H_2 纳米气泡残余电流 i_{nb}^{r} 与表面活性剂CTAB浓度的依赖关系; (g) 电势阶跃扫描法测量 H_2 纳米气泡寿命时间^[49]; (h) 水相和DMSO相中 N_2 纳米气泡不同的电化学反应^[51] (网络版彩图)

Figure 2 (a) Schematic of a spherical H_2 nanobubble at nanoelectrodes ^[48]. (b) Dependence of the width of exposed Pt rings, w , and residual current, i^{ss} , on the contact angle, θ , blue solid line represents the H_2 flux out of a stable bubble assuming no electrode reactions for stable nanobubbles from numerical calculations based on Henry's law. (c) Nanobubble residual currents from cyclic voltammetry vs Pt nanoelectrode radii. (d) i - V responses of H_2 nanobubbles at a Pt nanoelectrode in the presence and absence of surfactant CTAB ^[28]. (e) Dependence of H_2 nanobubble nucleation currents on the concentration of CTAB. (f) Dependence of H_2 nanobubble residual currents on the concentration of CTAB. (g) Voltammetric experiments used to measure the lifetime of a H_2 nanobubble ^[49]. (h) i - V responses of N_2 nanobubbles from N_2H_4 oxidation in water and DMSO ^[51] (color online).

析氢反应纳米气泡行为的定性描述, 并未对气泡成核开展定量的分析. 2019年, 任航课题组^[62]采用尖端直径为 $1\ \mu\text{m}$ 的双通道石英毛细管探针或多晶型Pt箔表面电催化析氢气泡成核过程开展了电化学成像. 两个通道之间的离子流变化可以反映探针与基底电极的物理距离. 如图3(a)所示, 测得的循环伏安曲线表现出一定的电流尖峰特征, 即对应于毛细管探针内电极-溶液界面上发生了气泡的成核与成长. 该课题组基于这一峰值电流 i^{p} 对多晶型Pt表面开展了SECCM的气泡成核电化学成像. 双通道毛细管内所形成的纳米气泡稳定性较差, 部分电极微区的伏安曲线呈现连续多个峰值电流或者没有峰值电流.

近期Liu等人^[63]对上述方法进行了改进, 采用半锥角更小的单通道毛细微管为探针, 并探究了末端尺寸对气泡电化学行为的影响. 这一毛细管结构有利于气泡成核后的稳定, 从而获得重复性更好的循环伏安曲线和特征成核电流与残余电流. 如图3(b)伏安曲线所示, 法拉第电流随着过电位增加而迅速增加, 并在 $-0.92\ \text{V}$ 时达到 $-0.88\ \mu\text{A}$, 随即急剧降低至 $-0.10\ \mu\text{A}$. 在后续的扫描循环中, 没有再次发生气泡的成核过程. 基于以上规则的峰状伏安曲线, 研究者分别对多晶型的Pt、Au以及非传统贵金属催化材料—二维超薄 MoS_2 表面电催化析氢反应气泡成核过程展开了系统性的研究. 如图3(c), 在多晶型Pt电极表面的研究结果

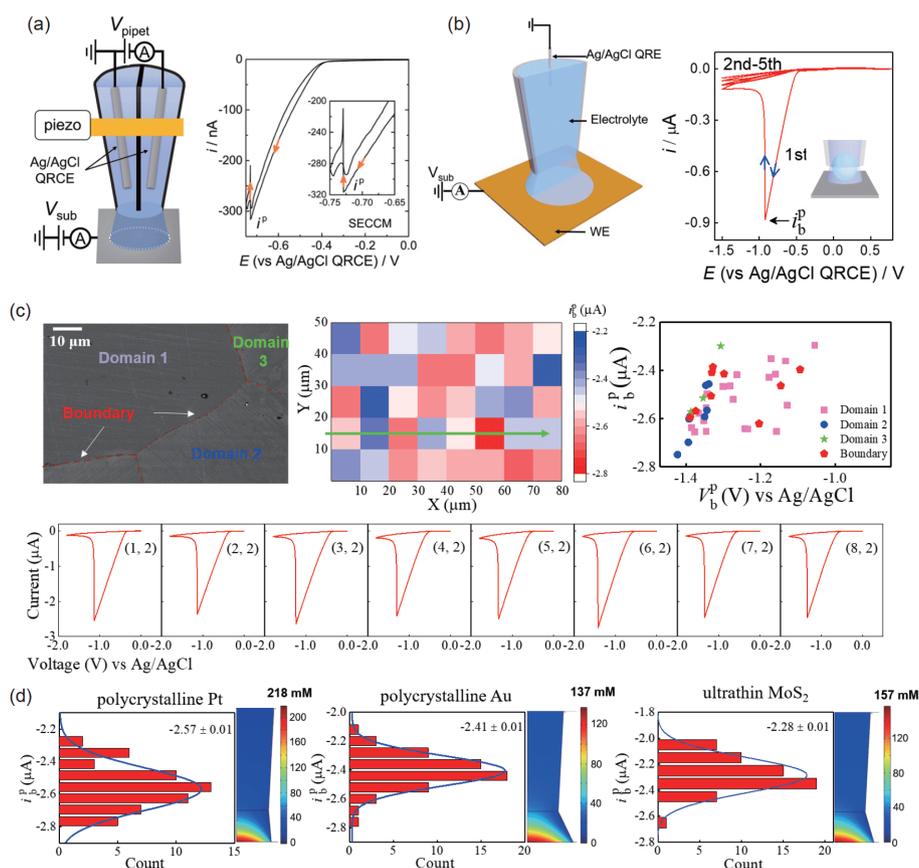


图 3 (a) 基于双通道毛细管探针SECCM方法的 H_2 纳米气泡电化学研究示意图和峰状循环伏安图^[62], (b) 基于单通道毛细管探针SECCM方法的 H_2 微纳米气泡电化学研究示意图和规整峰状循环伏安图^[63], (c) 多晶型Pt表面的气泡成核电化学研究; (d) 多晶型Pt、Au及超薄 MoS_2 基底上测得的气泡成核峰值电流 i_b^p 分布直方图及基于有限元模拟得到的毛细管探针溶液内 H_2 浓度分布图(网络版彩图)

Figure 3 (a) SECCM approach for electrochemical studies of single H_2 bubble using a two-barrel glass pipet and the corresponding peak featured voltammogram [62]. (b) SECCM approach for electrochemical studies of single H_2 bubbles using a single-barrel glass pipet and the corresponding well-defined peak featured voltammogram [63]. (c) SECCM study of H_2 bubble nucleation on polycrystalline Pt films. (d) Histograms of bubble nucleation peak current, i_b^p , from consecutive measurements at polycrystalline Pt, Au and ultrathin MoS_2 electrodes and the corresponding H_2 concentration distribution within the pipet from finite element simulation (color online).

显示, 表面各位点均观察到高度稳定可重复的峰状伏安曲线, 研究者发现 H_2 气泡成核峰值电流与电极晶面或边界之间没有明显的相关性, 表明晶面取向不会影响气泡成核能垒。随后, 研究者通过对三种基底材料上大量循环伏安曲线的结果进行统计分析(图3(d)), 当选用 $4.1 \mu\text{m}$ 半径的毛细管探针时, Pt、Au、超薄 MoS_2 基底上的气泡成核峰值电流均值分别为: ~ 2.57 、 ~ 2.41 、 $\sim 2.28 \mu\text{A}$ 。结合有限元模拟对探针尖端的 H_2 分子扩散过程进行计算得知三种基底表面发生气泡成核时 H_2 分子临界浓度分别为: 218、137、157 mM。这一结论与此前基于纳米圆盘电极上的测量结果基本一致。作者随后给出了不同基底电极表面发生气泡成核

时的临界晶核尺寸和接触角。

此外, 空间限域的纳米孔道也是一种检测溶液纳米气泡的有力工具。龙亿涛课题组^[64,65]采用了纳米管电极手段对 NaBH_4 水解和双极电化学析氢产生的 H_2 纳米气泡分别实现了动态行为的实时检测。

3 电化学产生微纳米气泡的化学成像

在实际的电催化应用体系中, 电极界面密布着成千上万个纳米催化剂颗粒, 每个颗粒活性位点由于产气反应可能发生气泡的成核、生长以及脱离等演变过程, 相邻的气泡也会有一定的关联和干扰, 因此需要对

这些纳米气泡进行实时的检测和表征, 进而了解纳米颗粒在结构和功能上的异质性. 尽管纳米盘电极在单气泡电化学研究中具有良好的时间分辨, 但无法提供空间信息. 基于空间分辨的界面微纳气泡实时化学成像研究对于了解纳米气泡个体之间的差异以及气泡行为和基底纳米催化剂结构的相关性具有重要的意义. 原子力显微镜(AFM)最早被用于HOPG疏水电极表面电化学水分解产生的纳米气泡成像, 可以获得界面纳米气泡的几何形状结构, 但AFM成像中时间分辨率不足^[66,67]. 原位透射电子显微镜(*in-situ* TEM)具有出色的空间分辨率与合适的时间分辨率, 但是特殊密封的电化学池样品杆的构造与制备较为复杂, 难以普及^[68]. 近年来扫描电化学显微镜(SECM)和光学显微镜在电极界面纳米气泡成像研究方面取得了重要进展.

3.1 扫描电化学显微镜方法

SECM是一种利用超微电极探针在基底电极微区进行扫描, 通过检测电流信号同时获得基底的物理形貌和微区电化学反应信息的技术^[69]. 其中基底产生-探针收集(SG-TC)的扫描模式可用于研究基底催化剂微观电化学活性. Schuhmann课题组^[70,71]将微电极探针放置在距离气体溢出电极表面非常接近的位置, 通过对探针电极上收集的电流时间谱进行噪音分析来监测基底电极上的Cl₂或O₂气泡的动态演变行为. 但是, SECM成像方法基于探针在基底样品上方逐个位点的机械扫描进行成像, 成像速率比较受限, 通量较低. Ma等人^[72]采用探针产生-基底收集的扫描模式来排除纳米气泡对纳米电极电化学尺寸测量中的干扰(图4).

3.2 光学显微成像方法

光学显微技术具有无损、灵敏度高、系统开放等特点, 并且具有良好的时间与空间分辨率. 近年来所发展的单纳米粒子光学传感技术就是基于对界面单个粒子进行光学信号实时检测与表征, 以获得所在微区范围分析物的定性定量信息^[73~75]. 近来, 荧光显微镜(fluorescence microscopy)^[76]、暗场显微镜(dark field microscopy)^[77~79]、表面等离子共振显微镜(surface plasmon resonance microscopy)^[80,81]、电致化学发光显微镜(electrochemiluminescence microscopy)^[82]等一些先进光学成像手段被广泛用于单个纳米粒子微观化学过程研究, 特别是电化学过程(例如Pt纳米粒子电催化

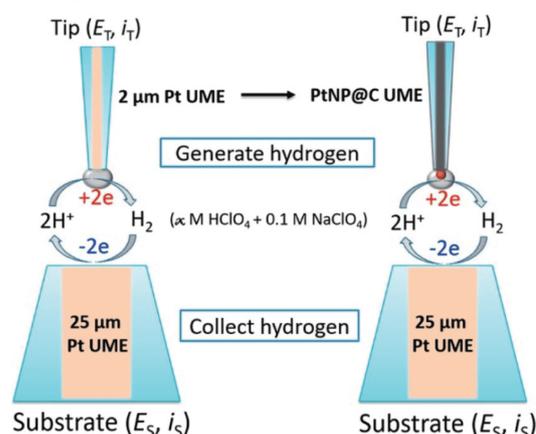


图4 基于SECM探针产生-基底收集模式去除尖端纳米气泡^[72](网络版彩图)

Figure 4 Scheme for tip generation-substrate collection mode SECM for the removal of gas nanobubbles^[72] (color online).

析氢^[80]、Ag纳米粒子电化学氧化溶解^[83]、Au或Ag纳米粒子的电沉积^[77,79]、LiCoO₂纳米粒子嵌锂与脱嵌^[81]等的研究. 一些纳米粒子的催化反应可能涉及气体分子的参与. 2017年, 王伟课题组^[84]率先报道了采用SPRM技术对CdS光催化反应产氢过程进行了探究, 在单颗粒尺度上发现了半导体纳米材料存在的间歇现象. 与此同时, 周小春课题组^[85]使用了DFM对单个Pd-Ag纳米片化学催化甲酸降解反应过程进行了细致的实时监测和动力学分析. 这一通过对反应产生纳米气泡的光学显微成像监测进而表征单个纳米粒子的本征催化活性及特征的研究思路近年来迅速在其他催化产气的反应体系得到了很好的应用(光催化^[86]、化学催化^[87]或电催化^[88-91]等).

张波课题组^[88]采用全内反射荧光显微镜(TIRFM)对透明导电ITO表面电催化水分解产氢过程进行了实时高分辨荧光成像. 当形成纳米气泡时, 溶液中R6G荧光分子由于疏水相互作用吸附在气泡/溶液的界面, 从而产生荧光信号点亮纳米气泡, 实现H₂纳米气泡动态成核和生长的实时成像. 作者首先对ITO电极进行了探究, 当电势达到-0.75 V时, 荧光信号显示H₂纳米气泡开始生成. 随着电势进一步下降, 单个纳米气泡的平均荧光光强先增加随后降低. 这是由于吸附的荧光分子与电极表面的距离增加引起显微镜荧光收集效率下降. 随后他们对ITO表面的Au纳米片模型催化剂析氢反应进行了研究, 发现H₂纳米气泡成核优先发生在部分Au纳米片周围(图5(a)), 并在ITO基底上观察到了氢

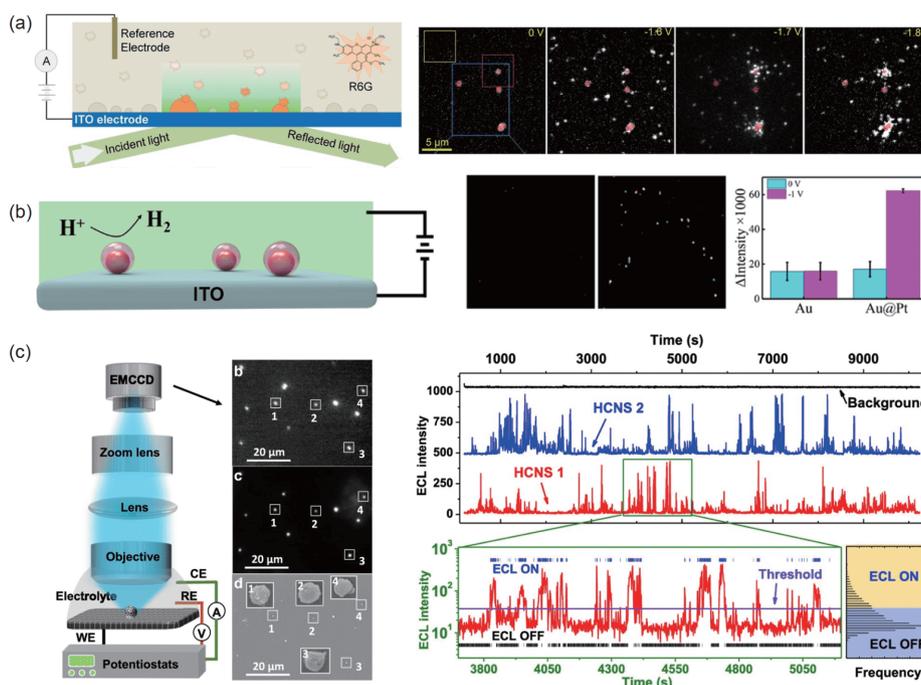


图 5 (a) TIRF 显微镜用于 ITO 表面 Au 纳米片电催化析氢纳米气泡的成像^[88]; (b) DFM 用于 ITO 表面 AuNPs 和 AuNPs@Pt 纳米粒子电催化析氢纳米气泡的成像^[90]; (c) ECL 显微镜用于空心氮化碳纳米球(HCNS)电催化析氢纳米气泡的成像及单个 HCNS 纳米球的 ECL 轨迹曲线^[91] (网络版彩图)

Figure 5 (a) TIRF microscopy for studying H₂ nanobubbles from electrocatalytic water splitting on Au nanoplate modified ITO electrodes [88]. (b) DFM for studying H₂ nanobubbles from HClO₄ reduction at AuNPs and AuNPs@Pt on ITO electrodes [90]. (c) ECL microscopy for studying H₂ nanobubble from water reduction at HCNS at -1.5 V [91] (color online).

溢流现象. 近期该课题组将模型电催化体系拓展至 Au/Pd 合金纳米粒子, 同时实现了 H₂ 和 O₂ 纳米气泡的荧光成像^[89].

暗场散射显微镜(DFM)主要通过测量样本的瑞利散射信号进行成像, 有样本区域具有较强的散射强度, 并且与样本尺寸、形貌及化学组成相关^[78]. 如图 5(b) 所示, 林振宇等人^[90]采用 DFM 技术研究了 ITO 基底上 AuNPs@Pt 核壳型纳米粒子的电催化析氢反应. 改变电势并实时记录散射光强变化, 作者发现纳米粒子上形成的纳米气泡可以显著增加散射光强. 他们测量了在 -0.8 V 时纳米气泡的平均成核时间为 0.69 s, 平均寿命时间为 32.34 s. 随后作者探究了 Au-Pt 复合纳米粒子的化学组成结构与其催化活性的相关关系.

电化学发光(ECL)是通过电极反应产生高能自由基之间电子转移反应伴随的光子发射行为^[92]. 电化学发光显微镜具有时空分辨率高、背景干扰低、ECL 灵敏度高、仪器简单等优点, 近年来在单颗粒、单细胞水平的定量研究中发挥了积极的作用^[93,94]. 林跃河等

人^[91]近期以 S₂O₈²⁻ 为共反应剂, 采用 ECL 成像技术记录了单个空心氮化碳纳米球(HCNS)电催化析氢反应活性动态变化的过程(图 5(c)). 研究者首次发现在 -1.5 V vs Ag/AgCl 电势下, 催化剂粒子的 ECL 光强呈现间歇性闪烁现象. 作者验证了 ECL 开启/关闭机制与 HCNS 催化剂表面析氢反应引起的 H₂ 纳米气泡成核、生长与崩塌行为密切相关, 并且 ECL 开启和关闭的时间呈幂律分布. 纳米气泡的生长动力学呈现出随机的分布, 但大体上依赖于过电势. 由于纳米颗粒在各个方向的析氢反应活性存在一定的不均一性, 作者发现玻璃碳基底上的部分纳米粒子在反应过程中发生位置的漂移.

4 总结与展望

本文主要概述了电极界面上微纳尺度气泡的电化学研究进展. 研究人员基于单个纳米气泡的电化学研究在气泡的成核机制、成核速率、晶核尺寸以及稳定

机制等重要基础科学问题上给出了独特的理解。同时研究人员以纳米气泡为检测对象,在揭示电催化产气反应体系中纳米催化剂本征活性方面也开展了一系列具有重要意义的研究。虽然界面纳米气泡的电化学研究近年来获得了巨大的突破,并取得了显著的研究成果,但仍然存在许多重要的科学问题尚未清楚。例如,以 H_2 气泡为例,基于纳米圆盘电极和SECCM方法所测量的成核临界浓度大约为0.25 M,这一数值远高于光学显微镜方法中纳米催化剂质子还原反应所需要的质子浓度(0.12 M HClO_4),造成这一现象是否是由于纳米催化剂本身不仅充当电催化产气作用,还提供了相变成核所需要的非均相成核位点。同时,目前认为电极界面纳米气泡的稳定机制主要是动态平衡,即三相界面上电催化产气反应的气体分子部分用于平衡纳米气泡中气体分子向溶液的扩散溶解。这种机制在有机相中无法很好得维持,造成纳米气泡振荡行为的原因还需要进一步的深入研究。此外,虽然基于纳米电极的气泡电学研究可以获知准确的化学信息,但该方法缺乏空间信息。基于光学显微镜的纳米气泡成像可以实现对多个纳米气泡的实时监测,具有良好的时间和空间分辨率,却无法获知单个气泡准确的化学信息。因此研究人员亟需结合这两种方法实现对同一个纳米电极或催化剂颗粒的电化学测量和气泡光学成像。

值得注意的是,纳米气泡电学研究的一个重要应用方向是基于催化剂气泡产生效率用于评价催化剂本征活性。实际上,气泡的成核速率不仅与气体浓度或者气体产生速率直接相关,也与催化剂界面的微观环境密切相关。因此,在对比分析纳米催化剂电催化产气反应活性时,需要充分考虑催化剂自身结构尺寸对气泡异相成核行为的影响。同时,实际电催化体系中,催化剂颗粒之间的溶质分子扩散场重叠,在形成纳米气泡后,相邻气泡之间会有互相的干扰。构建规则的纳米电极阵列,了解每个纳米电极上发生的电化学反应及产气反应过程是未来一个重要的研究方向。

基于单通道毛细管探针的SECCM方法在进行单个体(金属纳米颗粒和纳米气泡)电化研究中表现出独特的优势,不仅可以提供微区定量准确的化学信息,还可以对基底进行电化学成像,获取空间结构信息进而关联催化剂结构活性关系。有关SECCM用于纳米气泡的研究正处在起步阶段,未来可以从模型电极和催化剂延伸至燃料电池等体系的纳米催化剂,也可以进一步推广至 CO_2 电还原、 N_2 电还原以及电有机合成等新型气泡相关的电化研究体系。于此同时,建立SECCM与光学显微成像技术的联用对于准确测量微纳尺度下丰富的化学信息及关联性具有十分重要的意义。

参考文献

- 1 Lemay S, White H. *Acc Chem Res*, 2016, 49: 2371
- 2 Baker LA. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 15549–15559
- 3 Ying YL, Wang J, Leach AR, Jiang Y, Gao R, Xu C, Edwards MA, Pendergast AD, Ren H, Weatherly CKT, Wang W, Actis P, Mao L, White HS, Long YT. *Sci China Chem*, 2020, 63: 589–618
- 4 Angulo A, van der Linde P, Gardeniers H, Modestino M, Fernández Rivas D. *Joule*, 2020, 4: 555–579
- 5 Zhou K, Lv M, Wang W. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 603–611 (in Chinese) [周恺, 吕梦琦, 王伟. 中国科学:化学, 2020, 50: 603–611]
- 6 Lemay SG. *ACS Nano*, 2019, 13: 6141–6144
- 7 Wang Q, Hisatomi T, Jia Q, Tokudome H, Zhong M, Wang C, Pan Z, Takata T, Nakabayashi M, Shibata N, Li Y, Sharp ID, Kudo A, Yamada T, Domen K. *Nat Mater*, 2016, 15: 611–615
- 8 Karlsson RKB, Cornell A. *Chem Rev*, 2016, 116: 2982–3028
- 9 Botte GG. *Interface Mag*, 2014, 23: 49–55
- 10 Burgmann S, Blank M, Wartmann J, Heinzl A. *Energy Procedia*, 2012, 28: 88–101
- 11 Jung R, Metzger M, Maglia F, Stinner C, Gasteiger HA. *J Phys Chem Lett*, 2017, 8: 4820–4825
- 12 Vogt H. *Electrochim Acta*, 2017, 235: 495–499
- 13 Lohse D, Zhang X. *Rev Mod Phys*, 2015, 87: 981–1035
- 14 Karthika S, Radhakrishnan TK, Kalaichelvi P. *Cryst Growth Des*, 2016, 16: 6663–6681
- 15 Zoski C. *Electroanalysis*, 2002, 14: 1041–1051

- 16 Cox JT, Zhang B. *Annu Rev Anal Chem*, 2012, 5: 253–272
- 17 Ying YL, Ding Z, Zhan D, Long YT. *Chem Sci*, 2017, 8: 3338–3348
- 18 Zhan D, Velmurugan J, Mirkin MV. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 14756–14760
- 19 Hu K, Liu YL, Oleinick A, Mirkin MV, Huang WH, Amatore C. *Curr Opin Electrochem*, 2020, 22: 44–50
- 20 Zhang B, Galusha J, Shiozawa PG, Wang G, Berggren AJ, Jones RM, White RJ, Ervin EN, Cauley CC, White HS. *Anal Chem*, 2007, 79: 4778–4787
- 21 Katemann B, Schuhmann W. *Electroanalysis*, 2002, 14: 22–28
- 22 Li Y, Bergman D, Zhang B. *Anal Chem*, 2009, 81: 5496–5502
- 23 Chen S, Kucernak A. *J Phys Chem B*, 2003, 107: 8392–8402
- 24 Velmurugan J, Noël JM, Nogala W, Mirkin MV. *Chem Sci*, 2012, 3: 3307–3314
- 25 Velmurugan J, Noël JM, Mirkin MV. *Chem Sci*, 2014, 5: 189–194
- 26 Lubetkin S, Blackwell M. *J Colloid Interface Sci*, 1988, 126: 610–615
- 27 Luo L, White HS. *Langmuir*, 2013, 29: 11169–11175
- 28 Chen Q, Luo L, Faraji H, Feldberg SW, White HS. *J Phys Chem Lett*, 2014, 5: 3539–3544
- 29 Chen Q, Luo L, White HS. *Langmuir*, 2015, 31: 4573–4581
- 30 Ren H, German SR, Edwards MA, Chen Q, White HS. *J Phys Chem Lett*, 2017, 8: 2450–2454
- 31 Chen Q, Wiedenroth HS, German SR, White HS. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 12064–12069
- 32 Ren H, Edwards MA, Wang Y, White HS. *J Phys Chem Lett*, 2020, 11: 1291–1296
- 33 Qiu Y, Ren H, Edwards MA, Gao R, Barman K, White HS. *Langmuir*, 2020, 36: 6073–6078
- 34 Chen Q, Luo L. *Langmuir*, 2018, 34: 4554–4559
- 35 Chen Q, Ranaweera R, Luo L. *J Phys Chem C*, 2018, 122: 15421–15426
- 36 German SR, Edwards MA, Chen Q, Liu Y, Luo L, White HS. *Faraday Discuss*, 2016, 193: 223–240
- 37 German SR, Edwards MA, Ren H, White HS. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 4047–4053
- 38 Soto ÁM, German SR, Ren H, van der Meer D, Lohse D, Edwards MA, White HS. *Langmuir*, 2018, 34: 7309–7318
- 39 Edwards MA, White HS, Ren H. *ACS Nano*, 2019, 13: 6330–6340
- 40 Perez Sirkin YA, Gadea ED, Scherlis DA, Molinero V. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 10801–10811
- 41 Ishida N, Inoue T, Miyahara M, Higashitani K. *Langmuir*, 2000, 16: 6377–6380
- 42 Lou ST, Ouyang ZQ, Zhang Y, Li XJ, Hu J, Li MQ, Yang FJ. *J Vac Sci Technol B*, 2000, 18: 2573–2575
- 43 Zhang XH, Khan A, Ducker WA. *Phys Rev Lett*, 2007, 98: 136101
- 44 Ljunggren S, Eriksson JC. *Colloids Surf A-Physicochem Eng Aspects*, 1997, 129–130: 151–155
- 45 Ducker WA. *Langmuir*, 2009, 25: 8907–8910
- 46 Brenner MP, Lohse D. *Phys Rev Lett*, 2008, 101: 214505
- 47 Lohse D, Zhang X. *Phys Rev E*, 2015, 91: 031003
- 48 Liu Y, Edwards MA, German SR, Chen Q, White HS. *Langmuir*, 2017, 33: 1845–1853
- 49 German SR, Chen Q, Edwards MA, White HS. *J Electrochem Soc*, 2016, 163: H3160–H3166
- 50 Epstein PS, Plesset MS. *J Chem Phys*, 1950, 18: 1505–1509
- 51 Chen Q, Liu Y, Edwards MA, Liu Y, White HS. *Anal Chem*, 2020, 92: 6408–6414
- 52 Williams CG, Edwards MA, Colley AL, Macpherson JV, Unwin PR. *Anal Chem*, 2009, 81: 2486–2495
- 53 Ebejer N, Güell AG, Lai SCS, McKelvey K, Snowden ME, Unwin PR. *Annu Rev Anal Chem*, 2013, 6: 329–351
- 54 Mariano RG, McKelvey K, White HS, Kanan MW. *Science*, 2017, 358: 1187–1192
- 55 Choi M, Siepser NP, Jeong S, Wang Y, Jagdale G, Ye X, Baker LA. *Nano Lett*, 2020, 20: 1233–1239
- 56 Hill JW, Hill CM. *Nano Lett*, 2019, 19: 5710–5716
- 57 Takahashi Y, Kumatani A, Munakata H, Inomata H, Ito K, Ino K, Shiku H, Unwin PR, Korchev YE, Kanamura K, Matsue T. *Nat Commun*, 2014, 5: 5450
- 58 Gao R, Edwards MA, Qiu Y, Barman K, White HS. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 8890–8896
- 59 Lai SCS, Lazenby RA, Kirkman PM, Unwin PR. *Chem Sci*, 2015, 6: 1126–1138

- 60 Kim YR, Lai SCS, McKelvey K, Zhang G, Perry D, Miller TS, Unwin PR. *J Phys Chem C*, 2015, 119: 17389–17397
- 61 Perera RT, Arcadia CE, Rosenstein JK. *Electrochim Acta*, 2018, 283: 1773–1778
- 62 Wang Y, Gordon E, Ren H. *J Phys Chem Lett*, 2019, 10: 3887–3892
- 63 Liu Y, Jin C, Liu Y, Ruiz KH, Ren H, Fan Y, White HS, Chen Q. *ACS Sens*, 2020, doi:10.1021/acssensors.0c00913
- 64 Hu YX, Ying YL, Gao R, Yu RJ, Long YT. *Anal Chem*, 2018, 90: 12352–12355
- 65 Ying YL, Hu YX, Gao R, Yu RJ, Gu Z, Lee LP, Long YT. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 5385–5392
- 66 Zhang L, Zhang Y, Zhang X, Li Z, Shen G, Ye M, Fan C, Fang H, Hu J. *Langmuir*, 2006, 22: 8109–8113
- 67 Yang S, Tsai P, Kooij ES, Prosperetti A, Zandvliet HJW, Lohse D. *Langmuir*, 2009, 25: 1466–1474
- 68 Liu Y, Dillon SJ. *Chem Commun*, 2014, 50: 1761–1763
- 69 Bard AJ, Fan FRF, Kwak J, Lev O. *Anal Chem*, 1989, 61: 132–138
- 70 Zeradjanin AR, Ventosa E, Bondarenko AS, Schuhmann W. *ChemSusChem*, 2012, 5: 1905–1911
- 71 Chen X, Maljusch A, Rincón RA, Battistel A, Bandarenka AS, Schuhmann W. *Chem Commun*, 2014, 50: 13250–13253
- 72 Ma W, Hu K, Chen QJ, Zhou M, Mirkin MV, Bard AJ. *Nano Lett*, 2017, 17: 4354–4358
- 73 Zhou X, Andoy NM, Liu G, Choudhary E, Han KS, Shen H, Chen P. *Nat Nanotech*, 2012, 7: 237–241
- 74 Wang W. *Chem Soc Rev*, 2018, 47: 2485–2508
- 75 Chen MM, Xu CH, Zhao W, Chen HY, Xu JJ. *Chem Commun*, 2020, 56: 3413–3416
- 76 Xu W, Kong JS, Yeh YTE, Chen P. *Nat Mater*, 2008, 7: 992–996
- 77 Hu S, Yi J, Zhang YJ, Lin KQ, Liu BJ, Chen L, Zhan C, Lei ZC, Sun JJ, Zong C, Li JF, Ren B. *Nat Commun*, 2020, 11: 2518
- 78 Wang H, Zhang T, Zhou X. *J Phys-Condens Matter*, 2019, 31: 473001
- 79 Hill CM, Pan S. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 17250–17253
- 80 Shan X, Díez-Pérez I, Wang L, Wiktor P, Gu Y, Zhang L, Wang W, Lu J, Wang S, Gong Q, Li J, Tao N. *Nat Nanotech*, 2012, 7: 668–672
- 81 Jiang D, Jiang Y, Li Z, Liu T, Wo X, Fang Y, Tao N, Wang W, Chen HY. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 186–192
- 82 Chen Y, Zhao D, Fu J, Gou X, Jiang D, Dong H, Zhu JJ. *Anal Chem*, 2019, 91: 6829–6835
- 83 Sundaresan V, Monaghan JW, Willets KA. *J Phys Chem C*, 2018, 122: 3138–3145
- 84 Fang Y, Li Z, Jiang Y, Wang X, Chen HY, Tao N, Wang W. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2017, 114: 10566–10571
- 85 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
- 86 Su H, Fang Y, Chen F, Wang W. *Chem Sci*, 2018, 9: 1448–1453
- 87 Zhang T, Li S, Du Y, He T, Shen Y, Bai C, Huang Y, Zhou X. *J Phys Chem Lett*, 2018, 9: 5630–5635
- 88 Hao R, Fan Y, Howard MD, Vaughan JC, Zhang B. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2018, 115: 5878–5883
- 89 Hao R, Fan Y, Anderson TJ, Zhang B. *Anal Chem*, 2020, 92: 3682–3688
- 90 Xu S, Yu X, Chen Z, Zeng Y, Guo L, Li L, Luo F, Wang J, Qiu B, Lin Z. *Anal Chem*, 2020, 92: 9016–9023
- 91 Ma C, Wei HF, Wang MX, Wu S, Chang YC, Zhang J, Jiang LP, Zhu W, Chen Z, Lin Y. *Nano Lett*, 2020, 20: 5008–5016
- 92 Ding Z, Quinn BM, Haram SK, Pell LE, Korgel BA, Bard AJ. *Science*, 2002, 296: 1293–1297
- 93 Ma C, Wu W, Zhu JJ. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 631–638 (in Chinese) [马诚, 吴婉婉, 朱俊杰. 中国科学: 化学, 2020, 50: 631–638]
- 94 Voci S, Goudeau B, Valenti G, Lesch A, Jović M, Rapino S, Paolucci F, Arbault S, Sojic N. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 14753–14760

Recent progress in gas nanobubble electrochemistry

Yulong Liu¹, Cheng Jin¹, Yuwen Liu^{2*}, Qianjin Chen^{1*}

¹College of Chemistry, Chemical Engineering and Biotechnology, Donghua University, Shanghai 201620, China

²College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, China

*Corresponding authors (email: qianjinchen@dhu.edu.cn; ywliu@whu.edu.cn)

Abstract: Bubbles are ubiquitous in many natural phenomena and industry processes, particularly in the water electrolysis. Due to the development of gas evolving electrocatalysis and energy conversion technology, a deep understanding of gas bubble behaviors at the electrode surface is highly desirable. This review summarizes the recent methodology and process for the study of gas nanobubbles at the electrode surface. We first introduce the electrochemical measurement of gas bubbles using disk nanoelectrodes and scanning electrochemical cell microscopy, and analyze the dynamic equilibrium for their stability. We then discuss the visualization of gas bubble behaviors from electrogeneration using scanning electrochemical microscopy and optical microscopy. Finally, the main challenges and future research concerning are proposed.

Keywords: nanoelectrochemistry, nanobubble, bubble nucleation, scanning electrochemical cell microscopy, electrochemical imaging

doi: [10.1360/SSC-2020-0149](https://doi.org/10.1360/SSC-2020-0149)