

原恺薇,王兴亚. 纳米气泡制备和检测方法研究进展[J]. 净水技术,2021,40(2):53-66.

YUAN K W, WANG X Y. Research progress on the preparation and determination of nanobubbles[J]. Water Purification Technology, 2021, 40(2):53-66.



扫我试试?

纳米气泡制备和检测方法研究进展

原恺薇^{1,2}, 王兴亚^{3,*}

(1. 中国科学院微观界面物理与探测重点实验室, 上海 201800; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 上海高等研究院, 上海同步辐射光源, 上海 201204)

摘要 纳米气泡凭借独特的物理化学性质和生理活性引起了国内外的广泛关注,其在废水处理、土壤和地下水修复、矿物浮选、动植物生长以及生物医学等领域具有良好的发展空间和应用前景。近年来,随着各类技术的不断进步,人们对纳米气泡的研究工作取得了一系列成果,尤其是在纳米气泡的形成机制和测定方法方面。文中概述了目前国内外纳米气泡常用的制备方法与检测手段,比较了不同类型纳米气泡的产生与检测方法的区别,最后对纳米气泡技术的发展应用进行了展望。

关键词 纳米气泡 产生方法 检测

中图分类号: TB383 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-0177(2021)02-0053-14

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2021.02.006

Research Progress on the Preparation and Determination of Nanobubbles

YUAN Kaiwei^{1,2}, WANG Xingya^{3,*}

(1. Key Laboratory of Interfacial Physics and Technology, Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. Shanghai Synchrotron Radiation Facility, Shanghai Advanced Research Institute, Shanghai 201204, China)

Abstract Nanobubbles have attracted much attention in domestic and overseas due to their unique physicochemical properties and physiological activities, while they have a wide range of development and application in many fields such as wastewater treatment, soil and groundwater remediation, mineral flotation, animal and plant growth, biomedicine. In recent years, with fast development of many technologies, a series of achievements have been made in the fundamental research of nanobubbles, especially for the formation mechanism of nanobubbles and measurement method of them. In this paper, the main methods for the generation and detection of nanobubbles in domestic and overseas currently are summarized. Different generation and detection methods of bulk/interfacial nanobubbles are also compared. Finally, development and application of nanobubbles are prospected.

Keywords nanobubbles generation method determination

纳米气泡是指吸附在固液界面或存在于体相溶液中的超细气泡,这2种不同状态下的气泡通常被称作界面纳米气泡和体相纳米气泡,它们的曲率半

径一般在几十~几百 nm^[1]。由于尺寸非常小,它们与常见的宏观气液体系有着明显的不同,纳米气泡具有存在时间长、在水中的上升速度可以忽略不计、内部压力极高等特点,这些特点为它的应用提供了基础^[2]。

如今,纳米气泡在各个行业的使用越来越广泛。例如:利用纳米气泡容易吸附在矿物表面使其聚合上浮的特点进行矿物浮选^[3];利用纳米气泡可以促

[收稿日期] 2020-09-15

[作者简介] 原恺薇(1993—),女,博士,研究方向为纳米材料与纳米生物学,E-mail:yuankaiwei@sinap.ac.cn。

[通信作者] 王兴亚(1990—),男,助理研究员,主要从事同步辐射软X射线技术、纳米气泡基本性质和应用、界面科学的研究,E-mail:wangxingya@zjlab.org.cn。

进高级氧化反应来进行废水处理、土壤和地下水修复^[4];利用纳米气泡提高溶液气体含量促进动植物生长^[5];利用纳米气泡作为造影剂来增强超声显影^[6]等。随着研究和应用的不断深入,人们对纳米气泡的认识逐步提升,也意识到纳米气泡的制备是研究气泡特性与扩展应用领域的前提,良好的制备思路和成熟的制备技术是推动纳米气泡技术研究和发展的关键因素;同时,准确的检测技术能够更好地使用纳米气泡提供强有力的保障。本文对目前已经发展形成的纳米气泡的生成及检测方法进行介绍和总结,希望能让更多人了解并加入纳米气泡这一新兴领域,为纳米气泡今后的发展提供帮助。

1 纳米气泡的制备

1.1 界面纳米气泡的制备

界面纳米气泡通常附着在固体表面。因此,它的形貌并非呈圆球状,大多为球冠状,其高度通常在1~100 nm,横向半径在50~500 nm^[7]。常见的制备界面纳米气泡的方法为溶液替换法、水溶液电解法和电磁波照射法等。

1.1.1 溶液替换法

替换法产生纳米气泡的机理是利用气体在不同溶液中溶解度的不同,保证替换过程的封闭性,使其局域释放过饱和气体。溶液替换法包括醇水替换法、盐水替换法^[8-9]和冷热水替换法^[10]。其中,醇水替换法是最常见也是重复性及稳定性最好的方法。

Lou 等^[11]最早使用醇水替换方法生成界面纳米气泡。试验中,先用玻璃注射器将乙醇注入到一个密封的液体槽中,然后再用去离子水替换乙醇,气泡在乙醇替换水溶液的过程中产生。主要原理是利用气体在乙醇和水中溶解度的差异,由于气体在乙醇中的溶解度更高,在水替换乙醇的过程中,界面附

近的乙醇/水中溶解的气体分子因过饱和而被释放并聚集在固体表面,从而形成纳米气泡(图1)。2015年,Peng 等^[12]根据醇水替换法的原理,将水或乙醇替换成其他有机溶剂(如2-羟基-2-甲基丙苯酚,HMPP);参照溶剂的三元体系相图,在溶剂替换过程中可控地产生了大量的纳米液滴,利用不同的试验条件,可控制纳米液滴的生长尺寸和排列分布。

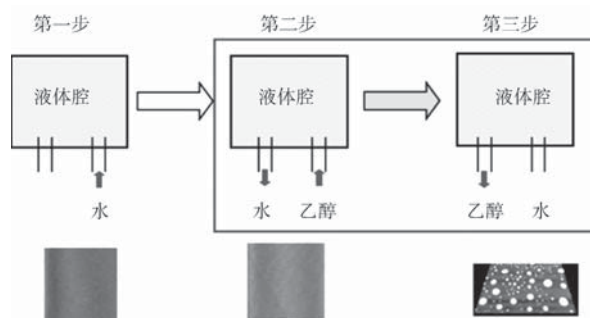


图1 醇水替换法产界面纳米气泡^[13]

Fig. 1 Interface Nanobubbles Generated by Solvent Exchange Method^[13]

1.1.2 水溶液电解法

将某些离子水溶液进行电解时,电极的两侧会分别形成氢气和氧气,这里的电解质不参与电化学反应,仅起到传递电荷的作用,如式(1)。

电解过程会产生大量的气体。其中,在阴极会产生氢气,在阳极会产生氧气,如式(2)~式(3)。这是一个比较纯净的反应体系,整个过程不会引入外部物质。2006年,Zhang 等^[14]采用电化学方法,在石墨表面生成了许多大小不一的界面纳米气泡,发现这些气泡(包括氧气、氢气)的形成与施加电压的大小和电解时间相关,如图2所示。

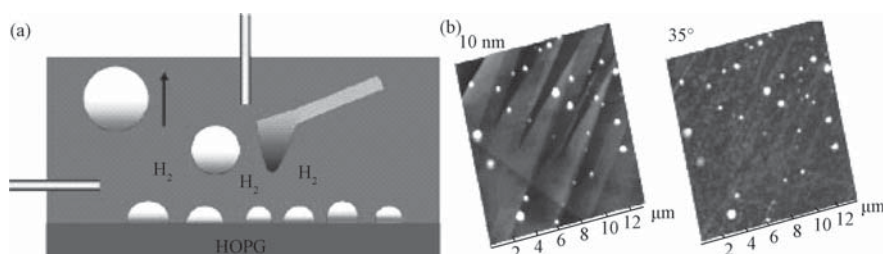
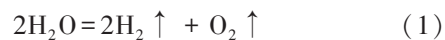
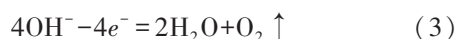


图2 电解法产生界面纳米气泡^[14] (a)在HOPG表面电解生成界面纳米气泡的示意图;

(b)利用电解法生成的界面纳米气泡的AFM图像

Fig. 2 Interface Nanobubbles Generated by Electrolytic Method^[14] (a) Schematic Diagram of Interface Nanobubbles Generated by Electrolysis Method on HOPG Surface; (b) AFM Image of Interface Nanobubbles Generated by Electrolytic Method



1.1.3 电磁波照射法

电磁波照射法原理同电解法,在不引入外部杂质的前提下于水中产生大量的气体分子,部分气体分子因未能及时溢出水面或溶解于水中形成纳米气泡。电磁波中的光子携带能量,直接照射水中的疏水界面后会加大水中气体溢出的概率。2016年,

Wang 等^[15]利用微波辐射浸没在含氧量较高的水溶液中的石墨表面,通过微波的热效应和非热效应促使其生成界面纳米气泡,如图3所示。试验结果表明,经过120 s的微波照射,石墨表面会出现大量粒径在200~600 nm的界面纳米气泡。随后,经过12 h的原子力显微镜扫描,氧气纳米气泡依旧稳定存在,表明界面纳米气泡十分稳定。

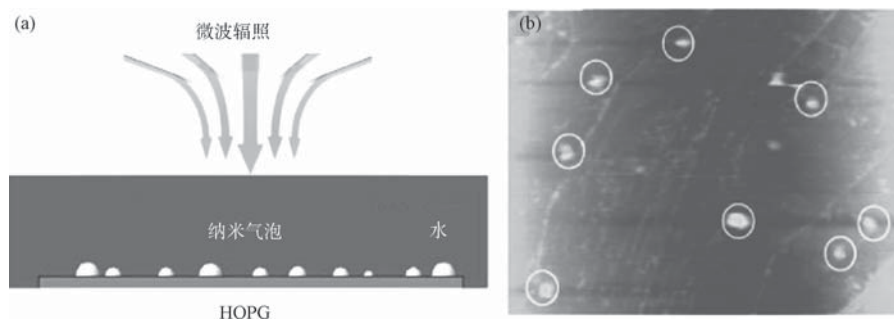


图3 电磁波照射产生界面纳米气泡^[15] (a)电磁波照射法产生界面纳米气泡的原理; (b)利用电磁波照射法产生的界面纳米气泡的AFM图像

Fig. 3 Interface Nanobubbles Generated by Electromagnetic Wave Irradiation Method^[15] (a) Schematic Diagram of Interface Nanobubbles Generated by Electromagnetic Wave Irradiation Method; (b) AFM Image of Interface Nanobubbles Generated by Electromagnetic Wave Irradiation Method

1.2 体相纳米气泡的制备

1.2.1 基于空化原理的产生方法

空化现象是指液体内部局部压力降低时,液体内部或固液交界面上气体形成空穴(空泡)、发展变大,并最终溃灭的过程^[2]。根据降低压力的方式不同,可以将空化分为水动力空化和声空化。

(1)水动力空化

当运动的流体受到的压力减小时,会出现汽化并产生气泡。局部压力的增加会使产生的气泡内

爆,形成水动力空腔,这一过程产生的气泡的大小可以通过控制施加在流体上的压力、温度等来实现^[2]。同时,基于水动力空化原理的机械切割法因其具有较低能耗及较高产量,被广泛应用于体相纳米气泡的制备。机械切割法的原理是通过高速搅拌溶液,使有限空间内的气体和液体能够充分混合并进一步空化形成气泡。2017年,Rubio 等利用基于机械剪切法制造的流体空化管,成功产生了体相纳米气泡,探究了产生高浓度体相纳米气泡的条

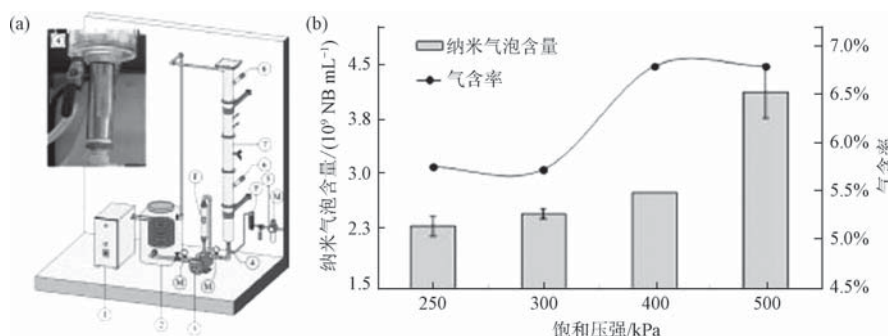


图4 机械切割法产生体相纳米气泡^[16] (a)机械切割法产生体相纳米气泡的原理图; (b)操作压力对体相纳米气泡浓度的影响

Fig. 4 Bulk Nanobubbles Generated by Mechanical Shearing Method^[16] (a) Schematic Diagram of Mechanical Shearing Method for Generating Bulk Nanobubbles; (b) Effect of Operating Pressure on the Concentration of Bulk Nanobubbles

件^[16],如图4所示。结果表明:在合适的气液比下,气液界面张力越低,持气率越高,产生的体相纳米气泡浓度相对较高。这一结果扩大了流体空化管的应用范围,在体相纳米气泡的辅助下,流体空化管的浮选效率得到提高,矿物或污染物颗粒的回收率增强。

(2) 声动力空化

空化作用是超声波清洗系统的主要原理。具体来说:在超声波的作用下,液体内部出现局域性的拉伸应力,进而形成负压,压强的降低使得本来溶解在

溶液中的气体变成过饱和状态,从溶液中析出成核,形成小气泡;当拉伸应力过大时,甚至可以直接将溶液撕开形成空洞^[17]。Nirmalkar等^[18]利用空化效应制备了体相纳米气泡,并探究了其在水和有机混合溶液中的稳定性变化,如图15所示。试验进一步确定了,空化效应可以在水中或有机溶液中形成体相纳米气泡的结论,且发现随着乙醇比例的增加,纳米气泡的稳定性先增后减,在乙醇含量为20%时,气泡浓度达到最高。

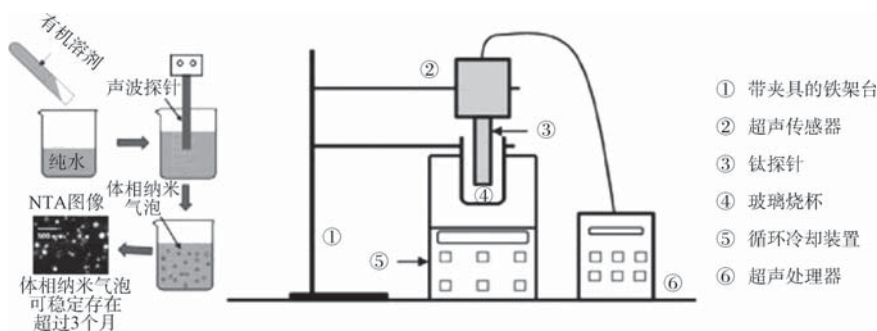


图5 超声空化法产生纳米气泡^[18]

Fig. 5 Bulk Nanobubbles Generated by Ultrasonic Cavitation^[18]

1.2.2 压力变化产生法

(1) 减压法

减压法是一种实验室常用的制备体相纳米气泡的方法,原理是通过增加和降低压力来改变气体溶解度,进而控制纳米气泡的产生。当压力增加时,气体的溶解度增加,更多的气体以溶解的形式储存在液体中;当压力迅速降低时,气体会从溶液中析出,并形成气泡^[19]。2016年,Azevedo等^[20]利用减压法,在含有不同浓度 α -萘二醇的溶液中产生了体相纳米气泡,同时分析了影响体相纳米气泡生成数量

的因素,如图6所示。结果表明,溶液中生成的体相纳米气泡的浓度取决于水/空气饱和压力和溶液表面张力2个因素,表面张力越低,产生的气泡越多。Fang等^[21]在2018年,通过减压法在气体浓度较低条件下,生成了稳定的体相纳米气泡;同时,研究减压时间对体相纳米气泡产生的影响,结果显示,随着减压时间的增加,体相纳米气泡的浓度先增加后减小。这一结果揭示了关于体相纳米气泡独特行为的新信息,为理解它们的形成和稳定机制以及它们的应用提供了帮助。

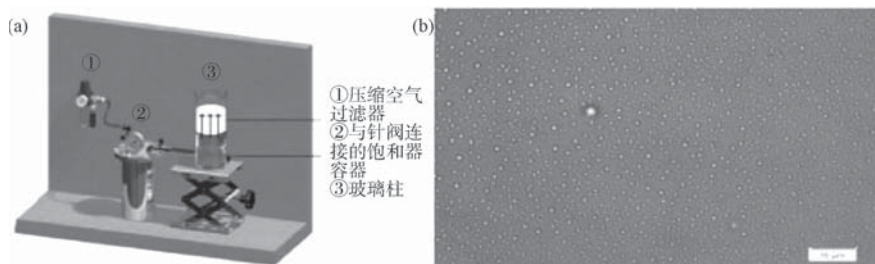


图6 减压法产生体相纳米气泡^[20] (a)减压法产生体相纳米气泡装置示意图;

(b)显微镜下的经亚甲基蓝染色的体相纳米气泡

Fig. 6 Bulk Nanobubbles Generated by Decompression Method^[20] (a) Schematic Diagram of the Device for Generating Bulk Nanobubbles by Decompression Method; (b) Photomicrograph of Bulk Nanobubbles with Methylene Blue Dye

(2) 周期性压力变化法

周期性压力变化法是在减压法基础上进一步发

展的新方法,主要是通过前后移动活塞来产生体相纳米气泡。活塞的往复运动周期性地改变 U 形管内的压力(图 7),压力的变化导致气体溶解和析出。值得注意的是,这种方法需要被压缩的溶液提前达到气体饱和状态。

2019 年,李英课题组通过周期性压力变化仪器,在水中生成了具有优异稳定性的氮气纳米气泡^[22],这些气泡可以在常温常压下稳定 48 h,且 Zeta 电位基本保持不变;利用该方法,还制备了氧气纳米气泡和二氧化碳纳米气泡;此外,研究了恒定频率下,压力变化的时间对纳米气泡形貌的影响,结果表明,随着作用时间的延长,纳米气泡的尺寸会逐渐减小。作者猜测这可能是不同压力条件下纳米气泡收缩率和生长速率的差异所致。该方法也为制备尺寸可调节的体相纳米气泡提供了一种思路,对于体相纳米气泡的性质研究有着重要意义。

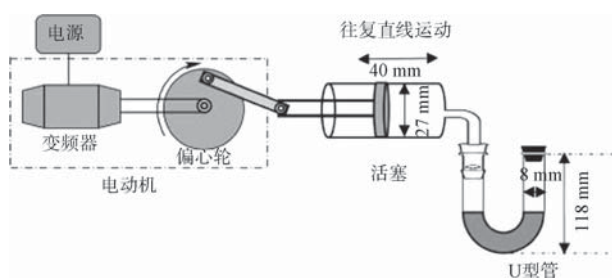


图 7 周期性压力变化法产生体相纳米气泡^[22]

Fig. 7 Schematic Diagram of Bulk Nanobubbles Generated by Periodic Pressure Change Method^[22]

1.2.3 多孔膜吸附透气法

多孔膜吸附透气法制备体相纳米气泡的思路来源于目前已经广泛应用的微米或大气泡的制备方法,原理是以膜作为液体和气体分离的介质,通过多

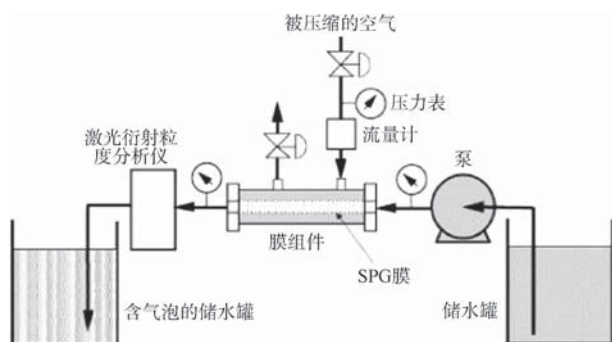


图 8 多孔膜系统制备体相纳米气泡示意图^[25]

Fig. 8 Schematic Diagram of Bulk Nanobubbles Generated by Porous Membrane System^[25]

孔膜的孔将气体压入流动的液体中,如图 8 所示^[23-25]。2018 年,Taha Marhaba 课题组通过向纳米孔陶瓷膜注入高压力的空气、氮气和氧气等气体,在水中观察到了体相纳米气泡的形成^[26]。试验结果同时表明:注入气体的压力会影响体相气泡的尺寸和 Zeta 电位,且体相纳米气泡的尺寸会随膜孔径的增大而增大,采用疏水性孔膜会使产生的体相纳米气泡尺寸减小,Zeta 电位降低。

2 纳米气泡的检测方法

2.1 界面纳米气泡的检测手段

由于纳米气泡的尺寸极小,动力学过程极其迅速,需要使用具有一定时间分辨率与空间分辨率的研究手段才能完成测量。在近几十年的研究中,已经发展出了众多各有特点的检测方法,根据这些方法提供的信息,可以将它们大致分为两类。

第一类测量手段具有优异的空间分辨率,其中除最典型的原子力显微镜(atomic force microscopy, AFM)^[27-29]外,常用的显微镜包括高分辨荧光显微镜(high-resolution fluorescence microscopy,)^[30]、全息内反射荧光显微镜(total-internal-reflection-fluorescence microscopy, TIRFM)^[31-33]及干涉增强反射显微镜(interference enhanced reflection microscopy, ERM)^[34]、透射电子显微镜(transmission electronic microscopy, TEM)^[35-37]、扫描透射电子显微镜(scanning transmission electron microscopy, SEM)也被用于纳米气泡的检测^[38]。第二类气泡检测方法的分辨率较第一类较差,但能够通过检测样品折射率的变化或分析样品的化学成分,间接推断纳米气泡的存在。这些方法包括衰减全内反射傅里叶红外光谱(attenuated total reflection Fourier transform infrared spectra, ATR-FTIR spectra)^[29,39]、表面等离子体共振(surface Plasmon resonance, SPR)^[39-40]和石英晶体微天平(quartz crystal microbalance, QCM)^[29,41]。此外,小角散射(small angle X-ray scattering, SAXS)^[42]和中子反射(neutron reflectivity measurements)^[43-44]等手段也可以用来观察界面纳米气泡。

2.1.1 原子力显微镜

从 2000 年世界第一张纳米气泡的直接观测图片^[28]出现到如今,这 20 年的科学研究中,原子力显微镜(AFM)一直是检测界面纳米气泡的重要手段。不但可以获得气泡的高度、形貌和分布,还可以通过改变扫

描参数,观察纳米气泡在不同外力和扰动下的变化。

AFM 的工作原理是利用带针尖的微悬臂探测针尖与样品间的相互作用,力的大小和性质随着针尖与样品间距离的变化而变化,从而获得样品的表面信息。AFM 可以被称为最早发现并用于研究界面纳米气泡的检测手段,能够提供许多界面纳米气泡的特征信息,在对界面纳米气泡基本性质的研究方面发挥了巨大作用。常见的 AFM 扫描模式是轻敲(tapping)模式。胡钧课题组采用此模式在早年研究了纳米气泡在水下的各类行为,包括脱气水和温度对气泡变化的影响等^[11,45]。近年来,随着 AFM

技术的进一步改进,许多功能更强、更稳定、时/空间分辨更高的扫描模式被开发出来。赵彬钰等采用峰值力轻敲模式(peakforce QNM)定量分析了纳米气泡的硬度信息,测得纳米气泡的硬度为 60~120 pN/nm,接近水的表面张力(72 pN/nm),并进一步研究了乙醇浓度对纳米气泡和气层的影响^[46]。德国锡根大学的 Schönher 课题组使用原子力显微镜系统性地研究了界面纳米气泡的基本物理性质,包括给出不同亲疏水性质的针尖与纳米气泡的作用机理^[47-50]。图 9 为在力曲线的不同阶段,针尖与纳米气泡的相互作用情况。

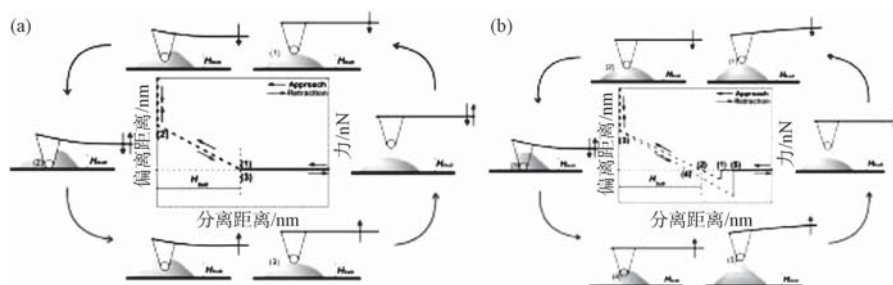


图 9 AFM 中不同疏水性针尖对针尖-气泡相互作用的影响^[47] (a) 疏水针尖; (b) 亲水针尖

Fig. 9 Tip-Nanobubble Interactions under AFM Tips with Different Hydrophobicity^[47]

(a) Hydrophobic Tip; (b) Hydrophilic Tip

尽管 AFM 对界面纳米气泡体系的研究十分合适,但由于其不能提供被测物质的化学信息,其研究存在局限性。未来 AFM 与其他检测手段联用技术(包括红外、拉曼等)有望弥补这个缺陷。

2.1.2 光学显微镜

与 AFM 相比,光学显微镜具有无干扰、成像速度快以及可以直观检测动态化学特征等优势。Karpitschka 等^[34]将干涉增强反射显微镜(IERM)技术引入纳米气泡的研究中,利用 IERM 观察并研究了利用醇水替换法在硅表面产生的界面纳米气泡;同时,将 IERM 获得的数据与 AFM 数据进行了原位对照,通过对比,发现纳米气泡的生成速度很快,一般在醇水替换操作后的数秒内便会生成,而气泡形成的必要条件中并不包含固定的成核点这一因素。该试验也从侧面印证了纳米气泡的存在,为纳米气泡并不是 AFM 扫描成像过程中由于针尖的扰动而形成的产物这一观点提供了有力论据。

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^[51]。利用罗丹明 6G(R6G)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,研究人员可以对纳米气泡进行荧光标记成像^[31]。相较于明场光学显微镜,荧光显微镜的分辨率进一步提高。全内反射荧光显微镜(TIRFM)相较于宽场照明的方法,由于激发光只会照射到距离界面处约 100 nm 以内的荧光分子,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更有效的成像。

TIRFM 技术检测到的荧光强度与纳米气泡表面积成正比。因此,荧光信号能够实时反应纳米气泡的状态。基于该方法,Su 等^[52]观察了单个 CdS 纳米颗粒在光催化条件下产生氢气纳米气泡的动态过程(图 10),测量了单颗粒 CdS 催化剂的表面荧光强度变化,以此作为依据,分析气泡的生长动力学过程,最终推测单颗粒 CdS 催化剂的催化活性。试验发现,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。

2.1.3 电子显微镜

电子显微技术(electron microscopy, EM)是利用电子光学系统进行显微成像与原位分析的技术。由于电子具有更短的德布罗意波长,使用电子束光源

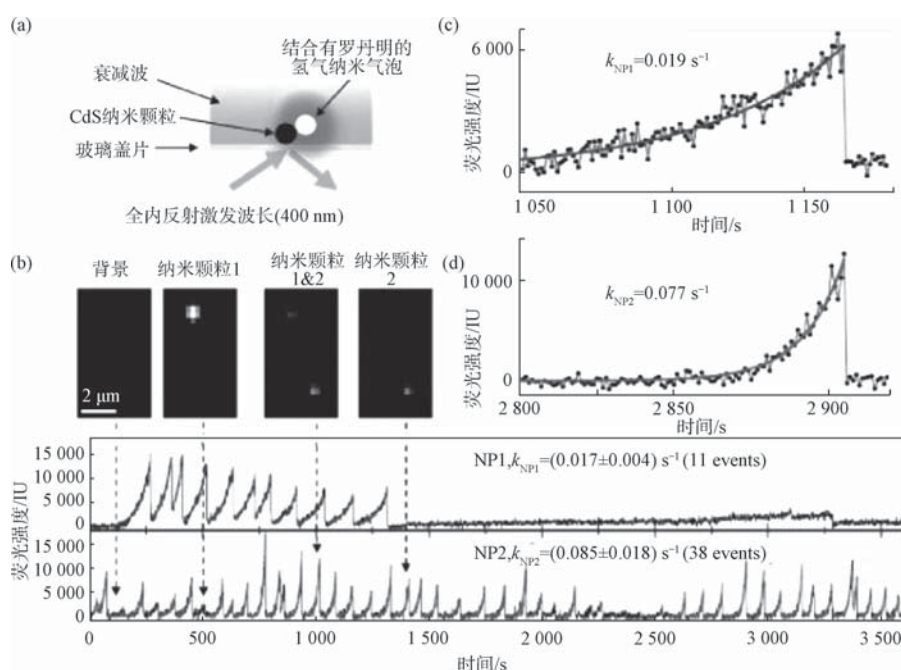


图 10 全内反射荧光显微镜对单个 CdS 纳米颗粒产生的氢气纳米气泡进行成像^[52] (a) 成像装置示意图; (b) 不同情况下的荧光成像; (c) ~ (d) 产生氢气纳米气泡时测得的荧光强度谱

Fig. 10 Imaging of H₂ Nanobubbles Generated by Single CdS Nanoparticle with TIREM^[52] (a) Schematic Diagram of Set-Up; (b) Fluorescence Images at Different Conditions; (c) ~ (d) Fluorescence Intensity as H₂ Nanobubbles Appeared

的显微镜与传统的光学显微镜相比具有更高的分辨率。

Shin 等^[35]在 2015 年利用超高真空透射电子显

微镜 (TEM) 观察到受限空间内水中的纳米气泡 (图 11), 将极少量的水封装于石墨烯薄膜中, 在折叠的石墨烯液槽处发现了直径在 5~15 nm 的纳米气泡,

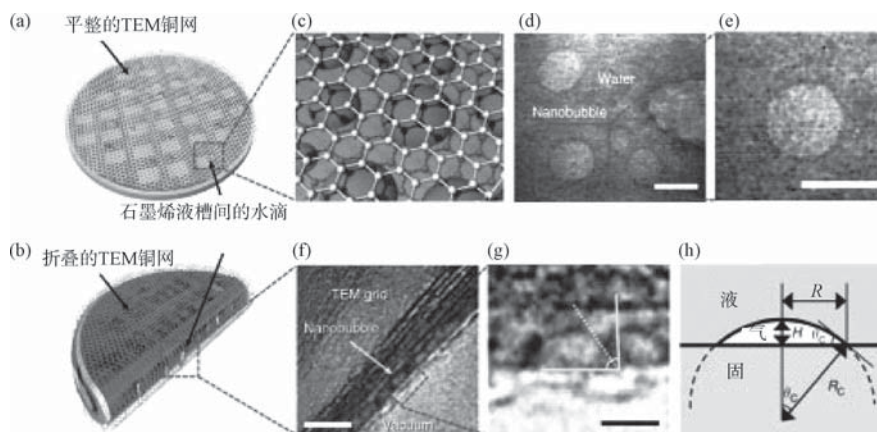


图 11 利用 TEM 观测界面纳米气泡^[35] (a) ~ (b) 平整的和折叠的石墨液体薄膜电池; (c) (a) 的局部放大示意图; (d) ~ (e) 通过超高真空 TEM 获得的界面纳米气泡的原位快照图像; (f) ~ (g) 不同比例尺寸下观测到的界面纳米气泡的接触角均在 60°~90°[(f) 的比例尺为 10 nm], (g) 的比例尺为 5 nm]; (h) 界面纳米气泡在固体表面的示意图及其结构参数 [包括表面半径 (R)、接触角 (θ_c)、曲率半径 (R_c) 和高度 (H)]

Fig. 11 Interface Nanobubbles Observed by TEM^[35] (a) ~ (b) Flat and Folded Graphene Liquid Batteries; (c) Partial Enlarged Schematic Diagram of (a); (d) ~ (e) In-Situ Snapshot Images of Interface Nanobubbles Obtained by Ultra-High Vacuum (UHV) TEM; (f) ~ (g) Contact Angles of Interface Nanobubbles Observed at Different Scales, All for 60°~90° while Scale of (f) was 10 nm and (g) was 5 nm; (h) Schematic Image of Interface Nanobubble on Solid Surface and Its Structural Parameters Including Surface Radius (R), Contact Angle (θ_c), Curvature Radius (R_c) and Height (H)

通过气泡的侧面图像估算了气泡的接触角大小。试验还发现了气泡之间不同类型的动态融合过程。结果表明:当2个尺寸大小存在明显差异的气泡进行融合时,这个过程遵循奥斯瓦尔德熟化规律;当2个尺寸相近的气泡进行融合时,两者会以界面破裂重组的方式来完成这一过程。

扫描电子显微镜(SEM)是一种介于透射电子显微镜和光学显微镜之间的观察手段,其使用聚焦高能电子束来扫描样品,在光束物质间相互作用的过程中,使样品的某种物理信息被激发出来,通过收集、放大这些信息,并将它们进行二次成像,来达到对物质微观形貌表征的目的^[53]。Switkes等^[38]在2004年便利用SEM来观察界面纳米气泡,将常用于生物研究中的快速冷冻方法同SEM技术联合起来,通过将浸没于水中的疏水基底与溶液一同快速冷冻,使样品的真实形貌得以保存,再使用SEM对样品进行观察。冷冻样品的SEM图像显示,疏水基底与饱和水的冷冻界面存在许多空穴,其横向尺寸均在50~500 nm,而进一步对样品进行AFM成像,发现AFM的试验结果与这些空穴的大小相吻合,但单独的疏水基底与脱气水的冷冻产物则观察不到这种结构。

2.1.4 电化学方法

电催化过程往往伴随着气体的生成,这些气体

大多以气泡的形式存在于反应体系中。气泡在电极表面的覆盖会减小电极有效面积,从而引起电解过程中电流、电势等信号的变化,而这些动态的电信号恰好可以用于追踪纳米气泡的产生以及形态的变化等过程。

纳米盘状电极是一种具有特殊结构的纳米探针电极,由石英毛细管封装的纳米电极通过拉制与抛光制成,最终的外露电极表面直径在几~几百nm^[54]。当纳米电极上进行电还原(或氧化)反应时,纳米气泡的生成使得电极表面传质过程受阻,进而导致电流信号急剧下降,这便可以用来反馈纳米气泡的产生。由于纳米圆盘电极的尺寸很小,能够提供的成核位点极为有限,使其在观察单个纳米气泡的动态行为方面具有独特的优势。White课题组^[55-59]采用这种方法开展了一系列的研究工作,使用铂、金等纳米盘状电极进行电解产气反应,使其表面上形成单个纳米气泡,并通过电流信号的变化来反馈纳米气泡的形成、生长和破裂过程;同时,分析了不同尺寸纳米电极与成核电流之间的关系,结果显示,即使是不同气体类型的纳米气泡,其成核电流与纳米电极半径均呈现一定的正比例关系^[56,60-63];除此之外,将电化学信号与经典成核理论相结合,计算出电极表面纳米气泡的成核临界尺寸、接触角、成核速率及活化能等信息^[57](图12)。

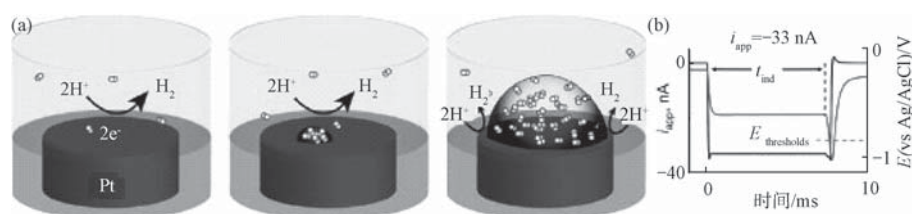


图12 纳米圆盘电极观测界面纳米气泡^[57] (a) 纳米盘状电极表面单个界面纳米气泡的生成过程示意图;
(b) 恒流法测量界面纳米气泡的成核时间

Fig. 12 Interface Nanobubbles Observed by Nanodisk Electrode^[57] (a) Schematic Illustration of Generation Process of Single Interface Nanobubble on Nanodisk Electrode; (b) Galvanostatic Method for Determining Nucleation Time of Interface Nanobubble

扫描电化学池显微镜(scanning electrochemical cell microscopy, SECCM)近年来也被用于检测电解界面纳米气泡,最早由英国Warwick大学Unwin课题组基于SECM改进发展而来^[64]。SECCM使用的探针是带有参比电极的双管式毛细管(pipette),毛细管的每个通道中均充满电解质溶液。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,而通过电信号就能记录纳米气泡的形成过程。

Wang等^[65]通过SECCM,在纳米孔径毛细管中测量了Pt多晶表面纳米气泡的成核过程,结果表明,通过SECCM得到的循环伏安曲线具有一些特征电流峰位,而这些电流峰则对应毛细管探针内界面气泡的成核与生长过程(图13)。

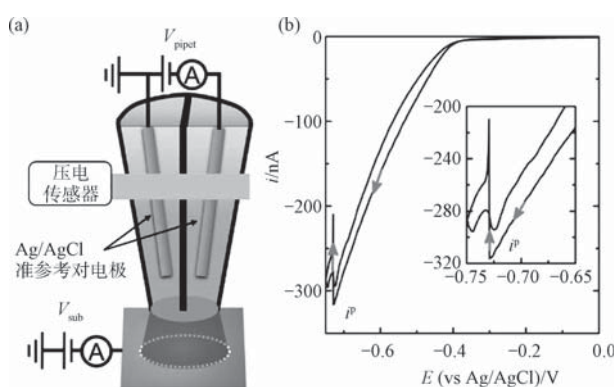


图 13 扫描电化学池显微镜检测界面纳米气泡^[65]

(a) 扫描电化学池显微镜与微量毛细管联用装置图;

(b) 利用 SECCM 观察到的界面纳米气泡的峰状循环伏安图

Fig. 13 Interface Nanobubbles Observed by SECCM^[65]

(a) Schematic Illustration of SECCM; (b) Peak Featured Voltammogram of Interface Nanobubbles Observed by SECCM

2.1.5 红外谱学

水溶液本身会对红外光强烈吸收,且大部分气体(如氮气、氧气等)并不在红外光吸收范围内,故目前红外谱学对于纳米气泡体系的研究仅限于二氧化碳气泡体系。Zhang 等^[39]在 2012 年研究了二氧化碳饱和水溶液在疏水表面的红外光谱,测得了气相二氧化碳信号;在 2015 年,进一步测量了使用替换法生成的界面纳米气泡溶液体系,试验中先测量饱和和二氧化碳水替换形成的气泡界面附近的红外光谱,然后利用空气饱和水对二氧化碳溶液进行替换,发现气泡界面的二氧化碳红外信号大幅减弱,这说明水溶液中纳米气泡与外界环境存在气体交换^[66]。由于空间分辨的限制,红外光谱测量的信号并不一

定来源于单个纳米气泡,而是测量区域的平均信息。

2.1.6 同步辐射 X 射线技术

同步辐射(synchrotron radiation)是速度接近光速($v \approx c$)的带电粒子在磁场中沿弧形轨道运动时发出的电磁辐射,由于其最初在同步加速器上被观察到,便将其称为“同步辐射”或“同步加速器辐射”^[67]。同步辐射 X 射线具有宽波段、高平行度、高亮度、高偏振性、高稳定性、窄脉冲等优异的特点。近些年,同步辐射技术快速发展,为物理化学、生物科学、材料能源、电子工业等领域带来了极大的便利^[68]。

软 X 射线显微成像技术(scanning transmission soft X-ray microscopy, STXM)属于同步辐射 X 射线技术,主要采用波长在 0.1~10 nm 的电磁波来对样品进行成像^[69]。当样品受到 X 射线的照射时,光会与物质相互作用并发生吸收和散射,从而导致 X 射线的振幅与相位发生变化,通过收集并检测这些信息来对样品的显微图像进行推算和构建。Zhang 等^[70]在 2013 年使用 STXM,直接观测到六氟化硫(SF_6)纳米气泡,通过扫描 890 eV 和 697 eV 这两个气体特征能量位置,发现纳米气泡与周围环境具有明显的衬度差别,从而确定了 STXM 用于纳米气泡检测的可行性;后来,继续使用 STXM 技术研究电化学法制备的界面纳米气泡,并首次获取了单个纳米气泡内部和外部水环境中的气体化学组成和气体状态等信息^[71](图 14);同时,发现纳米气泡的内部气体处于一个高密度聚集的状态,其密度是空气密度的数 10 倍以上。

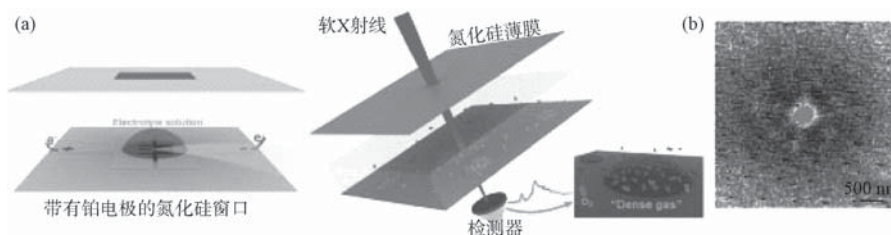


图 14 STXM 观测界面纳米气泡^[71] (a) 电解水产生的高浓度氧纳米气泡的 STXM 测量示意图; (b) 537 eV 下单个纳米气泡图像

Fig. 14 Interface Nanobubbles Observed by STXM^[71] (a) Schematic Illustration of STXM Measurement of High Density of Oxygen Nanobubbles Produced by Water Electrolysis; (b) Image of a Single Nanobubble Recorded at 537 eV

2.2 体相纳米气泡检测手段

体相纳米气泡一般悬浮于水溶液之中,位置飘摇不定,想要准确地对单个气泡进行追踪测量难度

很大,这就导致一些适用于检测界面纳米气泡的手段并不能运用到体相纳米气泡的检测上。近 10 年来,得益于高精度激光技术的快速发展,人们对溶液

中悬浮纳米颗粒的测量日趋成熟,体相纳米气泡的测量和研究得到快速推进。

2.2.1 动态光散射技术

动态光散射(dynamic light scattering, DLS)作为公认的纳米材料与胶体分散体系的表征技术,常用于测量溶液或胶体悬浮液中纳米颗粒的尺寸和粒径分布^[72-73]。DLS 也被称为准弹性光散射(quasielastic light scattering, QLS)或光子相关光谱(photon correlation spectroscopy, PCS)^[73-74],原理是通过测量溶液中做布朗运动微粒的扩散系数来获得微粒的粒径大小及分布等信息。具体来说,当仪器激光光束照射样品时,同入射光相比,散射光的强度会发生细微的变化,由于样品不停做布朗运动,散射光发生多普勒频移。通过测量样品散射光强度起伏的变化,便可得到样品的颗粒大小等信息。分子扩散数值是这种发生在微秒或毫秒级的光强涨落波动的直接原因,这个数值同时与分子的流体力学半径有关。由于颗粒在溶液中受到液体分子间的撞击后均做布朗运动,颗粒的流体力学半径越大,其所做布朗运动就越慢,反之则越快,通过这一方式便能获得颗粒的扩散速率,从而进一步计算颗粒的粒径大小。

在 2001 年—2009 年, Kikuchi 等^[75-78]研究了电解法产生纳米气泡的整个过程,试验中电解产生气体,使得阴极溶液中的氢气、阳极溶液中的氧气气体过饱和。在阴极溶液中,利用 DLS 检测到直径为 10~600 nm 的颗粒,并发现这些颗粒至少可以稳定保持 4 h。在阳极溶液中,检测到许多直径为 30 nm 的颗粒,通过 3 d 的分时测量,发现颗粒的尺寸逐渐增加到了 250 nm; 5 d 后,这些颗粒消失。推断,阳极和阴极溶液中的颗粒分别是氧气和氢气纳米气泡。这项研究观察到的纳米气泡的存在时间表明,纳米气泡并没有如 Epstein-Plesset 理论中的预期,而是会快速与周围的溶液达到平衡,十分稳定。

2.2.2 纳米颗粒追踪技术

由于动态光散射测得的是颗粒的平均值,如果溶液内部粒子的粒径分布差异较大,试验测量的误差就会比较大,数据的重复性也会较差。为了解决 DLS 的这些问题,纳米颗粒追踪技术(nanoparticle tracking analysis, NTA)应运而生。NTA 技术是英国马尔文公司于 2013 年推出的粒子探测技术,其主要原理如图 15 所示。通过直接记录样品中经过激光

散射后纳米颗粒物的运动轨迹,利用 Stokes-Einstein 方程[式(4)]计算样品中每个颗粒物的粒径,从而获得颗粒的真实浓度及颗粒在激光照射下的散射强度等参数。这项技术能够对微观体系中纳米级颗粒物的真实状态,如种类、数量变化、颗粒粒径及分散性好坏进行精准的分析。目前,在纳米颗粒、胶体、蛋白结晶和囊泡领域应用广泛,因其具有样品需求量少、可重复性强、检测速度快等优势,也被用于测量体相纳米气泡。和原子力显微技术一样,NTA 技术也不能给出探测粒子的化学信息,为了避免测量到错误的信息,纳米气泡测量需要设计相应的对照试验,避免引入污染物,从而排除得到错误信息的可能性。

$$D = \frac{kT}{3\eta\pi d} \quad (4)$$

其中: k ——波尔兹曼常数, $1.380\ 649 \times 10^{23}$ J/K;

T ——溶液的温度, K;

η ——溶液黏度, Pa·s;

D ——扩散系数, m^2/s ;

d ——每个粒子的直径, m。

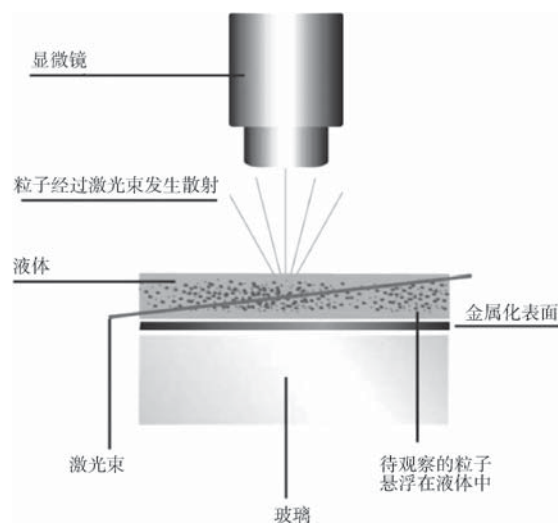


图 15 NTA 工作原理

Fig. 15 Working Principle of NTA

2.2.3 同步辐射小角散射技术

小角 X 射线散射 (small angle X-ray scattering, SAXS) 是在纳米尺度 (1~100 nm) 上研究物质结构的主要手段之一,研究试样在靠近 X 射线入射光束附近很小角度内的相干散射现象,散射角一般 $<5^\circ$ 。

普通 X 光源产生的 X 光强度较弱,极大地限制了 SAXS 的应用,在同步辐射出现后,采用同步辐射作为 X 光源,大大增强了 X 光强度,也使 SAXS 的应用得到了极大的扩展。Hammons 等^[79]利用 SAXS,研究通过 α 射线辐照注入铝箔中的氦气纳米气泡的浓度、尺寸及应变,结果表明,氦气纳米气泡的数量会随着氦气的不断增加而增加,说明辐照对材料的损伤同能量和浓度相关。

2.2.4 电子显微镜技术

电子显微镜技术由于对真空度、导电性和样品制备的要求,虽然具有超高的分辨率,但对在水溶液体系中的纳米气泡成像难度很高,只有少量的原位 wet-TEM 能被用于研究纳米气泡体系^[80]。近年来,通过将电子显微镜技术与其他样品制备的方法等联用,实现了对体相纳米气泡的检测。

Li 等^[81]利用低温电子显微镜(cryo-electron microscopy, cryo-EM)在两层碳膜之间的无定形冰中观察到了化学反应产生的氮气纳米气泡。气泡的冷冻电镜图像展现了与理论预测相同的特征。这种方法具有良好的空间分辨率,可以对体相纳米气泡进行直接成像,但冷冻可能会对样品的实际状态造成一定的影响。

暗场散射显微镜(dark-field microscopy, DFM)可以测量来自体相纳米气泡本身散射信号的变化,实现对单个体相纳米气泡原位、实时及动态的检测^[82]。在暗场成像中,发生瑞利散射的纳米粒子处会出现明亮的光学图像,而背景则呈现一个黑暗视野,因此 DFM 具有优异的信噪比。Jin 等^[83]通过 DFM 直接观测到了体相纳米气泡的动态演化过程,记录了体相纳米气泡的形成过程、在水中的运动以及塌陷的过程。这项工作表明,体相纳米气泡是在微米气泡收缩后形成的。与其他技术相比,DFM 技术具有不引入外部杂质、较高的空间和时间分辨率等优势,可以实时监测体相纳米气泡的动态变化。

2.2.5 其他检测技术

共振质量测量法(resonant mass measurement, RMM)主要依靠一个可以检测质量变化的机械共振结构,样品质量的增加或减少会导致结构共振频率的上升或下降,进而测量样品的质量。2007 年, Burg 等^[84]介绍了一种通过悬臂共振(suspended microchannel resonator)的微流体装置(microfluidic device)精确测量溶液中粒子质量的方法。悬浮颗粒

通过微流体通道时会改变共振器的整体质量,共振频率改变,通过测量共振频率对基准线的偏移,就可以计算粒子的质量。Alheshibri 等^[85]在 2018 年利用 RMM 技术对体相纳米气泡在受压条件下质量的变化进行了测量,并通过该技术对纳米颗粒和体相纳米气泡进行了区分。

3 总结与展望

关于纳米气泡的研究已经进行了 20 多年,纳米气泡展现出来的超强稳定性和高传质效率等特点刷新了人们过往对于气泡的传统观念,使得气泡的应用范围不断扩大,未来人们将对纳米气泡的潜在特性进行更深层次的探索,使微纳米气泡在各个领域的应用效率进一步提升。当然,虽然目前国内外纳米气泡技术已经取得了一些不错的成果,但是还是有很多问题亟待解决。例如,目前大部分方法所生成的纳米气泡数目仍然很少,且受很多因素(如电解质、pH、水温、发生装置结构和原理等)的制约,制备的气泡尺寸不均匀,稳定性相对也较差。在后续的研究中,可以将稳定生成一定量级的纳米气泡作为纳米气泡研究的重点,同时也要注意节能环保,用更低的能耗制备更多的纳米气泡,为后续纳米气泡的大规模应用提供基础。在纳米气泡的检测方面,国内需要制定更加全面的标准化流程,这不仅可以与国外的研究和产业对接,还可以规范市场,不断提高国内相关产业的产品质量。除此之外,也要发展自己的检测技术,用于对纳米气泡进行精准和快速的测量,填补国内精密仪表仪器这一方面的空缺。总之,纳米气泡技术有着巨大的应用前景和市场机遇,如果能够充分发挥国内外各领域研究从业人员的智慧,这一领域的关注度和影响力将会持续提高。

参考文献

- [1] ALHESHBRI M, QIAN J, JEHANNIN M, et al. A history of nanobubbles [J]. *Langmuir*, 2016, 32(43): 11086–11100.
- [2] THI PHAN K K, TRUONG T, WANG Y, et al. Nanobubbles: Fundamental characteristics and applications in food processing [J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2020, 95: 118–130. DOI: 10.1016/j.tifs.2019.11.019.
- [3] SCHUBERT H. Nanobubbles, hydrophobic effect, heterocoagulation and hydrodynamics in flotation [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2005, 78(1): 11–21.
- [4] ATKINSON A J, APUL O G, SCHNEIDER O, et al. Nanobubble technologies offer opportunities to improve water treatment

- [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2019, 52(5): 1196–1205.
- [5] POSTNIKOV A V, UVAROV I V, LOKHANIN M V, et al. Electrically controlled cloud of bulk nanobubbles in water solutions [J]. *PLoS One*, 2017, 12(7): e0181727. DOI: 10.1371/journal.pone.0181727. eCollection2017.
- [6] GAO Z, KENNEDY A M, CHRISTENSEN D A, et al. Drug-loaded nano/microbubbles for combining ultrasonography and targeted chemotherapy [J]. *Ultrasonics*, 2008, 48(4): 260–270.
- [7] MICHAILIDI E D, BOMIS G, VAROUTOGLOU A, et al. Chapter 4—Fundamentals and applications of nanobubbles [M]// KYZAS G Z, MITROPOULOS A C. *Interface Science and Technology*. Elsevier, 2019: 69–99.
- [8] LIU M, ZHAO W, WANG S, et al. Study on nanobubble generation; Saline solution/water exchange method [J]. *ChemPhysChem*, 2013, 14(11): 2589–2593.
- [9] GUO W, SHAN H, GUAN M, et al. Investigation on nanobubbles on graphite substrate produced by the water–NaCl solution replacement [J]. *Surface Science*, 2012(17): 1462–1466.
- [10] GUAN M, GUO W, GAO L, et al. Investigation on the temperature difference method for producing nanobubbles and their physical properties [J]. *ChemPhysChem*, 2012, 13(8): 2115–2118.
- [11] LOU S, GAO J, XIAO X, et al. Studies of nanobubbles produced at liquid/solid interfaces [J]. *Materials Characterization*, 2002, 48(2): 211–214.
- [12] PENG S, LOHSE D, ZHANG X. Spontaneous pattern formation of surface nanodroplets from competitive growth [J]. *ACS Nano*, 2015, 9(12): 11916–11923.
- [13] LOHSE D, ZHANG X. Surface nanobubbles and nanodroplets [J]. *Reviews of Modern Physics*, 2015, 87(3): 981–1035.
- [14] ZHANG L, ZHANG Y, ZHANG X, et al. Electrochemically controlled formation and growth of hydrogen nanobubbles [J]. *Langmuir*, 2006, 22(19): 8109–8113.
- [15] WANG L, MIAO X, PAN G. Microwave-induced interfacial nanobubbles [J]. *Langmuir*, 2016, 32(43): 11147–11154.
- [16] ETCHEPARE R, OLIVEIRA H, NICKNIG M, et al. Nanobubbles: Generation using a multiphase pump, properties and features in flotation [J]. *Minerals Engineering*, 2017(10): 19–26.
- [17] MO C-R, WANG J, FANG Z, et al. Formation and stability of ultrasonic generated bulk nanobubbles [J]. *Chinese Physics B*, 2018, 27(11): 118104.
- [18] NIRMALKAR N, PACEK A W, BARIGOU M. Bulk nanobubbles from acoustically cavitating aqueous organic solvent mixtures [J]. *Langmuir*, 2019, 35(6): 2188–2195.
- [19] KE S, XIAO W, QUAN N, et al. Formation and stability of bulk nanobubbles in different solutions [J]. *Langmuir*, 2019, 35(15): 5250–5256.
- [20] AZEVEDO A, ETCHEPARE R, CALGAROTO S, et al. Aqueous dispersions of nanobubbles: Generation, properties and features [J]. *Minerals Engineering*, 2016, 94(8): 29–37.
- [21] FANG Z, WANG L, WANG X, et al. Formation and stability of surface/bulk nanobubbles produced by decompression at lower gas concentration [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018(39): 22418–22423.
- [22] WANG Q, ZHAO H, QI N, et al. Generation and stability of size-adjustable bulk nanobubbles based on periodic pressure change [J]. *Scientific Reports*, 2019, 9(1): 1118. DOI: 10.1038/s41598-018-38066-5.
- [23] ULATOWSKI K, SOBIESZUK P, MRÓZ A, et al. Stability of nanobubbles generated in water using porous membrane system [J]. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 2019(2): 62–71.
- [24] KUKIZAKI M, BABA Y. Effect of surfactant type on microbubble formation behavior using Shirasu porous glass (SPG) membranes [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2008(3): 129–137.
- [25] KUKIZAKI M, GOTO M. Size control of nanobubbles generated from Shirasu-porous-glass (SPG) membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2006(1): 386–396.
- [26] AHMED A K A, SUN C, HUA L, et al. Generation of nanobubbles by ceramic membrane filters: The dependence of bubble size and zeta potential on surface coating, pore size and injected gas pressure [J]. *Chemosphere*, 2018, 203: 327–335.
- [27] ISHIDA N, INOUE T, MIYAHARA M, et al. Nano bubbles on a hydrophobic surface in water observed by tapping-mode atomic force microscopy [J]. *Langmuir*, 2000, 16(16): 6377–6380.
- [28] LOU S T, OUYANG Z Q, ZHANG Y, et al. Nanobubbles on solid surface imaged by atomic force microscopy [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, 2000, 18(5): 2573–2575.
- [29] ZHANG X H, QUINN A, DUCKER W A. Nanobubbles at the interface between water and a hydrophobic solid [J]. *Langmuir*, 2008, 24(9): 4756–4764.
- [30] SEO D, GERMAN S R, MEGA T L, et al. Phase state of interfacial nanobubbles [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015(25): 14262–14266.
- [31] CHAN C U, OHL C D. Total-internal-reflection-fluorescence microscopy for the study of nanobubble dynamics [J]. *Physical Review Letters*, 2012(17): 174501. DOI:10.1103/PhysRevLett.109.174501.
- [32] CHAN C U, ARORA M, OHL C D. Coalescence, growth, and stability of surface-attached nanobubbles [J]. *Langmuir*, 2015, 31(25): 7041–7046.
- [33] CHAN C U, CHEN L, ARORA M, et al. Collapse of surface nanobubbles [J]. *Physical Review Letters*, 2015(11):

114505. DOI:10.1103/PhysRevLett.114.114505.
- [34] KARPITSCHKA S, DIETRICH E, SEDDON J R T, et al. Non-intrusive optical visualization of surface nanobubbles [J]. *Physical Review Letters*, 2012(6): 066102. DOI: 10.1103/PhysRevLett.109.066102.
- [35] SHIN D, PARK J B, KIM Y-J, et al. Growth dynamics and gas transport mechanism of nanobubbles in graphene liquid cells [J]. *Nature Communications*, 2015, 6(1): 6068. DOI: 10.1038/ncomms7068.
- [36] HUANG T W, LIU S Y, CHUANG Y J, et al. Dynamics of hydrogen nanobubbles in KLH protein solution studied with in situ wet-TEM [J]. *Soft Matter*, 2013(37): 8856–8861.
- [37] LIU Y, DILLON S J. In situ observation of electrolytic H₂ evolution adjacent to gold cathodes [J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(14): 1761–1763.
- [38] SWITKES M, RUBERTI J W. Rapid cryofixation/freeze fracture for the study of nanobubbles at solid-liquid interfaces [J]. *Applied Physics Letters*, 2004, 84(23): 4759–4761.
- [39] ZHANG X H, KHAN A, DUCKER W A. A Nanoscale gas state [J]. *Physical Review Letters*, 2007, 98(13): 136101. DOI: 10.1103/PhysRevLett.98.136101.
- [40] MARTINEZ J, STROEVE P. Transient behavior of the hydrophobic surface/water interface: From nanobubbles to organic layer [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2007(51): 14069–14072.
- [41] YANG J, DUAN J, FORNASIERO D, et al. Kinetics of CO₂ nanobubble formation at the solid/water interface [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2007(48): 6327–6332.
- [42] PALMER L A, COOKSON D, LAMB R N. The relationship between nanobubbles and the hydrophobic force [J]. *Langmuir*, 2011, 27(1): 144–147.
- [43] STEITZ R, GUTBERLET T, HAUSS T, et al. Nanobubbles and their precursor layer at the interface of water against a hydrophobic substrate [J]. *Langmuir*, 2003, 19(6): 2409–2418.
- [44] SCHWENDEL D, HAYASHI T, DAHINT R, et al. Interaction of water with self-assembled monolayers: Neutron reflectivity measurements of the water density in the interface region [J]. *Langmuir*, 2003, 19(6): 2284–2293.
- [45] ZHANG X H, ZHANG X D, LOU S T, et al. Degassing and temperature effects on the formation of nanobubbles at the mica/water interface [J]. *Langmuir*, 2004, 20(9): 3813–3815.
- [46] EBINA K, SHI K, HIRAO M, et al. Oxygen and air nanobubble water solution promote the growth of plants, fishes, and mice [J]. *PLoS One*, 2013, 8(6): e65339. DOI:10.1371/journal.pone.0065339.
- [47] WALCZYK W, SCHÖNHERR H. Characterization of the interaction between AFM tips and surface nanobubbles [J]. *Langmuir*, 2014, 30(24): 7112–7126.
- [48] SONG B, WALCZYK W, SCHÖNHERR H. Contact angles of surface nanobubbles on mixed self-assembled monolayers with systematically varied macroscopic wettability by atomic force microscopy [J]. *Langmuir*, 2011, 27(13): 8223–8232.
- [49] WALCZYK W, SCHÖN P M, SCHÖNHERR H. The effect of peakforce tapping mode AFM imaging on the apparent shape of surface nanobubbles [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2013, 25(18): 184005. DOI: 10.1088/0953-8984/25/18/184005.
- [50] WALCZYK W, SCHÖNHERR H. Closer look at the effect of AFM imaging conditions on the apparent dimensions of surface nanobubbles [J]. *Langmuir*, 2013, 29(2): 620–632.
- [51] XU W, KONG J S, YEH Y T E, et al. Single-molecule nanocatalysis reveals heterogeneous reaction pathways and catalytic dynamics [J]. *Nature Materials*, 2008(12): 992–996.
- [52] SU H, FANG Y, CHEN F, et al. Monitoring the dynamic photocatalytic activity of single CdS nanoparticles by lighting up H₂ nanobubbles with fluorescent dyes [J]. *Chemical Science*, 2018, 9(6): 1448–1453.
- [53] 凌妍, 钟娇丽, 唐晓山, 等. 扫描电子显微镜的工作原理及应用 [J]. *山东化工*, 2018, 47(9): 78–79, 83.
- [54] ZHANG B, GALUSHA J, SHIOZAWA P G, et al. Bench-top method for fabricating glass-sealed nanodisk electrodes, glass nanopore electrodes, and glass nanopore membranes of controlled size [J]. *Analytical Chemistry*, 2007, 79(13): 4778–4787.
- [55] LUO L, WHITE H S. Electrogeneration of single nanobubbles at sub-50-nm-radius platinum nanodisk electrodes [J]. *Langmuir*, 2013, 29(35): 11169–11175.
- [56] REN H, GERMAN S R, EDWARDS M A, et al. Electrochemical generation of individual O₂ nanobubbles via H₂O₂ oxidation [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2017(11): 2450–2454.
- [57] GERMAN S R, EDWARDS M A, REN H, et al. Critical nuclei size, rate, and activation energy of H₂ gas nucleation [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018(11): 4047–4053.
- [58] SOTO Á M, GERMAN S R, REN H, et al. The nucleation rate of single O₂ nanobubbles at Pt nanoelectrodes [J]. *Langmuir*, 2018, 34(25): 7309–7318.
- [59] EDWARDS M A, WHITE H S, REN H. Voltammetric determination of the stochastic formation rate and geometry of individual H₂, N₂, and O₂ bubble nuclei [J]. *ACS Nano*, 2019, 13(6): 6330–6340.
- [60] CHEN Q, LUO L, WHITE H S. Electrochemical generation of a hydrogen bubble at a recessed platinum nanopore electrode [J]. *Langmuir*, 2015, 31(15): 4573–4581.
- [61] CHEN Q, WIEDENROTH H S, GERMAN S R, et al. Electrochemical nucleation of stable N₂ nanobubbles at Pt nanoelectrodes [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015(37): 12064–12069.
- [62] REN H, EDWARDS M A, WANG Y, et al. Electrochemically

- controlled nucleation of single CO₂ nanobubbles via formate oxidation at Pt nanoelectrodes [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2020, 11(4): 1291–1296.
- [63] QIU Y, REN H, EDWARDS M A, et al. Electrochemical generation of individual nanobubbles comprising H₂, D₂, and HD [J]. *Langmuir*, 2020, 36(22): 6073–6078.
- [64] WILLIAMS C G, EDWARDS M A, COLLEY A L, et al. Scanning micropipet contact method for high-resolution imaging of electrode surface redox activity [J]. *Analytical Chemistry*, 2009, 81(7): 2486–2495.
- [65] WANG Y, GORDON E, REN H. Mapping the nucleation of H₂ bubbles on polycrystalline Pt via scanning electrochemical cell microscopy [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2019, 10(14): 3887–3892.
- [66] GERMAN S R, WU X, AN H, et al. Interfacial nanobubbles are leaky: Permeability of the gas/water interface [J]. *ACS Nano*, 2014, 8(6): 6193–6201.
- [67] 秦玉, 樊春海, 黄庆, 等. 大科学装置同步辐射光源在生命分析化学中的应用 [J]. *中国科学(化学)*, 2010, 40(1): 22–30.
- [68] 陈健. 同步辐射 X 射线显微成像的新方法和新技术 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2015.
- [69] NORDLUND D, OGASAWARA H, ANDERSSON K J, et al. Sensitivity of X-ray absorption spectroscopy to hydrogen bond topology [J]. *Physical Review B*, 2009, 80(23): 233404. DOI: 10.1103/PhysRevB.80.233404.
- [70] ZHANG L, ZHAO B, XUE L, et al. Imaging interfacial micro- and nano-bubbles by scanning transmission soft X-ray microscopy [J]. *Journal of Synchrotron Radiation*, 2013, 20(3): 413–418.
- [71] ZHOU L, WANG X, SHIN H J, et al. Ultrahigh density of gas molecules confined in surface nanobubbles in ambient water [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020(12): 5583–5593.
- [72] BEQA L, SINGH A K, KHAN S A, et al. Gold nanoparticle-based simple colorimetric and ultrasensitive dynamic light scattering assay for the selective detection of Pb(II) from paints, plastics, and water samples [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011(3): 668–673.
- [73] DASARY S S R, SENAPATI D, SINGH A K, et al. Highly sensitive and selective dynamic light-scattering assay for TNT detection using P-ATP attached gold nanoparticle [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2010(12): 3455–3460.
- [74] LI H, HU L, SONG D, et al. Characteristics of micro-nano bubbles and potential application in groundwater bioremediation [J]. *Water Environment Research*, 2014, 86(9): 844–851.
- [75] KIKUCHI K, IOKA A, OKU T, et al. Concentration determination of oxygen nanobubbles in electrolyzed water [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009(2): 306–309.
- [76] KIKUCHI K, NAGATA S, TANAKA Y, et al. Characteristics of hydrogen nanobubbles in solutions obtained with water electrolysis [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2007(2): 303–310.
- [77] KIKUCHI K, TAKEDA H, RABOLT B, et al. Hydrogen particles and supersaturation in alkaline water from an Alkali-Ion-Water electrolyzer [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2001(1): 22–27.
- [78] KIKUCHI K, TANAKA Y, SAIHARA Y, et al. Concentration of hydrogen nanobubbles in electrolyzed water [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006(2): 914–919.
- [79] HAMMONS J A, TUMEY S J, IDELL Y, et al. He bubble concentration, size and strain in implanted aluminum by SAXS/WAXS [J]. *JOM*, 2020, 72(1): 176–186.
- [80] WHITE E R, MECKLENBURG M, SINGER S B, et al. Imaging nanobubbles in water with scanning transmission electron microscopy [J]. *Applied Physics Express*, 2011, 4(5): 055201. DOI: 10.1143/APEX.4.055201.
- [81] LI M, TONGGU L, ZHAN X, et al. Cryo-EM visualization of nanobubbles in aqueous solutions [J]. *Langmuir*, 2016, 32(43): 11111–11115.
- [82] FANG Z, ZHEN Y-R, NEUMANN O, et al. Evolution of light-induced vapor generation at a liquid-immersed metallic nanoparticle [J]. *Nano Letters*, 2013, 13(4): 1736–1742.
- [83] JIN J, WANG R, TANG J, et al. Dynamic tracking of bulk nanobubbles from microbubbles shrinkage to collapse [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020(4): 124430.
- [84] BURG T P, GODIN M, KNUDSEN S M, et al. Weighing of biomolecules, single cells and single nanoparticles in fluid [J]. *Nature*, 2007, 446(7139): 1066–1069. DOI:10.1038/nature05741.
- [85] ALHESHIBRI M, CRAIG V S J. Generation of nanoparticles upon mixing ethanol and water: Nanobubbles or not? [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019(8): 136–143.