



电催化反应电极界面纳微气泡多尺度研究进展

褚俊杰^{1†}, 王宗旭^{2†}, 白璐^{2*}, 刘亚伟², 董海峰^{2,3}, 冯佳奇¹, 张香平^{1,2*}

1. 中国石油大学(北京), 化学工程与环境学院, 北京 102249;

2. 中国科学院过程工程研究所, 离子液体清洁过程北京市重点实验室, 北京100190;

3. 先进能源科学与技术广东省实验室, 惠州 516000

†同等贡献

*通讯作者, E-mail: lbai1207@ipe.ac.cn; xpzhang@ipe.ac.cn

收稿日期: 2024-01-28; 接受日期: 2024-03-19; 网络版发表日期: 2024-06-04

中国石油大学(北京)科研基金(编号: 2462022YJRC012)和中国科学院科研仪器设备研制项目(编号: YJKYYQ20200062)资助

摘要 在电解水制氢、电催化还原CO₂等过程中, 常伴随着电极表面纳微气泡的产生, 其中气泡的成核、生长、运动等演变行为会极大影响电极表面活性位点的覆盖和释放, 进而影响电化学反应效率. 因此, 电催化反应界面气泡的演化行为及调控机制, 以及其如何影响反应速率、反应稳定性及选择性, 是当前研究的热点. 本文综述了电催化反应中电极界面纳微气泡的多尺度演化过程及其与电催化性能间的构效关系的研究进展, 阐述了气泡的成核、生长和脱离的演化机制; 以电解水制氢和CO₂电催化还原反应为典型研究体系, 重点论述了电极结构和电解液设计对纳微气泡演化行为和反应效率的影响规律; 从实验研究和计算角度, 对电催化反应中电极界面纳微气泡的重点研究工作及发展趋势进行了展望.

关键词 电极界面, 纳微气泡, 电催化, 气泡演化行为

1 引言

电催化反应广泛存在于电解水制氢、电催化还原CO₂等过程中, 其将清洁的电能为化学能, 生产二次能源氢气或高附加值化工原料等, 对实现能源结构的优化具有重要意义^[1]. 然而, 大多数电催化反应的电极表面经常伴随着气体分子的形成或消耗, 迅速达到气体溶解饱和/过饱和状态, 导致气泡在电极表面附近形成. 由于气泡的不导电性, 其生长过程会覆盖电极表面活性位点阻碍反应进行^[2]. 同时, 气泡的形成及演化过程伴随着电极/电解液/气体三相界面的不断变化, 引

起气泡周围流体流动行为变化, 改变电解质、气体、反应物等的局部浓度分布, 引起电流、电压周期性波动, 影响电催化反应体系的稳定性, 增加过程能耗^[3,4]. 此外, 由于气泡与电极表面的黏附作用, 气泡的脱离也会对催化剂造成损坏, 影响催化层的效率和使用寿命^[5,6]. 同时, 也有研究表明电化学反应中, 电极表面气泡可以积累OH⁻, 并在较低电位下将其氧化成羟基自由基, 提高电流密度并促进氧化还原反应^[7]. 因此, 研究并揭示电催化过程中界面纳微气泡的演化和调控规律, 对加快反应速率和提高电催化体系的稳定性具有重要意义, 将为电催化系统的设计提供理论依据和

引用格式: Chu J, Wang Z, Bai L, Liu Y, Dong H, Feng J, Zhang X. Advances in multi-scale nano-micro bubble evolution of electrocatalysis reaction electrode interfaces. *Sci Sin Chim*, 2024, 54: 892–902, doi: 10.1360/SSC-2024-0020

指导.

气泡的动态演化行为是一个多尺度的界面传递与反应过程, 包含分子尺度上气体分子的团簇、纳米尺度的成核和生长, 以及微米及以上尺度气泡的运动和脱离, 这些过程共同决定了电催化系统的性能^[8~11]. 随着观测手段的创新, 对纳米气泡的可视化表征研究主要集中在原子力显微镜、荧光显微镜、暗场显微镜和扫描电化学显微镜等原位观测^[12,13], 少量综述文章也提出了促进气泡脱离的策略^[14,15]. 然而, 这些工作主要集中在先进观测手段和功能化材料设计方面, 所涉及的气泡演化行为多用于单一尺度上的研究, 而对于电催化反应系统中气泡的多尺度演化机制及影响规律, 尚未深入分析和讨论. 基于此, 本文从电化学反应界面气泡的多尺度研究出发, 详细分析了反应界面气泡的成核、生长和脱离过程, 讨论了气泡多尺度演变行为的控制因素及气泡演变过程对电催化反应效率的影响规律; 以典型电化学反应体系电解水制氢和 CO_2 电还原为例, 综述了气泡演化过程和电催化反应性能的进展, 提出了电催化电极界面纳微气泡研究的挑战和发展趋势.

2 界面纳微气泡的多尺度演化过程

界面纳微气泡演化行为是一个多尺度过程^[4], 包括电荷转移、纳米气泡成核、生长和微米气泡的脱离, 如图1所示. 以电解水制氢的 H^+ 还原为例, 在反应阶段, 电子从电极传输至固/液界面活性位点处, 与体相传输过来的 H^+ 结合形成 H_2 分子. 在成核阶段, H_2 分子的运动受局部浓度梯度、电极形貌等因素影响, 导致界面的气体分子聚集形成团簇, 当团簇达到气泡的临界成核尺寸, 在反应界面处就会发生纳米气泡的成

核^[16]. 在生长阶段, 随着气体分子不断生成, 当纳米气泡表面的溶解度低于电极表面时, 溶液中的气体分子不断通过扩散或其他方式进入气泡内部, 气泡开始生长. 生长过程受反应速率和传质速率的共同影响, 不同影响因素会导致不同的生长模式^[17]. 在脱离阶段, 当气泡生长到一定尺寸时, 电极表面上气泡的受力平衡被破坏, 气泡开始发生剧烈的振荡, 此振荡主要由气泡与电极表面之间的黏附力和液体的表面张力的竞争所导致, 表现为气泡的快速脉动和形变^[18~20]. 随着振荡的增强, 气泡与电极的接触面积逐渐减小, 最终从电极上脱离, 释放出活性位点. 以下将对气泡演化过程的各个阶段进行分析和总结.

2.1 纳米气泡的成核

电催化反应体系中界面纳微气泡的演化始于成核. 从微观尺度来看, 反应生成的气体分子在电极表面附近聚集, 形成高浓度区域. 在这个区域内, 气体分子会自发形成气胚, 即气体分子的密集集合, 气胚处于亚稳状态, 气体分子的密集集合不断发生自发地溶解和聚集. 随着反应的进行, 气胚自身或与周围的分子融合形成纳米级团簇. 当这些团簇获得所需的活化能并突破相变屏障时, 就会形成气核^[21,22]. 气核是一个稳定的状态, 可以继续生长并形成纳米气泡. 从宏观角度来看, 气泡的形成是由于电极表面气体分子浓度不断增加所引起的, 当电极附近溶解气体的浓度大于液体中溶解气体的平衡浓度时, 溶液处于过饱和状态, 过饱和度越大, 气体发生成核的概率就越大.

气泡的成核符合经典成核理论, 该理论认为新相成核是分子或原子团簇通过一个极薄的界面与周围液体分离而形成的均匀相^[10,23]. 在成核热力学中, 气泡的成核自由能变化 ΔG_{tot} 由表面自由能变化 ΔG_{surf} 和体积

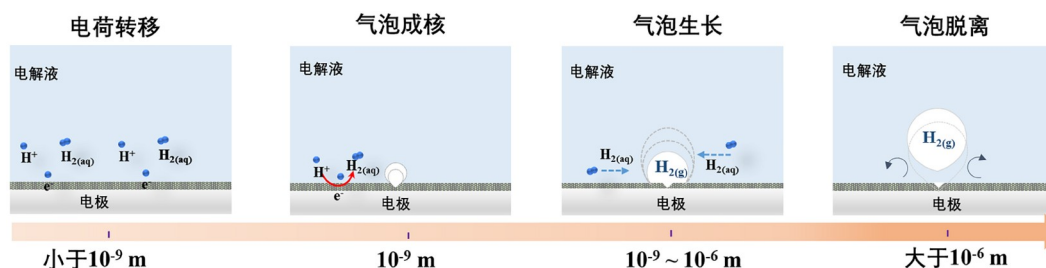


图1 气泡的多尺度演化过程^[4] (网络版彩图)

Figure 1 Schematic diagram of the multiscale gas bubble evolution [4] (color online).

自由能变化 ΔG_{bulk} 两部分组成, 如图2所示^[24]. 三者的关系可表示为

$$\Delta G_{\text{tot}} = \Delta G_{\text{bulk}} + \Delta G_{\text{surf}} = 4\pi R_{\text{nb}}^2 \gamma - \frac{4}{3}\pi R_{\text{nb}}^3 \Delta \mu_v \quad (1)$$

其中, $4\pi R_{\text{nb}}^2 \gamma$ 为形成新相的表面自由能变化, $\frac{4}{3}\pi R_{\text{nb}}^3 \Delta \mu_v$ 为体积自由能变化, γ 为表面张力, R_{nb} 为气泡半径, $\Delta \mu_v$ 为液相和新相之间的势能差.

成核动力学理论认为, 在晶核大小随时间演化过程中, 液体中的分子会以结晶方式逐一排列, 同时也会有部分团簇中的分子溶解到液相中^[25], 直到晶核尺寸超过临界尺寸, 并迅速生长到宏观尺寸. 晶核在波动中形成的时间要远高于晶核生长到宏观尺寸的时间, 因此稳态成核速率可以表达为晶核自发形成的速率 J . 在稳态时, 成核速率与临界成核自由能密切相关, 可以表示为^[26]

$$J = J_0 \exp \left[\frac{-16\pi\gamma^3 \Phi(\theta)}{3kT(\sigma p')^2} \right] \quad (2)$$

其中, J 是成核速率, σ 为液体中气体的过饱和度($\sigma = C/C_{\text{saturation}} - 1$, 其中 C 和 $C_{\text{saturation}}$ 分别是给定压力下气体的浓度和饱和浓度, p' 为成核时的施加压力), Φ (无量纲)是接触角 θ 的函数.

2.2 气泡的生长

气泡成核后, 随着反应的进行, 溶液中的气体分子向气泡内的扩散速率大于从气泡向溶液扩散的速率, 气泡开始生长. 气泡生长动力学一般描述为:

$$R(t) = \beta t^\alpha \quad (3)$$

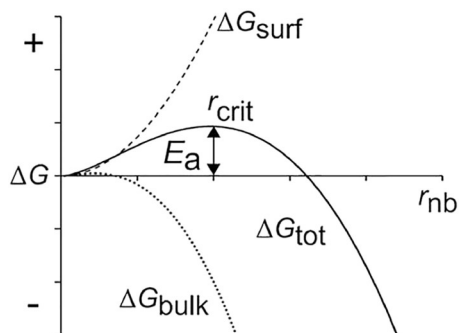


图2 气泡成核过程中吉布斯自由能的变化^[24]

Figure 2 Variation of Gibbs free energy during the gas bubble nucleation [24].

其中, R 为气泡半径, t 为气泡在电极上的实际停留时间, β 是扩散生长系数, α 是增长指数. 根据 α 值的不同, 气泡的生长可分为三个阶段: 惯性控制的生长阶段、扩散控制的生长阶段和直接生长阶段. 当 $\alpha=1$ 时为惯性生长控制阶段, 在此阶段, 气泡内部的气体受压力差的驱动, 液相中气体分子的动量交换和传质影响气泡的生长, 气泡的生长速度比其他阶段快, 生长时间大约持续10 ms^[27]. 当 $\alpha=1/2$ 时为扩散控制的生长阶段, 在这个阶段, 整个气泡表面发生气体分子的传质过程, 气泡的生长几乎完全是由气体从周围的过饱和电解质进入气泡的Fick扩散驱动, 液相中的气体分子向气泡内传质的速率决定了气泡的生长速率^[28]. 当 $\alpha=1/3$ 时为直接生长阶段, 在这个阶段, 电极反应面积被气泡覆盖, 气泡的生长速率不断减小, 气泡的生长仅取决于气体分子从未覆盖的反应区向气泡转移. 因此, 电化学反应速率是气泡的生长主要影响因素^[29,30]. 通常, 在低电流密度下, 气泡的生长动力学方程用 $R(t) = \beta t^{1/2}$ 进行拟合. 当电流密度较高时, 电极表面产生大量气体分子, 此时化学反应速率成为控制气泡生长的主要因素, 气泡的生长动力学方程可用 $R(t) = \beta t^{1/3}$ 拟合^[31].

当两个气泡相互靠近时, 它们之间的液体会被挤出. 此时, 两个气泡之间会形成1~10 μm 的液体薄膜. 由于碰撞力和毛细力的相互作用, 液体薄膜会突破临界膜厚自发破裂, 气泡发生聚并现象^[32]. 在气泡聚并过程中, 气泡间薄膜减薄过程为控制步骤, 气液界面性质(表面张力和界面扩散)是影响气泡间薄膜的稳定和聚并的主要因素. 当气泡间薄膜处于稳定状态时, 表面张力会使得薄膜变得紧绷, 减缓气泡的聚并速率, 使气泡更难合并^[33]. 界面扩散使气体分子从一个气泡转移到另一个气泡, 从而促进气泡聚并过程. 此外, 气泡间的静电斥力^[34,35]、溶液中吉布斯-马兰戈尼效应^[36]、液体黏度及气体溶解度^[37,38]等也能影响气泡聚并.

2.3 气泡的脱离

当气泡生长到一定尺寸时, 气泡会开始脱离. 在气泡脱离过程中, 气泡的三相接触线固定在界面上, 随后在气泡上形成气体“细颈”, 随“细颈”进一步变窄, 气泡克服三相线钉扎作用后脱离固体表面. 气泡的脱离不仅使被覆盖的活性位点重新暴露, 且脱离时形成的微

对流可以增强传质, 对气体演化过程具有重要影响^[9,39].

气泡的脱离是气泡与液体之间的准静态平衡过程, 可以通过平衡气泡-液体和气泡-电极界面处施加的动态力来控制气泡的脱离, 该动态力主要由黏附力、浮力、静电力和马兰戈尼力等组成^[28,40,41]. 在法向重力作用下的两相流中, 气泡的浮力与气泡半径的立方成正比^[18], 当浮力高于其他向下的力时, 气泡会发生脱离. 静电力是气泡表面吸附的带电粒子与电场之间的相互作用所产生的力, 其与电场强度和气泡表面电荷密切相关. 根据气泡表面电荷的类型, 气泡与电极之间可存在两种相互作用力, 即静电排斥力和静电吸引力, 可通过改变电荷类型及气泡周围的电场分布, 促使气泡受到推动或吸引, 调控电极表面气泡的脱离行为. 马兰戈尼力是由于电极表面附近电解液的浓度梯度、温度梯度的改变导致液体表面张力不均匀分布而产生的. 在电催化过程中, 电流通过电极界面时会产生热量, 导致局部温度梯度引发热马兰戈尼力, 发生对流现象, 局部电流密度和电导率是热马兰戈尼力强度和性质的重要因素^[42]. 当电解液中存在浓度差异时, 不同浓度区域的表面张力不同, 会导致液体在表面张力作用下发生马兰戈尼对流, 形成浓度马兰戈尼力^[43].

综上所述, 界面纳微气泡的演化过程涉及纳米气泡的成核、生长以及微米气泡的脱离是多个尺度的行为, 并受到多种因素的影响, 如电解液的表面张力和电荷类型、电极材料的亲疏水性等. 通过改变这些因素, 可以降低反应过电位、稳定电催化系统、快速释放反应位点, 提高电化学反应性能.

3 典型电化学过程界面纳微气泡行为研究

3.1 电解水制氢过程纳微气泡行为研究

电解水制氢是一种环境友好的技术, 主要包括三个步骤: (1) 离子从电解液转移到电催化剂界面; (2) 电极界面上的电催化反应, 包括反应物吸附、界面电子转移和中间产物/产物脱附; (3) H_2 从电极界面传递到电解液或大气中, 包括气泡传递和溶解氢扩散. 其中, 涉及气泡行为的步骤是限制电解水制氢效率的关键. 在高电流密度下, 受电极表面的质量传递和活性面积等因素的影响, 纳米气泡的成核和微米气泡的脱离行为对电解水制氢的效率有重要的影响^[44,45].

通过电解液的设计可改变三相界面微环境, 影响气泡的形成及演化行为. 根据经典成核理论, 气泡的成核热力学和动力学与电解液的表面张力有关^[46,47]. 因此, 改变电解液的性质可以有效调控 H_2 纳米气泡的成核行为^[48]. Zhang等^[49]使用表面活性剂降低气-水界面的表面张力, 研究了纳米气泡成核的气体饱和度和成核速率之间的关系, 揭示了表面活性剂促进纳米气泡形成的过程. Chen等^[50]通过探究不同类型的表面活性剂对纳米气泡成核势垒的影响, 揭示了非离子表面活性剂和阳离子表面活性剂通过改变液体的表面张力, 降低纳米气泡的成核势垒, 从而实现了在较低过饱和度和下促进纳米气泡的成核. 表面活性剂在纳米气泡成核中不仅影响成核能垒和动力学, 对成核位置也有一定的影响. Liu等^[51]使用液相透射电子显微镜研究了多室石墨烯液体电池中纳米气泡的成核行为, 揭示了界面纳米气泡和体相纳米气泡的分布和动态演化过程. 研究发现, 在加入表面活性剂的电解液中, 纳米气泡并非直接在电极上成核, 而是在气泡和电极表面之间形成一个稳定的气体传输通道, 同时发现纳米气泡的生长动力学受到电极表面粗糙度的影响. 此外, 离子液体由于其极低的蒸气压、高热稳定性、高离子电导率和宽的电化学窗口, 能够替代传统的电解质用于电催化反应中, 这些特性会改变界面反应性质, 影响气泡的成核行为^[52]. 本团队^[53]利用原位液相透射电镜观察了电子束作用下 $[C_n\text{mim}][\text{BF}_4]$ 和 $[C_n\text{mim}][\text{PF}_6]$ 离子液体对纳米气泡演化的影响, 解释了离子液体对水分子的活化和气泡的动力学都有促进作用. 同时, 本团队采用 $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$ 离子液体为电解质, 研究了单个 H_2 纳米气泡在铂纳米电极上的成核行为^[54]. 结果表明, 离子液体可以调控 H_2 气泡成核行为, 随着离子液体浓度增加, 成核峰值电流减小, 较高浓度的 $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$ 水溶液中 H_2 纳米气泡成核后具有更小的接触角和更高的球帽高度, 易于后期的脱离. 如图3所示, 离子液体体系中 H_2 纳米气泡成核分为三个步骤. 初始阶段, 离子液体在纳米电极表面形成吸附层. 随后, 水分子通过该吸附层与电极发生反应, 产生 H_2 分子. 最后, 当 H_2 的浓度超过临界成核浓度, 单个 H_2 纳米气泡成. 过程中, 水分子通过离子液体吸附层并在电极表面发生质子化, 是整个成核过程的限速步骤.

除了电解液的影响, 通过改善电极材料的界面结构能够有效调控 H_2 气泡的脱离, 提高电催化效率^[55,56].

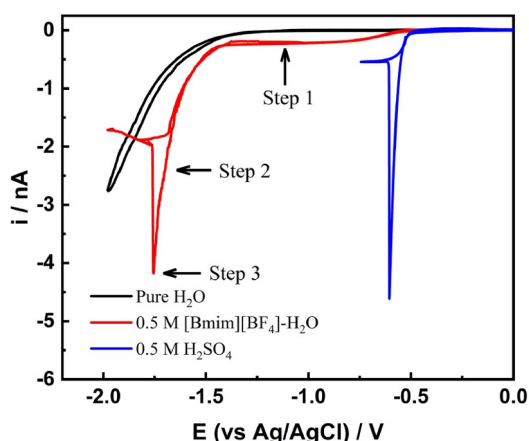


图3 纯水、0.5 M IL水溶液和0.5 M H_2SO_4 溶液中 H_2 纳米气泡成核的循环伏安响应^[54] (网络版彩图)

Figure 3 H_2 nanobubble nucleation cyclic voltammetry response among pure water, 0.5 M IL aqueous solution and 0.5 M H_2SO_4 solution^[54] (color online).

气泡脱离需要克服电极表面的黏附力, 黏附力源于三相(固-液-气)接触线(TPCL), 通过改变TPCL可调节黏附力加速气体的析出和气泡的脱离. 当TPCL为不连续

的点时, 每个点对于相同材料的气泡具有相同的附着点, 气泡与不连续的TPCL的累积黏附力要比连续的TPCL低. Song等^[57]利用模板辅助印刷技术将铂纳米颗粒组装成条纹图案的超晶格结构电极, 如图4a所示. 通过比较平板电极和超晶格结构电极对气泡脱离尺寸和催化剂黏附力大小的影响, 揭示了TPCL对传质和气泡脱离的影响. 与平板电极相比, 超晶格结构电极上的应力分布更加均匀, 气泡在超晶格结构电极上脱离时的尺寸较小, 同时对催化剂表面的损伤也较小. Liu等^[58]探究不同表面拓扑结构的经典铂薄膜和非常规过渡金属二硫化物 MoS_2 薄膜对 H_2 气泡的影响. 结果表明, 相较于经典铂薄膜平面结构电极, 纳米二硫化物 MoS_2 薄膜结构电极表面的气泡成核能垒显著降低, 且气泡脱离频率显著增加, 这种现象是由于纳米结构电极具有更大的表面积和更多的缺陷位点, 从而提供了更多的成核位点和不连续的TPCL, 易于气泡的生长和脱离. Darband等^[59]采用电沉积法制备了一种新的三维分层镍碳纳米锥结构电极, 如图4b所示, 证明了三维纳米锥结构不仅能增加反应的活性表面积, 而且形成的

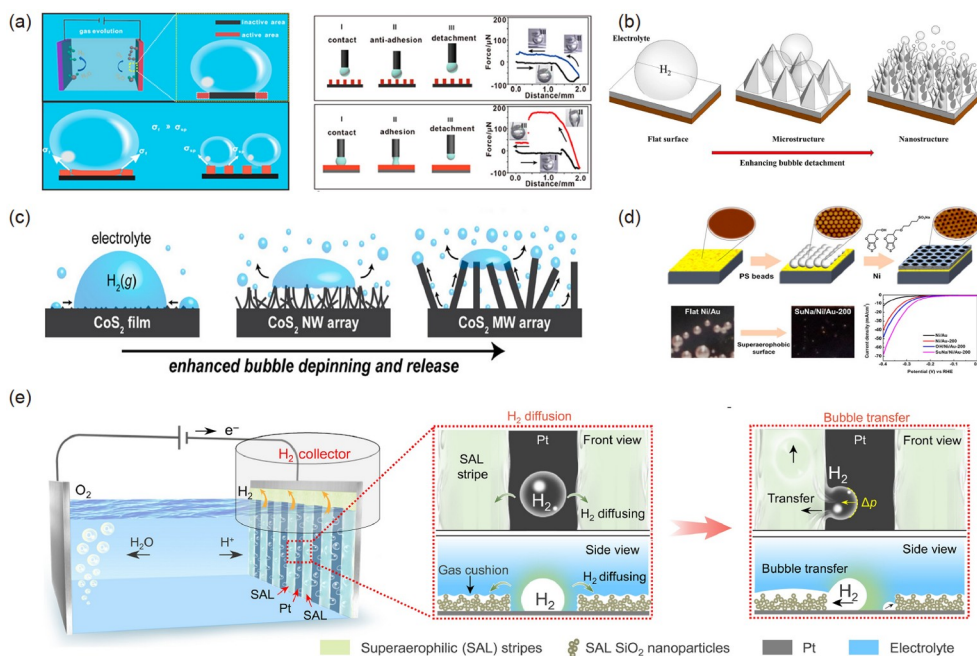


图4 (a) 气泡在平板和条纹状超晶格电极上的生长^[57]. (b) 不同电极表面结构的气泡脱离行为示意图^[59]. (c) CoS_2 的平板、微米和纳米结构的气泡脱离示意图^[60]. (d) 超疏气电极的制备和性能测试^[61]. (e) 超亲氧/平板Pt电极通过增强传质提高电催化析氢反应性能^[44] (网络版彩图)

Figure 4 (a) Growth of bubbles on plate and striped-pattern superlattices electrodes^[57]. (b) Schematic diagram of the bubbles detachment behavior of electrode with different surface structures^[59]. (c) Schematic diagram depictions of the detachment of bubbles in CoS_2 film, microwire, and nanowire^[60]. (d) Preparation and performance testing of superhydrophobic electrodes^[61]. (e) The superaerophilic/flat Pt electrode with intensified electrocatalytic hydrogen evolution reaction through mass transfer enhancement^[44] (color online).

气泡所受黏附力更小, 易于脱离. 纳米锥的微观结构形态对气泡脱离具有重要的影响. Faber等^[60]对比了三种不同微观形貌结构的CoS₂材料, 如图4c所示. 与CoS₂平板相比, CoS₂微米线和CoS₂纳米线能够有效地增加电极的活性面积, 但是CoS₂纳米线缺乏促进气泡释放的机制, 导致催化剂的机械不稳定, 且在高电流密度下性能严重下降. 尽管纳米阵列结构电极能够促进高效析氢, 但由于其结构复杂且制作成本高, 不利于规模化生产. 为了解决这个问题, Lin等^[61]在研究中采用了聚3,4-乙烯二氧噻吩与胶体光刻相结合的方法, 制造了超疏气的电极表面, 如图4d所示, 这种电极表面能够促进气泡的脱离, 降低析氢反应中的过电势, 提高电极的稳定性. 同时研究还发现, 材料的亲疏水性不仅能够促进气泡的脱离, 还能增加气泡的传质效果, 这些结果对于进一步提高电极性能以及优化析氢反应具有重要意义. 在此基础上, Zhang等^[44]进一步报道了协同电极的研究, 如图4e所示, 在疏气Pt电极上产生的气泡通过超亲气条纹快速输送到H₂收集器, 超亲气条纹处的气体垫层可以大大缩短H₂的扩散距离, 促进溶解H₂的扩散. 同时, 在非对称拉普拉斯压力的驱动下, 接触的气泡可以通过超亲气条纹及时传输, 由于气泡脱离和溶解H₂扩散的增强, 暴露的活性位点增加, 从而有效提高了反应效率.

3.2 CO₂电催化还原纳微气泡行为研究

CO₂电催化还原是一项温和且具有潜在经济和环境效益的技术, 它能够将CO₂转化为高价值的化合物, 如合成气、低碳烃、甲酸、草酸、酯类等^[62-64]. 与电解水不同, CO₂电催化还原是一个气体消耗和产生的过程, 因此, 需要同时考虑反应物CO₂气泡的扩散和产物气泡的演化行为对反应过程的影响, 这些因素对于实现高效的电催化效率具有重要意义.

设计高性能和高通量的电极材料可以促进CO₂气泡的扩散. 气体扩散电极具备高导电性和优化传质等特征, 能够提高CO₂气泡的扩散性能. Xing等^[65]发现商用铜纳米颗粒能够显著增强CO₂气体的扩散传质能力, 如图5a所示. 通过掺入疏水性聚四氟乙烯纳米颗粒, 实现平衡的气液微环境, 减少扩散层厚度, 增强CO₂的传输能力. 基于此, Sheng等^[66]在气体扩散电极的催化层中采用了相同方法, 如图5b所示. 研究结果表明, 通过对聚四氟乙烯纳米颗粒进行改性, 可以优化催化层中

的局部CO₂/H₂O比, 通过减少扩散层厚度加速CO₂的质量传输, 优化后的电极在250 mA cm⁻²的电流密度下提供了接近100%的CO法拉第效率. 另一个有效的策略是通过设计电极结构来提高CO₂的传质性能, 以实现气体的内外输送. 受哺乳动物肺泡结构的启发, Li等^[67]采用金纳米颗粒包覆的纳米多孔聚乙烯膜, 将其卷成具有高透气性和极低水扩散性的双层袋型结构, 如图5c所示. 这种结构实现了三相催化界面阵列, 使CO₂能够扩散到纳米膜中央隔室的孔隙中. 而外层的针孔结构则促进了层间电解质和外部电解质之间的离子交换, 实现了高效的CO₂通道和催化剂表面的高局部碱度.

与电解水制氢类似, 纳米阵列电极在电催化CO₂还原为CO的过程中不仅能够提供大量的活性位点, 同时减小气泡的黏附力, 优化CO₂气泡的分布并增强传质效果. 同时, 纳米电极的尖端结构具有富集浓度效应, 即使在较低电位下也能够产生局部高电场, 提高反应动力学, 促进CO₂还原为CO的过程^[68]. 基于此理论, Chen等^[69]采用模板辅助真空热蒸发制备了有序的Ag纳米针阵列, 如图5d所示. 研究发现, 纳米针阵列结构在尖端诱导出强局部电场, 富集CO₂气体分子, 同时促进CO气泡的脱离. Burdyny等^[70]通过对比纳米针和纳米颗粒结构对CO₂还原过程中气泡演化的影响, 如图5e所示. 研究表明, 电极的纳米形态结构能够利用气体演变的影响来增强CO₂的长程传输. 相对于纳米颗粒, 纳米针状形态可使气泡在20 μm或以下的尺寸脱离, 同时还能够将极限电流密度增加4倍. 此外, 也有研究表明多孔结构的电极设计有利于促进气泡演化和强化传质过程, 对于提高CO₂反应效率和气泡生长动力学的理解具有重要意义. Yan等^[71]利用金属三维打印技术开发了三维分层多孔Cu-Ag催化剂, 如图5f所示. 揭示了孔结构更有利于气泡的生长和脱离, 使活性位点快速暴露, 且能够提供了大的活性比表面积并增强CO₂气体的高效传质.

除电极材料的设计, 电解液的影响也很显著. 离子液体是一类新型电解液, 具有复杂的氢键网络结构, 不仅能提高CO₂溶解度^[72,73], 还可通过降低形成CO₂^{•-}中间体的自由能, 构筑特殊的反应微环境, 促进CO₂还原^[74-76], 影响气泡的形成和运动. 气泡的演变过程涉及多个尺度, 在不同尺度下, 离子液体的作用不同, 本团队前期研究了离子液体物化性质对宏观气泡形变及

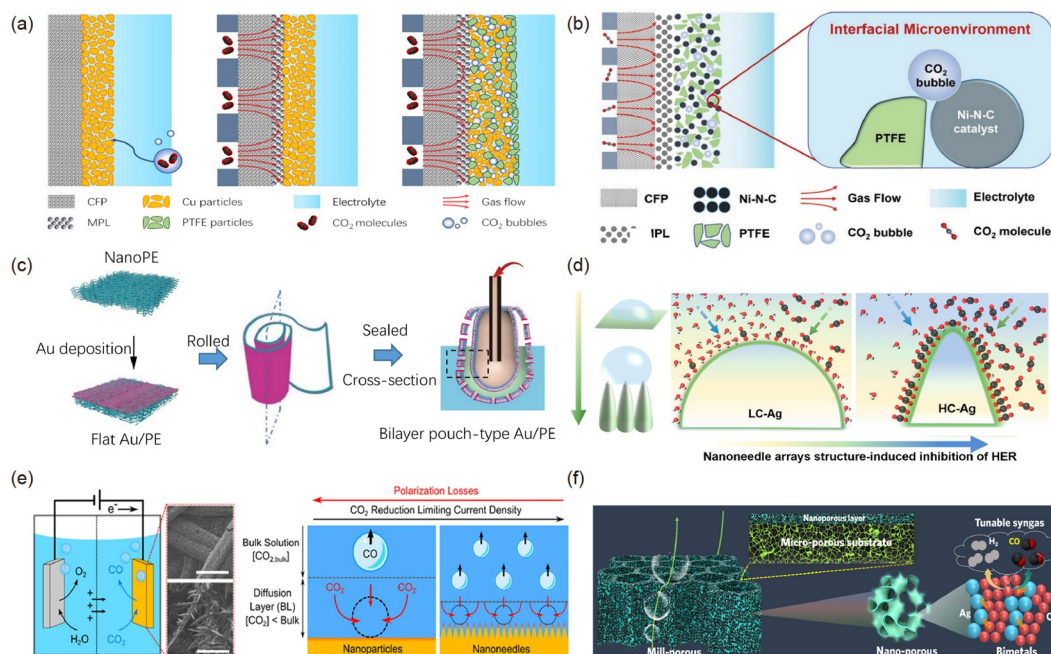


图5 (a) 聚四氟乙烯纳米颗粒掺杂的催化剂床层^[65]. (b) 添加聚四氟乙烯后催化剂层内界面微环境示意图^[66]. (c) 仿生人工肺高效电催化CO₂还原的Au/PE催化剂的示意图^[67]. (d) LC-Ag表面附近CO₂分布^[69]. (e) 电极形态对气泡释放直径和扩散边界层厚度影响的示意图^[70]. (f) 三维多孔结构和Cu和Ag协同效应高产稳定合成气的示意图^[71] (网络版彩图)

Figure 5 (a) Catalyst layer doped with PTFE nanoparticles [65]. (b) Schematic diagram of the interfacial microenvironment within the catalyst layer after the addition of polytetrafluoroethylene [66]. (c) Schematic diagram of Au/PE catalyst for highly efficient electrocatalytic CO₂ reduction in biomimetic artificial lung [67]. (d) CO₂ distribution near LC-Ag surface [69]. (e) Schematic diagram of the influence of electrode morphology on bubble release diameter and thickness of the diffusion boundary layer [70]. (f) Schematic diagram of the high-rate and stable production of syngas by 3D porous structure and electronic effect between Cu and Ag [71] (color online).

运动行为的作用机制, 利用高速摄像获得了单个气泡在不同离子液体中的运动行为, 发现离子液体对气泡的运动、变形以及聚并的流体动力学行为都有重要的影响. 离子液体的结构和阴阳离子间的静电作用, 能够决定气泡的形状, 影响CO₂的传质^[77,78]. 同时, 发现微量水对气泡行为有很大的影响, 与表面张力相比, 离子液体的黏度是CO₂气泡运动速度和直径的主要因素. 基于以上研究, 本团队研究了在离子液体中利用金纳米电极对CO₂还原^[79,80]生成CO纳米, 揭示了电极表面单个CO纳米气泡的成核及演化过程, 如图6a所示. 研究表明, 在离子液体中CO纳米气泡具有较低的成核活化能和成核临界过饱和度, 并受界面自由能控制, 如图6b所示. 分子动力学及理论分析结果表明, CO纳米气泡形成过程的决定因素是CO₂转化过程而不是CO₂分子扩散过程, 并且CO₂浓度越高、转化速率越快. 进一步研究发现, 随着离子液体碳链的增加, 气泡的接触角减小, 界面的亲气性增加, 从而促进纳米气泡形成, 如

图6c所示. 同时, 增加离子液体的浓度, 纳米气泡的成核电流和残余电流分别降低, 表明离子液体能够降低临界气体成核浓度提高气泡的稳定性, 如图6d所示.

4 总结与展望

电化学是实现能源转换和储存的先进技术, 它能够减少对传统化石燃料的依赖并降低碳排放. 在电催化和燃料电池体系中, 电极表面气泡的演化行为对反应效率起着至关重要的作用. 本文综述了近年来电化学界面纳微气泡研究领域的最新进展, 系统总结了界面气泡的成核、生长和脱离过程以及影响因素, 并以电解水制氢和CO₂电催化还原反应为例, 详细讨论了调控气泡行为的各种策略. 尽管在气泡演化方面已经取得了一定的研究成果, 但受限于实验监测手段和理论知识的不足, 目前对纳微气泡演化过程的理解还不够深入, 无法准确预测和控制气泡对电化学系统的影

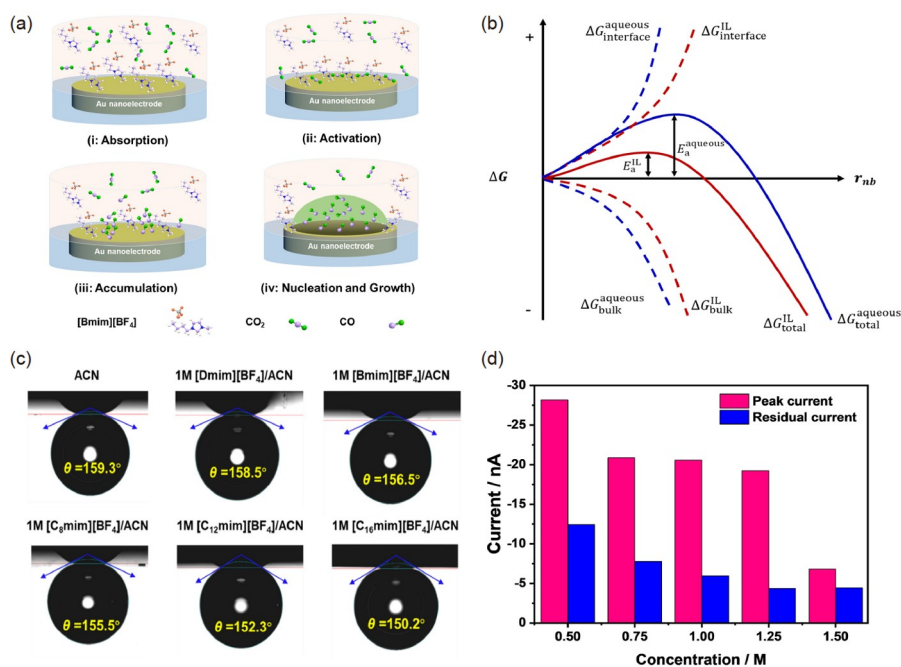


图 6 (a) 单个CO纳米气泡在金纳米电极上的形成步骤^[79]. (b) CO气泡成核过程中吉布斯自由能的变化^[79]. (c) 不同碳链的IL溶液中Au电极表面气泡的接触角^[80]. (d) 不同IL浓度下CO纳米气泡成核的峰值电流和残余电流^[80] (网络版彩图)

Figure 6 (a) The formation steps of a single CO nanobubble on a gold nanoelectrode [79]. (b) Variation of Gibbs free energy during the CO bubble nucleation [79]. (c) Contact angles of bubbles on the surface of the Au electrode in IL solutions with different carbon chains [80]. (d) Peak and residual currents of nanobubble nucleation at different IL concentrations [80] (color online).

响. 因此, 在纳微气泡演化机制方面, 未来可重点开展以下研究.

(1) 深入研究纳米气泡的成核和生长机制. 目前对纳米气泡成核的原子级过程仍不完全清楚, 这对于控制和调控纳米气泡的形成具有至关重要的意义. 在实验方面, 现有分析手段无法同时满足纳米气泡成核和生长的控制和精确检测需求. 因此, 亟需开发先进的表征手段, 如耦合高精度成像技术与纳米尺度探针的先进仪器, 以实现纳米气泡的可控和直观可视化描述. 在模拟方面, 分子动力学模型是研究纳米气泡形成和动态演变的重要工具. 然而, 目前仍存在模型建立和计算复杂、计算资源需求高、时间和尺度限制以及简化模型与实际系统之间差异等问题. 因此, 需要结合实验验证通过合理的模型设计和参数选择, 提高模型的准确性和可靠性, 为理解和深入研究纳米气泡的行为提供有价值的信息.

(2) 高性能材料的研发对气泡脱离起着重要作用. 目前材料对气泡脱离行为的影响机制不够清楚, 特别是材料与气泡之间的界面相互作用如何提高气泡脱离

效率仍然是一个难题. 为了深入研究材料对气泡脱离行为的影响机制, 需结合实验方法和数值模拟进行研究, 通过系统地设计和控制材料表面形貌或涂层等特性, 结合适当的实验技术和理论模型, 揭示界面相互作用对气泡脱离行为的影响机制, 并为相关领域的应用提供指导. 同时, 也可整合材料科学、界面科学、力学等领域的专业知识和研究方法, 共同解决高性能材料在气泡脱离方面的难题.

(3) 电解液与电极界面间的相互作用对气泡行为影响至关重要. 在气泡的成核阶段, 电解液的物化性质决定了电化学反应中的传质和反应速率, 影响气体的扩散与气泡核的形成; 在气泡的生长阶段, 表面张力、极性和电荷强度等因素的变化, 可以改变气泡的内压、曲率半径、表面电荷等, 对气泡的形成和生长起关键的作用; 在气泡的脱离阶段, 电解质的浓度梯度、张力梯度以及电荷引起的电场梯度等与气泡周围力场的大小和方向密切相关, 对气泡的脱离尺寸和速度起决定性作用. 因此, 深入研究电解液-电极界面的相互作用是揭示气泡演化行为特征和提升点催化效率

的重要途径。

综上所述, 深入探究纳米气泡的成核和生长机制, 开发先进的表征手段和模拟模型, 获得材料及电解液

对气泡脱离行为的影响机制, 将为纳米气泡的控制和调控提供重要的理论和实验基础, 并为高性能材料/电解液在气泡脱离方面的应用提供有力支撑。

参考文献

- 1 Shi C, Zhang B, Dong K, Zhang G, Li Y, Zhang X. *Chin Sci Bull*, 2024, doi: 10.1360/TB-2023-1039
- 2 Yu J, Hu K, Zhang Z, Luo L, Liu Y, Zhou D, Wang F, Kuang Y, Xu H, Li H, Duan H, Sun X. *Energy Environ Sci*, 2023, 16: 2068–2079
- 3 Lee JK, Bazylak A. *Joule*, 2021, 5: 19–21
- 4 Angulo A, van der Linde P, Gardeniers H, Modestino M, Fernández Rivas D. *Joule*, 2020, 4: 555–579
- 5 Ciampi S, Iyer KS. *Curr Opin Electrochem*, 2022, 34: 100992
- 6 Li M, Xie P, Yu L, Luo L, Sun X. *ACS Nano*, 2023, 17: 23299–23316
- 7 Vogel YB, Evans CW, Belotti M, Xu L, Russell IC, Yu LJ, Fung AKK, Hill NS, Darwish N, Gonçalves VR, Coote ML, Swaminathan Iyer K, Ciampi S. *Nat Commun*, 2020, 11: 6323
- 8 Chen Q, Zhao J, Deng X, Shan Y, Peng Y. *J Phys Chem Lett*, 2022, 13: 6153–6163
- 9 Perera RT, Arcadia CE, Rosenstein JK. *Electrochim Acta*, 2018, 283: 1773–1778
- 10 Lubetkin SD. *Chem Soc Rev*, 1995, 24: 243–250
- 11 Zhao X, Ren H, Luo L. *Langmuir*, 2019, 35: 5392–5408
- 12 Wang Z, Li Z, Bai L, Dong H, Zhang X. *CIESC J*, 2021, 72: 3466–3477 (in Chinese) [王宗旭, 李紫欣, 白璐, 董海峰, 张香平. 化工学报, 2021, 72: 3466–3477]
- 13 Yin W, Cai Y, Xie L, Huang H, Zhu E, Pan J, Bu J, Chen H, Yuan Y, Zhuang Z, Wang L. *Nano Res*, 2023, 16: 4381–4398
- 14 Xu W, Lu Z, Sun X, Jiang L, Duan X. *Acc Chem Res*, 2018, 51: 1590–1598
- 15 Yu C, Zhang P, Wang J, Jiang L. *Adv Mater*, 2017, 29: 1703053
- 16 Ma Y, Huang M, Mutschke G, Zhang X. *J Colloid Interface Sci*, 2024, 654: 859–867
- 17 Lake JR, Soto ÁM, Varanasi KK. *Langmuir*, 2022, 38: 3276–3283
- 18 Bashkatov A, Hossain SS, Yang X, Mutschke G, Eckert K. *Phys Rev Lett*, 2019, 123: 214503
- 19 Fernández D, Maurer P, Martine M, Coey JMD, Möbius ME. *Langmuir*, 2014, 30: 13065–13074
- 20 Zeng B, Chong KL, Wang Y, Diddens C, Li X, Detert M, Zandvliet HJW, Lohse D. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2021, 118: e2103215118
- 21 Feng H, Zhang Y, Liu D, Li Q. *Chin Sci Bull*, 2023, 68: 3275–3292
- 22 Taqieddin A, Allshouse MR, Alshawabkeh AN. *J Electrochem Soc*, 2018, 165: E694–E711
- 23 Xi W, Feng H, Liu D, Chen L, Zhang Y, Li Q. *Nanoscale*, 2021, 13: 11242–11249
- 24 German SR, Edwards MA, Chen Q, Liu Y, Luo L, White HS. *Faraday Discuss*, 2016, 193: 223–240
- 25 Brandel C, ter Horst JH. *Faraday Discuss*, 2015, 179: 199–214
- 26 Sosso GC, Chen J, Cox SJ, Fitzner M, Pedevilla P, Zen A, Michaelides A. *Chem Rev*, 2016, 116: 7078–7116
- 27 van der Linde P, Moreno Soto Á, Peñas-López P, Rodríguez-Rodríguez J, Lohse D, Gardeniers H, van der Meer D, Fernández Rivas D. *Langmuir*, 2017, 33: 12873–12886
- 28 Bashkatov A, Hossain SS, Mutschke G, Yang X, Rox H, Weidinger IM, Eckert K. *Phys Chem Chem Phys*, 2022, 24: 26738–26752
- 29 Yang X, Karnbach F, Uhlemann M, Odenbach S, Eckert K. *Langmuir*, 2015, 31: 8184–8193
- 30 van der Linde P, Peñas-López P, Moreno Soto Á, van der Meer D, Lohse D, Gardeniers H, Fernández Rivas D. *Energy Environ Sci*, 2018, 11: 3452–3462
- 31 Wang Y, Hu X, Cao Z, Guo L. *Colloids Surfs A*, 2016, 505: 86–92
- 32 Chaudhari RV, Hofmann H. *Rev Chem Eng*, 1994, 10: 131–190
- 33 Orvalho S, Stanovsky P, Ruzicka MC. *Chem Eng J*, 2021, 406: 125926
- 34 Katsir Y, Marmur A. *Sci Rep*, 2014, 4: 4266
- 35 Katsir Y, Marmur A. *Langmuir*, 2014, 30: 13823–13830

- 36 Christenson HK, Yaminsky VV. *J Phys Chem*, 1995, 99: 10420
- 37 Zieminski SA, Whittemore RC. *Chem Eng Sci*, 1971, 26: 509–520
- 38 Craig VSJ, Ninham BW, Pashley RM. *J Phys Chem*, 1993, 97: 10192–10197
- 39 Liu G, Wong WSY, Kraft M, Ager JW, Vollmer D, Xu R. *Chem Soc Rev*, 2021, 50: 10674–10699
- 40 Hossain SS, Bashkatov A, Yang X, Mutschke G, Eckert K. *Phys Rev E*, 2022, 106: 035105
- 41 Massing J, Mutschke G, Baczyzmalski D, Hossain SS, Yang X, Eckert K, Cierpka C. *Electrochim Acta*, 2019, 297: 929–940
- 42 Yang X, Baczyzmalski D, Cierpka C, Mutschke G, Eckert K. *Phys Chem Chem Phys*, 2018, 20: 11542–11548
- 43 Park S, Liu L, Demirkir Ç, van der Heijden O, Lohse D, Krug D, Koper MTM. *Nat Chem*, 2023, 15: 1532–1540
- 44 Zhang C, Xu Z, Han N, Tian Y, Kallio T, Yu C, Jiang L. *Sci Adv*, 2023, 9: eadd6978
- 45 Tang C, Wang HF, Zhang Q. *Acc Chem Res*, 2018, 51: 881–889
- 46 Jin C, Liu YL, Shan Y, Chen QJ. *Chin J Anal Chem*, 2021, 49: e21055–e21064
- 47 Monzon LMA, Gillen AJ, Mobius ME, Coey JMD. *Langmuir*, 2015, 31: 5738–5747
- 48 He Y, Cui Y, Zhao Z, Chen Y, Shang W, Tan P. *Energy Rev*, 2023, 2: 100015
- 49 Suvira M, Zhang B. *Anal Chem*, 2021, 93: 5170–5176
- 50 Chen Q, Luo L, Faraji H, Feldberg SW, White HS. *J Phys Chem Lett*, 2014, 5: 3539–3544
- 51 Liu Y, Dillon SJ. *Chem Commun*, 2014, 50: 1761–1763
- 52 Dong K, Liu X, Dong H, Zhang X, Zhang S. *Chem Rev*, 2017, 117: 6636–6695
- 53 Liu G, Ding W, Wang L, Wu H, Bai L, Diao Y, Zhang X. *J Mol Liquids*, 2022, 366: 120130
- 54 Wang Z, Li Z, Velázquez-Palenzuela A, Bai Y, Dong H, Bai L, Zhang X. *Int J Hydrogen Energy*, 2023, 48: 16198–16205
- 55 Kim MG, Lee TK, Lee E, Park S, Lee HJ, Jin H, Lee DW, Jeong MG, Jung HG, Im K, Hu C, Ham HC, Song KH, Sung YE, Lee YM, Yoo SJ. *Energy Environ Sci*, 2023, 16: 5019–5028
- 56 Wang Y, Li B, Xiao W, Wang X, Fu Y, Li Z, Xu G, Lai J, Wu Z, Wang L. *Chem Eng J*, 2022, 452: 139175
- 57 Song Q, Xue Z, Liu C, Qiao X, Liu L, Huang C, Liu K, Li X, Lu Z, Wang T. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 1857–1863
- 58 Liu Y, Lu X, Peng Y, Chen Q. *Anal Chem*, 2021, 93: 12337–12345
- 59 Darband GB, Aliofkhaeizaei M, Sabour Rouhaghdam A. *J Electroanal Chem*, 2018, 829: 194–207
- 60 Faber MS, Dziedzic R, Lukowski MA, Kaiser NS, Ding Q, Jin S. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 10053–10061
- 61 Lin HH, Lin CH, Luo SC. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2023, 15: 29214–29223
- 62 Feng J, Zeng S, Liu H, Feng J, Gao H, Bai L, Dong H, Zhang S, Zhang X. *ChemSusChem*, 2018, 11: 3191–3197
- 63 Yang Y, Gao H, Feng J, Zeng S, Liu L, Liu L, Ren B, Li T, Zhang S, Zhang X. *ChemSusChem*, 2020, 13: 4900–4905
- 64 Jiang C, Zeng S, Feng J, Li G, Wang Z, Peng K, Bai L, Zhang X. *Green Chem*, 2023, 25: 2846–2852
- 65 Xing Z, Hu L, Ripatti DS, Hu X, Feng X. *Nat Commun*, 2021, 12: 136
- 66 Sheng X, Ge W, Jiang H, Li C. *Adv Mater*, 2022, 34: e2201295
- 67 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
- 68 Liu M, Pang Y, Zhang B, De Luna P, Voznyy O, Xu J, Zheng X, Dinh CT, Fan F, Cao C, de Arquer FPG, Safaei TS, Mepham A, Klinkova A, Kumacheva E, Filleter T, Sinton D, Kelley SO, Sargent EH. *Nature*, 2016, 537: 382–386
- 69 Chen Q, Liu K, Zhou Y, Wang X, Wu K, Li H, Pensa E, Fu J, Miyauchi M, Cortés E, Liu M. *Nano Lett*, 2022, 22: 6276–6284
- 70 Burdyny T, Graham PJ, Pang Y, Dinh CT, Liu M, Sargent EH, Sinton D. *ACS Sustain Chem Eng*, 2017, 5: 4031–4040
- 71 Yan WY, Zhang C, Liu L. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13: 45385–45393
- 72 Bao D, Zhang X, Dong H, Ouyang Z, Zhang X, Zhang S. *Chem Eng Sci*, 2015, 135: 76–88
- 73 Zhang S, Zeng S, Feng J, Su Q, Liu L, Huang Y, Zhang X. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 282–298 (in Chinese) [张香平, 曾少娟, 冯佳奇, 苏倩, 刘磊, 黄玉红, 张锁江. 中国科学: 化学, 2020, 50: 282–298]
- 74 Feng J, Gao H, Zheng L, Chen Z, Zeng S, Jiang C, Dong H, Liu L, Zhang S, Zhang X. *Nat Commun*, 2020, 11: 4341
- 75 Feng J, Zeng S, Feng J, Dong H, Zhang X. *Chin J Chem*, 2018, 36: 961–970
- 76 Peng K, Zeng S, Li G, Jiang C, Wang C, Yuan L, Bai L, Zhang X. *AIChE J*, 2024, 70: e18293
- 77 Wang X, Dong H, Zhang X, Yu L, Zhang S, Xu Y. *Chem Eng Sci*, 2010, 65: 6036–6047
- 78 Zhang X, Dong H, Bao D, Huang Y, Zhang X, Zhang S. *Ind Eng Chem Res*, 2014, 53: 428–439

79 Wang Z, Bai L, Dong H, Liu Y, Jiang H, Bai Y, Zhang X. *ACS Sustain Chem Eng*, 2023, 11: 1909–1916

80 Wang Z, Bai L, Liu Y, Chen Q, Dong H, Li Z, Jiang C, Peng K, Li K, Bai Y, Zhang X. *Chem Eng Sci*, 2023, 276: 118771

Advances in multi-scale nano-micro bubble evolution of electrocatalysis reaction electrode interfaces

Junjie Chu^{1†}, Zongxu Wang^{2†}, Lu Bai^{2*}, Yawei Liu², Haifeng Dong^{2,3}, Jiaqi Feng¹, Xiangping Zhang^{1,2*}

¹ College of Chemical Engineering and Environment, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China

² Beijing Key Laboratory of Ionic Liquids Clean Process, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

³ Advanced Energy Science and Technology Guangdong Laboratory, Huizhou 516000, China

†These authors contributed equally to this work.

*Corresponding authors (email: lbai1207@ipe.ac.cn; xpzhang@ipe.ac.cn)

Abstract: The process of electrocatalytic reduction, including hydrogen evolution reaction (HER) and CO₂ electroreduction (CO₂ER), involves the generation of nano-micro bubbles on the electrode surface. The evolution of these bubbles, including nucleation, growth, and movement, often leads to the reduction of the active electrode area, thereby affecting the electrochemical reaction efficiency. Therefore, current research focuses on understanding the evolutionary behavior and regulatory mechanism of surface bubbles during electrocatalytic reactions. This work presented the multi-scale evolution process of surface bubbles and their relationship with electrocatalysis performance. Besides, the mechanisms of bubble nucleation, growth, and detachment were introduced. Subsequently, regulating strategies of nano-micro bubbles behavior in HER and CO₂ER were discussed in detail. Finally, we described the current research and development trends of nanoscale bubbles at electrode surface in electrocatalytic reactions from both experimental and computational perspectives.

Keywords: electrode interface, micro-nano bubbles, electrocatalysis, bubble evolution

doi: [10.1360/SSC-2024-0020](https://doi.org/10.1360/SSC-2024-0020)