

电极振动对光电催化分解水气泡动力学的影响

徐强, 聂腾飞, 叶星淼, 余永璐, 罗欣怡, 王孟莎, 郭烈锦

(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: 为解决光电催化分解水反应器中气泡长时间附着于光电极表面, 从而导致有效活化面积减少和产气效率下降的问题, 构建耦合振动系统的光电分解水制氢气泡动力学可视化实验平台, 提出通过给电极施加不同振幅和频率振动以加速气泡脱离光电极表面的方法。首先, 记录静止电极表面单个气泡演化过程中的电信号和几何参数; 然后, 对比不同频率及振幅下气泡生长过程中电流和电势的变化情况; 最后, 分析振动对气泡几何特性的影响。研究结果表明: 振动频率和振幅的增加能够提高反应过程中的光电流, 降低电势, 使得反应阻力下降; 增加振动频率和振幅均能显著减小气泡脱离尺寸, 从而加速气泡的脱离; 当振动频率为 70 Hz 时, 施加振动后气泡的脱离直径比无振动时最大减小了 321 μm , 减大幅度约为 48%; 施加振动后, 气泡直径为生长时间的幂函数, 且气泡生长依次受惯性和化学反应控制。该研究可为光电催化分解水反应器的优化设计提供新思路。

关键词: 气泡脱离; 振动频率; 光电催化分解水; 振幅

中图分类号: O359 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtuxb202502002 **文章编号:** 0253-987X(2025)02-0013-10

Effect of Electrode Vibration on Bubble Dynamics in Photoelectrochemical Water Splitting

XU Qiang, NIE Tengfei, YE Xingmiao, SHE Yonglu, LUO Xinyi,

WANG Mengsha, GUO Liejin

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

Abstract: To address prolonged attachment of bubbles to the photoelectrode surface of photoelectrochemical water splitting reactor, which leads to smaller effective activation area and lower gas production efficiency, an experimental platform was constructed for the visualization of the dynamics of bubbles in photoelectrochemical water splitting for hydrogen production with coupled vibration system, and a method was proposed to accelerate the detachment of bubbles from the photoelectrode surface by applying vibrations with different amplitudes and frequencies to the electrodes in this paper. Firstly, the electrical signals and geometrical parameters during the evolution of individual bubbles on the stationary electrode surface were recorded. Next, the changes in the current and potential during bubble growth at different frequencies and amplitudes were compared. Finally, the effect of vibration on the geometrical properties of the bubbles was analyzed. The results show that the larger the vibration frequency and amplitude, the larger the photocurrent of the reaction and the smaller the overpotential, that is, the reaction resistance decreased. Increasing the vibration frequency and amplitude

could significantly reduce the size of bubble detachment, thus accelerating the bubble detachment. At a vibration frequency of 70 Hz, the detachment diameter of bubbles was reduced by a maximum of $321\text{ }\mu\text{m}$ compared with no vibration, a reduction of about 48%. After vibration application, the bubble diameter was a power function of the growth time, and the bubble growth was controlled by inertia and chemical reaction in turn. This study can provide insights for optimizing the design of photocatalytic water-splitting reactors.

Keywords: bubble detachment; vibration frequency; photoelectrochemical water splitting; amplitude

目前,我国主要发展的清洁能源包括太阳能、风能、水能等,然而这些可再生能源的供给都具有明显的区域性、时域性和间歇性特征。氢能由于较高的比能密度,被认为是一种理想的洁净能源,可以长时间进行储存。太阳能分解水制氢技术能够直接捕获太阳能,以氢能的形式储存并供应能源需求,因而被视为一种潜在的清洁能源解决方案。1972年,日本科学家 Fujishima 等首次采用光电化学法,利用 TiO_2 吸收太阳光,把水分解为氢气和氧气^[1]。过去数十年,通过对催化剂表面形貌的调控、掺杂、半导体复合及添加助剂等手段,获得了一系列易于制备、成本低廉、具有较高光电转换效率的新型光催化材料^[2-4]。然而,光催化分解水制氢的效率不仅取决于光催化材料的活性,还取决于光电极表面的质量输运。光电催化分解水过程中,反应产物(氢气和氧气)在电解溶液中以气泡的形式实现传递和分离,这是涉及气相和液相的典型两相流过程^[5]。因此,深入了解催化剂表面气泡在催化体系中的作用机制和影响机理,对于指导光电催化体系的设计和提高其制氢效率具有十分重要的意义。

气泡作为光电催化分解水反应中气体产物的主要存在形式,其生长动力学特性对整个系统的能量和物质传输起着关键作用。附着气泡对光电催化分解水反应体系的影响成为一些学者关注的重点。早期,光电催化分解水制氢过程中的气泡动力学研究主要集中在附着气泡导致活化面积减小、光损失以及气泡的生长特性等方面。Hernández 等^[6]提出了一种多孔阳极-电解质界面的模型,将气泡的覆盖面积与电流密度相关联,研究发现:气泡倾向于黏附在电极表面上,从而能降低有效反应面积,增加界面电阻,导致能量损耗增加。Holmes-gentle 等^[7]和 Dorfi 等^[8]分别指出,当气泡直径从 $150\text{ }\mu\text{m}$ 增大至 $1\text{ }000\text{ }\mu\text{m}$ 时,气泡对光的折射、散射作用引起的光损失使得光电流损失增大了 10 倍以上。一些学者采用调节电极形貌^[9],改变电解液温度^[10]、压力^[11]

及浓度^[12],斩光^[13],外加磁场^[14-16]等方式来加速电极表面的气泡脱离,以提高体系的反应和传质效率。然而,制备粗糙度高且稳定性和催化活性良好的电极依然较为困难,维持电解液合适的温度、压力、浓度、斩光和外加磁场等方式也面临着能量消耗。

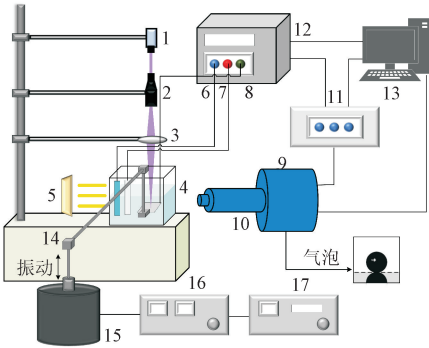
综上所述,光电催化分解水制氢过程中的气泡在电极表面长时间附着会降低制氢效率。目前,一些加速反应效率的方法难以使用或是需要额外的能量消耗,因此寻求合适方法来提高光电催化分解水制氢的效率至关重要。由于工业振动广泛存在,若能有效回收工业生产中的无效振动,利用其调控气泡行为,便能极大程度地提高水分解制氢的效率并降低成本。然而,目前光电催化分解水系统中施加振动调控气泡行为的研究尚未见报道,且振幅和频率对反应速率及微米级气泡的生长及脱离行为的影响机制尚不清楚。本文通过搭建耦合振动系统的光电催化反应系统,研究了电极不同振动频率和幅值下气泡演化时的电压和电流特性以及气泡生长脱离的动力学规律,为光电解水反应器进一步优化设计提供了思路。

1 实验部分

1.1 实验系统

实验系统主要包括 4 部分:辐照系统、反应系统、振动系统和显微镜高速成像系统,如图 1 所示。辐照系统包含一个波长为 375 nm 的半导体激光器,其功率范围为 $0\sim 76\text{ mW}$,以及一个焦距为 100 mm 的光学透镜和一个用于消除色差的 5 倍扩束器。为保证电极表面能够产生单个气泡,将激光经过扩束器扩展之后再经过光学透镜汇聚。通过调节光学透镜位置,控制激光的光斑半径为 $300\text{ }\mu\text{m}$ 。反应系统为三电极体系,包括 TiO_2 工作电极、Pt 片对电极(尺寸为 $10\text{ mm}\times 15\text{ mm}\times 0.2\text{ mm}$)和 3.5 M Ag/AgCl 参比电极。3 个电极均放置在装有 Na_2SO_4 电解液的长方形(尺寸为 $50\text{ mm}\times 50\text{ mm}\times 50\text{ mm}$)石英

电解池中,并与电化学工作站(ModuLab XM ECS, Solartron Analytical)连接。振动系统包括信号发生器(SA-SG 030)、功率放大器(SA-PA 080)和激振器(SA-JZ 050)及其连接件。正弦波信号由信号发生器产生,经过功率放大器后传递至激振器,从而产生振动。振动通过连接件传递到工作电极上。显微高速成像系统主要由高速相机(Photron SA-Z)和显微镜镜头(OPTEM Zoom 125C)组成。高速相机与电化学工作站经过同步器连接,用来记录气泡的生长过程。在石英电解池背面,放置有已安装高通滤光片的LED补光光源,其滤波波长小于420 nm,用以获得具有清晰边缘的气泡照片。



1—半导体激光器;2—扩束器;3—光学透镜;4—电解池;5—LED补光光源;6—3.5 M Ag/AgCl 参比电极(RE);7—Pt 片对电极(CE);8—TiO₂ 工作电极(WE);9—高速摄像机;10—光学显微镜;11—同步器;12—电化学工作站;13—计算机;14—连接件;15—激振器;16—功率放大器;17—信号发生器。

图1 光电催化分解水实验系统示意图
Fig.1 Schematic diagram of the photoel ectrochemical water splitting experimental system

实验中,环境压力为 1.013×10^5 Pa,激光功率为10 mW(对应的平均辐照密度为 $21.2 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$),具体的实验参数见表1。

表1 TiO₂ 光电极气泡演化实验参数
Table 1 Experimental conditions for bubble evolution on TiO₂ photoelectrodes

参数	数值
环境温度 T_0/K	283.15
环境压力 p_0/Pa	1.013×10^5
电解液表面张力 $\sigma/(\text{N} \cdot \text{m}^{-1})$	70×10^{-3}
电解液密度 $\rho_L/(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	1×10^3
电解液黏度 $\nu_L/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	1×10^{-6}
激光半径 $r_{\text{laser}}/\text{m}$	3×10^{-4}
TiO ₂ 导热率 $K/(\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	1.8
激光功率 $P_{\text{laser}}/\text{mW}$	10
电压 U/V	0.10

1.2 实验方法

实验采用的工作电极为通过水热法^[17]在FTO玻璃上合成的锐钛矿晶型TiO₂纳米棒阵列薄膜。实验前,先用去离子水调配摩尔浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的Na₂SO₄电解液,并向溶液中注入氮气,通气时长为0.5 h,以去除其余溶解气体。由于TiO₂光电极的亲水性随着光照时间增加而增强,因此在正式实验前对光电极进行辐照,时长为1.5 h,以使其达到稳态。

为探究电极振动对电极表面析气过程的影响,通过信号发生器和功率放大器调节振动频率和幅值。振动频率调节范围为30~110 Hz,每个频率下从0开始依次增大振幅,取5~7组振幅,如表2所示。实验中,通过调节仪表盘电压能够产生对应的振幅,但由于振幅具体数值无法直接获取,且电压刻度不够精确导致振幅无法定量调节,因此#后面的序号仅代表每个频率下振幅的相对值,其具体数值可由实验时拍摄到的图像确定。例如,若从图像上测量得到初始电极面与电极面最高处的距离为2A,则此时的振幅大小为A。振幅测量示意图如图2所示。

表2 振动控制实验参数 Table 2 Vibration control experimental parameters	
频率/Hz	振幅
30	0, #1, #2, #3, #4, #5, #6, #7
50	0, #1, #2, #3, #4, #5, #6, #7
70	0, #1, #2, #3, #4, #5, #6, #7
90	0, #1, #2, #3, #4, #5, #6, #7
110	0, #1, #2, #3, #4, #5

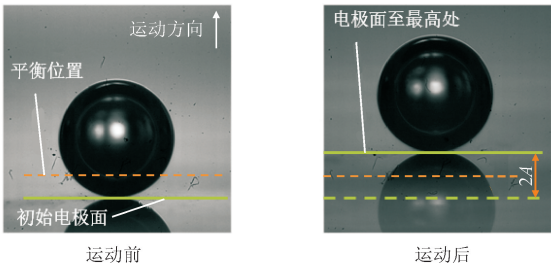


图2 振幅测量示意图
Fig.2 Schematic diagram of amplitude measurement

在研究析气过程引起的光电流变化时,电压设置为0.10 V,全文电压均为相对于3.5 M Ag/AgCl参比电极的电压,此处3.5 M表示装有摩尔浓度为 $3.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl溶液的Ag/AgCl电极。在研究析

气过程引起的电压变化时,电流设置为 0.08 mA。电化学工作站采样频率高达 1 kHz,采用像素为 512×512 的高速相机,存储 24 bit 深度灰度图,拍摄速率为 1 000 帧/s,配备 8 倍放大镜头。采用自编程序对高速摄像得到的照片进行选取后,再用 MATLAB 软件编写的图像处理程序进行数字图像处理,得到气泡成核-生长-脱离的时间演化及气泡的几何形状和直径。照片比例尺通过拍摄的标尺来确定。假设实际距离为 L 的标尺图像像素为 N ,则在相同放大倍数下,直径为 d_{pixel} 气泡的真实直径 d_b 为

$$d_b = d_{\text{pixel}} \frac{L}{N} \quad (1)$$

实验中用于标定像素尺寸的标尺长度约 0.84 mm,采用的游标卡尺的测量误差约为 0.01 mm。图像识别时,气泡和标尺图像的误差约为 2 像素。根据误差传递公式,气泡直径的相对误差约为 4.19%。

2 结果和讨论

2.1 静止电极表面单气泡的生长特性

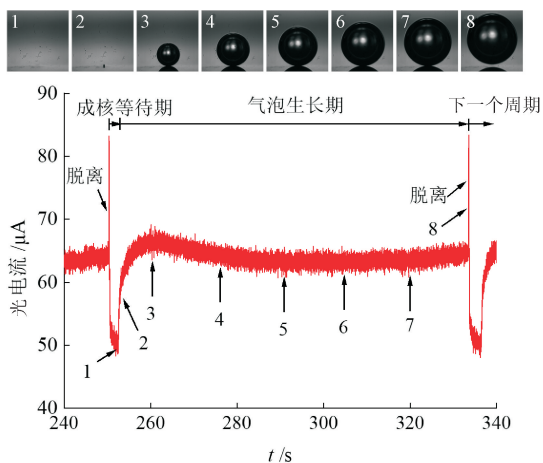
2.1.1 气泡演化对光电流及电势的影响

研究电化学曲线和气泡形态几何参数的内在关联对调控气泡生长过程有重要意义,根据光电流和电势变化曲线,每个气泡的生长过程可分为成核等待、气泡生长和脱离 3 个阶段。

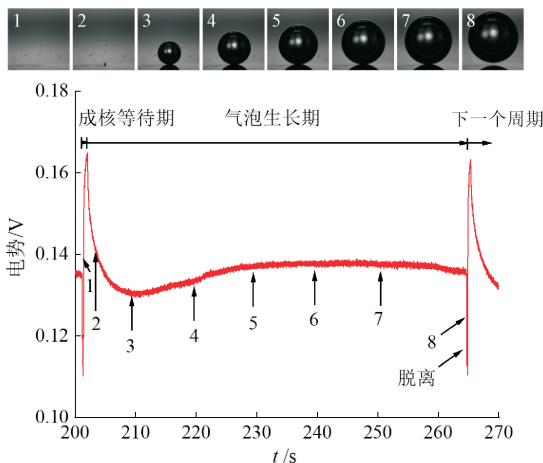
图 3(a)展示了控制电压为 0.10 V 时,光电流随时间的变化曲线。图中,数字 1~8 表示气泡生长的不同时刻,分别对应于一个周期内气泡不同的生长过程。由图可见,前一个气泡脱离后与新的气泡出现之间的阶段称为成核等待期,对应于电流从最高点下降至最低点之间的阶段,时刻 1 处于成核等待期。此时,在紫外光照射下,电极表面不断产生氧分子,溶解氧浓度持续增大,导致浓度电阻较大,因而光电流迅速下降至最低水平,约为 $50 \mu\text{A}$ 。随着反应继续进行,反应位点附近溶解氧浓度达到临界值时气泡成核,氧分子以气泡形式析出,时刻 2 即处于这一阶段。此时,浓度电阻迅速减小,光电流不断增大直至时刻 3 时,达到生长阶段最大值,约为 $66 \mu\text{A}$ 。随着气泡继续生长,气泡尺寸逐渐增大,气泡覆盖导致活化面积减小,电极间的电荷转移电阻增大,因此光电流略微减小。当气泡直径达到脱离直径时,气泡脱离电极表面,如时刻 8 所示。此时,光电流由 $65 \mu\text{A}$ 迅速增大至 $83 \mu\text{A}$,出现一个尖峰。此尖峰产生的原因^[18-19]有两点:一是由于气泡脱离

电极表面时,产生的尾迹涡流加强了电解液的局部混合,使得电极表面的浓度电阻降低;二是因为气泡的脱离使得电极表面被覆盖面积减小,光电催化反应有效面积增加。

图 3(b)给出了控制电流为 0.08 mA 时,电势随时间的变化曲线。由图可见,在成核等待阶段(对应于电势从最低点上升至最高点),由于电极表面溶解氧浓度增大,浓度电阻增大,从而使得浓度过电位增大。此时,电势由 0.11 V 迅速增大至 0.17 V。随后,进入气泡生长阶段,在此阶段气泡成核并逐渐生长,使得电极表面浓度电阻降低,电势减小至 0.13 V,如时刻 3 所示。随着气泡尺度增大,活化面积减小,使得电势略微上升至 0.14 V,且逐渐趋于稳定。在脱离阶段,气泡脱离电极表面,电势迅速下降至 0.11 V。



(a) 控制电压为 0.10 V 时的光电流



(b) 控制电流为 0.08 mA 时的电势

图 3 气泡演化阶段对应的电化学曲线

Fig. 3 Electrochemical curves corresponding to the evolutionary stages of the bubbles

综上所述,恒电流控制下的电势变化规律与恒电压控制下的光电流变化规律相反。由欧姆定律可知,电极表面气泡生长脱离对应的电化学曲线的变化主要是由电阻变化所引起的。因此,电化学曲线能够反映电极表面气泡生长脱离的过程。

2.1.2 生长阶段的气泡直径变化

有研究表明:静止条件下,气泡直径增长可近似分为3个阶段,即快速惯性控制阶段、扩散控制阶段和化学反应控制阶段^[20-23]。在这3个阶段,气泡直径增长均遵循 $d_b = \beta t^\alpha$,其中 β 为气泡生长系数, t 为时间, α 为时间系数。

第1阶段约为气泡产生后的0.10 s,此时气泡生长主要受惯性控制,其直径随时间线性增长,如图4(a)所示。此阶段,气泡直径与时间的关系可表示为

$$d_b(t) = \left(\frac{8\Delta p_b}{3\rho_L} \right)^{0.5} t \quad (2)$$

式中: $d_b(t)$ 为生长 t 时间后的气泡直径; Δp_b 为气泡内、外压差减去克服表面张力所需压力后剩下的余压; ρ_L 为电解液密度。

第2阶段出现在气泡产生的0.10 s之后。随着气泡生长,气泡周围的溶解氧浓度降低,气泡的内、外压差下降,因而无法维持气泡的快速生长。此时,气泡生长主要依赖于浓度边界层中气体分子的扩散传质作用,气泡直径与时间的关系式为

$$d_b(t) = \frac{2D^{0.5}J(1 + (1 + (2\pi/J))^{0.5})}{\sqrt{2\pi}} t^{0.5} \quad (3)$$

式中: D 为溶解氧的扩散系数; J 为表征气泡相界面的过饱和浓度差的无量纲数。此阶段的时间系数为0.5,而由图4(b)可知,本文中0.10 s之后的时间系数均近似为0.3,因此气泡在快速惯性生长之后,直接过渡到第3阶段。

第3阶段的气泡生长主要受化学反应控制。随着气泡生长,电极附近不再形成稳定的浓度边界层,反应表面产生的氧气集中在气泡根部,通过气泡根部的气液界面直接进入气泡以维持气泡生长。因此,该阶段又被称为气体“直接注入”阶段。此时,进入气泡内气体的流速由氧气分子产生的速率决定,速率不变时,气泡体积随时间呈线性增长,表达式为

$$d_b(t) = \left(\frac{6IR_g T}{z\pi F p} f_G \right)^{1/3} t^{1/3} \quad (4)$$

式中: I 为光电流; R_g 为理想气体常数; T 为温度; z 为化学计量数; F 为法拉第常数; p 为压力; f_G 为气体演化效率, $f_G = 1 - (1 - \theta_c)^{2.5}$, θ_c 为气泡覆盖率。

由图4可见:在0.10 s内,气泡生长直径与时

间成正比;0.10 s之后,气泡生长直径的3次方与时间成正比。气泡生长直接从惯性控制阶段过渡到了化学反应控制阶段。在大面积电极表面,扩散控制阶段是气泡生长的主要控制阶段^[24];在微电极表面,气泡的生长主要受到化学反应控制^[25]。本文实验中,激光光斑半径为300 μm ,反应仅在这一微小区域内进行。在惯性控制阶段,快速生长的气泡迅速覆盖了反应表面,同时阻碍了氧气分子向溶液本体的扩散。因此,溶液本体中的氧气分子量变少,气泡的扩散控制生长阶段非常短暂,可以忽略不计。随后,气泡的生长主要受到化学反应控制。不同振幅下气泡生长与不施加振动时的气泡生长相似,这一点将在后文中讨论。

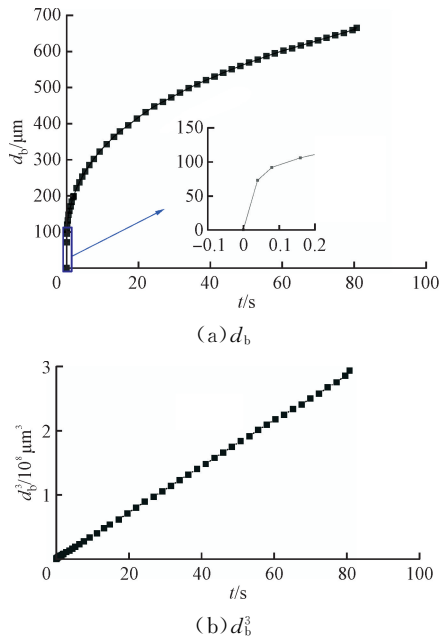


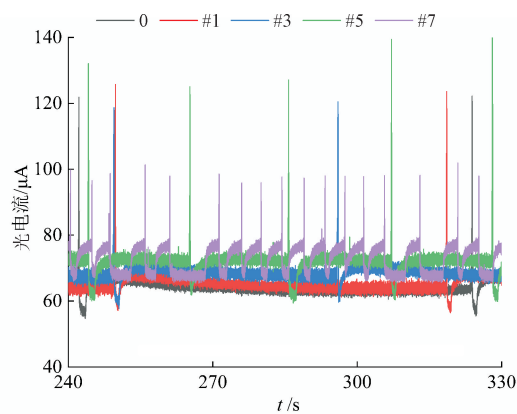
图4 气泡生长直径随时间的变化

Fig. 4 Change of growth diameter of bubbles with time

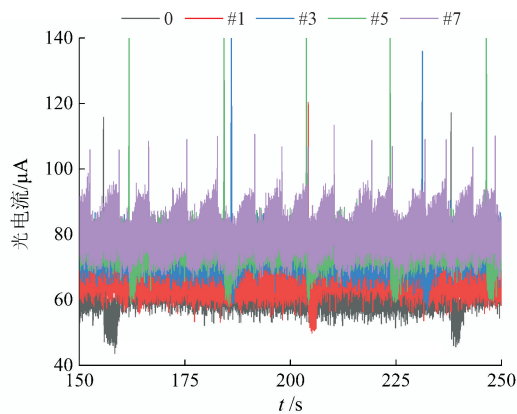
2.2 电极振动对气泡演化过程电化学曲线的影响

影响振动强度的参数为频率和幅值。为探究振动对气泡生长的影响,设置5种频率分别为30、50、70、90、110 Hz,每个频率下由0开始逐渐增大振幅,具体工况仍如表2所示。

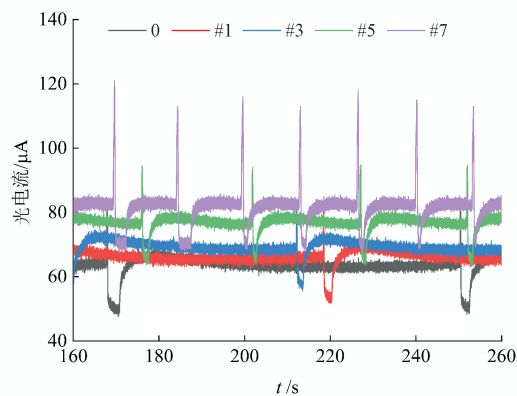
图5给出了不同振动频率和幅值下光电流随时间的变化曲线。由图可以看出,气泡演化过程仍可分为成核等待、气泡生长和气泡脱离3个阶段。当振动频率不变时,光电流随振幅增大而增加。其原因有两个:一方面,电极上、下振幅的增大使得光电极附近电解液混合加强,导致电极表面的浓度电阻降低;另一方面,振动电极对其表面气泡存在力作用,使得气泡更容易脱离且脱离尺寸变小,气泡对电极表面的覆盖减少,从而增大了光电催化反应的有效面积。



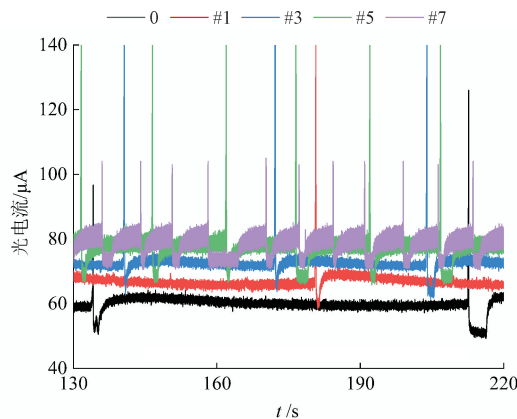
(a) 振动频率为 30 Hz



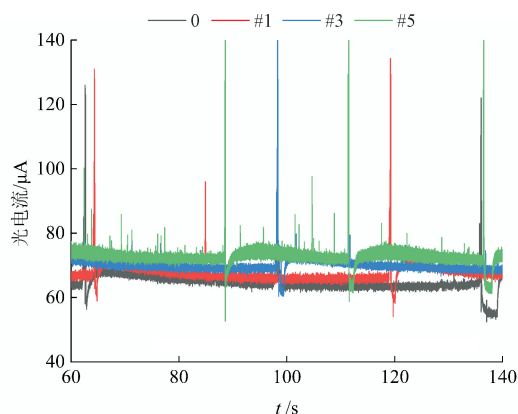
(b) 振动频率为 50 Hz



(c) 振动频率为 70 Hz



(d) 振动频率为 90 Hz

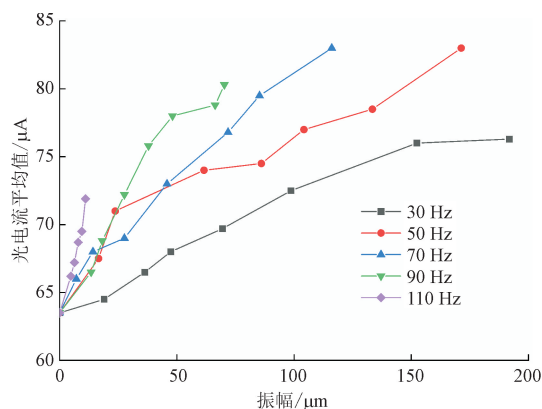


(e) 振动频率为 110 Hz

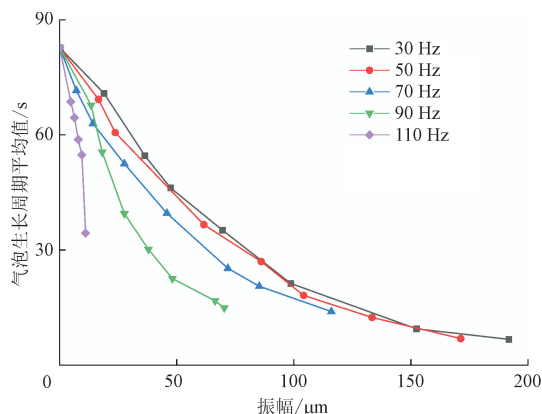
图 5 不同振动频率下不同振幅对应的光电流曲线

Fig. 5 Photocurrent curves corresponding to different vibration amplitudes at different vibration frequencies

为更直观地了解振动对气泡生长特性的影响,统计不同振动频率和振幅下气泡稳定生长阶段光电流及气泡生长周期的平均值,如图 6 所示。



(a) 气泡稳定生长阶段光电流平均值

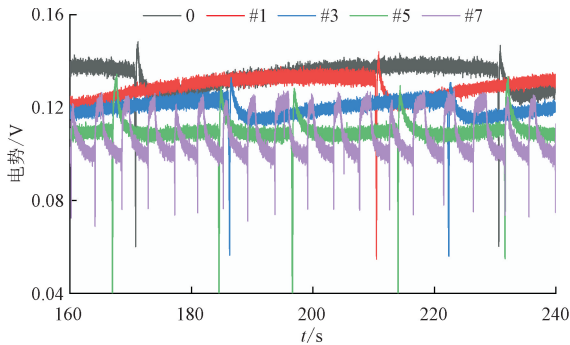


(b) 气泡生长周期平均值

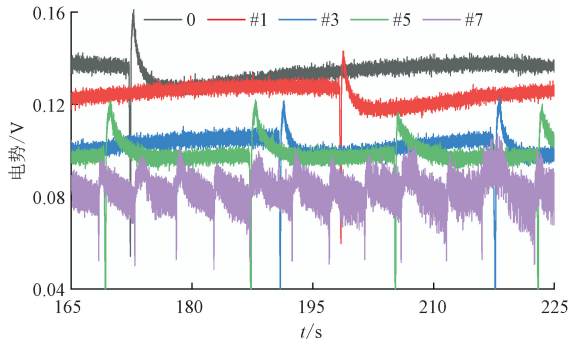
图 6 不同振动频率下气泡稳定生长阶段光电流和气泡生长周期随振幅的变化

Fig. 6 Variation of photocurrent during the stable growth stage of bubbles and bubble growth period with amplitude under different vibration frequencies

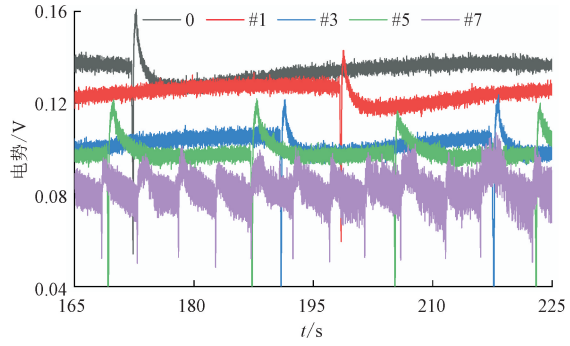
从图 6(a)可以看出,各个频率下,气泡稳定生长阶段的平均光电流均随振幅增大而增大。振动频率为 70 Hz 时,随着振幅从 0 逐渐增大到 120 μm ,对应的光电流从 63 μA 增加到 83 μA 。同时,随着振动频率增加,光电流也逐渐增大,振动频率和幅值的增加增强了电解液扰动,促进了气泡脱离。对光电流-振幅曲线进行拟合可知,曲线的斜率随着频率的增大而增大,即高频率下,振幅引起的光电流变化更显著。图 6(b)显示,气泡生长周期随振动频率和幅值的增大而减小。振动频率为 70 Hz 时,随着振幅从 0 逐渐增大到 120 μm ,对应的气泡生长周期从 84 s 减少到 13 s,减小了 71 s。此外,频率越高,振幅对气泡生长周期变化的影响越显著。



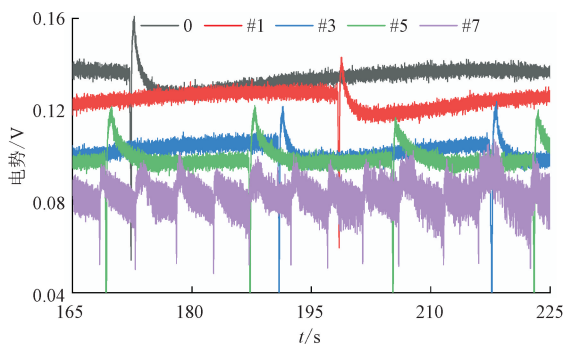
(a) 振动频率为 30 Hz



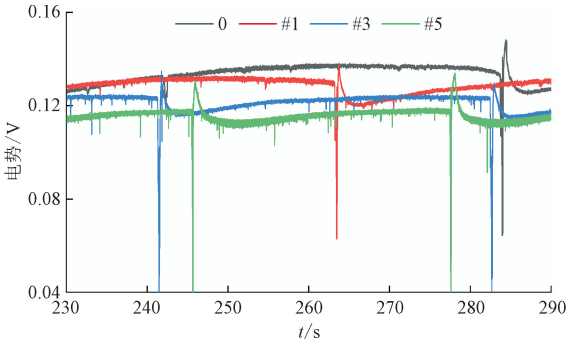
(b) 振动频率为 50 Hz



(c) 振动频率为 70 Hz



(d) 振动频率为 90 Hz



(e) 振动频率为 110 Hz

图 7 不同振动频率下不同振幅对应的电势曲线

Fig. 7 Overpotential curves corresponding to different vibration amplitudes at different vibration frequencies

在同样工况下,给出电流为 0.08 mA 的电势曲线,如图 7 所示。可以看出,当频率不变时,振幅的增大导致电势下降。

图 8 展示了振动频率和幅值对气泡生长阶段平均电势的影响。由图可见,当振动频率为 70 Hz 时,振幅在从 0 增大到 120 μm 的过程中,平均电势从

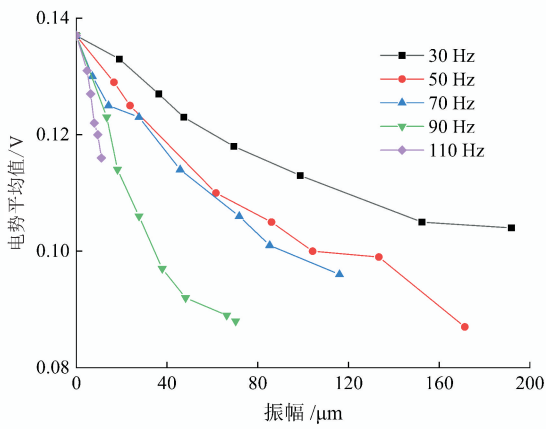


图 8 不同振动频率下气泡稳定生长阶段电势平均值随振幅的变化

Fig. 8 Variation of mean value of overpotential during the stable growth stage of bubbles with amplitude under different vibration frequencies

0.14 V 逐渐下降至 0.10 V, 降低了 0.04 V, 即振动频率不变, 平均电势随振幅增大而减小。此外, 当振幅相同时, 频率越大, 对应的平均电势越小。

2.3 电极振动对气泡几何特性的影响

振动频率为 70 Hz 时, 不同振幅下的气泡生长过程如图 9 所示。0、#1、#2、#3、#4、#5、#6、#7 共 8 组气泡图像中, 每组第 1~2 张照片分别对应气泡生长过程的 0.05 s 和 0.30 s; 第 3~6 张照片分别为气泡生长周期的 10%、30%、50% 和 70% 阶段所对应的时刻; 第 7 张为气泡脱离时刻的照片。

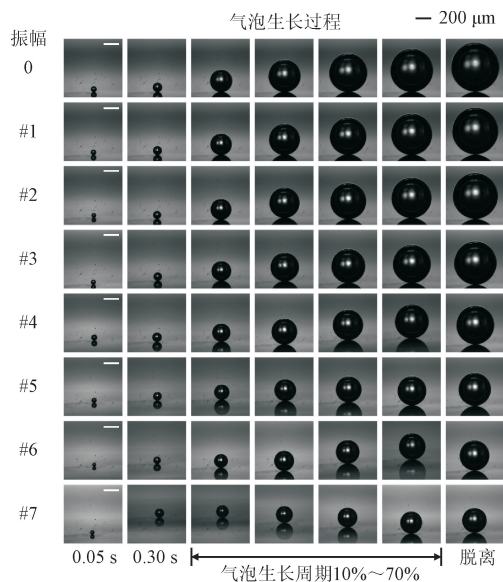


图 9 振动频率为 70 Hz 时不同振幅下气泡的生长过程
(电压为 0.10 V, 光功率为 10 mW)

Fig. 9 Growth process of bubbles under different amplitudes at a vibration frequency of 70 Hz (the voltage is 0.10 V, the optical power is 10 mW)

由图 9 可见, 大部分实验工况下, 气泡都一直黏附在光电极表面; 但在个别工况中, 气泡与光电极分离后又重新回到了光电极表面, 这是因为光照导致气泡表面形成了温度梯度和浓度梯度, 此时产生的热马兰戈尼力和浓度马兰戈尼力使得气泡重新回到了电极表面, 气泡的生长依然具备良好的周期性, 气泡短暂脱离电极表面并不影响对气泡几何特性的观测。

当不施加振动, 即振幅为 0 时, 气泡的脱离直径为 662 μm ; 当振幅为 #7 时, 气泡的脱离直径最小, 仅有 341 μm , 比振幅为 0 时减小了 321 μm , 减小幅度约 48%。由此可知, 振动频率不变时, 增大振幅会导致气泡脱离直径显著减小。

为了更直观地展示振动对气泡脱离直径的影响, 在控制电压为 0.10 V、光功率为 10 mW 时, 将

不同振动频率、幅值下的气泡脱离直径数据汇总至图 10。可以看出, 当频率为 70 Hz 时, 气泡脱离直径随着振幅的增大基本呈线性减小趋势。其他频率下的变化规律与此大致相同。此外, 图 10 还显示出振动频率对气泡脱离直径的影响, 即相同振幅下, 频率越大, 对应的气泡脱离直径越小。因此, 振动有利于气泡脱离尺寸的减小, 且振动强度越大时效果越显著。

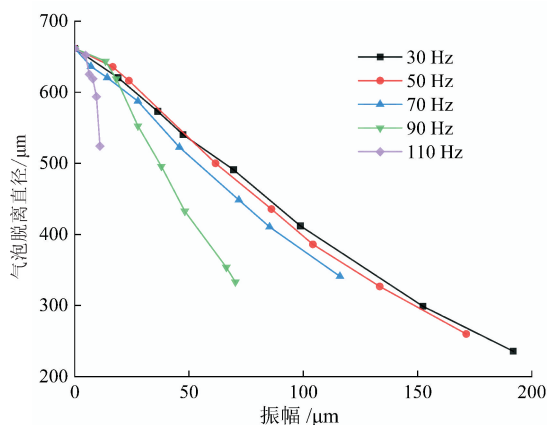
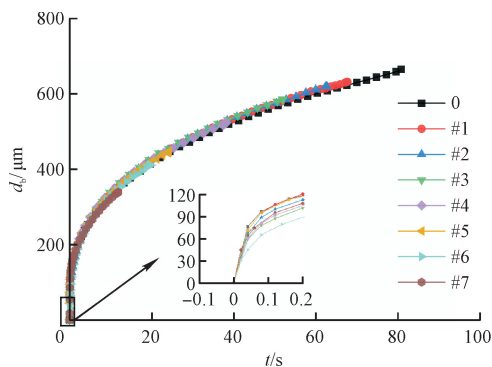
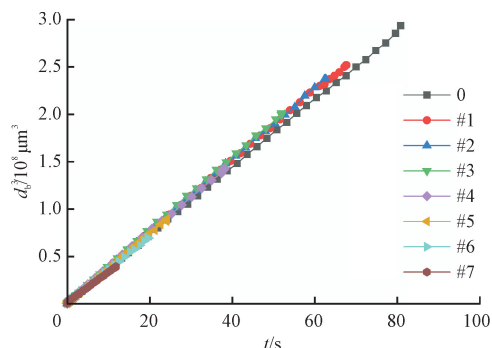


图 10 不同振动频率下气泡脱离直径随振幅的变化
Fig. 10 Variation of bubble detachment diameter with amplitude under different vibration frequencies

图 11 展示了不同振动频率及幅值下气泡直径随时间的变化规律。



(a) d_b , 频率为 70 Hz



(b) d_b , 频率为 70 Hz

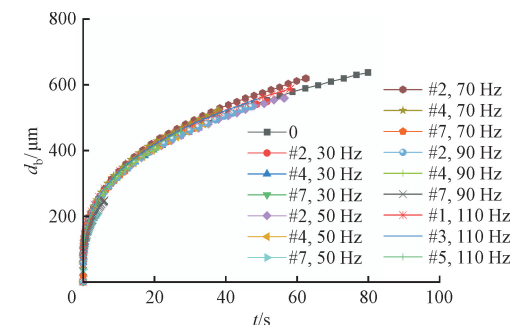
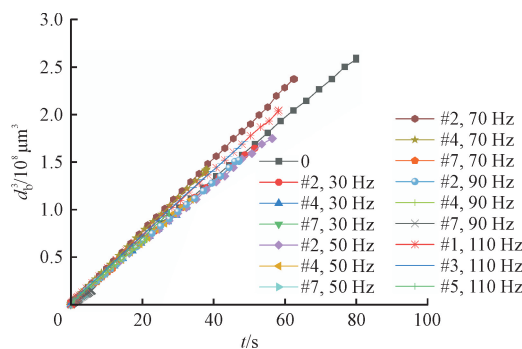
(c) d_b , 频率为 30~110 Hz(d) d_b^3 , 频率为 30~110 Hz图 11 气泡生长直径 d_b 及 d_b^3 随时间的变化Fig. 11 Variation of growth diameter d_b and d_b^3 of bubbles with time

图 11(a)给出了振动频率为 70 Hz 时,不同振幅下气泡的生长曲线。可以看出,所有曲线的生长趋势基本相同,仅存在生长时间的差别,表明振幅不影响气泡生长直径的变化规律。图 11(c)给出了振动频率为 30~110 Hz 时气泡的生长曲线。由图可见,不同频率下气泡的生长趋势依然相似,即振动频率也不影响气泡生长直径的变化规律。图 11(b)、(d)显示,振动条件下,气泡直径与生长时间的关系依旧符合公式 $d_b^3 = \beta t$ 。气泡产生后的 0.10 s 内符合快速惯性控制生长的规律,气泡直径与时间成正比。在化学反应控制阶段,由于反应面积和气泡尺寸相当,氧气分子直接注入气泡,气泡直径与时间的关系符合式(4),即气泡直径的 3 次方与时间成正比。由此可知,施加振动时气泡的生长规律与无振动时气泡的生长规律基本相同。

3 结 论

本文通过搭建耦合振动系统的光电分解水制氢气气泡动力学可视化实验平台,选取振动频率为 30~110 Hz 下的 5~7 组振幅,对光电极表面的气泡的生长与脱离过程中的光电流和几何特性进行分析,

得到主要结论如下。

(1) 振动频率不变时,电势随振幅的增大而减小;当振幅相同时,频率越大,对应的电势越小;高频率下,振幅引起的光电流变化更显著,这是由于电极的振动可以加强光电极附近电解液的混合,从而降低了浓度电阻。

(2) 振动能加速气泡从光电极表面脱离,且振动强度越大时效果越显著;振幅与振动频率的增大均使得气泡脱离体积更小,且更易从电极表面脱离;气泡脱离尺寸减小会导致电极表面的气泡覆盖率降低,从而增加了光电催化反应可用的有效面积。

(3) 施加振动时,气泡的生长规律与无振动时气泡的生长规律一致,气泡直径与生长时间的关系遵循 $d_b = \beta t^\alpha$,气泡的生长在成核后 0.10 s 内受惯性控制($\alpha = 1$),之后均受化学反应控制($\alpha = 1/3$)。

参考文献:

- [1] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode [J]. Nature, 1972, 238(5358): 37-38.
- [2] JOY J, MATHEW J, GEORGE S C. Nanomaterials for photoelectrochemical water splitting: review [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43(10): 4804-4817.
- [3] KALANUR S S, YOO I H, EOM K, et al. Enhancement of photoelectrochemical water splitting response of WO_3 by Means of Bi doping [J]. Journal of Catalysis, 2018, 357: 127-137.
- [4] BHATT M D, LEE J S. Recent theoretical progress in the development of photoanode materials for solar water splitting photoelectrochemical cells [J]. Journal of Materials Chemistry: A, 2015, 3(20): 10632-10659.
- [5] 郭烈锦,曹振山,王晔春,等. 太阳能光催化分解水气泡动力学研究进展 [J]. 西安交通大学学报, 2023, 57(3): 1-22.
- [6] GUO Liejin, CAO Zhenshan, WANG Yechun, et al. Review of bubble dynamics in solar photocatalytic water splitting [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2023, 57(3): 1-22.
- [7] HERNÁNDEZ S, BARBERO G, SARACCO G, et al. Considerations on oxygen bubble formation and evolution on BiVO_4 porous anodes used in water splitting photoelectrochemical cells [J]. The Journal of Physical Chemistry: C, 2015, 119(18): 9916-9925.
- [7] HOLMES-GENTLE I, BEDOYA-LORA F, ALHER-

- SH F, et al. Optical losses at gas evolving photoelectrodes: implications for photoelectrochemical water splitting [J]. *The Journal of Physical Chemistry: C*, 2019, 123(1): 17-28.
- [8] DORFI A E, WEST A C, ESPOSITO D V. Quantifying losses in photoelectrode performance due to single hydrogen bubbles [J]. *The Journal of Physical Chemistry: C*, 2017, 121(48): 26587-26597.
- [9] YU Jinwen, HU Kadi, ZHANG Zhengyi, et al. Interfacial nanobubbles' growth at the initial stage of electrocatalytic hydrogen evolution [J]. *Energy & Environmental Science*, 2023, 16(5): 2068-2079.
- [10] SHE Yonglu, XU Qiang, NIE Tengfei, et al. In situ investigation of oxygen bubble evolution at photoanode surface affected by reaction temperature [J]. *The Journal of Physical Chemistry: C*, 2023, 127(29): 14197-14210.
- [11] LUO Xinyi, XU Qiang, NIE Tengfei, et al. Influence of subatmospheric pressure on bubble evolution on the TiO₂ photoelectrode surface [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2023, 25(23): 16086-16104.
- [12] WANG Mengsha, NIE Tengfei, SHE Yonglu, et al. Study on the behavior of single oxygen bubble regulated by salt concentration in photoelectrochemical water splitting [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, 48(61): 23387-23401.
- [13] 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.
- [14] BACZYMAŁSKI D, KARNBACH F, YANG Xuegeng, et al. On the electrolyte convection around a hydrogen bubble evolving at a microelectrode under the influence of a magnetic field [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2016, 163(9): 248-257.
- [15] ZHAN Shuiqing, YUAN Rui, HUANG Yujie, et al. Numerical simulation of hydrogen bubble growth and mass transfer on horizontal microelectrode surface under electrode-normal magnetic field [J]. *Physics of Fluids*, 2022, 34(11): 112120.
- [16] 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.
- [17] HU Shu, SHANER M R, BEARDSLEE J A, et al. Amorphous TiO₂ coatings stabilize Si, GaAs, and GaP photoanodes for efficient water oxidation [J]. *Science*, 2014, 344(6187): 1005-1009.
- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] BRANDON N P, KELSALL G H. Growth kinetics of bubbles electrogenerated at microelectrodes [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1985, 15(4): 475-484.
- [21] YANG Xuegeng, KARNBACH F, UHLEMANN M, et al. Dynamics of single hydrogen bubbles at a platinum microelectrode [J]. *Langmuir*, 2015, 31(29): 8184-8193.
- [22] HU Xiaowei, CAO Zhenshan, WANG Yechun, et al. Single photogenerated bubble at gas-evolving TiO₂ nanorod-array electrode [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 202: 175-185.
- [23] CHEN Juanwen, GUO Liejin, HU Xiaowei, et al. Dynamics of single bubble departure from TiO₂ nanorod-array photoelectrode [J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 274: 57-66.
- [24] LU Xinlong, NIE Tengfei, LI Xiaoping, et al. Insight into pH-controlled bubble dynamics on a Pt electrode during electrochemical water splitting [J]. *Physics of Fluids*, 2023, 35(10): 103314.
- [25] LU Xinlong, NIE Tengfei, YADAV D, et al. Enhancing hydrogen bubble release from a microelectrode through precise tuning of Marangoni forces with nonionic surfactant [J]. *Physics of Fluids*, 2024, 36(1): 013335.

(编辑 李慧敏)