

微纳米气泡及其气-液界面特性

刘继坤, 包若凝, 蓝兴英, 徐春明, 韩晔华

(中国石油大学(北京)重质油全国重点实验室, 北京 102249)

摘要: 微纳米气泡(micro-nano bubbles, MNBs)是指分散于水相、油相或固体基质中, 特征尺寸处于微米级至纳米级范围的气泡。与毫米级气泡相比, 微纳米气泡具有高比表面积、优异稳定性以及自发产生活性氧(ROS)等独特性质。高比表面积赋予了微纳米气泡体系极高的气-液界面密度, 结合其优异稳定性可显著提高气-液传质效率, 在化工过程强化、药物靶向输送及土壤修复等领域展现出巨大的应用潜力。微纳米气泡在气-液界面处自发产生的活性氧能够高效降解有机污染物, 在废水处理领域展现出显著优势。此类活性氧还可进一步作为绿色合成反应中的活性中间体, 在温和条件下实现多种高附加值化学品的高效合成。微纳米气泡从“强化传质”到“界面合成”的跨越, 标志着该技术步入全新发展阶段。这一突破为开发清洁、绿色的化学工艺提供了新策略, 具有重大的科学与工业价值。

关键词: 微纳米气泡; 气-液界面; 气-液传质; 活性氧; 绿色合成

中图分类号: TQ 031 **文献标志码:** A

文章编号: 0438-1157 (2026) 01-0001-15

Micro-nano bubble and its gas-liquid interface characteristics

LIU Jikun, BAO Ruoning, LAN Xingying, XU Chunming, HAN Yehua

(State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

Abstract: Micro-nano bubbles (MNBs) are bubbles with characteristic sizes ranging from micrometers to nanometers, dispersed in aqueous, oil, or solid matrices. Compared to millimeter-scale bubbles, MNBs possess unique properties such as high specific surface area, exceptional stability, and the ability to spontaneously generate reactive oxygen species (ROS). The high specific surface area endows MNBs systems with an exceptionally dense gas-liquid interface. Combined with outstanding stability, this feature significantly enhances gas-liquid mass transfer efficiency, demonstrating immense application potential in chemical hydrogenation, targeted drug delivery, and soil remediation. Additionally, the spontaneously generated ROS at the gas-liquid interface of MNBs can efficiently degrade organic pollutants, offering considerable advantages in wastewater treatment. These reactive oxygen species can also serve as active intermediates in green synthesis reactions, enabling the efficient synthesis of various high-value-added chemicals under mild conditions. The significant leap of MNBs from “mass transfer enhancement” to “interfacial reaction synthesis” represents a new developmental stage for this technology, providing novel strategies for developing cleaner and greener chemical processes with substantial scientific and industrial value.

收稿日期: 2025-09-15 修回日期: 2025-11-03

通信作者: 韩晔华(1984—), 女, 博士, 教授, hanyehua@cup.edu.cn

第一作者: 刘继坤(1999—), 男, 博士研究生, liuji_kun@163.com

基金项目: 青年教师科研创新能力支持项目(ZYGXQNJSKYCXNLZCXM-E18)

引用本文: 刘继坤, 包若凝, 蓝兴英, 徐春明, 韩晔华. 微纳米气泡及其气-液界面特性[J]. 化工学报, 2026, 77(1): 1-15

Citation: LIU Jikun, BAO Ruoning, LAN Xingying, XU Chunming, HAN Yehua. Micro-nano bubble and its gas-liquid interface characteristics[J].

CIESC Journal, 2026, 77(1): 1-15

Keywords: micro-nano bubbles; gas-liquid interface; gas-liquid mass transfer; reactive oxygen species; green synthesis

引 言

微纳米气泡(MNBs)通常指存在于水相、油相或固体基质中,尺寸分布在微米级至纳米级范围的气泡^[1]。与传统的毫米级气泡相比,MNBs表现出诸多独特性质,如高比表面积^[2]、卓越稳定性^[3]、表面带电^[4]以及自发生成自由基等^[5]。其中,高比表面积赋予其丰富的气-液界面,不仅显著提升了气-液传质效率,也为气-液界面反应(如自由基生成)提供了更多的活性位点。基于上述特性,MNBs技术在多个领域展现出广阔的应用前景,包括污染物降解、高效气浮分离、化学反应过程强化、靶向药物输送、医学成像与治疗、农产品提质以及绿色合成反应设计等^[6-8]。

随着MNBs的生成、表征及调控技术不断取得突破,其基础研究与实际应用成果呈现出爆发式增长。本文系统梳理了近年来MNBs技术的关键进展,重点阐述MNBs的产生方法、表征技术、气-液界面特性以及代表性应用实例。同时,对当前存在的技术瓶颈与挑战进行深入探讨,提出可能的解决路径。本文特别关注了MNBs的气-液界面特性在绿色合成领域的前沿应用,着重讨论了MNBs气-液界面在绿色合成反应领域蕴含的研究趋势与创新机遇,旨在为相关领域的研究者提供一个系统性的理解框架,同时为推动MNBs技术实现突破性进展和

更广泛应用奠定坚实的理论基础。

1 MNBs的制备方法

如表1所示,依据气泡生成过程中是否有新物质生成,MNBs的制备可分为物理法和化学法两大类^[9]。物理法主要通过空化、机械搅拌、溶剂交换等方式产生MNBs。整个过程只涉及气体和液体在物理形态上的改变以及外部能量的传递与转化,并无新的化学物质生成,所生成的气泡在化学成分上与引入气源完全相同。而化学法的核心原理则是通过特定的化学反应在液相中直接生成目标气体,再控制气体的成核、生长和稳定过程,从而形成MNBs。这一过程会伴随化学键的断裂与重组、新物质(新气体)的生成。化学法有时需要结合物理手段,比如用表面活性剂来稳定气泡、用微流控技术精准调控成泡过程,以此精准调节MNBs的尺寸和稳定性^[10]。

1.1 物理法

1.1.1 空化 空化技术的主要原理是利用液相中压力场的变化来诱导气泡形成,这种压力场的变化主要来自声波作用(即超声空化)或流体流动(即水力空化)^[11]。图1(a)呈现了几种典型的超声空化装置。超声空化中,气泡尺寸主要由声场参数(如声波频率和声压振幅)和液体物理性质(如黏度和表

表1 MNBs制备方法

Table 1 Methods for MNBs preparation

制备方法	机制和应用	优势与劣势
空化	机制:在声波或者流体流动作用下,局部压力波动,诱导MNBs生成; 应用:生物成像、药物输送、肿瘤细胞或生物组织的消融、表面清洁、矿物加工以及废水处理等	优势:技术成熟,工艺简单,能耗低,效率高,可持续性和灵活性强 劣势:超声空化的规模化较差,水力空化易导致堵塞和材料腐蚀
气体分散	机制:在机械搅拌或者在微孔结构和微流体设备中,将气相分散成更小的尺寸,生成MNBs 应用:功能材料制备、食品加工等	优势:技术成熟,工艺简单,灵活性强 劣势:能耗高,效率低,生成的气泡尺度有限,只能制备相对较大的气泡
溶剂交换	机制:利用两种具有不同气体溶解度的可混溶液体,混合后形成MNBs 应用:功能材料制备等	优势:技术成熟,工艺简单,能耗低,效率高 劣势:气泡尺寸控制精度差,难以扩大规模
化学反应	机制:MNBs通过化学反应产生 应用:功能材料制备等	优势:技术成熟,工艺简单,能耗低,效率高 劣势:气泡尺寸控制精度差,难以扩大规模,依赖化学反应体系,可生成的气泡种类有限
电解	机制:通过电极上的电化学反应生成MNBs 应用:用于氢气和氧气的制备	优势:技术成熟,工艺简单,可持续性强,气体纯度高 劣势:巨大的电能消耗,难以扩大规模

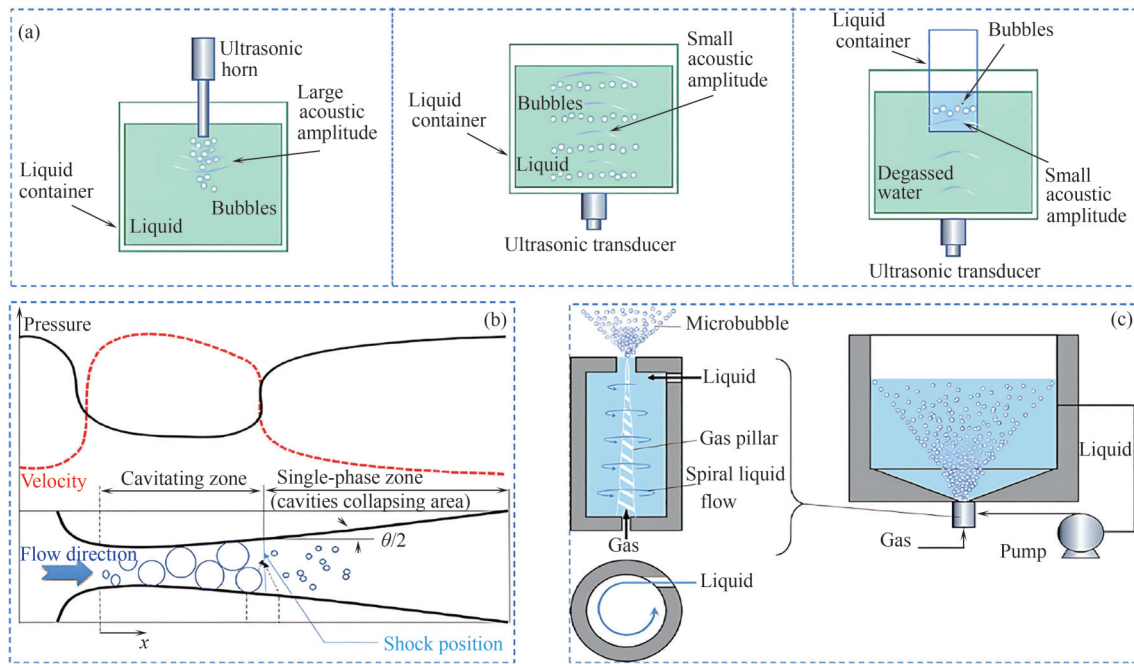


图1 (a)超声空化的三种典型装置^[12];(b)文丘里流体动力空化反应器示意图^[13];(c)通过轴向流剪切的水动力空化原理图^[14]

Fig.1 (a) Three typical setups for ultrasonic cavitation^[12]; (b) Schematic of the Venturi hydrodynamic cavitation reactor^[13];

(c) Schematic of hydrodynamic cavitation *via* axial flow shearing^[14]

面张力)共同决定。增加超声频率通常可以得到更小尺寸(纳米级)的气泡。有研究表明,较低的液体黏度及表面张力有利于促进气泡的生成和稳定过程^[5]。例如,在烷基多糖苷水溶液中施加超声,可以制得尺寸在300~500 nm的纳米气泡^[15]。此外,对混合表面活性剂溶液进行超声处理,也能生成尺寸处于450~700 nm的纳米气泡^[16]。对于水力空化来说,目前的主流装置有两种[图1(b)、(c)]。图1(b)给出了文丘里管的示意图和其工作原理的图解。研究表明,当文丘里管的喉部液体 Reynolds 数为 $(0.7\sim 1.2)\times 10^4$ 且空隙率低于0.1时,该气泡发生器可产生平均直径为200~400 μm 的微气泡^[11]。基于涡流的流体动力空化反应器,其空化现象产生于设备内部的旋涡流中[图1(c)]。基于涡流的水动力空化反应器已在水处理和消毒领域得到广泛应用。已有相关研究探讨了气体种类(空气、氧气、二氧化氮、氟气和二氧化碳)对MNBs生成及其特性的影响,结果显示,MNBs的尺寸与气体在液相中的溶解度呈明显正相关。在其他条件不变时,气体溶解度越高,生成的MNBs尺寸越大^[17]。

1.1.2 气体分散 与空化法不同,气体分散法通过机械搅拌、微孔介质或微流控装置等物理手段将气体分散成更小的尺寸,从而制备MNBs^[3]。气体分散法避免了体系内部压力骤降可能带来的风险,操作

更为安全可控。具体而言,机械搅拌技术通常通过高速搅拌气-液混合物实现气泡分散,其生成气泡的尺寸主要受搅拌速率调控,并呈现较宽的尺寸分布。在一定的操作范围内,搅拌速度越高,产生的气泡平均尺寸越小。以Achar等^[9]的研究为例,在机械搅拌装置中,气泡尺寸随叶轮转速(在1494~2494 r/min范围内)的增加呈线性减小趋势,并从约850 μm 降至约680 μm 。尽管此方法操作简便,但相较于溶剂交换及空化等方法,其在气泡尺寸控制均匀性及生成效率方面存在局限^[18-19]。利用微孔介质的气体分散法产生气泡时,其能稳定生成的最小气泡尺寸通常取决于介质孔径。一般而言,孔径减小可有效降低气泡平均尺寸、缩小尺寸分布范围,并提升MNBs的浓度。然而,孔径的缩小不可避免地导致多孔介质制造成本及运行能耗的增加,同时显著提升介质堵塞的风险。目前,实际应用中利用微孔介质法产生的气泡通常处于10~300 μm 的量级^[9],还无法到达纳米级。

微流控作为一种成熟的微尺度技术,已被广泛应用于制备单分散的微液滴,基于相似的流体力学原理,该技术近年来也被成功用于生成单分散性良好的微米气泡悬浮液^[20-21]。气相和液相以一定的流速进入微通道,形成气-液界面,然后毛细力、剪切力、几何约束等因素会破坏界面的稳定性,导致气

相“掐断”和微米气泡的形成^[20-22]。研究发现,各种参数会影响微米气泡的形成,包括气相和液相的速度、液相的黏度和表面张力以及气相的压力等。迄今为止,已开发出多种微流控装置,最常用的结构包括同轴共流式、流动聚焦式和T型式^[23]。根据微通道中的形成机制,微米气泡可分为子弹状气泡、单分散气泡和卫星气泡。当液相速度较低时,微通道中会出现子弹状气泡。当液相速度增加到一定范围时,单分散的微米气泡随之出现^[24]。在液体流速较高时会出现卫星气泡。虽然气泡大小可以精确控制,但微流控装置只能在非常有限的压力和流速条件下进行操作。此外,由于微流控装置的几何尺寸限制,目前只能制备微米大小的气泡,且生成效率有待进一步提高。

1.1.3 溶剂交换 溶剂交换法作为一种基于溶解气体再析出原理的MNBs制备技术,其核心机制依赖于两种互溶液体间显著的气体溶解度差异。在该过程中,首先将目标气体(如空气、氧气或氮气)饱和溶解于高溶解度溶剂(通常为有机相),随后将其与低溶解度溶剂(通常为水相)混合。当高溶解度溶剂被低溶解度溶剂逐步取代时,体系内溶解气体的过饱和度急剧升高,从而触发气体的非均相成核与解吸,最终在液-液界面或体相中形成高密度的MNBs(图2)^[25]。



图2 通过溶剂交换形成MNBs^[25]

Fig.2 Formation of micro-nano bubbles by solvent exchange^[25]

在众多溶剂体系中,乙醇-水作为最经典和成熟的模型体系,其参数优化与生成机理已经得到了深入研究。研究表明,当乙醇与水的体积配比控制在1:12、反应温度恒定于35℃时,体系能达到热力学与动力学的理想平衡点。在该实验条件下,乙醇与水混合可高效生成平均直径集中于100~200 nm范围内的单分散纳米气泡,浓度高达 4×10^8 bubbles/ml,展现出优异的产率与稳定性^[26]。该体系为溶剂交换法提供了可预测、可重复的标准化方案。相较于于

经典的模型体系,Tris缓冲液-正丙醇体系代表了面向应用的功能化创新。该体系的突出优势在于其引入了“混合时间”这一动力学参数作为精准调控气泡尺寸的关键手段。通过控制两相混合的速率,可实现气泡尺寸的精确调控——混合2 min和5 min的MNBs尺寸峰值分别为57 nm和810 nm^[27]。综上,溶剂交换法因其操作简便、参数可控性强,已成为实验室尺度制备单分散MNBs的高效手段。最终气泡的尺寸分布、浓度及稳定性受多重参数耦合影响,未来研究可进一步探索表面活性剂修饰、外场强化混合等策略,以提升气泡单分散性及功能化潜力。

1.2 化学法

1.2.1 化学反应 化学反应法利用特定的化学反应在溶液中原位产生气体(如CO₂, O₂, H₂等)。当气体在液相中的溶解度达到过饱和状态时,即可成核并形成微纳米尺度的气泡。在化学反应法产生气泡的过程中,气泡的初始尺寸主要受气体生成速率、成核位点的分布与数量、溶液性质(黏度、表面张力)共同控制。该方法在功能材料的合成领域展现出显著的应用前景。可利用碳酸钠(Na₂CO₃)与盐酸(HCl)之间的酸碱中和反应来产生高浓度的CO₂-MNBs^[28-29]。原位生成的CO₂-MNBs随后被创新性地用作“软模板”。在后续的材料合成过程中,气泡的界面引导前体物质的组装或沉积,最终在气泡消散后,形成了具有独特空心多孔结构的吸附剂。这种结构的材料具有较高的比表面积和丰富的传质通道。采用类似的模板策略,研究人员也成功制备了具有复杂表面形貌的树莓状空心聚合物或无机微珠,进一步证明了该方法的普适性和在构筑特殊微观结构方面的潜力^[30]。

然而,化学反应法也存在一些固有的局限。化学反应法高度依赖于所选用的化学反应体系,能够高效、可控地产生足量目标气体且副产物干扰小的反应种类相对有限,直接限制了可生成的气泡类型。该方法通常只能在特定的pH、温度、浓度和离子强度等条件下有效进行^[31]。对于需要其他类型气体(如惰性气体Ar、N₂)的应用场景,此方法往往难以适用。同时,化学反应产生的MNBs具有显著的动力学不稳定性。在反应初期,气泡经历快速的成核和生长;随着反应物消耗或体系达到平衡,气泡又会因气体溶解、聚合而发生尺寸变化甚至消失。这种随时间显著变化的特性,使得通过常规化

学反应法精确且稳定地控制气泡的尺寸和数量变得非常困难^[32]。

1.2.2 电解 电解法基于电解池原理,在水溶液中通过氧化还原反应在阴阳两电极附近产生气泡。当以铁或铝等金属作为电极对水溶液进行电解时,可在电极表面原位生成直径约 20 μm 的 $\text{H}_2(\text{O}_2)$ -MNBs(图3)^[33]。气泡尺寸受电极材料、电流密度及溶液离子强度等因素共同调控^[34]。电解技术的核心优势在于参数的高度可控性——通过精准调节电解时间、施加电压及脉冲频率,可实现对气泡数量($10^5\sim 10^8$ bubbles/s)、尺寸分布(50 nm~50 μm)的定量调控。具体而言,延长电解时间会提高MNBs的产量,通过控制时间可实现气泡生成的启动与终止。增大电压会加快MNBs的生成速率并提高其数量密度,且会使气泡的平均尺寸变小。调节脉冲频率能精细操控MNBs的生成节奏与尺寸均匀性,较高的脉冲频率可以产生更细密、单分散性更好的MNBs^[5]。

尽管电解法制 H_2 -MNBs 具有工艺成熟、气体纯度高优势,其大规模应用仍受制于显著的能量约束:每产 1 m^3 氢气需消耗 5.2~6 kWh 电能,折合为热力学理论值的 2 倍^[35]。当前研究聚焦于开发非贵金属催化剂(如 Ni-Fe 层状双氢氧化物)以降低过电位,同时通过超疏水电极修饰加速气泡脱离,可将能效提升 30%^[36]。综合而言,电解法在精密控制领域展现独特价值,但能量优化与电极稳定性仍是其工业化应用的关键挑战。

2 MNBs 的表征技术

MNBs 的功能与应用通常由其关键特性(尺寸、浓度、形态、气体含量、表面电荷和寿命)决定。因此,开发兼具高空间分辨率、高灵敏度和化学特异性表征能力的新技术至关重要。

2.1 动态光散射

动态光散射(dynamic light scattering, DLS)是测定胶体悬浮液、微液滴粒径和MNBs最常用的技术之一。该技术通过激光照射样品,并分析散射光强度的波动来测量颗粒(气泡)尺寸(图4)^[37]。DLS 具有高灵敏度、良好的自动化程度及良好的测量重复性等优势。该测试过程仅需数分钟,且颗粒尺寸检测范围广泛,可从 1~2 nm 至数 μm (上限通常达 5~10 μm)。此外,样品预处理相对简单,每次测试仅需少量样品体积(毫升级)。然而,该技术的应用受以下关键限制:样品的物理化学性质及尘埃杂质会干扰信号的采集与分析;对于高度多分散系统,DLS 会将整个照明区域内所有MNBs的散射信号作为单一实体进行平均,导致测得的平均尺寸或气泡分布宽度常与实际尺寸分布存在显著偏差^[38]。

2.2 光学显微镜

光学显微镜能够直接观察MNBs的形态特征及动态行为(如生成、融合和运动),是该领域不可或缺的代表工具。随着显微成像技术的持续创新与突破,其空间分辨率显著提升,为在纳米尺度上精确表征气泡结构提供了坚实的技术基础。在多种先进光学显微技术中,全内反射荧光显微镜(total

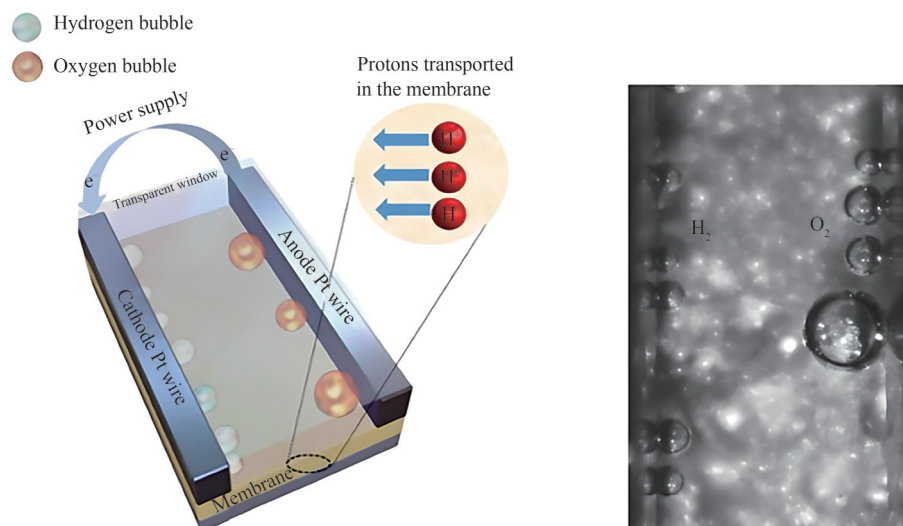
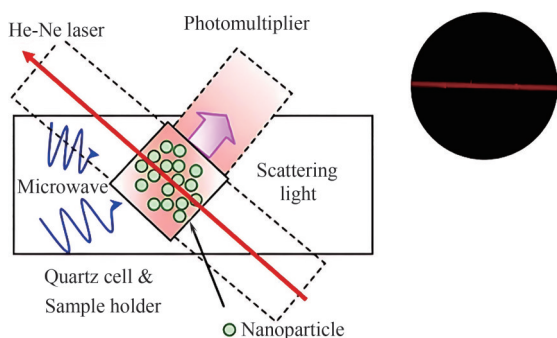


图3 电解法产生MNBs^[33]

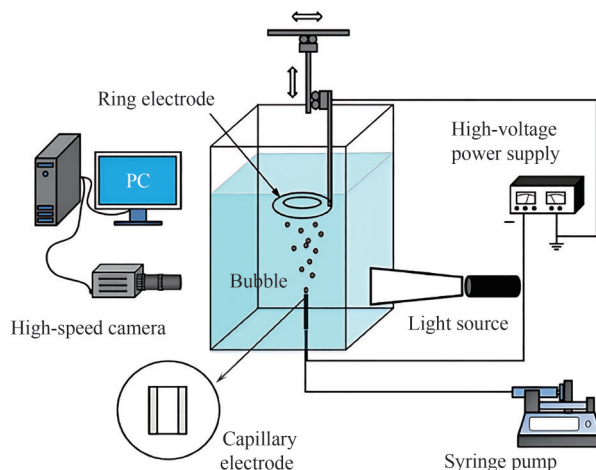
Fig.3 Electrolysis generates micro-nano-bubbles^[33]

图 4 DLS 系统的示意图^[37]Fig.4 Schematic diagram of the DLS system^[37]

internal reflection fluorescent microscope, TIRFM) 因其独特的近场成像能力和极高的轴向分辨率(通常范围在 20~50 nm)脱颖而出,在微结构甚至单分子水平的高灵敏度成像研究中得到广泛应用。研究人员将 TIRFM 与纳米颗粒追踪分析系统相结合,基于 MNBs 在暗场中呈现高亮度光点的特性,实现了对复杂系统中 MNBs 尺寸分布与浓度的有效定量分析^[39]。除 TIRFM 外,其他前沿光学成像技术的引入也显著推动了 MNBs 研究的深入发展。例如, Karpitschka 等^[40]应用超分辨率荧光显微镜技术,实时捕获并分析玻璃基底表面氢气气泡的成核动力学,为界面反应机制提供了新见解。与此同时,新兴的数字全息显微镜(digital holographic microscopy, DHM)技术凭借其快速、无损的三维成像能力,为溶液环境中颗粒或气泡的实时三维轨迹追踪和形态分析开辟了新途径。DHM 利用远场光相位差的极性差异这一独特机制,可在视野中有效区分纳米气泡与纳米颗粒:气泡通常产生负相位差,而固体颗粒产生正相位差^[41]。然而,目前 DHM 技术在实际应用中仍面临技术挑战,例如相机空间分辨率的局限性以及激光散斑噪声的干扰。这些挑战需要未来在硬件和算法开发方面持续创新和突破。

2.3 高速摄影

高速摄影技术是一种强大的原位监测工具,其核心系统通常集成高速摄像机、长焦显微镜、专用观察室、精密光学镜头及兼容光源(图 5)。该系统能够有效捕捉 MNBs 在不同状态下的关键特性,包括粒径分布、浓度、形态演变及其复杂动态行为^[42]。技术的核心优势在于其卓越的时间分辨率,常规帧率范围为 $(1 \times 10^3) \sim (1 \times 10^4)$ 帧/秒(对应帧间隔为 1~0.1 ms),在极端条件下,帧率可进一步提升至 $(1 \times$

图 5 高速摄像机的构成以及应用^[42]Fig.5 The structure and applications of high-speed camera^[42]

$10^6) \sim (1 \times 10^7)$ 帧/秒(帧间隔缩短至 1~0.1 μs)。尽管超高速帧率通常会降低一定的图像分辨率,但其具备微秒至毫秒级的瞬时捕获能力,从而能够清晰呈现气泡成核、生长、聚并、破裂、振荡及迁移等一系列动态过程的瞬态细节。然而,该方法也存在若干局限性:其测量过程通常耗时且相对低效,高度依赖于人工操作和参数设置;此外,该技术本质上依赖于光学路径,因此不适用于非透明介质系统。由于当前光学成像系统的物理分辨率限制,目前缺乏有效表征更小尺度纳米气泡的能力^[43]。

2.4 光谱法

除了对 MNBs 的尺寸和运动进行静态与动态表征,一些光谱与色谱方法也被应用于分析 MNBs 的气体成分与状态。傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)可分析二氧化碳^[44],拉曼光谱(Raman spectra)可检测氮气^[45],近边 X 射线吸收光谱(near-edge X-ray absorption fine structure, NEXAFS)可研究氧气^[46],X 射线荧光光谱(X-ray fluorescence spectrometer, XRF)可测定氮气和六氟化硫^[47],中子小角散射光谱(small angle neutron scattering, SANS)可分析水蒸气^[48]。然而,传统光谱方法的光学分辨率通常大于 1 μm ,且易受背景干扰,因此难以对单个气泡实现高信噪比检测。相比之下,同步辐射光谱技术兼具元素敏感性、高空间分辨率及优异的光子能量分辨率,因此特别适用于生物系统中的原位测量。另一方面,气相色谱和热导检测器联用可通过物理破坏气泡获得内部气体的定量数据^[49]。因此,这两种方法形成互补策略:光谱学方法专注于揭示气体在 MNBs 中的原位

状态和动态过程,而色谱技术提供定量基准。两者的协同应用共同推动了MNBs中气体行为分子尺度机制的研究。

3 MNBs的气-液界面特性

探索MNBs独特的气-液界面性质具有重要的科学和应用价值。与传统毫米级气泡相比,水溶液中的MNBs展现出显著不同的综合特性。微小的体积赋予其巨大的比表面积,显著提升了气-液界面处的传质效率和反应活性。较高的(负)Zeta电位赋予了MNBs优异的静电稳定性和胶体分散性。MNBs可自发产生高度氧化性的羟基自由基($\cdot\text{OH}$),这一特性构成了其高效降解污染物及开发绿色合成反应的核心基础^[4,50-51]。本节将重点阐述MNBs独特的气-液界面特性。

3.1 优异稳定性

普通气泡(直径 $\geq 1\text{ mm}$)在水中形成后会迅速上升至水面,破裂并消失,在水中的停留时间非常短暂。相比之下,MNBs在水中要稳定得多,从形成到破裂的过程通常持续数秒甚至数周^[2]。对于微米级气泡,体积越小,在水中的上升速度越慢,停留时间越长(图6)。对于纳米气泡,它们可以在水中持续存在数周。纳米气泡在水中的稳定机制对MNBs在水中的长期存在起着至关重要的作用^[53]。MNBs体积较小,受浮力作用在水中缓慢且稳定地上升。例如,半径为100 nm的气泡在水中的上升速度为20~30 nm/s^[10]。气泡内部密度随尺寸减小而增大,表明

较小的气泡更稳定^[26]。通过测量纳米气泡与相邻液面之间的接触角,发现与普通大气泡相比,纳米气泡具有更大的接触角和曲率半径,这导致驱动气泡溶解的拉普拉斯压力减小,从而显著增强了纳米气泡在溶液中的稳定性^[54]。

3.2 高效传质能力

在气-液传质过程中,气泡的比表面积是决定气体交换效率的关键参数,该参数由气泡的体积和直径共同决定。MNBs在该领域展现出突出优势,这主要归因于其一系列独特物理性质的协同作用:微小尺寸赋予其极大的比表面积,显著扩大了气-液接触界面;与毫米级大气泡相比,MNBs在水中的上升速度更低,从而大幅延长其在液相中的停留时间,为质量传递提供更持久的窗口;MNBs的高曲率界面产生的显著自增压效应导致内部气体压力增加,进一步促进气体分子向液相的溶解和传递;气泡破裂时产生的局部湍流和界面振荡进一步增强了质量传递动力学。这些特性的综合作用使MNBs能够实现远超毫米气泡的质量传递效率。MNBs凭借其卓越的质量传递性能,能够有效且快速地提升水体中的溶解氧水平^[55]。实验表明,平均直径约为30 μm 的MNBs的整体质量传递效率远超初始直径为10 mm的传统气泡。氧气MNBs可达到的峰值溶解氧浓度(DOPV)和初始平均溶解氧增长率(AIDOIR)分别是常规氧气气泡的100倍和2倍^[56]。在传质速率方面,氧气MNBs表现尤为出色,其速率是普通空气气泡的120倍,DOPV高出3倍^[57]。在相

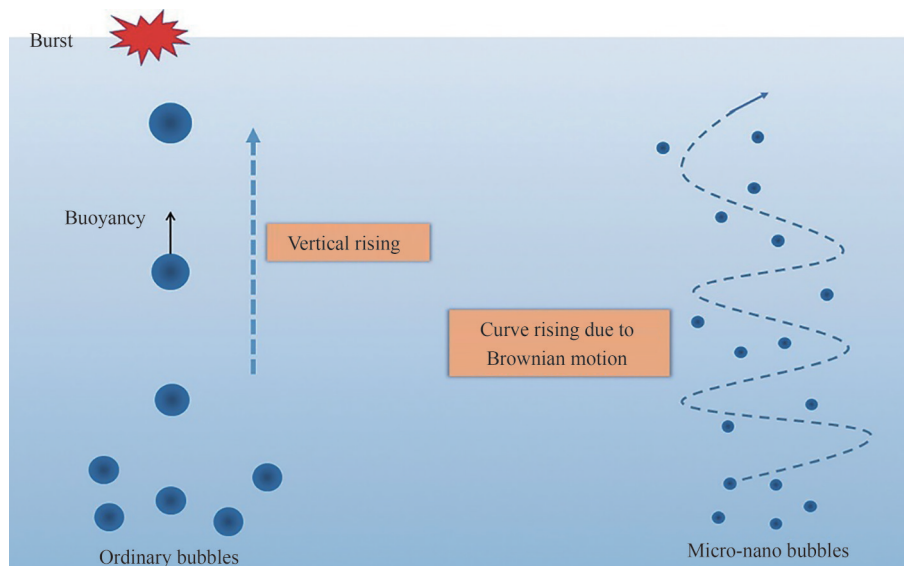


图6 MNBs和普通气泡的上升速度对比^[52]

Fig.6 Comparison of the rising speeds of MNBs and ordinary bubbles^[52]

同的空气流量输入条件下,采用MNBs曝气可在60 min内将溶解氧浓度提升至9.87 mg/L^[58]。

3.3 强吸附能力

MNBs比表面积较大,因此与水中的污染物接触面积广,极大提高了污染物的吸附概率。这些化合物(污染物)被吸附在MNBs的气-液界面,在界面处被外加氧化剂降解或随气泡一起升至水面。在弱碱性环境中,MNBs界面富集了芳香烃且促进了其与 $\cdot\text{OH}$ 的接触,因此臭氧MNBs水对芳香烃的氧化效率较普通臭氧水提升了20%^[59]。与传统大气泡相比,MNBs能有效吸附油滴,并凭借其低密度特性携带油滴共同上浮至水面,从而实现高效的油水分离与油品回收^[60]。在去离子水的辅助下,MNBs可成功去除金属部件表面90%的油污,具有能耗低、可持续性高、效率高及环保等优势^[61]。

3.4 高Zeta电位

根据压缩双电层理论,MNBs的表面由于静电吸引作用会吸附带负电的表面离子和带正电的反电荷离子(图7)。Zeta电位常用于表征MNBs表面电荷形成过程中的电位差,在决定气泡聚合过程中的相互作用,以及气泡与其他材料之间的相互作用机制中起着关键作用^[62]。当气泡在水中收缩时,带电离子会迅速在极窄的气泡界面处浓缩和积累,导致Zeta电位显著升高。在气泡坍塌前,界面处可产生极高的绝对Zeta电位值^[4]。此外,MNBs的尺寸越小,单位面积内的离子浓度越高,Zeta电位越高。Takahashi^[63]报道了水溶液中微米级和纳米级气泡的Zeta电位,发现它们在广泛的pH条件下携带负电荷,仅在强酸性条件下携带正电荷。例如,在pH 5.8的蒸馏水中,空气微气泡携带负电荷,平均Zeta电

位约为-35 mV。随着pH增加,Zeta电位的绝对值也随之增大,在pH 10时达到约-110 mV的稳定值。研究还证实, OH^- 和 H^+ 是影响气-水界面电荷的关键因素。大量研究证实各种MNBs的Zeta电位均为负值,但其绝对值会因气泡内气体类型、溶液pH以及电解质溶液的类型和浓度而有所不同^[64]。

3.5 自发产生活性氧

活性氧(reactive oxygen species, ROS)具有很强的化学反应性,主要包括超氧阴离子自由基($\text{O}_2\cdot^-$)、过氧化氢(H_2O_2)、羟自由基($\cdot\text{OH}$)和单线态氧($^1\text{O}_2$)等^[65]。ROS可以降解有机污染物,如霉菌毒素和杀虫剂,并杀死食品加工过程中的微生物^[66]。

已有研究证实水中的MNBs可以自发产生ROS,但是关于ROS的产生机理目前还未得到共识。部分学者认为ROS来源于MNBs的破裂^[4,13,67-68]。气泡破裂导致气-液界面瞬间消失,进而产生一个局部温度高达5000 K的极端反应场。这一高温高压环境提供了足够能量去破坏氧分子,同时通过消散积聚的化学势触发了ROS的生成。然而,部分学者认为ROS产生于MNBs未破裂时的气-液界面^[51,69]。与微液滴类似,MNBs的气-液界面可以自发产生 10^9 V/m 的高强电场,从而直接使 OH^- 失去一个电子产生 $\cdot\text{OH}$ 。近期相关的实验研究和理论计算都指向第二个观点,因此本综述认为ROS产生于稳定存在的气-液界面。

Liu等^[66]报道,磷酸盐缓冲溶液(0.1 mol/L, pH 7.4)中的氧MNBs可以产生 $0.25\ \mu\text{mol/L}$ 的 $\cdot\text{OH}$ 。Takahashi等^[70]通过电子自旋共振检测了臭氧MNBs水溶液中的 $\cdot\text{OH}$ 。Fan等^[71]研究了去离子水中的臭氧MNBs,结果表明存在两种ROS,即 H_2O_2 和 $\cdot\text{OH}$,分

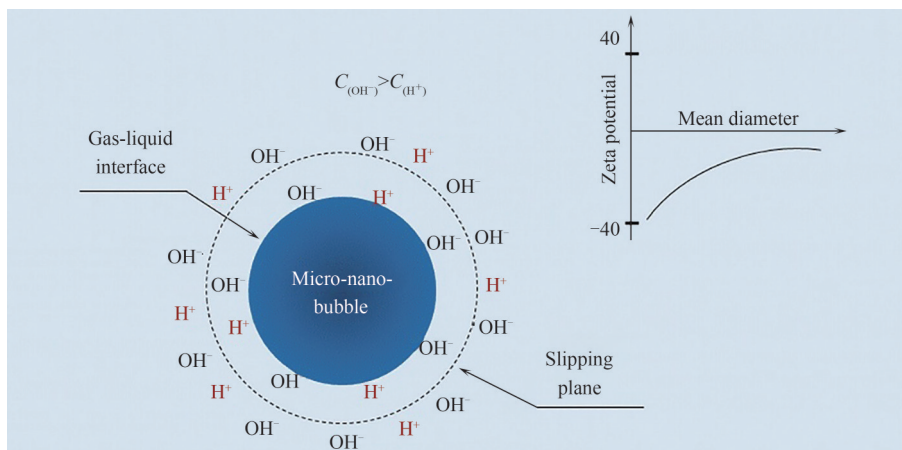


图7 MNBs的Zeta电位示意图^[52]

Fig.7 Schematic diagram of Zeta potential of the MNBs^[52]

别占(6.02±0.42)和(22.43±7.07) $\mu\text{g/L}$ 。由于MNBs的生成方法和气体(O_2 、 N_2 、 CO_2 和空气)不同,ROS的浓度也会不同。Xu等^[32]报道,超声产生的MNBs比机械搅拌产生的MNBs在产生ROS上更具优势。Fan等^[71]报道了臭氧MNBs与5%醋酸溶液混合30 min后, H_2O_2 和 $\cdot\text{OH}$ 的浓度分别为(39.53±4.10)和(70.17±3.09) $\mu\text{g/L}$,而当臭氧MNBs与去离子水混合时, H_2O_2 和 $\cdot\text{OH}$ 的浓度分别为(6.02±0.42)和(22.43±7.07) $\mu\text{g/L}$ 。这一发现证实了醋酸可以促进 H_2O_2 的生成并抑制 $\cdot\text{OH}$ 的分解。

水中的MNBs可以自发产生ROS($\cdot\text{OH}$ 和 H_2O_2)的特性引起了研究人员的广泛注意。目前大多数科研人员仅将这些化学活性物种用在了有机废水的降解中,很少有学者将这些ROS的应用拓展到其他领域。气-液界面产生化学活性物种ROS的特性有望在某些高价值化学品的绿色合成中发挥巨大的作用。

4 基于MNBs气-液界面特性的前沿应用

4.1 MNBs气-液界面促进传质过程

MNBs凭借其独特的气-液界面传质能力在多个领域展现出显著的应用前景。在化工过程中,MNBs通过提高气-液传质效率,显著强化了加氢、酯交换等反应的速率与选择性;在生物医学领域,其高效的传质特性实现了药物的靶向递送、超声成像及疾病治疗的多功能集成;在农业种植领域,MNBs通过增强气体在土壤和水体中的传输与溶解,有效改善作物生长环境并推动绿色生产。这些广泛应用共同体现了MNBs在传质强化方面的核心优势与重要价值。

4.1.1 化工过程 微气泡能够显著提高化工设备中的气-液传质速度。Zeng等^[72]系统考察了以微气泡为主导的鼓泡塔传质特性,基于实验数据建立了预测Sherwood数的经验关联式。证明了与传统鼓泡塔相比,微气泡体系可以显著强化气-液传质过程。Wang等^[73]提出“双峰”气泡分布方案(微气泡强化传质,大气泡增强混合),在实际操作中,大气泡表观气速需超过0.077 m/s,微气泡进气占比应低于30%。该操作条件下可有效提升气含率、混合速率及传质性能,为反应器优化提供关键设计依据(图8)。Yao等^[74]发现中心强曝气式气体分布器能产生更高的气泡上升速度与剪切速率,从而增强反

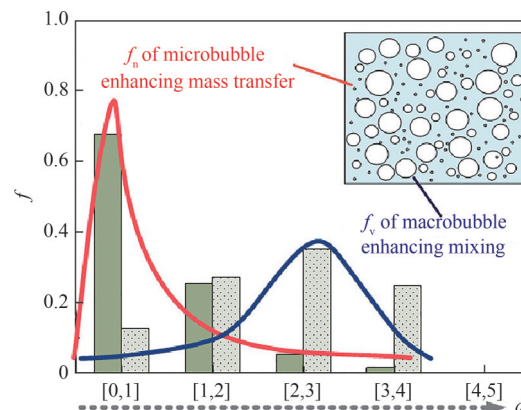


图8 气泡尺寸“双峰”分布增强鼓泡塔反应器中的混合和传质^[73]

Fig.8 Enhanced mixing and mass transfer in bubbling column reactors through “bimodal” bubble size distribution^[73]

应器内的气-液混合效果。这一特性有利于强化传质受限型反应,如加氢和氢甲酰化反应。已有研究表明,在微气泡作用下,浆态床中氢气的传质速度可增加20~50倍^[75]。吴梦思等^[76]通过模拟发现,在柴油加氢过程中,将气泡尺寸从5 mm减小到500 μm ,体积传质系数提高了约29倍,同时产品中的硫含量显著降低。使用超声法产生微气泡可加速酯交换过程,从而促进生物柴油的生成^[77]。张晓国等^[78]报道了选择性管式液相加氢(flexible and innovative tube reactor with selective liquid-phase hydrogenation technology, FITS)技术在喷气燃料生产中的应用,利用氢气微气泡持续补充反应液相中的溶解氢,具有流程简洁、氢消耗低和能耗低等优势。FITS技术在重整油加氢脱烯烃工艺中同样实现了生产装置的长期稳定运行,全馏分重整生成油的溴指数低于300 mg/100 g,二甲苯的溴指数低于10 mg/100 g^[79]。

4.1.2 医学诊断和治疗 MNBs在生物医学领域展现出显著的传质潜力。利用微米气泡封装药物,可实现药物的靶向递送与控释。该技术能将药物精准递送至目标病灶,从而提升治疗效果并最大限度地减少全身性副作用。此外,MNBs还可作为医学影像中的超声造影剂,通过充入不同气体在超声扫描中产生独特回声信号,辅助检测和定位体内病变^[80]。李兆军等^[81]综述了微泡造影剂的多种制备方法及其优缺点,结论指出化学方法可制备兼具双重成像与靶向治疗功能的个性化声学造影剂。MNBs还可用于抗癌药物递送以提升化疗疗效,实现肿瘤细胞或生物组织的有效消融。MNBs可替代抗生素穿透生物膜,从而缓解因过度使用抗生素导致的耐

药性。在健康与保健领域, MNBs 可将高浓度氧气或氢气输送至体内, 展现抗炎和抗氧化作用, 从而辅助治疗并提升康复效果^[82]。

4.1.3 农业种植 MNBs 通过增强土壤的透气性和透水性, 改善土壤环境, 为作物根系创造更有利的生长条件。这种技术能够提高水肥的利用效率, 减少资源浪费。在温室大棚中, MNBs 水能够持续提供作物所需的二氧化碳和氧气, 增强光合作用效率, 促进作物生长^[52]。臭氧 MNBs 水的强氧化性为作物提供了杀菌消毒和杀虫的功效, 减少化学农药的使用, 符合现代农业可持续发展的要求。Zhang 等^[83]将沸石和硅藻土进行纳米气泡改性, 然后将其撒入水底。改良后的沸石和硅藻土能够在底部泥水界面形成氧气纳米气泡(图 9)。形成的氧气纳米气泡非常稳定, 能够有效缓解底部缺氧问题, 同时可控制底泥中磷的释放。

4.2 MNBs 气-液界面促进化学活性物种的生成

MNBs 的气-液界面可自发产生高活性化学物种 ROS。ROS 能够高效降解污染物, 因此在废水处理领域展现出显著优势。近年来, 该气-液界面特性进一步被创新应用于绿色合成领域: 借助其独特的微环境(包括高电场和自发产生的活性物种 ROS), 研究人员实现了多种高附加值化学品的快速、温和、绿色合成。这一突破为开发更清洁、高效的绿色化学工艺提供了富有前景的新途径, 具有重要的科学意义与应用价值。

4.2.1 水处理 MNBs 在水处理中的应用受到广泛关注。MNBs 通过自发产生 ROS、提高气-液间的传质效率等机制, 有效去除水中的有机污染物、氮磷

营养盐、重金属和藻类^[46]。MNBs 产生的 $\cdot\text{OH}$ 能进一步分解难降解的有机物。因此, MNBs 技术在污水处理、饮用水净化等方面发挥着重要作用, 为水资源保护和污染控制提供了一种高效、低成本的解决方案。Lu 等^[36]证实了 MNBs 技术在饮用水处理中的应用, MNBs 混凝工艺可将腐殖酸去除率提高至 28%, 在饮用水处理中具有强大的实际应用潜力。Hu 等^[84]利用臭氧 MNBs 修复被有机物污染的地下水, 并对三氯乙烯污染场地进行了现场测试评估, 经过 6 d 处理后, 三氯乙烯的总去除率达到 99%。利用臭氧 MNBs 处理含有复杂持久性有机污染物的地下水^[31], 经过 30 min 的处理后, 大部分苯和氯苯分子被有效去除, 去除率超过 95%。此外, 利用臭氧 MNBs 降解地表水和地下水中的甲基橙, 取得了显著的处理效果^[85]。Achar 等^[9]报道了臭氧 MNBs 对丁基苯基甲苯的去除效果, 结果表明, 臭氧 MNBs 能有效降解对丁基苯基甲苯并降低其毒性, 其中 $\cdot\text{OH}$ 起了关键作用。MNBs 对有机污染物的降解与 pH 有一定关系。甲基橙^[31]、苯酚^[86]和罗丹明 B^[87]在酸性条件下更容易被 MNBs 降解。在碱性条件下, MNBs 对甲草胺^[88]、苯并噻吩^[89]和邻苯二甲酸二乙酯^[90]的降解效果更好(图 10)。这可能是由于 pH 不仅影响着 MNBs 产生自由基的种类与数量, 同时也影响着污染物本身的物理化学性质。

4.2.2 气-液界面绿色合成 水在体相溶液中通常被视为稳定且相对惰性的分子。然而, 在 MNBs 的气-水界面处, 其行为却异常活跃^[91-92]。界面水的特殊行为能够驱动氧化还原反应及随之发生的自由基链式反应。已有研究表明, 在不依赖任何化学试

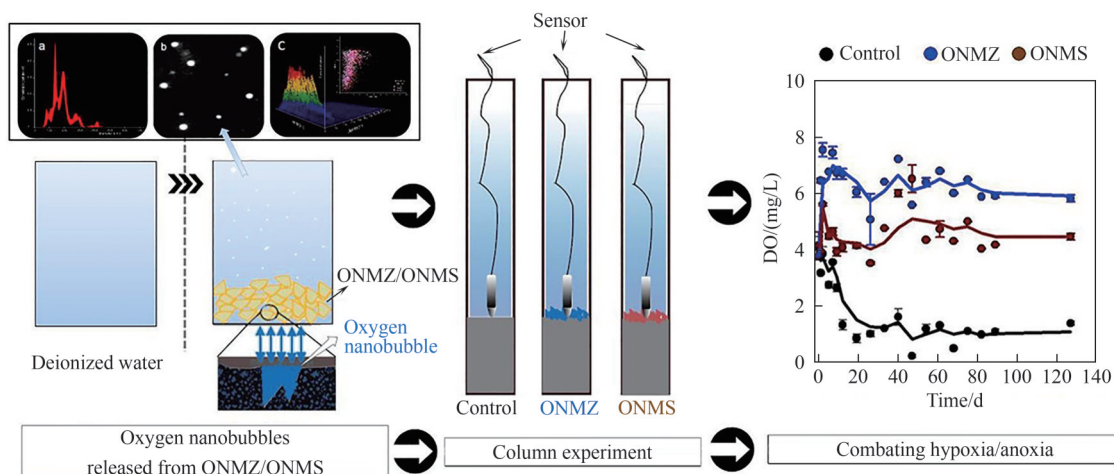
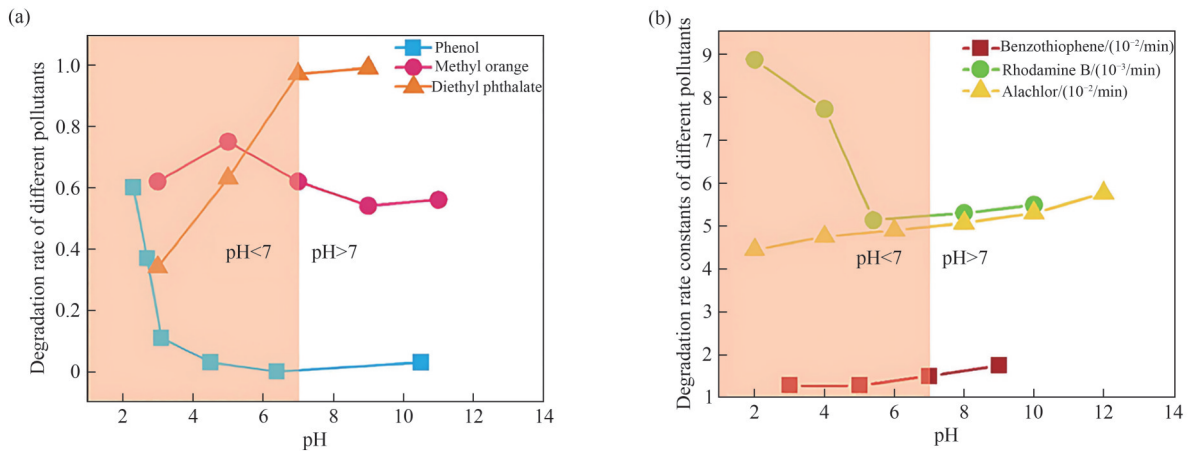


图 9 氧纳米气泡改性沸石在沉积物-水界面处缓解缺氧^[83]

Fig.9 Oxygen nanobubble modified zeolites to alleviate hypoxia at the sediment-water interface^[83]

图10 pH对MNBS降解有机污染物的影响^[31]Fig.10 Effect of pH on the degradation of organic pollutants by MNBS^[31]

剂、催化剂、外加电势或辐射的条件下,界面处的水分子可自发生成 $\cdot\text{OH}$ 。这一现象可归因于气-水界面双电层产生的极强电场,其强度可达约 10^9 V/m ^[93]。在该电场作用下,水合氢离子(H_3O^+)与氢氧根离子(OH^-)发生分离并呈现异相分布,从而进一步增强了界面电场强度。同时,界面处受限的溶剂化环境阻碍了 H_3O^+ 及 OH^- 的有效溶剂化,为自由基的产生提供了有利条件。 10^9 V/m 的强电场足以电离 OH^- 产生 $\cdot\text{OH}$ ^[94-95]。目前,已有研究人员开始将MNBS界面自发产生的 $\cdot\text{OH}$ 应用到了绿色合成反应的构建中。

Zare等^[96]报道了一种简单、直接且环保的空气/氮气转化为硝酸的方法。采用气石配合超声波处理生成微气泡。气泡气-水界面自发产生的 H_2O_2 与外加 Fe^{2+} 离子发生Fenton反应生成 $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OH}$ 高效活化 N_2 最终生成硝酸。硝酸盐的形成无须任何外部电势或辐射,平均 NO_3^- 生成速率为 $(12.9\pm 0.05)\ \mu\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{h})$ 。Li等^[97]借助微气泡的氧化能力开发了温和条件下活化甲烷的 $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ 键并合成甲酸的有效方法,在优化参数下可实现每小时高达6.7%的甲烷活化速率。在8 h连续运行期间,甲烷转化率为 $171.5\ \mu\text{L}/(\text{L}\cdot\text{h})$,乙烷生成率为 $23.5\ \mu\text{L}/(\text{L}\cdot\text{h})$,甲酸生成率为 $2.3\ \text{nmol}/(\text{L}\cdot\text{h})$ 。Zare等^[96]开发了一种甲烷转化至甲醇的绿色工艺。甲烷以微气泡形式(直径20~40 μm)分散在水中,在气-液界面与 $\cdot\text{OH}$ 发生充分反应。甲烷转化为甲醇的转化率为57%,转化速率约为 $887\ \mu\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{h})$ 。Bose等^[98]报道了一种在微气泡的气-水界面上将二氧化碳选择性光化学转化为甲酸的过程。将 CO_2 气体浸没在铜(II)-菲咯啉络合物 $[\text{Cu}(\text{Phen})_2]^{2+}$ 水溶液中,通过多孔热塑性气泡发生

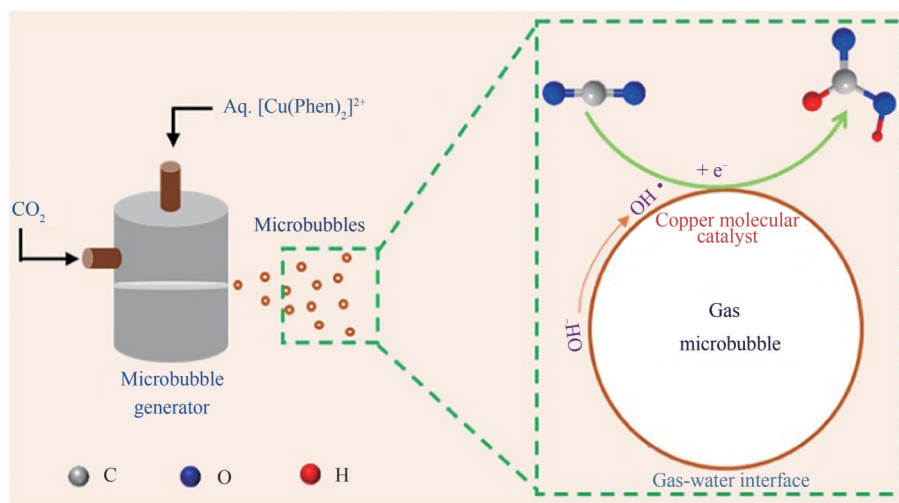
器产生平均直径为42 μm 的微气泡。在室温下,当 $[\text{Cu}(\text{Phen})_2]^{2+}$ 浓度为5 mmol/L时,平均甲酸生成速率为 $47.5\ \mu\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{h})$ 。当向体系中加入5 mmol/L碘离子时,甲酸生成速率增至最大值 $63.8\ \mu\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{h})$ 。酸性和碱性条件均能促进甲酸的生成。机理研究表明,气-水界面上的自由基在反应过程中发挥关键作用(图11)。由于MNBS在水中持续形成,气-液界面上的反应可维持较长时间,这使得生产规模化更为容易。

溶解于水中的气体微气泡凭借其独特的气-液界面特性展现出驱动非常规化学反应路径的显著潜力。这类微气泡通过界面自发产生的 $\cdot\text{OH}$ 与高强度电场,使得原本难以发生的化学转化过程可以在温和条件下进行。这一发现不仅拓展了对界面化学现象的理解,更预示着一种潜在的创新策略,有望应用于开发环境友好型的高附加值化学品合成工艺,为传统化工过程的绿色替代方案开辟了新途径。

5 展望

本综述系统梳理了MNBS技术近年来的关键进展,涵盖其物理与化学制备方法、先进表征技术以及独特的气-液界面性质。在此基础上探讨了MNBS技术在化工强化、生物医学、农业种植、污水处理和绿色合成等领域的创新应用。其中,基于MNBS气-液界面特性的绿色合成工艺正展现出颠覆性潜力,其未来方向与机遇如下。

(1)功能化气泡界面的精准设计。通过修饰表面活性剂、纳米催化剂或光敏材料,赋予界面定向

图11 气-水界面处二氧化碳选择性光化学转化为甲酸^[98]Fig.11 Selective photochemical conversion of carbon dioxide to formic acid at the gas-water interface^[98]

催化功能,实现 ROS 生成路径与目标反应的精准耦合。

(2)规模化与过程强化。开发连续流微反应器,集成 MNBs 发生、界面反应与产物分离模块,解决间歇式操作的效率瓶颈,结合可再生能源(光/电)强化界面反应过程。

(3)绿色化工的范式革新。MNBS 界面反应技术有望重塑高附加值化学品(药物中间体、精细化学品)的合成工艺。以水为绿色溶剂,避免额外氧化剂和还原剂的使用。契合“双碳”目标下化工过程的可持续发展需求。

MNBs 从“强化传质”向“界面合成”的跨越,标志着该技术进入全新发展阶段。其在气-液界面反应领域的突破,为惰性分子的温和活化以及高值化学品的绿色合成提供了新途径。未来研究需聚焦界面机制解析与工程化应用,推动 MNBS 从实验室创新迈向工业级绿色合成。

参考文献

- [1] Wang Y W, Wang T X. Preparation method and application of nanobubbles: a review[J]. *Coatings*, 2023, **13**(9): 1510.
- [2] Temesgen T, Bui T T, Han M, et al. Micro and nanobubble technologies as a new horizon for water-treatment techniques: a review[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2017, **246**: 40-51.
- [3] Agarwal A, Ng W J, Liu Y. Principle and applications of microbubble and nanobubble technology for water treatment[J]. *Chemosphere*, 2011, **84**(9): 1175-1180.
- [4] Takahashi M, Chiba K, Li P. Free-radical generation from collapsing microbubbles in the absence of a dynamic stimulus[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2007, **111**(6): 1343-1347.
- [5] Swart B, Zhao Y B, Khaku M, et al. *In situ* characterisation of size distribution and rise velocity of microbubbles by high-speed photography[J]. *Chemical Engineering Science*, 2020, **225**: 115836.
- [6] Tesař V. Microbubble smallness limited by conjunctions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, **231**: 526-536.
- [7] Brittle S, Desai P, Ng W C, et al. Minimising microbubble size through oscillation frequency control[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2015, **104**: 357-366.
- [8] Tesař V. Mechanisms of fluidic microbubble generation (Part II): Suppressing the conjunctions[J]. *Chemical Engineering Science*, 2014, **116**: 849-856.
- [9] Achar J C, Nam G, Jung J, et al. Microbubble ozonation of the antioxidant butylated hydroxytoluene: degradation kinetics and toxicity reduction[J]. *Environmental Research*, 2020, **186**: 109496.
- [10] Seddon J R T, Lohse D, Ducker W A, et al. A deliberation on nanobubbles at surfaces and in bulk[J]. *ChemPhysChem*, 2012, **13**(8): 2179-2187.
- [11] Luo J, Xu W L, Li R. Collapse of cavitation bubbles near air bubbles[J]. *Journal of Hydrodynamics*, 2020, **32**(5): 929-941.
- [12] Yasui K, Tuziuti T, Iida Y. Dependence of the characteristics of bubbles on types of sonochemical reactors[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2005, **12**(1): 43-51.
- [13] Jia J G, Zhu Z X, Chen H, et al. Full life circle of micro-nano bubbles: generation, characterization and applications[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, **471**: 144621.
- [14] Li H Z, Hu L M, Xia Z R. Impact of groundwater salinity on bioremediation enhanced by micro-nano bubbles[J]. *Materials*, 2013, **6**(9): 3676-3687.
- [15] Kim J Y, Song M G, Kim J D. Zeta potential of nanobubbles generated by ultrasonication in aqueous alkyl polyglycoside solutions[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2000, **223**(2): 285-291.
- [16] Oeffinger B E, Wheatley M A. Development and characterization of a nano-scale contrast agent[J]. *Ultrasonics*, 2004, **42**(1): 343-347.
- [17] Nazari S, Hassanzadeh A, He Y Q, et al. Recent developments in generation, detection and application of nanobubbles in flotation[J]. *Minerals*, 2022, **12**(4): 462.

- [18] Daryabor M, Ahmadi A, Zilouei H. Solvent extraction of cadmium and zinc from sulphate solutions: comparison of mechanical agitation and ultrasonic irradiation[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2017, **34**: 931–937.
- [19] Shams M, Dehghani M H, Nabizadeh R, et al. Adsorption of phosphorus from aqueous solution by cubic zeolitic imidazolate framework-8: modeling, mechanical agitation versus sonication[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2016, **224**: 151–157.
- [20] Hettiarachchi K, Talu E, Longo M L, et al. On-chip generation of microbubbles as a practical technology for manufacturing contrast agents for ultrasonic imaging[J]. *Lab on a Chip*, 2007, **7**(4): 463–468.
- [21] Pancholi K P, Farook U, Moaleji R, et al. Novel methods for preparing phospholipid coated microbubbles[J]. *European Biophysics Journal*, 2008, **37**(4): 515–520.
- [22] Dollet B, van Hoeve W, Raven J P, et al. Role of the channel geometry on the bubble pinch-off in flow-focusing devices[J]. *Physical Review Letters*, 2008, **100**(3): 034504.
- [23] Sattari A, Hanafizadeh P, Hoorfar M. Multiphase flow in microfluidics: from droplets and bubbles to the encapsulated structures[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2020, **282**: 102208.
- [24] Huang J, Yao Z H. Influencing factors and size prediction of bubbles formed by flow focusing in a cross-channel[J]. *Chemical Engineering Science*, 2022, **248**: 117228.
- [25] Zhan Q C, Shi X Q, Fan D, et al. Solvent mixing generating air bubbles as a template for polydopamine nanobowl fabrication: underlying mechanism, nanomotor assembly and application in cancer treatment[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, **404**: 126443.
- [26] Qiu J, Zou Z L, Wang S, et al. Formation and stability of bulk nanobubbles generated by ethanol–water exchange[J]. *ChemPhysChem*, 2017, **18**(10): 1345–1350.
- [27] Tang J, Bai X, Huang H L, et al. Templating synthesis of oxime/amidoxime functionalized hollow nanospheres by air bubbles generated from “Ouzo-Like” effect for fast and massive uranium uptake[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, **306**: 122463.
- [28] Bai X, Liu J X, Xu Y H, et al. CO₂ Pickering emulsion in water templated hollow porous sorbents for fast and highly selective uranium extraction[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, **387**: 124096.
- [29] Bai X, Wang Y, Li H, et al. Stalagmites in karst cave inspired construction: lotus root-type adsorbent with porous surface derived from CO₂-in-water Pickering emulsion for selective and ultrafast uranium extraction[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, **419**: 126398.
- [30] Zhu P W, Wang Y, Bai X, et al. CO₂-in-water Pickering emulsion-assisted polymerization-induced self-assembly of raspberry-like sorbent microbeads for uranium adsorption[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, **279**: 119710.
- [31] Xia Z R, Hu L M. Treatment of organics contaminated wastewater by ozone micro-nano-bubbles[J]. *Water*, 2019, **11**(1): 55.
- [32] Xu Q Y, Nakajima M, Ichikawa S, et al. A comparative study of microbubble generation by mechanical agitation and sonication[J]. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 2008, **9**(4): 489–494.
- [33] Li Y F, Yang G Q, Yu S L, et al. *In-situ* investigation and modeling of electrochemical reactions with simultaneous oxygen and hydrogen microbubble evolutions in water electrolysis[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, **44**(52): 28283–28293.
- [34] Chen Q J, Zhao J, Deng X L, et al. Single-entity electrochemistry of nano- and microbubbles in electrolytic gas evolution[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2022, **13**(26): 6153–6163.
- [35] Xu Q, Liang L, Nie T F, et al. Effect of electrolyte pH on oxygen bubble behavior in photoelectrochemical water splitting[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2023, **127**(11): 5308–5320.
- [36] Lu J S, Huang X J, Zhang Z Q, et al. Co-coagulation of micro-nano bubbles (MNBs) for enhanced drinking water treatment: a study on the efficiency and mechanism of a novel cleaning process [J]. *Water Research*, 2022, **226**: 119245.
- [37] Asakuma Y, Munenaga T, Nakata R. Observation of bubble formation in water during microwave irradiation by dynamic light scattering[J]. *Heat and Mass Transfer*, 2016, **52**(9): 1833–1840.
- [38] Hassan P A, Rana S, Verma G. Making sense of Brownian motion: colloid characterization by dynamic light scattering[J]. *Langmuir*, 2015, **31**(1): 3–12.
- [39] Hao R, Fan Y S, Howard M D, et al. Imaging nanobubble nucleation and hydrogen spillover during electrocatalytic water splitting[J]. *PNAS*, 2018, **115**(23): 5878–5883.
- [40] Karpitschka S, Dietrich E, Seddon J R T, et al. Nonintrusive optical visualization of surface nanobubbles[J]. *Physical Review Letters*, 2012, **109**(6): 066102.
- [41] Midtvedt D, Eklund F, Olsén E, et al. Size and refractive index determination of subwavelength particles and air bubbles by holographic nanoparticle tracking analysis[J]. *Analytical Chemistry*, 2020, **92**(2): 1908–1915.
- [42] Zhang W, Wang J F, Li B, et al. Experimental investigation on bubble coalescence regimes under non-uniform electric field[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, **417**: 127982.
- [43] Tanimura Y, Yoshida K, Watanabe Y. A study on cleaning ability of oscillating bubbles driven by low-frequency ultrasound[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2010, **49**(7S): 07HE20.
- [44] Oh S H, Kim J M. Generation and stability of bulk nanobubbles[J]. *Langmuir*, 2017, **33**(15): 3818–3823.
- [45] Ohgaki K, Khanh N Q, Joden Y, et al. Physicochemical approach to nanobubble solutions[J]. *Chemical Engineering Science*, 2010, **65**(3): 1296–1300.
- [46] Zhou L M, Wang X Y, 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, **142**(12): 5583–5593.
- [47] Ke S, Xiao W, Quan N N, et al. Formation and stability of bulk nanobubbles in different solutions[J]. *Langmuir*, 2019, **35**(15): 5250–5256.
- [48] Popov E, He L L, Dominguez-Ontiveros E, et al. Detection of vapor nanobubbles by small angle neutron scattering (SANS)[J]. *Applied Physics Letters*, 2018, **112**(15): 153704.
- [49] Zhou L M, Wang S, Zhang L J, et al. Generation and stability of bulk nanobubbles: a review and perspective[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2021, **53**: 101439.
- [50] Wei W, Chu F J, Chen G R, et al. Prebiotic formation of peptides through bubbling and arc plasma[J]. *Chemistry—A European*

- Journal, 2024, **30**(42): e202401809.
- [51] Song X X, Wan Y Y, Yang Q, et al. Electrode fouling by gas bubbles enables catalyst-free hydrogen peroxide synthesis[J]. Journal of the American Chemical Society, 2025, **147**(26): 22864–22872.
- [52] Zhang Z H, Wang S M, Cheng L N, et al. Micro-nano-bubble technology and its applications in food industry: a critical review [J]. Food Reviews International, 2023, **39**(7): 4213–4235.
- [53] Jia M Y, Farid M U, Kharraz J A, et al. Nanobubbles in water and wastewater treatment systems: small bubbles making big difference [J]. Water Research, 2023, **245**: 120613.
- [54] Zhang X H, Maeda N, Craig V S J. Physical properties of nanobubbles on hydrophobic surfaces in water and aqueous solutions[J]. Langmuir, 2006, **22**(11): 5025–5035.
- [55] Sakr M, Mohamed M M, Maraqa M A, et al. A critical review of the recent developments in micro-nano bubbles applications for domestic and industrial wastewater treatment[J]. Alexandria Engineering Journal, 2022, **61**(8): 6591–6612.
- [56] Li H Z, Hu L M, Song D J, et al. Characteristics of micro-nano bubbles and potential application in groundwater bioremediation [J]. Water Environment Research, 2014, **86**(9): 844–851.
- [57] Li H Z, Hu L M, Song D J, et al. Subsurface transport behavior of micro-nano bubbles and potential applications for groundwater remediation[J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2014, **11**(1): 473–486.
- [58] Wang T Z, Yang C, Sun P Z, et al. Generation mechanism of hydroxyl free radicals in micro-nanobubbles water and its prospect in drinking water[J]. Processes, 2024, **12**(4): 683.
- [59] Shen D S, Xie Z M, Shentu J, et al. Enhanced oxidation of aromatic hydrocarbons by ozone micro-nano bubble water: mechanism and influencing factors[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, **11**(3): 110281.
- [60] Jin N, Zhang F H, Cui Y, et al. Environment-friendly surface cleaning using micro-nano bubbles[J]. Particuology, 2022, **66**: 1–9.
- [61] Tan K A, Mohan Y, Liew K J, et al. Development of an effective cleaning method for metallic parts using microbubbles[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, **261**: 121076.
- [62] Jia W H, Ren S L, Hu B. Effect of water chemistry on zeta potential of air bubbles[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2013, **8**(4): 5828–5837.
- [63] Takahashi M. ζ potential of microbubbles in aqueous solutions: electrical properties of the gas-water interface[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2005, **109**(46): 21858–21864.
- [64] Ushikubo F Y, Furukawa T, Nakagawa R, et al. Evidence of the existence and the stability of nano-bubbles in water[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2010, **361**(1): 31–37.
- [65] Nosaka Y, Nosaka A Y. Generation and detection of reactive oxygen species in photocatalysis[J]. Chemical Reviews, 2017, **117**(17): 11302–11336.
- [66] Liu S, Oshita S, Kawabata S, et al. Identification of ROS produced by nanobubbles and their positive and negative effects on vegetable seed germination[J]. Langmuir, 2016, **32**(43): 11295–11302.
- [67] Takahashi M, Shirai Y, Sugawa S. Free-radical generation from bulk nanobubbles in aqueous electrolyte solutions: ESR spin-trap observation of microbubble-treated water[J]. Langmuir, 2021, **37**(16): 5005–5011.
- [68] Takahashi M, Chiba K, Li P. Formation of hydroxyl radicals by collapsing ozone microbubbles under strongly acidic conditions[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2007, **111**(39): 11443–11446.
- [69] Nami-Ana S F, Mehrgardi M A, Mofidfar M, et al. Sustained regeneration of hydrogen peroxide at the water-gas interface of electrogenerated microbubbles on an electrode surface[J]. Journal of the American Chemical Society, 2024, **146**(46): 31945–31949.
- [70] Takahashi M, Ishikawa H, Asano T, et al. Effect of microbubbles on ozonized water for photoresist removal[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2012, **116**(23): 12578–12583.
- [71] Fan W, An W G, Huo M X, et al. Solubilization and stabilization for prolonged reactivity of ozone using micro-nano bubbles and ozone-saturated solvent: a promising enhancement for ozonation [J]. Separation and Purification Technology, 2020, **238**: 116484.
- [72] Zeng W, Jia C, Luo H X, et al. Microbubble-dominated mass transfer intensification in the process of ammonia-based flue gas desulfurization[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, **59**(44): 19781–19792.
- [73] Wang X Y, Zhu Y L, Shuai Y, et al. Bubble size “bimodal” distribution enhances mixing and mass transfer in slurry bubbling column reactor[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2024, **63**(16): 7401–7414.
- [74] Yao Z P, Chen C X, Wang T, et al. Effects of gas distributor on hydrodynamics in gas-liquid bubble column by visual experiments and CFD simulations[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, **504**: 158476.
- [75] 田洪舟, 杨高东, 杨国强, 等. 微界面强化重油浆态床低压加氢的传质基础[J]. 化工学报, 2020, **71**(11): 4927–4935.
- Tian H Z, Yang G D, Yang G Q, et al. Mass transfer basis of low-pressure hydrogenation for heavy oil in microinterface-intensified slurry-bed reactor[J]. CIESC Journal, 2020, **71**(11): 4927–4935.
- [76] 吴梦思, 田洪舟, 丁方园, 等. 微界面强化柴油加氢脱硫过程的模拟计算研究[J]. 南京大学学报(自然科学), 2022, **58**(4): 706–712.
- Wu M S, Tian H Z, Ding F Y, et al. Simulation study on micro-interface intensified diesel hydrodesulfurization process[J]. Journal of Nanjing University (Natural Science), 2022, **58**(4): 706–712.
- [77] Janajreh I, ElSamad T, Noorul Hussain M. Intensification of transesterification *via* sonication numerical simulation and sensitivity study[J]. Applied Energy, 2017, **185**: 2151–2159.
- [78] 张晓国, 谢清峰, 李思, 等. 喷气燃料 FITS 加氢技术的工业应用 [J]. 炼油技术与工程, 2017(9): 21–24.
- Zhang X G, Xie Q F, Li S, et al. Commercial application of FITS hydrotreating technology for jet fuel[J]. Petroleum Refinery Engineering, 2017(9): 21–24.
- [79] 谢清峰, 夏登刚, 姚峰, 等. 重整生成油全馏分 FITS 加氢脱烯烃技术的应用[J]. 炼油技术与工程, 2016, **46**(1): 7–12.
- Xie Q F, Xia D G, Yao F, et al. Application of FITS hydrogenation process for olefin removal of full fraction of reformatte[J]. Petroleum Refinery Engineering, 2016, **46**(1): 7–12.
- [80] Li H, Zhang Y, Shu H, et al. Highlights in ultrasound-targeted microbubble destruction-mediated gene/drug delivery strategy for treatment of malignancies[J]. International Journal of Pharmaceutics,

- 2022, **613**: 121412.
- [81] 李兆军, 杜浩. 我国微细气泡技术发展综述[J]. 过程工程学报, 2017, **17**(4): 655–663.
Li Z J, Du H. Review of the development of fine bubble technology in China[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2017, **17**(4): 655–663.
- [82] Matsumoto Y, Allen J S, Yoshizawa S, et al. Medical ultrasound with microbubbles[J]. Experimental Thermal and Fluid Science, 2005, **29**(3): 255–265.
- [83] Zhang H G, Lyu T, Bi L, et al. Combating hypoxia/anoxia at sediment–water interfaces: a preliminary study of oxygen nanobubble modified clay materials[J]. Science of the Total Environment, 2018, **637**: 550–560.
- [84] Hu L M, Xia Z R. Application of ozone micro–nano–bubbles to groundwater remediation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, **342**: 446–453.
- [85] Xia Z R, Hu L M. Remediation of organics contaminated groundwater by ozone micro–nano bubble[J]. Japanese Geotechnical Society Special Publication, 2016, **2**(57): 1978–1981.
- [86] Li P, Takahashi M, Chiba K. Degradation of phenol by the collapse of microbubbles[J]. Chemosphere, 2009, **75**(10): 1371–1375.
- [87] Wang X K, Wang J G, Guo P Q, et al. Chemical effect of swirling jet–induced cavitation: degradation of rhodamine B in aqueous solution[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2008, **15**(4): 357–363.
- [88] Wang X K, Zhang Y. Degradation of alachlor in aqueous solution by using hydrodynamic cavitation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **161**(1): 202–207.
- [89] Kim I, Huang C. Sonochemical degradation of polycyclic aromatic sulfur hydrocarbons (PASHs) in aqueous solutions exemplified by benzothiophene[J]. Journal of the Chinese Institute of Engineers, 2005, **28**(7): 1107–1118.
- [90] Jabesa A, Ghosh P. Removal of diethyl phthalate from water by ozone microbubbles in a pilot plant[J]. Journal of Environmental Management, 2016, **180**: 476–484.
- [91] Xing D, Yuan X, Liang C Y, et al. Spontaneous oxidation of Γ^- in water microdroplets and its atmospheric implications[J]. Chemical Communications, 2022, **58**(89): 12447–12450.
- [92] Jin S H, Zhu C H, Zhang J Z, et al. Single–electron–mediated redox processes at the air–water interface of water microdroplets [J]. Scientia Sinica Chimica, 2024, **54**(1): 59–72.
- [93] Xing D, Meng Y F, Yuan X, et al. Capture of hydroxyl radicals by hydronium cations in water microdroplets[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2022, **61**(33): e202207587.
- [94] Gong K, Meng Y F, Zare R N, et al. Molecular mechanism for converting carbon dioxide surrounding water microdroplets containing 1, 2, 3–triazole to formic acid[J]. Journal of the American Chemical Society, 2024, **146**(12): 8576–8584.
- [95] Chen H, Wang R J, Xu J H, et al. Spontaneous reduction by one electron on water microdroplets facilitates direct carboxylation with CO_2 [J]. Journal of the American Chemical Society, 2023, **145**(4): 2647–2652.
- [96] Bose S, Mofidfar M, Zare R N. Direct conversion of N_2 and air to nitric acid in gas–water microbubbles[J]. Journal of the American Chemical Society, 2024, **146**(40): 27964–27971.
- [97] Li J, Xu J H, Song Q Y, et al. Methane $\text{C}(\text{sp}^3)\text{—H}$ bond activation by water microbubbles[J]. Chemical Science, 2024, **15**(41): 17026–17031.
- [98] Bose S, Mehrgardi M A, Zare R N. Selective photochemical conversion of carbon dioxide to formic acid at gas–water interface of microbubbles[J]. Journal of the American Chemical Society, 2025, **147**(31): 27449–27457.