

太阳能光催化分解水气泡动力学研究进展

郭烈锦, 曹振山, 王晔春, 张博, 冯雨杨, 徐强

(西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室, 710049, 西安)

摘要: 太阳能光催化分解水制氢中的气泡动力学, 涉及多物理场和光催化反应之间的相互作用, 相比传统的沸腾换热和电解水领域气泡动力学更加复杂且具有独特性。本文从光催化分解水基本原理出发, 综述了催化剂表面气泡成核生长动力学规律及其行为调控的研究进展。对于光催化分解水的气泡成核尺度和过饱和度, 可以通过经典成核理论估算, 然而受现有测试方式的制约, 尚无法同时获取高空间和高时间分辨率的成核过程信息。对于催化剂表面气泡的生长规律, 通常可由惯性控制、扩散控制和化学反应控制 3 种机制进行描述, 而决定气泡生长控制机制的关键是有效反应表面与气泡尺寸的相对大小。为了有效降低气泡覆盖对光催化反应系统带来的负面影响, 可通过添加表面活性剂、调节催化剂表面结构和润湿性为主的被动调控方式, 以及施加外部流场、声场、磁场和周期性光照为主的主动调控方式, 对气泡行为进行定向调控加以实现。当前研究面临的主要挑战是揭示光催化分解水过程中复杂物理场作用下的相间作用和能质输运机理, 从而为未来低成本、高效利用太阳能光催化分解水制氢应用提供指导。

关键词: 太阳能制氢; 光催化分解水; 光电转化; 气泡动力学; 行为调控

中图分类号: O359 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtuxb202303001 **文章编号:** 0253-987(2023)03-0001-22

Review of Bubble Dynamics in Solar Photocatalytic Water Splitting

GUO Liejin, CAO Zhenshan, WANG Yechun, ZHANG Bo, FENG Yuyang, XU Qiang

(State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: The bubble dynamics in solar photocatalytic hydrogen production involves the interaction between multiple physical fields and photocatalytic reactions, which is unique and more complicated than the classic bubble dynamics in the field of boiling heat exchange and water electrolysis. Based on the basic principle of photocatalytic water splitting, this paper reviews the research progress in the dynamics of bubble nucleation and growth on the catalyst surface and the regulation of bubble behavior. The scale and supersaturation of bubble nucleation for photocatalytic water splitting can be estimated by the classical nucleation theory, however, the information of bubble nucleation process with high spatial and temporal resolution cannot be obtained simultaneously yet due to the constraints of existing testing methods. For the bubble growth on the catalyst surface, it can usually be described by three mechanisms: inertia control, diffusion control and chemical reaction control, and the key to determine the bubble growth control mechanism is the relative size of the effective reaction surface to the bubble size. The negative impact of bubble

coverage on the photocatalytic reaction system can be effectively reduced by directional regulation of bubble behavior, including passive regulation methods based on the addition of surfactants and modulation of catalyst surface structure and wettability, and active regulation methods based on the application of external flow field, acoustic field, magnetic field and periodic illumination. The primary challenges of current research are to reveal the mechanisms of interphase interactions and energy-mass transport under the action of complex physical fields, thereby providing guidance for future low-cost and efficient solar photocatalytic hydrogen production applications.

Keywords: solar hydrogen production; photocatalytic water splitting; photoelectric conversion; bubble dynamics; behavior regulation

21 世纪以来,随着煤炭、石油、天然气等传统化石能源的不断消耗和全球二氧化碳排放量的不断增加,开发可再生和清洁能源迫在眉睫^[1]。未来我国能源技术发展的主要目标为化石能源的清洁、低碳、高效利用和可再生能源的大规模、低成本、高效利用^[2]。氢能作为一种理想的清洁能源,具有很大的能量密度,在长期储能和使用燃料电池的移动装置方面显示出巨大的潜力。氢能作为能源消耗后的唯一产物是水,且用来制氢的原料水便于获取。从化学热力学角度来看,水分解为氢和氧的反应是非自发的上坡反应,需要消耗极大的能量。直接电解水制氢是一种十分成熟的技术,但由于其耗电量巨大,成本过高而不够经济^[3]。1972 年 Fujishima 和 Honda^[4]在 Nature 杂志上首次报道了通过 TiO₂ 单晶电极实现光催化分解水制氢,开创了多相光催化氧化反应技术应用的研究,极大地促进光催化的迅速发展。在过去的几十年中,人们开发了各种光催化材料,在紫外光和可见光照明下将水分解成 H₂ 和 O₂,并实现了较高的量子效率^[5]。太阳能是最为丰富的可再生能源,太阳一年向地球辐射的能量约为 5.5×10^{26} J,是目前人类全年消耗能量总和的 1 万倍^[6]。利用太阳能光催化分解水制取氢能,是一种可持续开发的解决能源问题的合理途径^[7]。因此,太阳能光解水制氢以其低成本、无污染、易于规模开发等诸多优势,成为实现“太阳能-氢能”系统中最具应用前景的方式之一。

对于太阳能利用中的光催化问题,其目标是提高太阳能转化为化学能的光能转换效率,以期获得应用价值。光催化剂表面气体产物的传递与分离涉及固-液界面结构、反应体系溶液性质及多物理场作用的复杂过程,直接影响体系的传热传质速率,是制约光催化反应效率的关键步骤^[8]。从能量转化与利用的全局过程来看,如何降低光电转化过程中的不

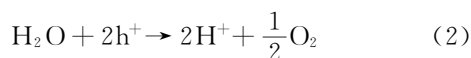
可逆损失、促进气体产物的产生与分离过程,是整个光催化制氢的核心科学问题。因此,对光催化剂表面气泡动力学机制开展系统的研究不仅有助于理解光解水制氢过程复杂物理场作用下相间作用和能质输运,而且能够深化对气液相变过程的多相流动现象的认识,具有重要的应用价值和科学意义。

1 光催化分解水中的气泡现象

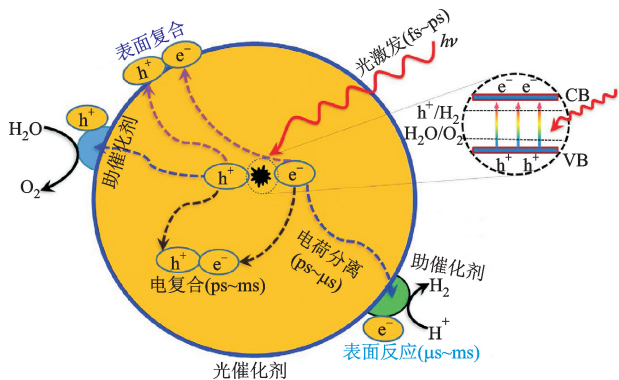
1.1 光催化分解水的基本原理

光催化反应是只有在激发光和催化剂同时作用下才会发生的反应^[3]。TiO₂ 具有较强的氧化能力,同时具备化学稳定性、长耐久性、无毒性、低成本等优点,是最先被发现作为光催化分解水的半导体材料,也是目前研究和应用最广泛的光催化剂^[4]。光催化分解水首先要满足半导体禁带宽度大于水的分解电压,同时还必须满足导带底的电势比水的还原电位更负以生成 H₂,价带顶的电势比水的氧化电位更正以生成 O₂^[9]。在 TiO₂ 催化剂表面产生的光生电子与空穴相伴而生且数量相同,两者一旦接触就会直接发生简单复合并产生热能,导致光子利用率降低,不能够有效分解水^[10]。

实际情况中,催化剂表面电子空穴发生复合的概率要远大于发生分解水的概率。因此,更有实际意义的过程应该是,光生电子和空穴分别在催化剂表面发生还原半反应和氧化半反应生成氢气和氧气。



半导体光催化剂表面光催化分解水机理如图 1 所示。图中,CB、VB 分别是半导体的导带和价带; h 是普朗克常数, ν 指激发光的频率, $h\nu$ 代表一个光量子的能量。

图1 半导体光催化分解水的机理^[10]Fig. 1 Mechanism of photocatalytic water splitting^[10]

在 TiO_2 的三种晶型中,锐钛矿表现出较高的活性。锐钛矿 TiO_2 的禁带宽度约为 3.2 eV,其对应的吸收波长为 387.5 nm,光谱响应范围窄,只能利用占太阳频谱范围 4%~5% 的紫外光部分,而 TiO_2 量子效率不超过 20%,因此对太阳能的利用效率不足 1%,极大地限制了对太阳能的有效利用^[11]。为了增强光催化剂对可见光的响应,产生尽可能多的光生载流子,研究人员通过离子掺杂、固溶体控制能带结构、染料敏化、开发新型单相可见光催化剂等方法来缩小材料的禁带宽度^[12-14],或采用负载助催化剂、半导体复合以及表面微观形貌的调控等方法,降低光生电子-空穴对的复合几率,增强光生电子迁移到催化剂表面的能力^[15-17]。Liu 等^[18]通过制备高产氢活性的 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ 固溶体,在 425 nm 处实现高达 43% 的表观量子效率。光照方式也会影响催化剂表面光生电子空穴的分离效率,如悬浮型反应体系由于催化剂颗粒能在反应液中均匀分散,具有较大的比表面积充分接受光照并接触反应液,表现出较高的催化活性^[19]。粉末悬浮体系在热力学上属于不稳定体系,催化剂颗粒容易发生聚集沉降,在使用后难以与反应溶液进行分离并回收^[20]。固定催化剂体系可以在很大程度上解决催化剂颗粒难以回收的问题,但由于催化剂固定后导致整体催化剂的比表面积降低,使得催化剂表面受光照面积有限,电子空穴之间的复合概率相对较高,量子效率较低。如果将催化剂固定在导电基底上作为工作电极,通过外加偏压或电流的方式迫使光生电子向对电极转移,能够促进光生电子与空穴的分离,这种方法称为光电催化方法^[21]。光电催化分解水系统不但能够解决催化剂的固定与回收问题,还可以降低光生载流子的复合,同时使氢气和氧气分别在阴极和阳极上产生,如图 2 所示。

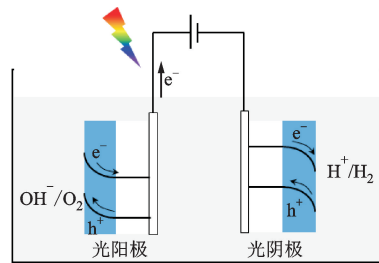


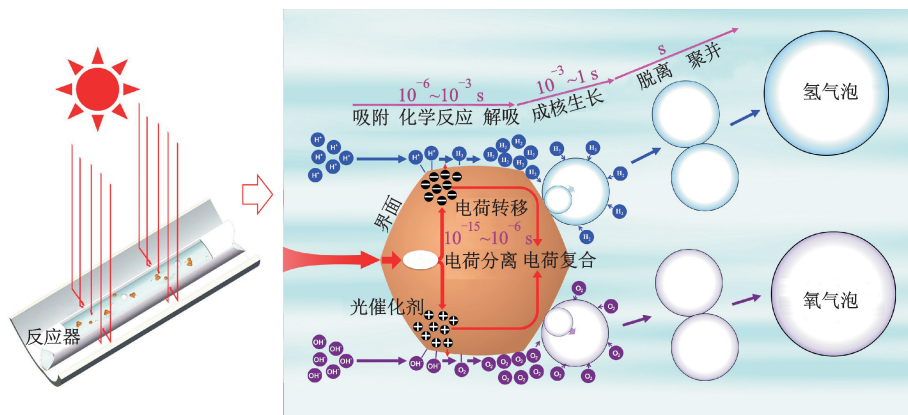
图2 光电催化分解水系统示意图

Fig. 2 Schematic of photoelectrocatalytic water splitting system

1.2 光催化分解水气泡现象

光催化体系内气体产物的传递与分离过程主要以气泡析出的形式进行。气泡产生的基本过程如图 3 所示:半导体光催化剂吸收有效激发光产生自由电子和空穴,与水发生氧化还原反应生成氢气和氧气^[22];随后,产生的气体以分子形式溶解于固相材料表面附近的液体中,溶解气体沿垂直于电极方向出现浓度梯度^[23];催化剂表面气体分子间的碰撞加剧,当液体中的气体分子处于局部临界过饱和状态时,系统会克服固液相间的表面能形成新的相界面,以气泡的形式在固相材料表面析出^[24];表面化学反应产生的气体分子不断地溶解于溶液中,并向主体溶液扩散,同时溶液中的气体分子向气泡表面迁移,到达气泡的气液界面层,经过界面层的吸附和解吸附过程后,到达气泡内部^[25];气泡不断地获取气体分子而膨胀长大,最终在浮力作用下脱离催化剂材料表面。

作为光解水反应中的相变过程,气泡的成核生长反映了光催化剂界面反应与产物运输的耦合关系,蕴含了光催化剂固相、溶液本体以及产物气相三者之间的相间作用运输机理。气泡作为表面化学反应的副产物,其动力学过程相比光子通过聚光器、反应器和反应溶液的传输过程、光催化剂中的电荷激发、分离和转移过程以及包括吸附、化学反应和解吸附的表面催化过程慢得多^[26]。因此,对于光催化分解水过程,催化剂表面的气泡动力学过程成为总反应的限速步骤。较慢的传质过程会导致氢氧分子在水溶液中聚集,从而导致严重的逆反应。气泡的生长、脱离及运动过程有利于反应器内电解质的流动循环,强化传热传质过程^[27]。因此,深入研究催化剂表面气泡动力学特性,对于优化催化剂表面结构设计、提高量子产率和增强体系内的能质运输过程具有重要意义。

图 3 光催化分解水系统气体析出过程^[26]Fig. 3 Gas-evolving in photocatalytic water splitting system^[26]

2 光催化分解水气泡动力学研究内容

气泡动力学主要研究气泡在液体中或者液固界面的成核、生长、脱离和运动的规律^[28-29]。开展光催化分解水气泡动力学研究对于光催化制氢中的气液两相流动传热传质过程具有重要意义^[30]。而光催化剂表面的气泡动力学特性受催化剂表面结构和反应体系溶液性质影响,涉及光辐射场、温度场、流场和光催化反应等多物理场作用,相比传统的沸腾换热和电解水领域气泡动力学更加复杂^[31-32]。在实际研究中,大量气泡的成核、生长、脱离等过程会同时发生,实验中很难将它们分开研究。如果假设这些过程之间没有很强的耦合,单独对每个过程进行研究无疑是方便的。

2.1 气泡成核

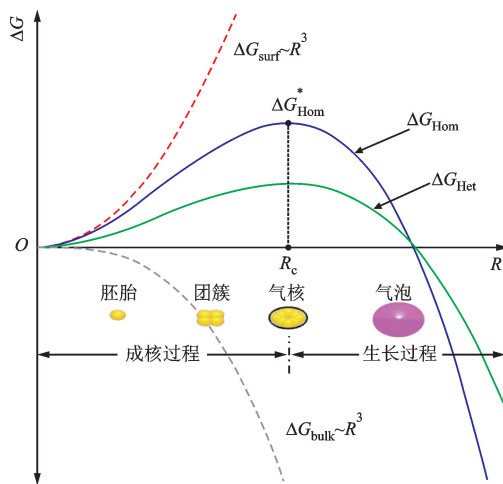
2.1.1 气泡成核理论

气泡核是指气体在溶液中最初以气相聚集的地方,成核过程是气泡形成的第一步,通常采用经典成核理论来描述^[33]。在溶液中形成气泡所需的自由能来源于形成气液界面的表面自由能和形成体积气相的体积自由能,由于体积自由能与表面自由能随气泡半径的变化方向相反而产生自由能垒^[34]。该能垒的峰值与气泡成核的活化能相对应,发生在临界气核半径处,称为临界成核自由能,如图 4 所示。图中, ΔG_{surf} 代表表面自由能, $\Delta G_{\text{surf}} \sim R^2$ 代表表面自由能正比于气泡半径; ΔG_{Hom} 代表均相成核自由能; ΔG_{Het} 代表异相成核自由能; R 为气泡半径, ΔG 为吉布斯自由能变化。触发气泡成核所需的自发相变是一个需要极端条件的高度活化过程^[35]。当亚稳态的均相液体体系

中的物理参数发生变化,使液相具有了足以形成气泡的活化能,会产生自发的分子传递过程,进而在液相内部形成新的气体相,称为均相成核过程^[36]。均相成核过程的气泡临界成核自由能表示为

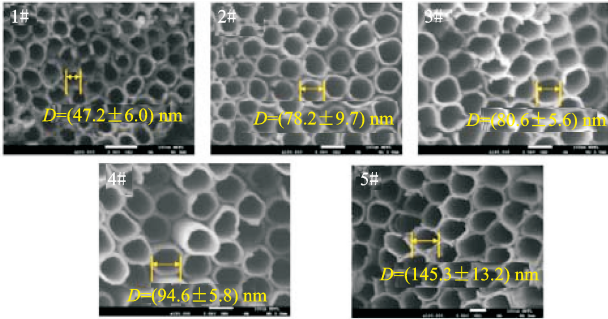
$$\Delta G_{\text{Hom}}^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma^3}{(p_G - p_L)^2} \quad (3)$$

可见,降低气液界面张力 σ 以及增大气核内外压力差 $(p_G - p_L)$ 能够降低气泡成核自由能,促进气泡成核。对于在电极表面产气的过程,析出的气体在很短的距离内输运,成核可能发生在固-液界面上,在非均质情况下成核的过程称为非均相成核或异相成核。异相成核特性与成核表面特性紧密相关^[37],其成核自由能是在均相成核自由能的表达式上乘以影响因子 $S(\phi, \theta)$ 。由于 $S(\phi, \theta)$ 总是小于 1,因此异相成核比均相成核所需克服的自由能低^[38]。即在相同的外部条件下,会优先发生异相成核。

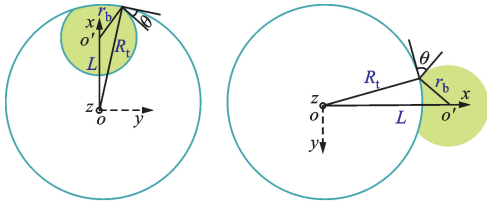
图 4 气泡成核过程的吉布斯自由能变化^[34]Fig. 4 Gibbs free energy change during bubble nucleation^[34]

本课题组^[39]基于气泡成核前后的亥姆霍兹自由能变化,发展了过饱和浓度驱动气泡成核的热力学模型,计算得到的气核空间尺度为 10 nm 量级;证实了当一维纳米结构的径向尺寸小于 10 倍临界气核尺寸时,凹表面上气泡成核自由能小于凸表面,气泡优先在管内壁面析出;当径向尺寸大于 10 倍临界气核尺寸时,气泡成核临界自由能趋近于平面成核自由能,此时表面亲疏水性起主要作用,如图 5 所示。图中: D 为纳米棒直径; $(P_G - P_L)$ 为气核内外

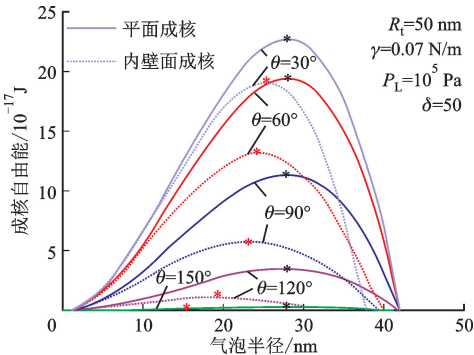
压力差, V^G 为气相体积, γ_{GL} 为气液相界面张力, A_{GL} 为气液相界面面积, A_{SG} 为固气相界面面积; L 代表气泡中心 o' 到坐标原点 o 的距离, R_L 为纳米管半径, γ_{GL} 为表面张力, P_L 为气核外压力, θ 为气固壁面接触角, δ 为水溶液中溶解气体的过饱和度。因此,增加一维纳米凹表面结构,适当降低一维纳米管结构等凹表面结构的曲率半径以及适当增大一维纳米棒结构的曲率半径,可以有效促进气泡成核速率。



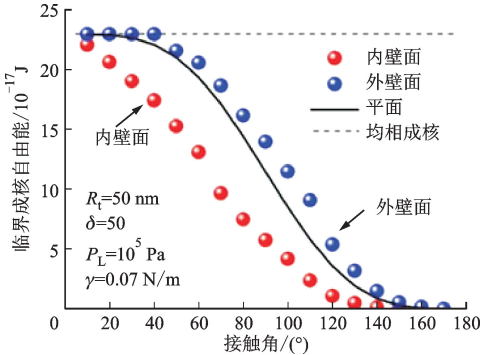
(a) 纳米管阵列 TiO₂ 薄膜表面形貌



(b) 非均相成核热力学模型



(c) 纳米管内壁成核的成核自由能随气泡半径变化



(d) 临界成核自由能随接触角的变化

图 5 TiO₂ 纳米管阵列薄膜表面成核机理^[39,69]

Fig. 5 Nucleation mechanism on the surface of TiO₂ nanotube array films^[39,69]

2.1.2 气泡成核测试

由于临界气泡核处于化学热力学平衡状态,气泡成核总是在过饱和状态下发生^[40]。对于静止液体中的光/电催化转化过程,气泡核在电极上的过饱和和气体浓度边界层内形成^[41]。在较低过饱和度时,临界成核自由能足够大,气泡核不易达到临界半径并长成稳定的气泡。相反,较大的过饱和度有助于降低临界半径,促进成核^[42],如图 6(a)所示,图中, r_{nb} 为纳米气泡的半径, r_{crit} 为纳米气泡的临界半径。文献中对成核过饱和度的估计下限小于 10,而上限超过 1 000^[43-45]。在气体演化电极上成核所需的溶解气体过饱和度的测量一直是气泡研究的难点。一方面,由于成核的随机性及其对反应条件的强烈依

赖,测量结果重复性差;另一方面,在宏观电极表面上存在大量成核位点,多个成核过程的相互影响会增加测量的难度。近些年,White 课题组发展了一种基于纳米电极研究气泡成核的方法^[43,46-47],可将电极上成核的气泡数量控制到一个单位。经测量,气泡成核时电极表面的 H₂ 临界浓度约为 0.25 mol/L,过饱和度约为 310^[43]。初始气泡核与电极表面的接触角为 150°,内含 35~55 个 H₂ 分子^[48]。Zhou 等^[49]基于同步加速器的扫描透射 X 射线显微镜(STXM)方法测试了单个氧纳米气泡周围的溶解氧浓度为 30~40 g/L,过饱和度约为 3 580~4 770。

气泡成核是瞬间($10^{-6} \sim 10^{-3}$ s)完成的微观($10^{-9} \sim 10^{-6}$ m)过程,对成核过程的瞬态原位观测

是当前研究的重点和难点。电解水与光催化体系下气泡成核的热力学原理相同,都是由电极表面溶解气体分子浓度过饱和而触发相变。但由于两种体系下的分解水反应原理不同,气泡成核测试所需克服的困难也不相同。电化学体系下,需要搭建电路来维持分解水反应,在成核检测中往往需要制备微纳尺度电极和构建微尺度电路。German 等^[42]利用高精度电化学系统测试了解水 Pt 纳米圆盘电极上氢气泡的成核过程,获得纳米气泡的成核时间为 $100\ \mu\text{s}$ 以内。Liu 等^[44]利用原位透射电子显微镜(TEM)研究了电解水金电极表面氢气析出的早期

阶段,受限于拍摄时间分辨率 $0.33\ \text{s}$,只捕捉到了 $100\ \text{nm}$ 量级的气泡核尺寸。Zhang 等^[50]基于同步加速器的扫描透射软 X 射线显微镜(STXM)研究了材料表面纳米气泡的形成过程,获得了 $15\ \text{nm}$ 时空间分辨率,但其时间分辨率仅为 $1\ \text{s}$ 。Li 等^[51]使用暗场显微镜(DFM)研究了单个 Pd-Ag 纳米板上生成氢气泡的过程,实现了 $50\ \text{ms}$ 的时间分辨率及 $100\ \text{nm}$ 的空间分辨率。光催化体系下,半导体催化剂材料受激发光辐照分解水而产生气体。因此在成核检测过程中,可以直接在单颗粒材料表面观测成核过程,反应装置相对简单。但在可视化成

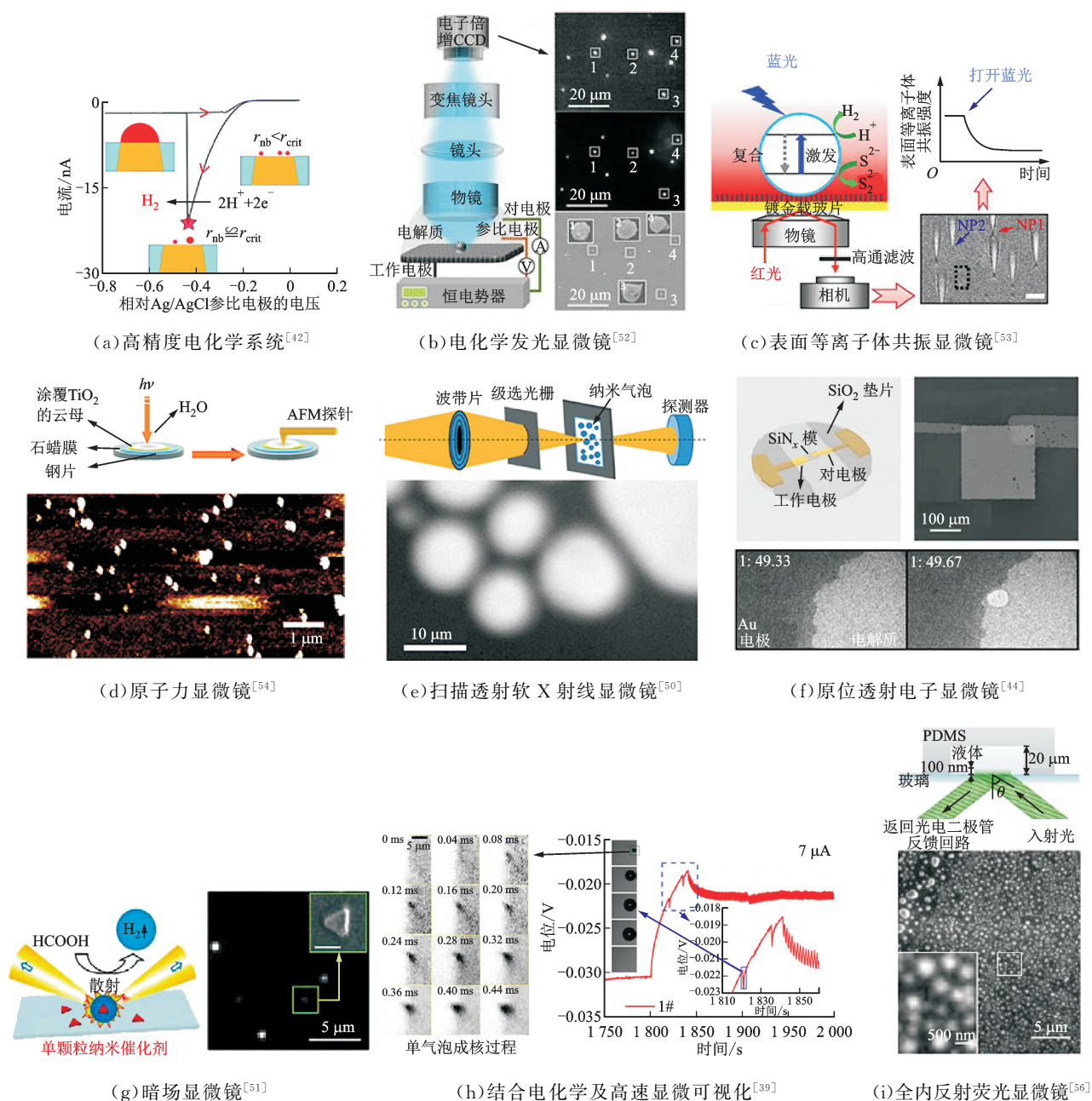


图 6 气泡成核测试

Fig. 6 Measurements of bubble nucleation

核检测过程中, 需要对检测光和激发光进行分离。Ma 等^[52]使用电化学发光(ECL)显微镜, 在单纳米颗粒上直接监测空心氮化碳纳米球上纳米氢气泡的演化过程, 获得了 500 nm 空间分辨率和 1 s 时间分辨率的测试精度。Fang 等^[53]使用表面等离子体共振显微镜观测单个 CdS 纳米颗粒的间歇光催化活性, 成功识别到气泡的成核现象, 测试空间分辨率和时间分辨率分别为 300 nm 和 10 ms。Shen 等^[54]利用原子力显微镜(AFM)研究了光催化过程 TiO₂ 涂层表面纳米氢气泡的形成过程, 获得了最小 10 nm 的气泡图像, 时间分辨率为 1 s 左右。Su 等^[55]采用荧光染料原位标记光催化过程中生成的纳米氢气泡, 利用超分辨率荧光显微镜实时观测到纳米气泡的生成和消失过程, 实现 40 nm 空间分辨率和 4.5 ms 时间分辨率的测量。Chan 等^[56]应用全内反射荧光显微镜(TIRF)测试了溶剂交换过程中纳米气泡的形成过程, 实现了 230 nm 的空间分辨率和 50 ms 的时间分辨率。Yang 等^[57]和本课题组^[39]结合电化学方法及高速显微可视化手段, 通过对电化学信号和高速图像的分析实现气泡成核初始过程微秒和微米量级的测试。综上, 受现有测试方式的制约, 尚无法实现对气泡成核过程同时进行高时间分辨率和高空间分辨率的测试。

2.2 气泡生长

气泡成核后, 会消耗周围大量的过饱和和溶解气体, 从而快速生长起来^[60]。气泡的生长实际上是一个与周围液体进行动量、热量以及物质交换的传递过程。Perera 等^[61]使用扫描电化学探针方式识别单催化位点氢气泡的演化过程, 如图 7(a)所示。作者认为气泡的演化导致电流的周期性变化, 其中电流的急剧变化对应气泡的初始成核状态, 电流下降对应气泡生长过程, 当气泡脱离电极表面后电流再次上升。Zhao 等^[62]对纳米电极进行电位扫描过程中, 发现了类似的电流波动现象, 进而通过电流波动特性识别纳米气泡的演化过程, 如图 7(b)所示。Yang 等^[57]在恒电位极化电解水实验研究中, 指出气泡成核对应电流极大值, 而在生长过程中电流减小并保持在较低值, 气泡脱离之前电流再次上升, 并在脱离时刻再次达到极大值。Leenheer 等^[60]在测定不同光照强度下的光电催化分解水速率过程中, 同样发现了气泡演化过程与光电流之间存在对应关系, 如图 7(c)所示, 图中 A~F 为气泡生长的全过程。Hu 等^[63]在研究光电催化分解水 TiO₂ 一维纳米阵列光电极表面气泡动力学时, 发现在恒电位极化下, 气泡

在生长过程中光电流保持相对较高的数值, 在发生脱离后光电流降低, 气泡成核时光电流迅速上升。这是因为, 一维纳米阵列结构表面产生毛细吸液作用, 在气泡底部形成具有反应活性的芯吸微液层^[59]。微液层维持光催化剂表面气泡覆盖区域的光解水反应, 气体产物通过微液层向气泡传质, 从而降低气泡覆盖对光催化反应的阻碍作用, 如图 7(d)所示。

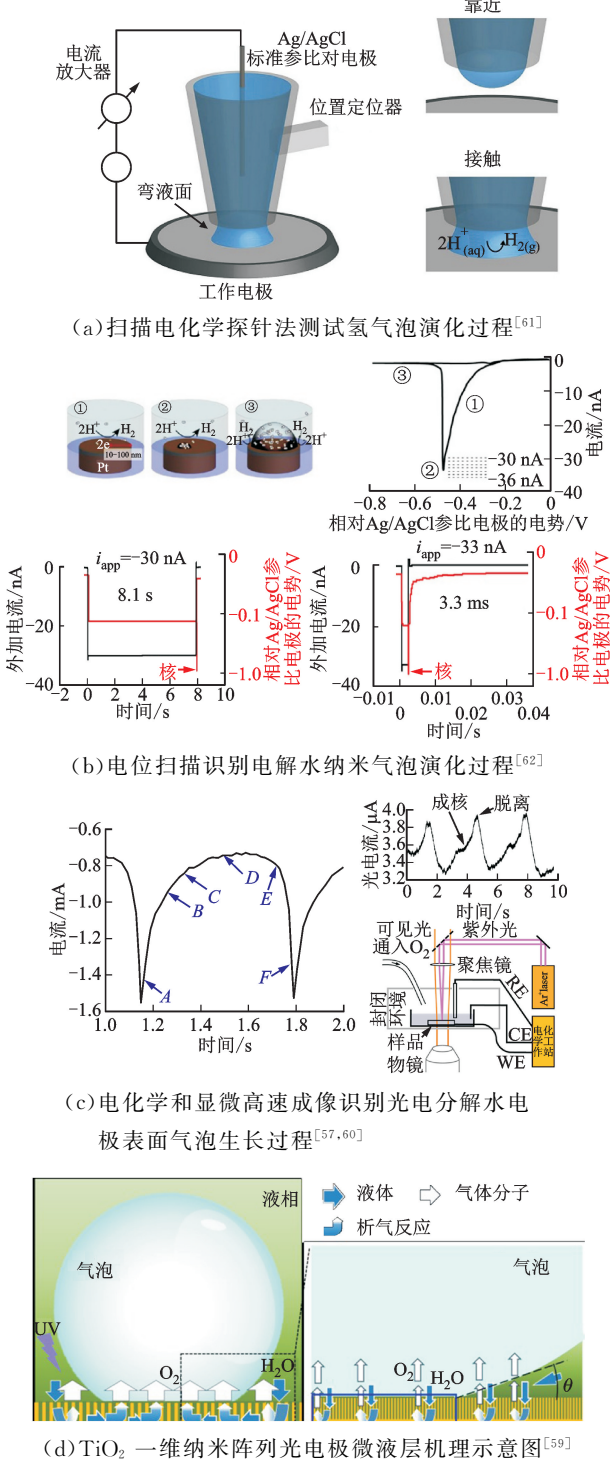


图 7 气泡生长测试

Fig. 7 Measurements of bubble growth

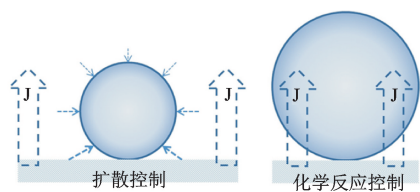
目前对于电化学分解水过程的气泡生长规律的描述主要有三种机制:惯性控制生长、扩散控制生长和化学反应控制生长机制。三种机制都可以表示为气泡直径与生长时间的经验关系式

$$d(t) = \alpha t^\beta \quad (4)$$

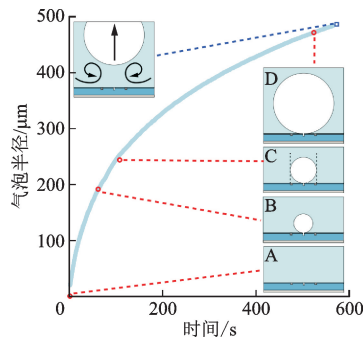
式中: α 为生长系数; β 为时间系数^[40]。惯性控制生长发生在气泡成核生长初始阶段,且持续时间很短,时间系数 $\beta = 1$ ^[64-65]。类似于沸腾汽泡的等温生长阶段^[28],气泡在内、外压力差的作用下迅速长大,直径生长速度主要取决于气泡界面“推动”周围液体的能力,而不依赖于气体产物进入气泡中的速率。对于扩散控制机制,气泡生长动力学可以参考无限不可压缩流体中球形气泡的生长过程,时间系数 $\beta = 0.5$ ^[66]。对于化学反应控制的生长机制,意味着通过扩散进入主体溶液的损失很小,较大的浓度梯度驱动几乎所有产生的气体产物直接进入气泡,气泡体积随时间线性变化,对应的时间系数 $\beta = 1/3$ ^[57]。Wang 等^[32]基于 Fick 定律、表面更新理论和法拉第定律,证明了 TiO_2 光电极表面电解水和光电分解水氧气泡的主要生长过程时间系数 β 为 0.5 和 0.33,分别对应扩散作用控制和表面化学反应控制,如图 8(a) 所示。

实际上,气泡在一个完整的演化周期中,往往会经历不同的生长阶段。Raman 等^[67]在研究恒电流条件下环状铂电极表面电解氢气泡的生长动力学时,发现气泡随时间生长经历了从压力驱动到化学反应驱动的平稳过渡,如图 8(b) 所示。对于电解水微电极表面的气泡生长过程, Matsushima 等^[68]发现随着氢气泡的生长,气泡诱导对流在溶解气体扩散过程中起主要作用,气泡生长受微观对流效应与产气效率之间的平衡控制,并最终转为由表面化学反应控制。Sakuma 等^[65]发现微电极表面氧气泡的生长依次经历了从溶解气体过饱和层内惯性控制的成核和生长、扩散控制的快速生长到化学反应控制的稳定生长阶段,时间系数经历 1 到 0.5 到 0.33 的转变。陈娟雯^[69]在研究光电催化分解水中的气泡生长过程时,发现在初始成核的 100 ms 内气泡生长受惯性控制,在 100 ms 后受表面化学反应控制,如图 8(c) 所示。Cao 等^[70]将光电催化分解水过程的气泡生长划分为三个阶段:气泡成核 4 ms 之内为惯性控制阶段,4~30 ms 为从扩散控制到表面化学反应控制的过渡阶段,30 ms 之后为受表面化学反应控制的主要生长阶段。决定气泡生长控制机制的关键是有效的反应表面与气泡直径的相对大小^[64]。因此,可以通过控制反应表面与气泡直径的相对大

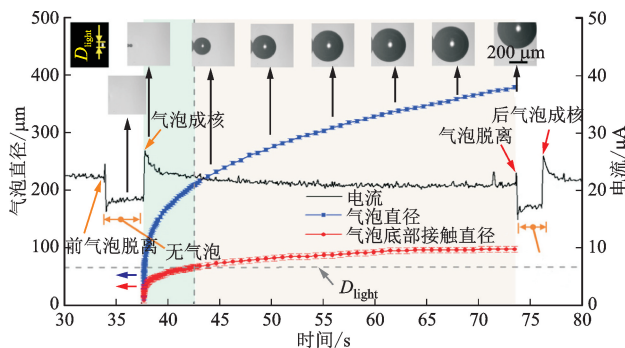
小,实现气泡生长模式的转变。



(a) 扩散控制/化学反应控制生长机制^[32]



(b) 电解水环状铂电极表面气泡生长规律^[67]



(c) TiO_2 纳米阵列光电极表面气泡动力学规律^[69]

图 8 光/电催化分解水气泡生长机制

Fig. 8 Bubble growth mechanism in photo/electrocatalytic water splitting

2.3 气泡脱离

气泡生长到一定大小之后,在各种力的协同作用下失去稳定,从生长壁面脱离进入主流液体,此时对应的直径即为气泡脱离直径。由于气泡在生长后期直径增长速率较慢,气泡的脱离直径直接决定了气泡在电极表面的附着时间和传质面积。同时,气泡的脱离和上升诱导的强制对流作用也对电极附近及主体溶液中的传质换热过程产生重要的影响^[71-72]。因此,气泡的脱离直径是表征气泡动力学过程的重要参数。

目前,主流的做法是通过建立受力平衡模型来预测气泡的脱离直径^[73]。其中促使气泡脱离的力称为正向作用力,阻止气泡脱离的力称为反向作用力,当正向作用力大于反向作用力时,气泡发生脱离^[74]。对于在水平壁面生长的气泡,其净作用力方

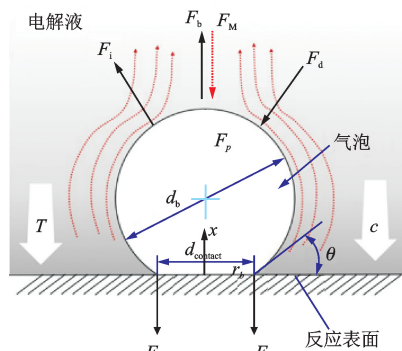
向与壁面垂直。在正常重力条件下的两相流动中,浮力在气泡动力学中占主导地位,通常被认为是导致气泡脱离的主要原因^[71]。Fritz^[73]认为在水平加热面上以接触角 θ 生长的气泡主要受浮力和表面张力的控制,给出了著名的 Fritz 脱离直径预测公式

$$d_b = 0.020\ 8\theta \sqrt{\frac{\sigma}{(\rho_L - \rho_G)g}} \quad (5)$$

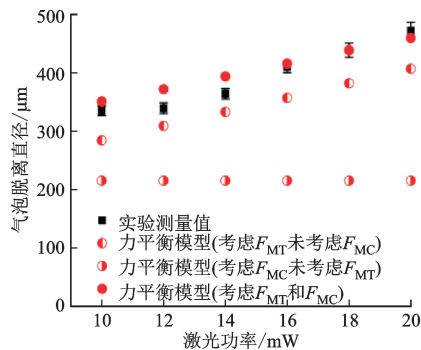
实际上,气泡在生长过程并非处于静止状态,而是既有重心向上的运动,也有体积膨胀的径向运动。因此,在随后的许多文献中报道的气泡脱离直径测量值与使用 Fritz 预测模型得到的预测值偏差很大。Karri^[75]认为气泡除了受到浮力和表面张力,还会受到形变阻力、惯性力和压差力的影响,指出表面张力是阻止气泡脱离的主要受力。如果气泡与表面之间接触角很小,表面张力可以忽略不计,气泡将会很快脱离,这与事实不符,因此需要考虑其他阻止气泡脱离的受力。Zhang 等^[74]在研究沸腾过程中柱状微结构加热表面的气泡动力学时,在 Karri 模型的基础上,引入了温度 Marangoni 力 F_{MT} 的影响,并认为 Marangoni 力属于阻止气泡脱离的力。该模型在中、高热流密度区获得的气泡脱离直径预测值与实验值吻合很好。Hossain 等^[76]在研究不同尺寸微电极上温度 Marangoni 效应对气泡生长的影响时,发现随着电极尺寸的增大,Marangoni 力的作用由阻止气泡脱离变为促进气泡脱离。Bashkatov 等^[77]指出同时考虑电场力和温度 Marangoni 力对电解水微电极表面氢气泡脱离的预测会更为精准。本课题组^[78]在研究 TiO₂ 光电催化分解水电极表面气泡脱离特性时,发现气泡的脱离直径随光照强度的增加而增加。光热效应在气泡界面引起温度 Marangoni 对流,光解水反应产生的溶解气浓度梯度引起浓度 Marangoni 对流,二者共同减缓气泡的脱离^[79-80]。由于在低电压条件下,电场力远小于浮力的量级,可以忽略不计,因此,光电催化分解水电极表面气泡上的主要作用力包括浮力 F_b 、惯性力 F_i 、表面张力 F_s 、压差力 F_p 、Marangoni 力 F_M 和剪切阻力 F_d ,得到以下受力平衡模型

$$F_b + F_p + F_i = F_{re} + F_s + F_{MT} + F_{MC} \quad (6)$$

该力平衡模型修正了光照作用下气泡的脱离判据,对光电催化分解水过程光电极表面的气泡脱离直径获得了较为准确的预测结果,如图 9 所示。图中, T 和 c 分别为温度和溶解气体浓度, d_b 为气泡直径, d_{contact} 为接触线直径, θ 为接触角。



(a) 气泡受力分析模型



(b) 脱离直径模型预测结果

图 9 光电催化分解水电极表面气泡脱离直径预测结果^[78]

Fig. 9 Prediction of bubble detachment diameter on photo-electrode surface during PEC water splitting^[78]

气泡脱离频率 f 是表征气泡动力学的另一个关键参数,定义为气泡演化周期的倒数。气泡演化周期包括气泡成核等待时间 t_w (上一个气泡脱离至下一个气泡成核之间的时间)和气泡生长时间 t_g (气泡从成核开始至脱离之间的时间)。在沸腾换热领域,多数文献^[81]将气泡脱离频率 f 和脱离直径 d_b 进行关联

$$d_b^n f = \text{constant} \quad (7)$$

Ivey^[82]通过实验得到了气泡脱离频率和脱离直径在水动力区、过渡区和热力学区的关联式。在水动力区,浮力和阻力为主要作用力,指数 $n=0.5$;在过渡区,浮力、阻力和表面张力大小相当, $n=1.5$;在热力学区,热力学条件主导气泡生长脱离, $n=2$ 。Malenkov^[83]针对全区域提出了一个关联式,即脱离频率和脱离直径的乘积等于由气泡速度、热流密度和工作流体的热物理性质组成的量。Hazi 等^[84]采用数值方法证明了非均质沸腾中气泡脱离频率随气泡静态接触角指数增长。在电解水过程中,Fernández 等^[85]发现气泡脱离频率与气泡尺寸和产氢速率呈负相关,表面活性剂浓度和磁场强度也会影响气泡脱离频率。本课题组发现光电分解水过程中 TiO₂ 光电极表面的气泡脱离频率随激发光

功率的增加而降低,随恒定偏压的增加而增加。因此,综合考虑气泡脱离直径、气液界面张力、流体热物性和反应条件等参数,可以建立较好的气泡脱离频率预测模型。

目前在沸腾换热和电解水领域,对气泡动力学已经开展了广泛而深入的研究,这为研究光催化分

解水气泡动力学提供了很多参考。但是,光催化过程中的气泡动力学规律和涉及的物理过程更加复杂且具有独特性。光催化剂电极具有特殊表面结构及性质,激发光的辐照对浓度和温度分布具有显著影响,这些都与沸腾和电解水过程有着本质区别。三种体系下气泡动力学特性的对比如表 1 所示。

表 1 不同体系气泡动力学特性对比
Table 1 Comparison of bubble dynamic characteristics in different systems

特性	沸腾	电解水	光催化分解水
相间作用	异相成核	异相成核	异相成核
驱动力	液相过热度	液相过饱和度	液相过饱和度
物理过程	液相受热导致相变形成气相	电催化反应产生气体分子形成气相	光能导致光催化反应产生气体分子形成气相
气泡成分	水蒸气	氢气/氧气	氢气/氧气
能质传输	涉及热能与物质的传递	涉及热能、化学能及物质传递	涉及热能、化学能、光能及物质的传递
气泡作用	微液层蒸发,微对流影响传热系数	气泡覆盖降低传质面积,微对流影响传质系数	气泡影响光能分布和吸收,覆盖作用降低传质面积,微对流影响传质系数
生长规律	惯性控制阶段 $r = \left(\frac{2\Delta p}{3\rho_L}\right)^{0.5} t$ 传热控制阶段 $r = 2C_s (\alpha_l t)^{0.5}$ 加热壁面附近 $r = \left(\frac{\sqrt{12}}{\pi}\varphi + \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{(\lambda\rho c)_w}}{\sqrt{(\lambda\rho c)_w} + \sqrt{(\lambda\rho c)_l}}\right) J_a \sqrt{\lambda_l t}$	惯性控制阶段 $r = \left(\frac{K_H\delta_c}{6\rho_L}\right)^{0.5} t$ 扩散控制阶段 $r = C(Dt)^{0.5}$ 反应控制阶段 $r = \left(\frac{3IR_g T}{8\pi Fp}\right)^{0.33} t^{0.33}$	惯性控制阶段 $r = \left(\frac{K_H\delta_c}{6\rho_L}\right)^{0.5} t$ 扩散控制阶段 $r = C(Dt)^{0.5}$ 反应控制阶段 $r = \left(\frac{3IR_g T}{8\pi Fp}\right)^{0.33} t^{0.33}$
气泡脱离影响因素	各相物性、热流量、壁温以及换热表面亲疏水性	各相物性、反应速率、反应表面亲疏水性和极化条件	各相物性、反应速率、反应表面亲疏水性和光照条件
气泡尺寸	$10^{-3} \sim 10^{-2}$ m	$10^{-9} \sim 10^{-4}$ m	$10^{-9} \sim 10^{-4}$ m
生长时间	$10^{-2} \sim 10^{-1}$ s	$10^{-3} \sim 10^2$ s	$10^{-3} \sim 10^2$ s

3 光/电催化分解水气泡行为调控

气泡作为分散相在液体中的动力学行为及其与相界面之间的相互作用,对整个体系的质量传递和催化反应效率具有重要影响。在电解液中,气泡会降低电解液的有效导电性,产生欧姆过电位^[86]。在电极表面,气泡会减小有效反应面积,导致电流密度不均匀,增加电极极化率,从而增加反应过电位^[87]。此外,界面处产生的气泡会覆盖部分光催化反应活性位点,气泡界面的存在还会引起光反射和散射而

造成辐射损失,降低光化学反应器的性能。同时,气泡的演化也可以降低电解液中气体产物的过饱和度和,从而降低浓差过电位^[88]。气泡在生长脱离过程中诱导的微对流能够强化传质速率^[27]。因此,有必要发展有效方法消除或减小气泡覆盖对系统的不利影响,同时利用气泡诱导对流强化传质的作用,优化气体产物传递与分离过程,实现光解水产氢效率的提高。

目前调控气泡行为的技术可分为被动方式和主动方式两类,被动方式无需引入额外的能量源,如通

过改变催化剂表面的亲水性或降低气液界面张力控制气泡的生长脱离过程;而主动方式则需要引入额外的能量源,如通过施加剪切流或物理场的作用调控气泡行为诱导快速脱离。

3.1 被动调控方式

3.1.1 添加表面活性剂

表面活性剂富集在气液界面会降低表面张力,从而对气泡的动力学特性产生重要影响。Fernandez 等^[85]通过在溶液中添加十二烷基硫酸钠(SDS)调控气泡行为,发现随着表面活性剂浓度的增加,气泡的脱离频率增加,同时脱离直径减小,如图 10(a)所示。而且,添加表面活性剂还可以降低析氢电极界面处的溶解氢浓度,促进气泡成核速率^[88]。溶液中的溶解气体分子也能起到类似表面活性剂的作用,Hu 等^[89]发现溶解气体浓度增加能够降低气液界面张力,进而降低成核所需克服的能量,如图 10(b)所示。

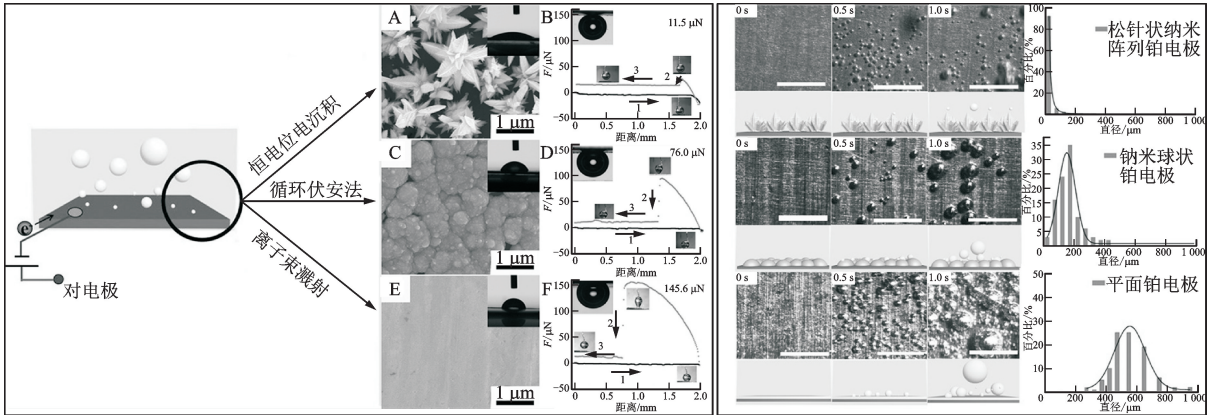
3.1.2 调节电极表面润湿性

提高催化剂电极表面的亲水性可以有效降低电极对气泡的黏附力,从而调控气泡行为。首先,可以通过增大亲水电极的表面粗糙度产生超亲水性。Li 等^[90]研究了松针状、纳米球状和平面薄膜 3 种不同

形态的 Pt 电极对产氢性能的影响。与平面电极相比,其他两种电极具有更小的气泡接触角和更小的黏附力。松针状电极表面由于具有较高的粗糙度,其表面气泡脱离直径最小。其次,通过沉积表面涂层也可以改变电极的润湿性,如图 10(c)所示。Iwata 等^[91]开展了镍/聚四氟乙烯(PTFE)共沉积实验,通过使用不同的 PTFE 覆盖率(θ_{PTFE})使电极的润湿状态由超疏水状态转变为超亲水状态,随着电极亲水性的增加,气泡脱离直径、气泡覆盖面积和气泡层厚度均减小,如图 10(d)所示,图中 α 为接触角。最后,引入亲水基团可以控制固体表面的表面能从而调整润湿性。Liu 等^[92]采用低温磷化法制备了 Ni_2P 阵列电极用于析氢反应。随着磷化程度的增加,生成的 Ni_2P 阵列电极接触角在 $21^\circ \sim 79^\circ$ 变化,从而使电极表面气泡的传输特性发生变化,如图 10(e)所示。除此之外,通过在电极表面覆上具有亲水性的凝胶也能加速气泡脱离过程。Jeon 等^[93]比较了覆有多孔水凝胶层和正常 p 型硅光电阴极在可见光照明下的光电化学性能,发现水凝胶的多孔结构可以赋予底层基质超亲水性,从而有效减小气泡的脱离直径,显著增加光电流密度,如图 10(f)所示。

(a)气泡脱离特性随表面活性剂浓度的变化^[85]

(b)气体分子活化作用机理^[89]



(c)改变电极微纳形貌增强电极亲水性促进气泡脱离^[90]

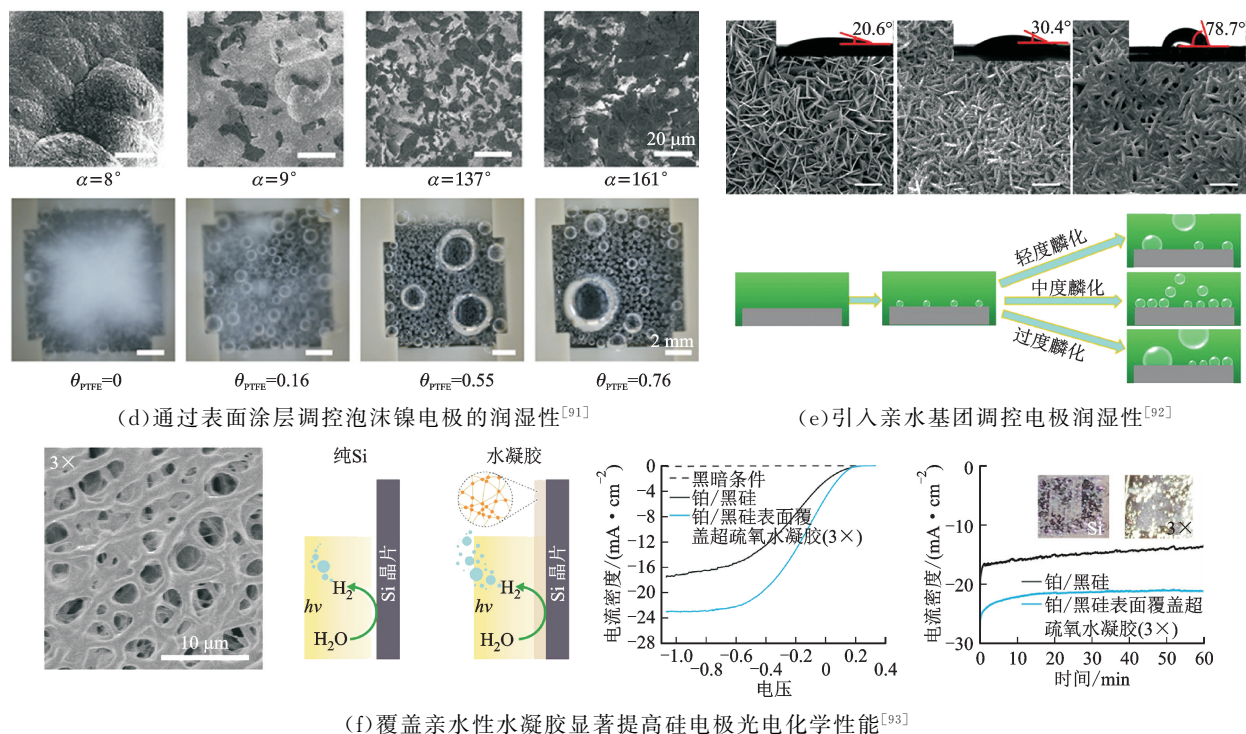


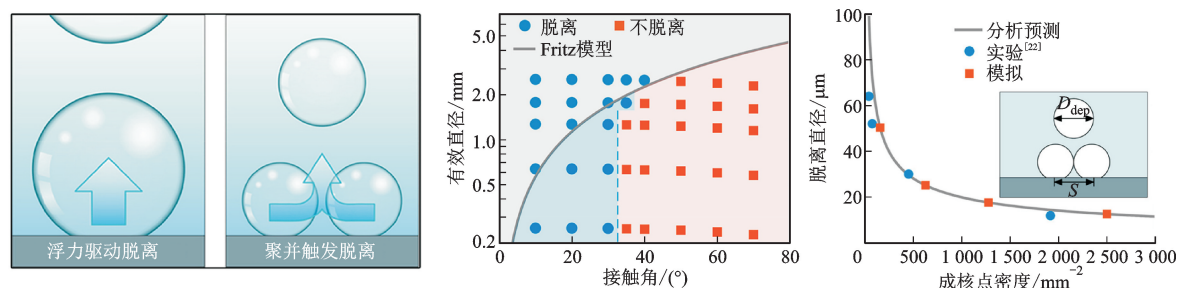
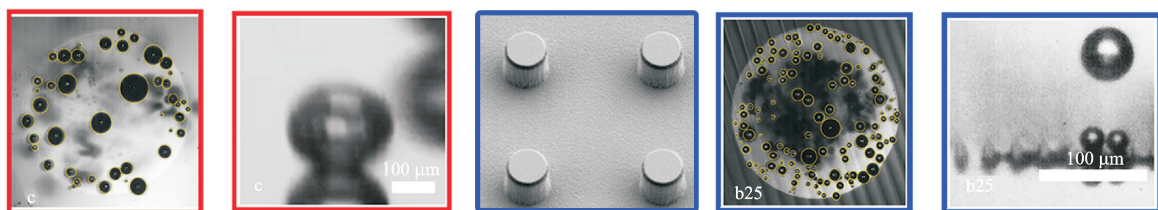
图 10 添加表面活性剂和调节电极表面润湿性调控气泡行为

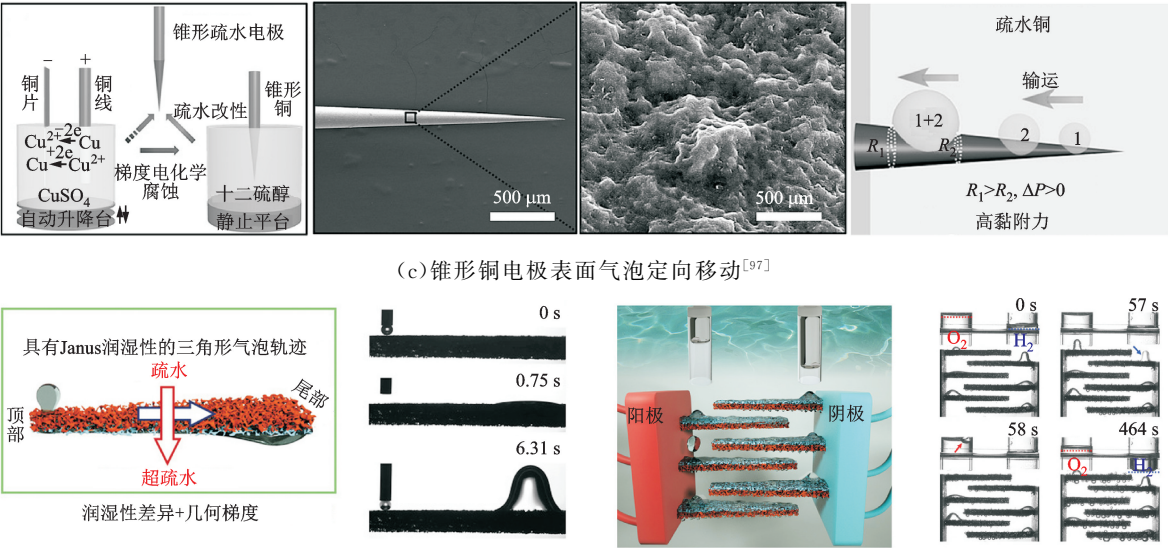
Fig. 10 Bubble behavior regulated by adding surfactant and adjusting the wettability of electrode surface

3.1.3 优化电极表面结构

研究表明,通过优化电极表面结构能够促进气泡的聚并等行为,从而有效降低气泡脱离直径^[94]。Iwata 等^[95]对比了由力平衡主导的单气泡脱离机制与气泡聚并脱离机制,通过调整成核点的距离调整两种机制在气泡脱离过程中的比例,实现了对气泡聚并和脱离过程的定向调控,如图 11(a)所示。Lake 等^[96]比较了平面与微柱阵列 Si 电极表面的气泡脱离过程,气泡在平面电极上以恒定接触角自由生

长直至脱离,而在微柱电极表面的气泡脱离主要来源于聚并行为,脱离直径更小也更均匀,如图 11(b)所示。Yu 等^[97]通过梯度电化学刻蚀和疏水改性方法设计了一种疏水锥形铜电极,在压力梯度的驱动下实现气泡在锥形电极上由尖端向底部的定向移动,从而快速去除电极表面的气泡,如图 11(c)所示。Long 等^[98]通过在单面涂覆聚二甲基硅氧烷并将材料切割成三角形,调节双面电极的润湿性梯度,实现了气泡产生、定向输送和收集的一体化,如图 11(d)所示。

(a) 气泡成核位置调控气泡行为^[95](b) 微柱结构调控气泡行为^[96]



(c)锥形铜电极表面气泡定向移动^[97]

(d)电极润湿性梯度定向调控气泡运动^[98]

图 11 优化电极表面结构调控气泡行为

Fig. 11 Bubble behavior regulated by optimizing the electrode surface structure

3.2 主动调控方式

3.2.1 施加剪切流场

在气泡上方施加剪切流动,流体对气泡产生的黏滯力能够影响气泡的生长脱离特性^[99]。Gross 等^[100]研究发现,气泡产生频率和脱离直径与剪切速率呈非线性关系。Duhar 等^[101]研究了黏性剪切流动中气泡生长和脱离特性,发现在低剪切速率下,由于浮力仍然是主导力,流动对气泡直径的影响较小。在矩形截面通道中,气泡临界脱离直径随流速的增大而减小,而气泡产生速率随流速指数增加^[102]。Hashemi 等^[103]在微流体电解池实验中发现增加流量会对气泡施加更大的剪切力,能够显著减少气泡脱离尺寸,进而降低电极表面的气泡覆盖率,增加反应活性位点数量。此外,在快速流动的电解质溶液中,气体的体积分数降低,有助于减少电极之间的欧姆损失。

3.2.2 外加超声场

外加超声场是一种基于空化效应的能够有效促进传质和增强电化学反应的方式^[104-105]。外加超声场可以破坏扩散层,增强离子通过双电层的传质,不仅能显著降低反应活化能,提高气泡的析出速率,而且其引起的声流也有助于气泡快速脱离电极表面^[106-107]。Lin 等^[108]发现超声波能够引发气泡振荡,加速气泡脱离电极表面,同时加速反应离子扩散,随着空化频率的增加,形成更小的气泡和更致密的气泡羽流。Li 等^[109]研究了超声场对电解水的影响,发现恒定电流密度下,随着电解质浓度的增加,

超声场作用下反应池电压减小。在大电流密度和低电解质浓度情况下,电解水电流密度提高 5%~18%,产氢效率提高 10%~25%。

3.2.3 外加磁场

电化学反应过程中,施加外部磁场可以在电解质溶液中引发磁对流现象,实现对气泡行为的非接触式调控。Yang 等^[110]通过在电解池外部配置非均匀磁场或局部磁场引发电解液的局部非均匀受力,形成强烈的电解液扰动,起到了及时驱除气相产物,降低溶液电阻的作用。另外,通过改变电极形式和磁场的布置方式可以在电解质内部引入不同形式的电磁力作用^[111]。磁场方向与常规尺寸电极表面平行布置可以诱发宏观磁对流^[112],如图 12(a)所示。图中, B 为磁感应强度, i 为局部电流, F_L 为洛伦兹力。当磁场与电极表面垂直布置时,电极表面附着的绝缘气泡使电流发生微观局部扭曲,从而诱导产生微观磁对流^[112],如图 12(b)所示。宏观和微观磁对流作用能够显著减小气泡脱离直径,提高氢气析出效率。在平行磁场作用下恒电位电解水时,随着磁感应强度的增加,气泡生长周期减小且电流绝对值增大,使得电解水效率提高^[113],如图 12(c)所示。Zhan 等^[114]研究了电解水过程中垂直磁场对微电极表面气泡动力学行为的调控。结果表明,在较大的电流密度范围内,外加磁场可以明显促进气泡的脱离行为。Kozá 等^[115-116]发现垂直于电极的磁场能够显著减小气泡脱离直径,改善氢气在电极表面的覆盖率。Weier 等^[117]指出垂直

磁场作用下电极上多个气泡间的相互作用会引发宏观对流作用,使气泡沿电极表面滑动,显著促进气泡的脱离,如图 12(d)所示,图中 D 为圆柱形磁铁直径。

在光催化应用中,引入磁场的作用能够提高光催化剂的催化活性^[118]。其机理是磁场诱导光生电子

和空穴产生反向作用力,在光生载流子形成初期对电子-空穴的复合过程形成抑制作用,从而实现磁场辅助下的高效光催化性能。同时,适当的磁场方向可以产生定向的洛伦兹力,加速电解液对流,通过磁流体动力学效应促进气泡脱离,提高光电催化分解水反应过程的效率^[119]。

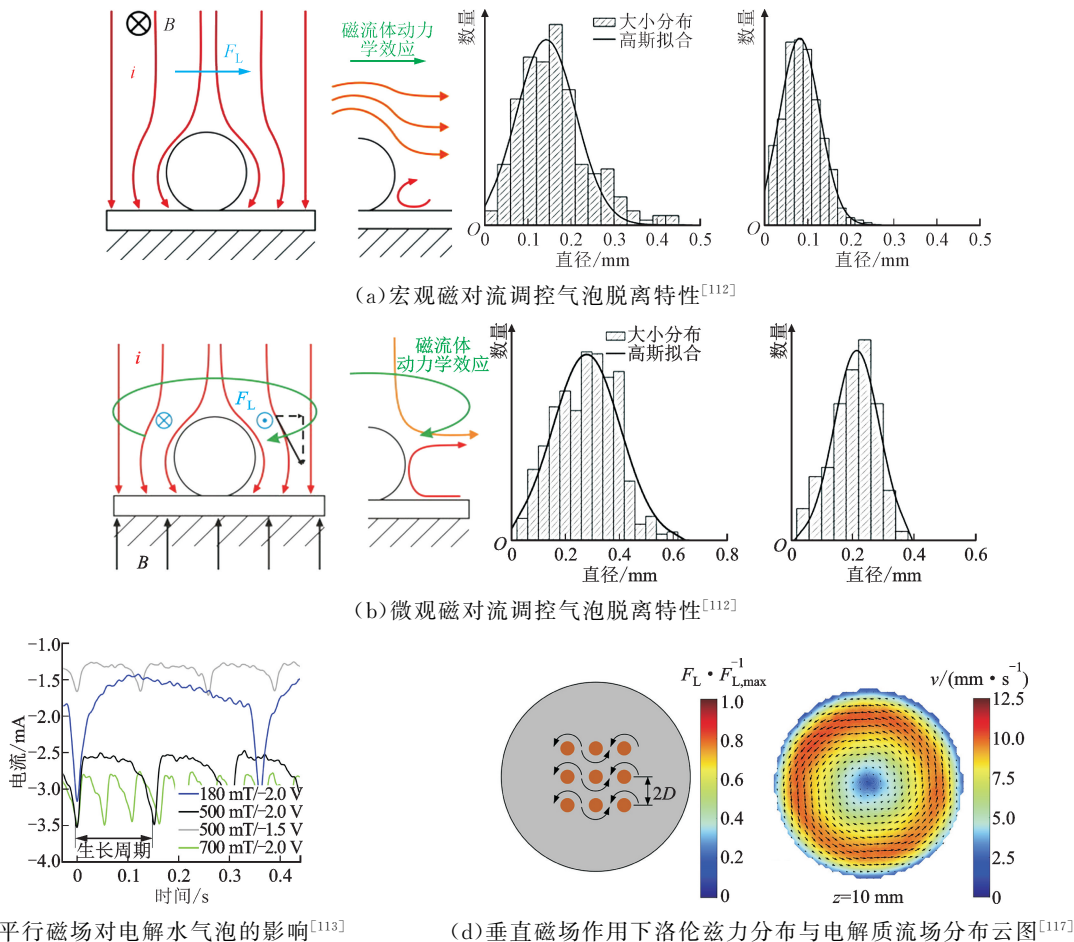


图 12 磁场调控气泡行为

Fig. 12 Bubble behavior regulated by magnetic field

3.2.4 周期性光照

光催化应用中,光照方式的改变会影响催化剂表面光生载流子和中间产物的积聚,对光催化反应效率产生显著影响^[120]。针对悬浮型光催化过程,Sczechowski等^[121-122]设计了能实现周期性光照的泰勒旋涡式和管式光催化反应器,在特定光照模式下将催化效率最高分别提升 3 倍和 5 倍。基于可控周期性光照促进光催化反应速率的假设绘制的技术示意图如图 13(a)所示。图中, t 为时间, P 为光照功率, T_{on} 和 T_{off} 分别为光照时间和黑暗时间, $h\nu$ 为一个光量子的能量, $h\nu_{cb}^+$ 和 e_{cb}^- 分别代表空穴和电子。Wang 等^[123-124]发现,相对于连续激发光,使用脉冲

激光可使甲醇在镀金 TiO_2 纳米颗粒悬浮液中催化生成甲醛的量子产率提高 50%。他们认为脉冲激光诱导 TiO_2 颗粒解聚集,提高了甲醇的吸附和氧化表面积,进而提高了反应速率和量子产率。Zeng 等^[20]通过控制循环泵启/停时间比,使悬浮型光催化反应器在间歇光照工作模式下获得了比持续光照模式更高的产氢量,如图 13(b)所示。在光电催化分解水体系下,本课题组^[125-126]提出了通过周期性光照定向调控气泡行为的装置与方法。发现了周期性光照驱动气泡弹跳行为的新现象,通过控制光照模式能够调控气泡弹跳次数和演化周期^[70,127]。通过建立多物理场作用下的气泡动力学行为受力分析

模型^[128],揭示了作用在气泡表面随时间变化的各种力之间的竞争是驱动气泡弹跳行为的物理机制,而温度Marangoni力是使气泡返回电极表面的主要驱动力,如图 13(c)所示。图中 v_b 为气泡速度, r_b 为气泡半径, d_c 为接触线直径, θ 为接触角, F_{re} 为流体阻力, F_s 为表面张力, F_e 为电场力, F_a 为附加质量力。

在光电催化分解水反应器中,系统性能与光照强度和传质特性密切相关。当传质过程为限速步骤时,分解水效率对光照强度不敏感,当光照强度为限速步骤时,提高光照强度可以显著提高分解水效率^[129]。本课题组发现,分解水速率随光照强度的

增加而增加,不同光强下气泡生长过程表现出高度相似性。随着光强增加,气泡动态接触角减小,而温度和浓度 Marangoni 效应增加了气泡的附着时间和脱离直径。因此,连续高强度的激发光辐照在强化光催化分解水速率的同时也会大幅减缓气泡的脱离过程,增加传质阻力^[79,130]。在相同的光照强度下,通过特定的周期性光照模式可使气泡生长时间和脱离直径分别减小至连续光照模式下的 0.14% 和 18%,显著减小了气泡在电极表面的黏附作用^[128]。同时,周期性光照驱动的气泡弹跳行为还能有效促进催化剂电极表面的传热过程,如图 13(d)所示。

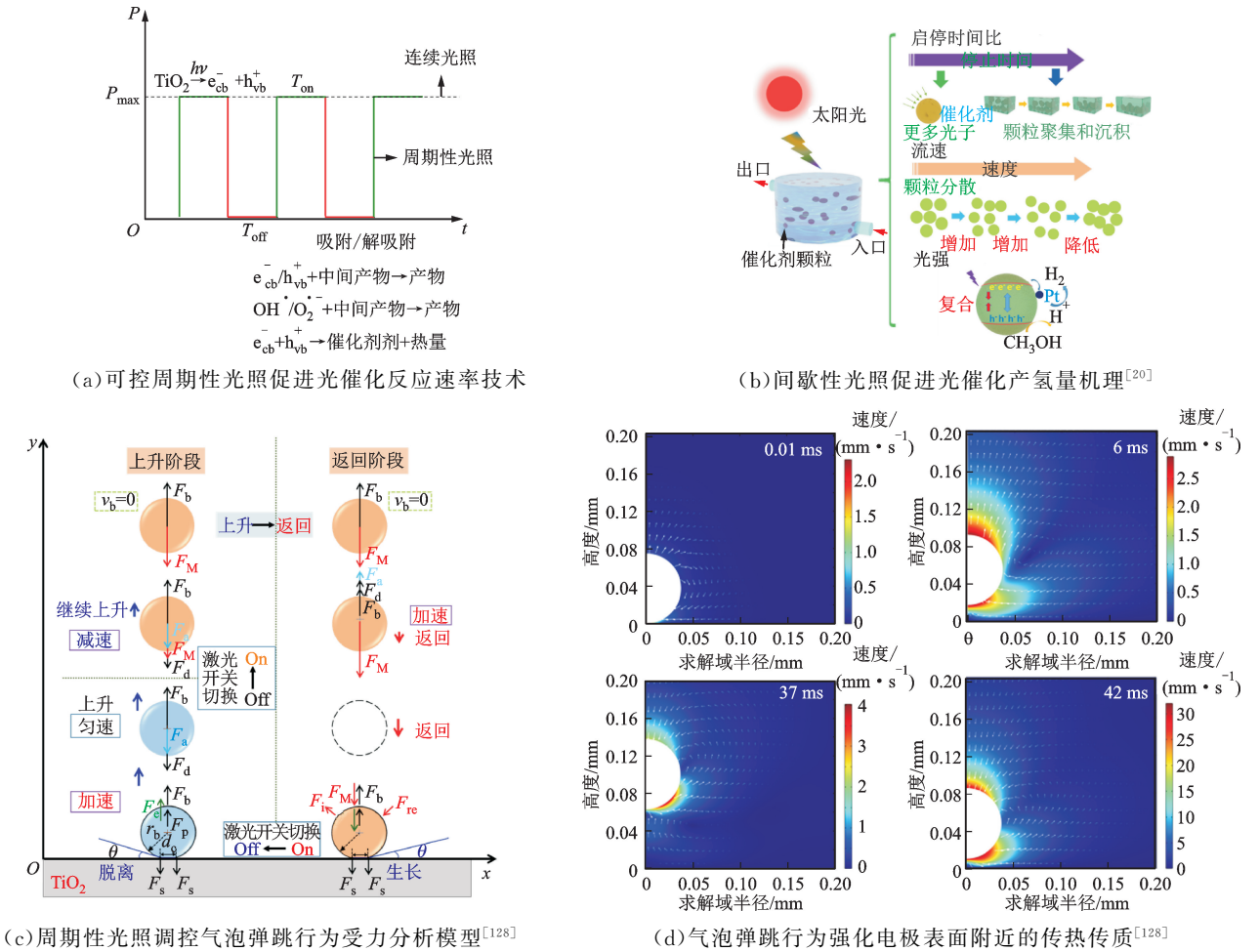


图 13 周期性光照调控气泡行为

Fig. 13 Bubble behavior regulated by periodic illumination

光/电催化分解水过程中的阻力除了气泡引起的阻力外,还包括反应活化能、离子转移等阻力。通过向电解质溶液内添加表面活性剂和对催化剂电极表面修饰能够降低气泡阻力和优化反应过电位^[131]。在流动电解质溶液中添加表面活性剂,可以在较低流速下有效抑制产物交叉,从而提高电解槽的产率^[132]。同时,通过循环电解质溶液扫去电

极表面的气泡,可以降低输运阻力,利于电解质的传质,从而降低浓差过电位^[133]。在光催化反应装置中,增加光照强度的同时使用微柱阵列结构光电极,可以在气体覆盖率显著增加的情况下维持光电流密度稳定,保证装置的高效运行^[134]。因此,在实际应用中,合理叠加和耦合多种调控技术进行能够有效降低反应过程的阻力,提升光催化分解水系统的

性能。

4 结论与展望

太阳能光催化分解水制氢技术以其低成本、易于规模开发等诸多优势吸引了国内外研究者们广泛关注而持久的关注,是一项极具挑战又具有重大工业应用价值的技术。随着光催化剂量子效率和催化活性的提升,光催化剂表面的气泡析出过程所涉及的气液界面传质等问题逐渐凸显,成为制约光解水效率的关键问题。研究人员通过发展经典成核理论,计算了气泡成核尺度为 10 nm 量级,成核过饱和度的理论值为 $10^1 \sim 10^3$ 。然而,受现有测试方式的制约,尚无法对气泡成核过程同时进行高空间和高时间分辨率的测试。目前对于电催化分解水中气泡生长规律的描述主要有惯性控制、扩散控制和化学反应控制三种机制,而决定气泡生长机制的关键是有效的反应表面与气泡尺寸的相对大小。由于光催化气泡动力学涉及复杂的物理过程,为建立准确的气泡脱离特性预测模型,需要综合考虑气液界面性质、流体热物性和反应条件等参数。当前主流的气泡行为调控方式包括以添加表面活性剂和修饰电极表面等为主的被动方式,和施加外部物理场和周期性光照的主动方式。多种调控技术的合理叠加和耦合能够有效消除或减小气泡附着对系统产生的不利影响,显著提升光催化分解水系统的性能。

光催化系统气泡成核生长动力学过程是跨尺度跨相态的多物理耦合作用的过程,由于问题的复杂性及实验条件的局限性,以下工作有待进一步研究。

(1)气泡成核生长机理:发展适用于太阳能光催化分解水制氢过程中复杂物理场作用下的气泡成核生长动力学模型,为光催化材料设计、催化反应条件的优化提供理论基础,进而实现光催化剂表面气泡的快速成核生长,提高产氢速率。

(2)气泡演化过程参数测试:光催化体系下的气泡成核位点难以定位,演化环境涉及多物理场间的复杂耦合作用,现有方法无法同时获取气泡成核生长过程的全部准确信息。亟需发展能够对光催化剂表面气泡成核生长过程进行高时间和高空间分辨率的测试方法,并发展能够同步获取气泡演化过程中其周围浓度、温度、速度等分布信息的测试手段。

(3)气泡行为调控机制:深入挖掘光催化分解水制氢体系气泡动力学的被动和主动调控机制,为促进光催化剂表面气泡的生长脱离过程,减小光电转化过程的不可逆损失和解除气体产物传质限制

提供理论基础。

(4)工业化应用:在揭示光催化分解水过程中气泡成核生长及行为调控机制的基础上,开发适用于工业规模化应用的低成本、易于操作的气泡行为调控方法,从而促进气体产物分离与传递过程,实现太阳能光催化高效分解水制氢。

参考文献:

- [1] BILGEN S, SARIKAYA İ. Energy conservation policy and environment for a clean and sustainable energy future [J]. *Energy Sources: Part B Economics, Planning, and Policy*, 2018, 13(3): 183-189.
- [2] HAN Jin, CHANG Hongmei. Development and opportunities of clean energy in China [J]. *Applied Sciences*, 2022, 12(9): 4783.
- [3] 刘守新, 刘鸿. 光催化及光电催化基础与应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [4] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode [J]. *Nature*, 1972, 238(5358): 37-38.
- [5] FU Wenlong, GUAN Xiangjiu, SI Yitao, et al. Phosphatized GaZnInON nanocrystals with core-shell structures for efficient and stable pure water splitting via four-electron photocatalysis [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 410: 128391.
- [6] 上官文峰. 太阳能光解水制氢的研究进展 [J]. *无机化学学报*, 2001, 17(5): 619-626.
SHANGGUAN Wenfeng. Progress in research of hydrogen production from water on photocatalysts with solar energy [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2001, 17(5): 619-626.
- [7] AHMED M, DINCER I. A review on photoelectrochemical hydrogen production systems: challenges and future directions [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(5): 2474-2507.
- [8] LUBETKIN S D, AKHTAR M. The variation of surface tension and contact angle under applied pressure of dissolved gases, and the effects of these changes on the rate of bubble nucleation [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1996, 180(1): 43-60.
- [9] ISMAIL A A, BAHNEMANN D W. Photochemical splitting of water for hydrogen production by photocatalysis: a review [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2014, 128: 85-101.
- [10] LI Rengui, LI Can. Chapter one-photocatalytic water splitting on semiconductor-based photocatalysts [J]. *Advances in Catalysis*, 2017, 60: 1-57.

- [11] WOLCOTT A, SMITH W A, KUYKENDALL T R, et al. Photoelectrochemical water splitting using dense and aligned TiO₂ nanorod arrays [J]. *Small*, 2009, 5 (1): 104-111.
- [12] PAN Lun, ZOU Jijun, ZHANG Xiangwen, et al. Water-mediated promotion of dye sensitization of TiO₂ under visible light [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(26): 10000-10002.
- [13] XIE Mengyu, SU Kangyang, PENG Xinyuan, et al. Hydrogen production by photocatalytic water-splitting on Pt-doped TiO₂-ZnO under visible light [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2017, 70: 161-167.
- [14] WANG Bin, CAI Hairui, ZHAO Daming, et al. Enhanced photocatalytic hydrogen evolution by partially replaced corner-site C atom with P in g-C₃N₄ [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 244: 486-493.
- [15] LIU Ya, ZHAO Liang, LI Mingtao, et al. TiO₂/CdSe core-shell nanofiber film for photoelectrochemical hydrogen generation [J]. *Nanoscale*, 2014, 6 (13): 7397-7404.
- [16] CHENG Cheng, ZONG Shichao, SHI Jinwen, et al. Facile preparation of nanosized MoP as cocatalyst coupled with g-C₃N₄ by surface bonding state for enhanced photocatalytic hydrogen production [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 265: 118620.
- [17] KHAN S, LIU Xiaohe, JIANG Xi, et al. Facile synthesis of a porous ZnO nanorod array with enhanced photocatalysis for photoelectrochemical water splitting application [J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2020, 20(6): 3512-3518.
- [18] LIU Maochang, WANG Lianzhou, LU Gaoqing, et al. Twins in Cd_{1-x}Zn_xS solid solution: highly efficient photocatalyst for hydrogen generation from water [J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(4): 1372-1378.
- [19] WU Hao, TAN Huiling, TOE C Y, et al. Photocatalytic and photoelectrochemical systems: similarities and differences [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(18): 1904717.
- [20] ZENG Zilong, SUN Lijun, LIU Heng, et al. Should the tubular photocatalytic reactors work continuously or in an intermittent manner instead? [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, 60 (12): 4610-4621.
- [21] CHEN Yubin, LIU Ya, WANG Feng, et al. Toward practical photoelectrochemical water splitting and CO₂ reduction using earth-abundant materials [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 61: 469-488.
- [22] SONG Hui, LUO Shunqin, HUANG Hengming, et al. Solar-driven hydrogen production: recent advances, challenges, and future perspectives [J]. *ACS Energy Letters*, 2022, 7(3): 1043-1065.
- [23] HERNÁNDEZ S, BARBERO G, SARACCO G, et al. Considerations on oxygen bubble formation and evolution on BiVO₄ porous anodes used in water splitting photoelectrochemical cells [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(18): 9916-9925.
- [24] TAWFIK M E, DIEZ F J. On the relation between onset of bubble nucleation and gas supersaturation concentration [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 146: 792-797.
- [25] HU Xiaowei, WANG Yechun, GUO Liejin, et al. Diffusion-controlled growth of oxygen bubble evolved from nanorod-array TiO₂ photoelectrode [J]. *Advances in Condensed Matter Physics*, 2014, 2014: 970891.
- [26] GUO Liejin, CHEN Yubin, SU Jinzhan, et al. Obstacles of solar-powered photocatalytic water splitting for hydrogen production: a perspective from energy flow and mass flow [J]. *Energy*, 2019, 172: 1079-1086.
- [27] VOGT H, STEPHAN K. Local microprocesses at gas-evolving electrodes and their influence on mass transfer [J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 155: 348-356.
- [28] 郭烈锦. 两相与多相流动力学 [M]. 西安: 西安交通大学出版社, 2002.
- [29] ANGULO A, VAN DER LINDE P, GARDENIERS H, et al. Influence of bubbles on the energy conversion efficiency of electrochemical reactors [J]. *Joule*, 2020, 4(3): 555-579.
- [30] TAQIEDDIN A, NAZARI R, RAJIC L, et al. Review-physicochemical hydrodynamics of gas bubbles in two phase electrochemical systems [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, 164(13): E448-E459.
- [31] NJOKA F, MORI S, OOKAWARA S, et al. Effects of photo-generated gas bubbles on the performance of tandem photoelectrochemical reactors for hydrogen production [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(21): 10286-10300.
- [32] WANG Yechun, HU Xiaowei, CAO Zhenshan, et al. Investigations on bubble growth mechanism during photoelectrochemical and electrochemical conversions [J]. *Colloids and Surfaces: A Physicochemical and Engineering Aspects*, 2016, 505: 86-92.

- [33] FORD I J. Nucleation theorems, the statistical mechanics of molecular clusters, and a revision of classical nucleation theory [J]. *Physical Review: E*, 1997, 56(5): 5615-5629.
- [34] TAQIEDDIN A, ALLSHOUSE M R, ALSHAW-ABKEH A N. Review-mathematical formulations of electrochemically gas-evolving systems [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2018, 165(13): E694-E711.
- [35] HAN J H, DAE HAN C. Bubble nucleation in polymeric liquids. II. theoretical considerations [J]. *Journal of Polymer Science: Part B Polymer Physics*, 1990, 28(5): 743-761.
- [36] KWAK H Y, KIM Y W. Homogeneous nucleation and macroscopic growth of gas bubble in organic solutions [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 1998, 41(4/5): 757-767.
- [37] YOUN J R, SUH N P. Processing of microcellular polyester composites [J]. *Polymer Composites*, 1985, 6(3): 175-180.
- [38] 蔡业彬, 国明成, 彭玉成, 等. 泡沫塑料加工过程中的气泡成核理论: I 经典成核理论及述评 [J]. *塑料科技*, 2005(3): 11-16.
CAI Yebin, GUO Mingcheng, PENG Yucheng, et al. Research on bubble nucleation theory during the process of foam plastics: I Review and classical theory of bubble nucleation [J]. *Plastics Science and Technology*, 2005(3): 11-16.
- [39] CHEN Juanwen, GUO Liejin. Size effect of one-dimensional nanostructures on bubble nucleation in water splitting [J]. *Applied Physics Letters*, 2019, 115(10): 101602.
- [40] JONES S F, EVANS G M, GALVIN K P. Bubble nucleation from gas cavities: a review [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 1999, 80(1): 27-50.
- [41] VOGT H. On the supersaturation of gas in the concentration boundary layer of gas evolving electrodes [J]. *Electrochimica Acta*, 1980, 25(5): 527-531.
- [42] GERMAN S R, EDWARDS M A, CHEN Qianjin, et al. Electrochemistry of single nanobubbles: Estimating the critical size of bubble-forming nuclei for gas-evolving electrode reactions [J]. *Faraday Discussions*, 2016, 193: 223-240.
- [43] CHEN Qianjin, LUO Long, FARAJI H, et al. Electrochemical measurements of single H_2 nanobubble nucleation and stability at Pt nanoelectrodes [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2014, 5(20): 3539-3544.
- [44] LIU Y, DILLON S J. In situ observation of electrolytic H_2 evolution adjacent to gold cathodes [J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(14): 1761-1763.
- [45] LUBETKIN S. The motion of electrolytic gas bubbles near electrodes [J]. *Electrochimica Acta*, 2002, 48(4): 357-375.
- [46] LUO Long, WHITE H S. Electrogeneration of single nanobubbles at sub-50-nm-radius platinum nanodisk electrodes [J]. *Langmuir*, 2013, 29(35): 11169-11175.
- [47] CHEN Qianjin, LUO Long, WHITE H S. Electrochemical generation of a hydrogen bubble at a recessed platinum nanopore electrode [J]. *Langmuir*, 2015, 31(15): 4573-4581.
- [48] EDWARDS M A, WHITE H S, REN Hang. Voltammetric determination of the stochastic formation rate and geometry of individual H_2 , N_2 , and O_2 bubble nuclei [J]. *ACS Nano*, 2019, 13(6): 6330-6340.
- [49] ZHOU Limin, WANG Xingya, 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.
- [50] ZHANG Lijuan, ZHAO Binyu, XUE Lian, et al. Imaging interfacial micro-and nano-bubbles by scanning transmission soft X-ray microscopy [J]. *Journal of Synchrotron Radiation*, 2013, 20(Pt 3): 413-418.
- [51] LI Shuping, DU Ying, HE Ting, et al. Nanobubbles: an effective way to study gas-generating catalysis on a single nanoparticle [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(40): 14277-14284.
- [52] MA Cheng, WEI Huifang, WANG Minxuan, et al. Hydrogen evolution reaction monitored by electrochemiluminescence blinking at single-nanoparticle level [J]. *Nano Letters*, 2020, 20(7): 5008-5016.
- [53] FANG Yimin, LI Zhimin, JIANG Yingyan, et al. Intermittent photocatalytic activity of single CdS nanoparticles [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2017, 114(40): 10566-10571.
- [54] SHEN Guangxia, ZHANG Xuehua, MING Ye, et al. Photocatalytic induction of nanobubbles on TiO_2 surfaces [J]. *The Journal of Physical Chemistry: C*, 2008, 112(11): 4029-4032.
- [55] SU Hua, FANG Yimin, CHEN Fangyuan, et al. Monitoring the dynamic photocatalytic activity of single CdS nanoparticles by lighting up H_2 nanobubbles with fluorescent dyes [J]. *Chemical Science*, 2018, 9(6): 1448-1453.
- [56] CHAN C U, OHL C D. Total-internal-reflection-fluo-

- rescence microscopy for the study of nanobubble dynamics [J]. *Physical Review Letters*, 2012, 109 (17): 174501.
- [57] YANG Xuegeng, KARNBACH F, UHLEMANN M, et al. Dynamics of single hydrogen bubbles at a platinum microelectrode [J]. *Langmuir*, 2015, 31 (29): 8184-8193.
- [58] 曹振山, 郭烈锦, 王晔春, 等. 光电催化过程中氧气泡成核-生长-脱离特性研究 [J]. *工程热物理学报*, 2018, 39(7): 1488-1492.
- CAO Zhenshan, GUO Liejin, WANG Yechun, et al. Investigation on characteristics of bubble nucleation, growth and detachment during photochemical catalysis [J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2018, 39 (7): 1488-1492.
- [59] CHEN Juanwen, GUO Liejin. Nanoscale capillarity for mitigating gas bubble adhesion on arrayed photoelectrode during photoelectrochemical water splitting [J]. *Applied Physics Letters*, 2019, 114(23): 231604.
- [60] LEENHEER A J, ATWATER H A. Water-splitting photoelectrolysis reaction rate via microscopic imaging of evolved oxygen bubbles [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2010, 157(9): B1290.
- [61] PERERA R T, ARCADIA C E, ROSENSTEIN J K. Probing the nucleation, growth, and evolution of hydrogen nanobubbles at single catalytic sites [J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 283: 1773-1778.
- [62] ZHAO Xu, REN Hang, LUO Long. Gas bubbles in electrochemical gas evolution reactions [J]. *Langmuir*, 2019, 35(16): 5392-5408.
- [63] HU Xiaowei, CAO Zhenshan, WANG Yechun, et al. Single photogenerated bubble at gas-evolving TiO_2 nanorod-array electrode [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 202: 175-185.
- [64] BRANDON N P, KELSALL G H. Growth kinetics of bubbles electrogenerated at microelectrodes [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1985, 15(4): 475-484.
- [65] SAKUMA G, FUKUNAKA Y, MATSUSHIMA H. Nucleation and growth of electrolytic gas bubbles under microgravity [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(15): 7638-7645.
- [66] SCRIVEN L E. On the dynamics of phase growth [J]. *Chemical Engineering Science*, 1959, 10(1/2): 1-13.
- [67] RAMAN A, PEÑAS P, VAN DER MEER D, et al. Potential response of single successive constant-current-driven electrolytic hydrogen bubbles spatially separated from the electrode [J]. *Electrochimica Acta*, 2022, 425: 140691.
- [68] MATSUSHIMA H, KIUCHI D, FUKUNAKA Y, et al. Single bubble growth during water electrolysis under microgravity [J]. *Electrochemistry Communications*, 2009, 11(8): 1721-1723.
- [69] 陈娟雯. 光解水催化剂表面气泡成核及生长动力学 [D]. 西安: 西安交通大学, 2019.
- [70] CAO Zhenshan, WANG Yechun, XU Qiang, et al. Visualization of bubble dynamic behaviors during photoelectrochemical water splitting with TiO_2 photoelectrode [J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 347: 136230.
- [71] HONG Gang, YAN Xiao, YANG Yanhua, et al. Bubble departure size in forced convective subcooled boiling flow under static and heaving conditions [J]. *Nuclear Engineering and Design*, 2012, 247: 202-211.
- [72] LV Pengyu, LE THE H, EIJKEL J, et al. Growth and detachment of oxygen bubbles induced by gold-catalyzed decomposition of hydrogen peroxide [J]. *The Journal of Physical Chemistry: C*, 2017, 121 (38): 20769-20776.
- [73] FRITZ W. Berechnung des maximalvolumes von dampfblasen [J]. *Physik Zeitschr*, 1935, 36: 379-384.
- [74] ZHANG Yonghai, WEI Jinjia, XUE Yanfang, et al. Bubble dynamics in nucleate pool boiling on micro-pin-finned surfaces in microgravity [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2014, 70(1): 172-182.
- [75] KARRI S B R. Dynamics of bubble departure in microgravity [J]. *Chemical Engineering Communications*, 1988, 70(1): 127-135.
- [76] HOSSAIN S S, MUTSCHKE G, BASHKATOV A, et al. The thermocapillary effect on gas bubbles growing on electrodes of different sizes [J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 353: 136461.
- [77] BASHKATOV A, HOSSAIN S S, YANG Xuegeng, et al. Oscillating hydrogen bubbles at Pt microelectrodes [J]. *Physical Review Letters*, 2019, 123(21): 214503.
- [78] 曹振山, 胡晓玮, 郭烈锦, 等. TiO_2 一维纳米阵列电极表面氧气泡发展规律研究 [J]. *工程热物理学报*, 2016, 37(2): 353-356.
- CAO Zhenshan, HU Xiaowei, GUO Liejin, et al. Study on oxygen bubble evolution from one-dimensional TiO_2 nanoarrays photoelectrode [J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2016, 37(2): 353-356.
- [79] CHEN Juanwen, GUO Liejin, HU Xiaowei, et al. Dynamics of single bubble departure from TiO_2 nanorod-array photoelectrode [J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 274: 57-66.

- [80] 陈娟雯, 郭烈锦, 胡晓玮, 等. TiO_2 光电极表面气泡相互作用规律研究 [J]. 工程热物理学报, 2018, 39(3): 550-554.
- CHEN Juanwen, GUO Liejin, HU Xiaowei, et al. Study on bubble interaction on TiO_2 photoelectrode [J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2018, 39(3): 550-554.
- [81] MOHANTY R L, DAS M K. A critical review on bubble dynamics parameters influencing boiling heat transfer [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017, 78: 466-494.
- [82] IVEY H J. Relationships between bubble frequency, departure diameter and rise velocity in nucleate boiling [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 1967, 10(8): 1023-1040.
- [83] MALENKOV I G. Detachment frequency as a function of size for vapor bubbles [J]. Journal of Engineering Physics, 1971, 20(6): 704-708.
- [84] HAZI G, MARKUS A. On the bubble departure diameter and release frequency based on numerical simulation results [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2009, 52(5/6): 1472-1480.
- [85] FERNÁNDEZ D, MAURER P, MARTINE M, et al. Bubble formation at a gas-evolving microelectrode [J]. Langmuir, 2014, 30(43): 13065-13074.
- [86] VOGT H. The incremental ohmic resistance caused by bubbles adhering to an electrode [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1983, 13(1): 87-88.
- [87] ZHANG Dongke, ZENG Kai. Evaluating the behavior of electrolytic gas bubbles and their effect on the cell voltage in alkaline water electrolysis [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(42): 13825-13832.
- [88] ZHAO Xu, RANAWEERA R, LUO Long. Highly efficient hydrogen evolution of platinum via tuning the interfacial dissolved-gas concentration [J]. Chemical Communications, 2019, 55(10): 1378-1381.
- [89] HU Xiaowei, MILLER R, GUO Liejin. Experimental study on interfacial characteristics during bubble dissolution [J]. Colloids and Surfaces: A Physicochemical and Engineering Aspects, 2016, 505: 179-185.
- [90] LI Yingjie, ZHANG Haichuan, XU Tianhao, et al. Under-water superaerophobic pine-shaped Pt nanoarray electrode for ultrahigh-performance hydrogen evolution [J]. Advanced Functional Materials, 2015, 25(11): 1737-1744.
- [91] IWATA R, ZHANG Lenan, WILKE K L, et al. Bubble growth and departure modes on wettable/non-wettable porous foams in alkaline water splitting [J]. Joule, 2021, 5(4): 887-900.
- [92] LIU Bitao, WU Chengrong, CHEN Gen, et al. All-in-one surface engineering strategy on nickel phosphide arrays towards a robust electrocatalyst for hydrogen evolution reaction [J]. Journal of Power Sources, 2019, 429: 46-54.
- [93] JEON D, PARK J, SHIN C, et al. Superaerophobic hydrogels for enhanced electrochemical and photoelectrochemical hydrogen production [J]. Science Advances, 2020, 6(15): eaaz3944.
- [94] LV Pengyu, PEÑAS P, LE THE H, et al. Self-propelled detachment upon coalescence of surface bubbles [J]. Physical Review Letters, 2021, 127(23): 235501.
- [95] IWATA R, ZHANG Lenan, LU Zhengmao, et al. How coalescing bubbles depart from a wall [J]. Langmuir, 2022, 38(14): 4371-4377.
- [96] LAKE J R, SOTO Á M, VARANASI K K. Impact of bubbles on electrochemically active surface area of microtextured gas-evolving electrodes [J]. Langmuir, 2022, 38(10): 3276-3283.
- [97] YU Cunming, CAO Moyuan, DONG Zhichao, et al. Aerophilic electrode with cone shape for continuous generation and efficient collection of H_2 bubbles [J]. Advanced Functional Materials, 2016, 26(37): 6830-6835.
- [98] LONG Zhiyun, ZHAO Yuyan, ZHANG Chunhui, et al. A multi-bioinspired dual-gradient electrode for microbubble manipulation toward controllable water splitting [J]. Advanced Materials, 2020, 32(17): 1908099.
- [99] LEE S, SUTOMO W, LIU C, et al. Micro-fabricated electrolytic micro-bubblers [J]. International Journal of Multiphase Flow, 2005, 31(6): 706-722.
- [100] GROß T F, BAUER J, LUDWIG G, et al. Bubble nucleation from micro-crevices in a shear flow [J]. Experiments in Fluids, 2017, 59(1): 12.
- [101] DUHAR G, COLIN C. Dynamics of bubble growth and detachment in a viscous shear flow [J]. Physics of Fluids, 2006, 18(7): 077101.
- [102] GROSS T F, LUDWIG G F, PELZ P F. Experimental and theoretical investigation of nucleation from wall-bounded nuclei in a laminar flow [EB/OL]. (2016-05-01) [2022-08-01]. https://www.researchgate.net/publication/305751492_Experimental_and_theoretical_investigation_of_nucleation_from_wall-bounded_nuclei_in_a_laminar_flow.
- [103] H HASHEMI S M, KARNAKOV P, HADIKHANI P, et al. A versatile and membrane-less electrochemi-

- cal reactor for the electrolysis of water and brine [J]. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12 (5): 1592-1604.
- [104] ISLAM M H, BURHEIM O S, POLLET B G. Sonochemical and sonoelectrochemical production of hydrogen [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2019, 51: 533-555.
- [105] FERNANDEZ RIVAS D, CINTAS P, GARDENIERS H J G E. Merging microfluidics and sonochemistry: towards greener and more efficient micro-sono-reactors [J]. *Chemical Communications*, 2012, 48 (89): 10935-10947.
- [106] MCMURRAY H N. Hydrogen evolution and oxygen reduction at a titanium sonotrode [J]. *Chemical Communications*, 1998(8): 887-888.
- [107] BOLAÑOS-JIMÉNEZ R, ROSSI M, FERNANDEZ RIVAS D, et al. Streaming flow by oscillating bubbles: quantitative diagnostics via particle tracking velocimetry [J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 2017, 820: 529-548.
- [108] LIN Mingyuan, HOURNG L W. Ultrasonic wave field effects on hydrogen production by water electrolysis [J]. *Journal of the Chinese Institute of Engineers*, 2014, 37(8): 1080-1089.
- [109] LI Shengde, WANG C C, CHEN C Y. Water electrolysis in the presence of an ultrasonic field [J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(15): 3877-3883.
- [110] YANG Xuegeng, ECKERT K, SEIDEL K, et al. The start-up of natural convection during copper electrolysis in the presence of an opposing Lorentz force [J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 54 (2): 352-359.
- [111] MONZON L M A, COEY J M D. Magnetic fields in electrochemistry: the Lorentz force; a mini-review [J]. *Electrochemistry Communications*, 2014, 42: 38-41.
- [112] KOZA J A, MÜHLENHOFF S, ŻABIŃSKI P, et al. Hydrogen evolution under the influence of a magnetic field [J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56 (6): 2665-2675.
- [113] BACZYZMALSKI D, KARNBACH F, MUTSCHKE G, et al. Growth and detachment of single hydrogen bubbles in a magnetohydrodynamic shear flow [J]. *Physical Review Fluids*, 2017, 2(9): 093701.
- [114] ZHAN Shuiqing, HUANG Yujie, ZHANG Wei, et al. Experimental investigation on bubble growth and detachment characteristics on vertical microelectrode surface under electrode-normal magnetic field in water electrolysis [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(74): 36640-36651.
- [115] KOZA J A, MÜHLENHOFF S, UHLEMANN M, et al. Desorption of hydrogen from an electrode surface under influence of an external magnetic field-in situ microscopic observations [J]. *Electrochemistry Communications*, 2009, 11(2): 425-429.
- [116] KOZA J A, UHLEMANN M, GEBERT A, et al. Desorption of hydrogen from the electrode surface under influence of an external magnetic field [J]. *Electrochemistry Communications*, 2008, 10 (9): 1330-1333.
- [117] WEIER T, BACZYZMALSKI D, MASSING J, et al. The effect of a Lorentz-force-driven rotating flow on the detachment of gas bubbles from the electrode surface [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(33): 20923-20933.
- [118] GAO Wenqiang, LIU Qilu, ZHANG Shan, et al. Electromagnetic induction derived micro-electric potential in metal-semiconductor core-shell hybrid nanostructure enhancing charge separation for high performance photocatalysis [J]. *Nano Energy*, 2020, 71: 104624.
- [119] YAN Xiaohui, LI Gang, YU Zhichao, et al. Advances in magnetic-field assisted photoelectrochemical systems for highly efficient conversion of renewable energy [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2021, 8(16): 2100446.
- [120] TOKODE O, PRABHU R, LAWTON L A, et al. Controlled periodic illumination in semiconductor photocatalysis [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology: A Chemistry*, 2016, 319/320: 96-106.
- [121] SCZECHOWSKI J G, KOVAL C A, NOBLE R D. A Taylor vortex reactor for heterogeneous photocatalysis [J]. *Chemical Engineering Science*, 1995, 50(20): 3163-3173.
- [122] SCZECHOWSKI J G, KOVAL C A, NOBLE R D. Evidence of critical illumination and dark recovery times for increasing the photoefficiency of aqueous heterogeneous photocatalysis [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology: A Chemistry*, 1993, 74 (2/3): 273-278.
- [123] WANG Chuanyi, PAGEL R, BAHNEMANN D W, et al. Quantum yield of formaldehyde formation in the presence of colloidal TiO₂-based photocatalysts: effect of intermittent illumination, platinization, and deoxygenation [J]. *The Journal of Physical Chemistry: B*, 2004, 108(37): 14082-14092.
- [124] WANG Chuanyi, PAGEL R, DOHRMANN J K, et al. Antenna mechanism and deaggregation concept:

- novel mechanistic principles for photocatalysis [J]. *Comptes Rendus Chimie*, 2006, 9(5/6): 761-773.
- [125] 西安交通大学. 一种通过多种外部扰动方式调控气泡行为的装置与方法: CN201810327358.3[P]. 2020-05-22.
- [126] 西安交通大学. 一种通过斩光控制光电极表面气泡行为的装置与方法: CN201710459605.0[P]. 2019-11-08.
- [127] 曹振山, 王晔春, 冯雨杨, 等. 光电分解水过程气泡动态行为调控研究 [J]. *工程热物理学报*, 2020, 41(7): 1700-1705.
- CAO Zhenshan, WANG Yechun, FENG Yuyang, et al. Study on dynamic behavior regulation of bubbles during photoelectrochemical water splitting [J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2020, 41(7): 1700-1705.
- [128] CAO Zhenshan, FENG Yuyang, ZHANG Bo, et al. Regulation of bubble behavior on a TiO_2 photoelectrode surface during photoelectrocatalytic water splitting [J]. *The Journal of Physical Chemistry: C*, 2022, 126(30): 12480-12491.
- [129] DAVIS J T, ESPOSITO D V. Limiting photocurrent analysis of a wide channel photoelectrochemical flow reactor [J]. *Journal of Physics: D Applied Physics*, 2017, 50(8): 084002.
- [130] CAO Zhenshan, ZHANG Bo, FENG Yuyang, et al. Mass transfer mechanism during bubble evolution on the surface of photoelectrode [J]. *Electrochimica Acta*, 2022, 434: 141293.
- [131] ZENG Kai, ZHANG Dongke. Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2010, 36(3): 307-326.
- [132] HADIKHANI P, H HASHEMI S M, PSALTIS D. The impact of surfactants on the inertial separation of bubbles in microfluidic electrolyzers [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2020, 167(13): 134504.
- [133] DARBAND G B, ALIOFKHAZRAEI M, SHANMUGAM S. Recent advances in methods and technologies for enhancing bubble detachment during electrochemical water splitting [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2019, 114: 109300.
- [134] KEMPLER P A, IFKOVITS Z P, YU Weilai, et al. Optical and electrochemical effects of H_2 and O_2 bubbles at upward-facing Si photoelectrodes [J]. *Energy & Environmental Science*, 2021, 14(1): 414-423.

(编辑 亢列梅)