

电解液浓度对光电极表面气泡演化及传质特性的影响*

王孟莎 徐强[†] 聂腾飞 罗欣怡 郭烈锦[‡]

(西安交通大学, 动力工程多相流国家重点实验室, 西安 710049)

(2024 年 4 月 17 日收到; 2024 年 7 月 29 日收到修改稿)

在光电化学分解水反应中, 气泡会覆盖光电极表面的反应区域, 从而影响反应阻抗和气液传质. 本文搭建了激光照射系统, 并将其与电化学工作站、高速显微成像系统耦合. 在不同电解液浓度下 (Na_2SO_4 , 0.1—2.0 mol/L), 研究了 TiO_2 析气光电极表面单个氧气泡的演化行为及其传质特性. 随着电解液浓度从 0.1 mol/L 升高到 2.0 mol/L, 溶液电阻与气泡附加电阻降低, 气泡稳定生长阶段的过电势从 0.113 V 下降到 -0.089 V. 气泡在成核、生长和脱离阶段会引起过电势的波动, 这与液相中溶解气浓度的变化引起的阻抗变化相吻合. 通过分析析气效率与气泡覆盖率的关联, 发现电解液浓度提高会导致气泡覆盖率和析气效率同步下降. 通过计算舍伍德无量纲数, 发现总对流传质系数随着电解液浓度的增大而增大; 单相自然对流在气体产物传递过程中占据主导地位, 其传质系数比气泡诱导对流传质系数大一个数量级.

关键词: 光电化学, 气泡动力学, 浓度, 气液传质

PACS: 82.47.Jk, 47.55.dd, 73.50.-h, 88.40.hj

DOI: 10.7498/aps.73.20240533

1 引言

光电催化分解水技术^[1]自报道以来, 一直被认为是清洁、最有前途的制氢技术之一. 这一技术将光催化和电化学融合在一起, 借助光催化材料, 如 TiO_2 , 可以使水在较低电能的作用下反应并分解为氧气和氢气, 从而达到节约能源的目的. TiO_2 是最早被发现的半导体材料^[1], 具有较强的氧化能力, 且十分稳定和安全^[2], 被研究人员广泛应用在光催化^[3]和光电催化^[4]等领域中. 光电化学 (PEC) 分解水系统是一种以电解质溶液为液相, 反应产物为气相的两相流体系^[5]. 该系统有一个显著特征, 即析出的气体会在光电极表面形成气泡^[6]. 气泡长时间附着在电极表面会增大反应电阻、限制气体产

物与液相之间的传质速率, 从而降低系统反应效率^[4,7]. 因此, 减小气泡脱离直径和加速气泡从电极表面脱离均是提高 PEC 分解水系统效率的有效措施.

目前, 许多研究者研究了半导体的表面形貌^[8,9]、光响应特性^[10,11]、外加干扰^[12,13]和电解液性质^[14,15]等因素对气泡演化及反应效率的影响. Chen 和 Guo^[9]研究了中性电解液条件下一维纳米管电极的管径对气泡成核的影响, 证明了小尺寸管径更易达到成核浓度, 且易于形成气泡. Asahi 等^[11]研究了氮掺杂的二氧化钛光催化剂, 发现缩小带隙有利于产生更多的光生电子和空穴, 促进氢气泡的高效生成, 从而显著提高了光催化反应效率. Lu 等^[10]开发了低成本的纳米分层多孔镍磷合金 $\text{Ni}_5\text{P}_4(\text{p-Ni}_5\text{P}_4)$ 电极, 通过优化结构设计, 显著加速了氢气泡的生成和脱离, 大幅降低了气泡附着引起的过电位, 从

* 国家自然科学基金 (批准号: 52076175) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: qiang.xu@mail.xjtu.edu.cn

[‡] 通信作者. E-mail: lj-guo@mail.xjtu.edu.cn

而提高了反应效率. Ye 等^[13]研究了低流速旋转流场对光催化分解水过程中气泡动力学的影响,发现外加流场能有效减小反应区域与液相中溶解氧浓度的差异,减小阻碍气泡脱离的 Marangoni 力,从而促进气泡脱离. Bashkatov 等^[14]研究了不同浓度 H_2SO_4 电解液 (0.1—0.5 mol/L) 下,铂微电极上的氢气泡演化过程. 随着浓度的增大,析气速率增大,气泡演化周期缩短. 电解液浓度的变化会改变溶液中离子的活性和传输速率,提供充足的反应物质,促进电子-空穴对的有效分离,加速气体产物的生成和释放,从而提高光催化反应的效率. 然而,精细调控电解液浓度以优化气泡生成及反应效率仍是一个未充分开发的领域,值得进一步研究.

在 PEC 分解水系统中,气-液传质也是影响反应效率的关键因素之一^[16]. 在气泡演化过程中,电极反应区域和液相本体间的产物气体浓度差异会引起微对流作用. 当气泡脱离电极表面时,会携带其底部的高溶解气浓度的电解质溶液进入液相本体,并将新的电解液补充到该局部位置从而引起微对流. 加强上述两种微对流作用均可促进电极反应区域的传质. Baczyzmalski 等^[17]采用外加磁场在电解质溶液中产生由洛伦兹力引起的磁流体对流,指出磁流体对流可以增强电极附近的传质,降低溶解氢的局部过饱和度,从而加速反应并促进气泡的脱离. Cao 等^[18]研究了激光功率对气泡演化行为和产物气体传递的影响,发现周期性光照可以加速气泡脱离,并显著提升气体产物的传递效率. Wang 等^[19]采用了表面活性剂辅助的方法,发现在硫酸电解液中加入全氟丁基磺酸钾 (PPFBS) 活性剂可以降低界面张力,提高析氢反应 (HER) 和析氧反应 (OER) 的活性和稳定性,从而显著加速气泡脱离并提高电极表面的传质速率. Obata 等^[20]在他们的研究中强调,在电解质工程中,通过调整 pH 值和优化缓冲液的浓度,可以降低 pH 梯度和最大化氢气的扩散,从而提高反应效率. 上述探讨了多种增强气-液传质的策略,但关于电解液浓度的精确调控及其在气泡演化时对微对流传质影响的研究尚不充分. 电解液浓度会影响溶液黏度,从而影响气泡演化行为,同时直接作用于溶质的溶解度和扩散性. 这些因素共同作用于反应区域与液相之间的物质交换. 因此,深入研究电解液浓度对气-液传质的影响,对于提高 PEC 分解水效率具有重要

意义.

为了系统地分析不同电解液浓度下 PEC 分解水反应中的气泡演化过程和传质特性,本文搭建了激光照射系统,并将其与电化学工作站、高速显微成像系统耦合. 在析气光电极表面开展了不同电解液浓度 (Na_2SO_4 , 0.1—2.0 mol/L) 下单个氧气泡生长动力学特性以及传质机理的研究. 采用析气效率和气泡覆盖率的关联式分析了其变化规律. 根据舍伍德数计算了气泡生长过程中的传质系数,并揭示了不同电解液浓度对 PEC 系统传质机理的影响.

2 实验部分

为了清晰地原位观测到单个氧气泡演化过程,本文搭建了激光照射系统,并将其与电化学测量系统和高速显微成像系统耦合,如图 1 所示. 激光照射系统由激光发生器、光束扩展器和透镜组成,并维持在同轴. 实验采用紫外激光发生器,提供波长为 375 nm 的紫外光源. 紫外激光发射器发射出来的光束先经过光束扩展器转为准直光束,再经过透镜聚焦为微米级大小的光斑,以在光电极表面诱发单一气泡生成. 实验所有工况均采用 18 mW 激光功率.

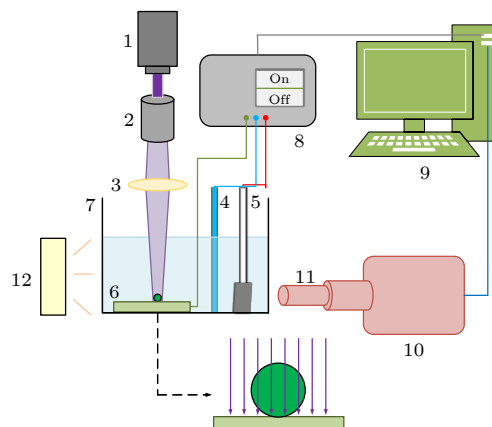


图 1 光电化学分解水实验系统图 (1-紫外激光发生器; 2-光束扩展器; 3-透镜; 4-Ag/AgCl 参比电极; 5-铂片对电极; 6-纳米棒状 TiO_2 薄膜工作电极; 7-石英反应池; 8-电化学工作站; 9-计算机; 10-高速摄像机; 11-显微镜头; 12-LED 照明光源)

Fig. 1. Experimental measurement system diagram (1-UV laser generator; 2-beam expander; 3-lens; 4-Ag/AgCl reference electrode; 5-platinum counter electrode; 6-nanorod TiO_2 film working electrode; 7-quartz reaction cell; 8-electrochemical workstation; 9-computer; 10-high speed camera; 11-micro-lens; 12-LED lighting source).

电化学测量系统主要由电化学工作站和三电极反应体系组成. 在实验中, 电化学工作站的作用是对三电极反应体系施加 0.1 mA 恒定电流. 三电极体系由铂片对电极 (1 cm×1.5 cm×0.02 cm)、TiO₂ 工作电极和饱和 Ag/AgCl 参比电极组成, 并放置在石英反应池中. 整个实验采用去离子水配置的硫酸钠 (Meryer, 99.95%) 水溶液作为电解液, 其浓度在 0.1—2.0 mol/L 范围内. TiO₂ 光阳极采用水热法^[21] 制备, 最终在 FTO 玻璃上形成一层纳米棒状的 TiO₂(NR-TiO₂) 薄膜. 由于 TiO₂ 具有光致亲水性, 实验开始前需要对制备得到的 NR-TiO₂ 进行 90 min 的激光辐照, 使电极达到超亲水状态^[22]. 将制备好的纳米棒状 TiO₂ 薄膜电极水平放置在反应池中, 使紫外激光垂直照射在工作电极上并形成光斑. 此时, 在激光照射下, 光电极表面的激光照射区域会周期性地产生单个氧气泡.

为了清晰地采集微米级气泡的图像, 在高速显微成像系统中, 高速摄像机 (Photron SA-Z) 采用的帧率为 500 fps, 分辨率为 512×512 像素点; 显微镜 (OPTEM Zoom 125C) 采用的放大倍数为 12 倍; LED 光源采用 40 W 的功率. 气泡图像采集的原理是阴影法^[23]. 将高速摄像机和显微镜镜头与 LED 光源相对布置, 并将石英反应池固定在它们中间, 即可获得清晰的气泡阴影轮廓. 高速摄像机拍摄得到的气泡图像经过 MATLAB 编写的图像识别程序处理后, 可获得气泡生长过程中的特征参数——气泡直径 d_b 和气泡接触角 θ . 具体识别过程如图 2 所示. 由于程序处理后得到的气泡直径单位为像素点, 需通过对应的标尺来确定气泡直径实际大小. 假设实际大小为 $L(\mu\text{m})$ 的标尺的像素点

为 N_{pixel} , 则在相同放大倍数下气泡直径像素为 d_{pixel} 的实际大小 $d_b (\mu\text{m})$ 为

$$d_b = d_{\text{pixel}} \times L / N_{\text{pixel}}. \quad (1)$$

3 结果和讨论

3.1 光电极表面的气泡成核生长特性

光电催化反应开始数秒后, 光电极上连续生成单个氧气泡. 气泡的动态生长及脱离行为导致过电势呈现周期性的波动, 这一现象与液相中溶解氧浓度变化引起的阻抗变化相吻合^[24,25]. 图 3 展示了在 0.3 mol/L 浓度工况下 (18 mW 光功率), 过电势波动对应的气泡演化图像和气泡直径. 气泡演化可分为 3 个阶段, 即气泡成核等待阶段 (a—b), 气泡生长阶段 (b—h) 和气泡脱离 (h 时刻). 在成核等待阶段 (a—b), 反应区域内氧分子浓度逐步上升, 并在成核位点形成氧分子过饱和层, 局部溶液电阻随之增大, 过电势也持续升高. 一旦气体分子在局部达到过饱和状态, 就会在成核点克服表面能垒形成气核^[26]. 当气泡成核 (b—c) 后, 过电势显著下降. 此时, 气液界面的快速扩张及气泡吸收的溶解氧导致反应区域的溶解氧浓度降低, 并在气-液界面形成了逐渐扩大的低浓度区. 这一变化减小了溶解氧浓度带来的附加电阻. 随着气泡的持续生长 (c—h), 电极表面附着的气泡引起反应电阻的增大^[16,22]. 同时, 电极附近的氧浓度梯度驱动的气体扩散与气泡诱导对流驱动的气体扩散相互作用, 导致反应电阻减小. 上述两种相反的效应共同作用, 使气泡稳定生长过程中的总反应电阻始终保持动

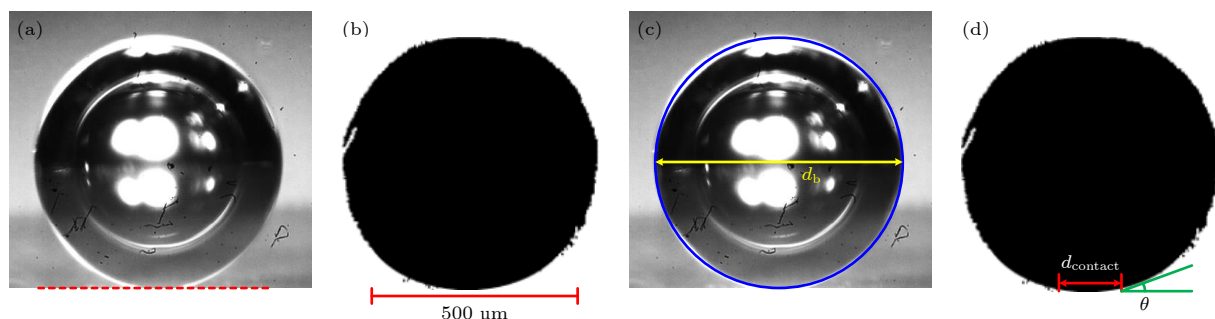


图 2 MATLAB 程序处理气泡图像 (a) 裁剪高速相机拍摄的气泡图像; (b) 将图像转换为黑白二值图; (c) 在黑白二值图上识别气泡直径的像素点; (d) 在黑白二值图上识别气泡的接触直径和接触角

Fig. 2. Bubble images processed by Matlab program: (a) Cutting bubble image; (b) converting image into a black and white binary image; (c) identifying pixels of bubble diameter on the black and white binary image; (d) identifying contact diameter and contact angle of bubble.

态平衡, 过电势的波动趋于平缓. 当气泡脱离时 (h 时刻), 其覆盖反应区域面积瞬间减小, 从而引起反应阻力下降. 气泡脱离产生的扰流降低了溶解氧浓度, 最终导致过电势出现大幅下降, 随后快速上升并进入下一个周期.

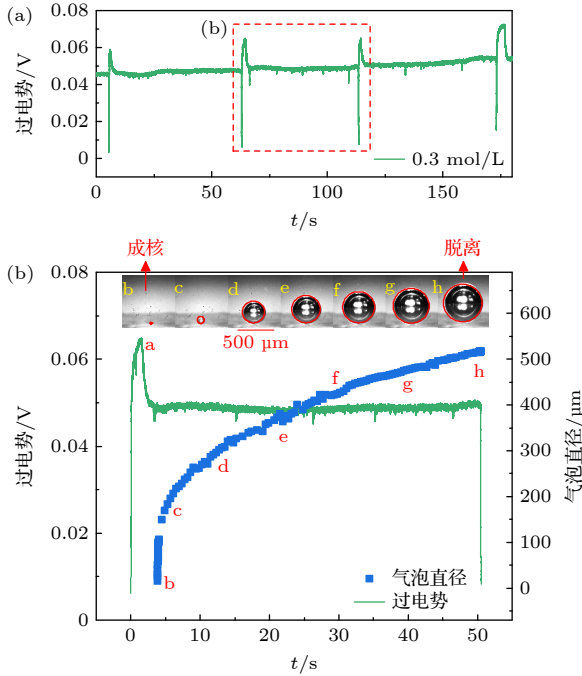


图 3 气泡演化引起的过电势波动

Fig. 3. Bubble evolution corresponding to overpotential at different moments (concentration of 0.3 mol/L).

气泡从成核到脱离之间的生长时间称为气泡生长阶段. 图 4 展示了电解液浓度 C_E 从 0.1 mol/L 增至 2.0 mol/L 时, 气泡的生长直径随时间的变化. 图 4(a) 为线性坐标关系, 图 4(b) 为对数坐标关

系. 由图 4 可知, 当电解液浓度从 0.1 mol/L 增至 2.0 mol/L 时, 气泡生长时间和脱离直径均逐渐减小. 在恒电流控制下, 虽然气体产生速率是相同的, 但电解液浓度的增大会减小电极附近气体浓度梯度引起的溶质 Marangoni 力^[4], 从而降低了气泡脱离过程中受到的阻力. 在不同的电解液浓度下, 气泡生长都近似经历了两个不同的阶段, 如图 4(b) 所示. 在气泡动力学研究中, 一般用 $d_b(t) = \beta t^\alpha$ 描述气泡生长规律^[27]. 第 1 阶段在气泡成核后约 100 ms 内, 该阶段气泡直径迅速增大, 且在整个气泡生长周期中所占的时间比例很小, 符合快速惯性力控制的生长规律. 气泡直径随着时间线性增大, 用 $d_b(t) = \beta t$ 的形式表示. 在第 2 生长阶段, 气泡直径增长缓慢. 在该生长模型下, 气泡内部气体的积累主要取决于气体分子的产生速率, 符合化学反应控制的生长规律, 也称为气体“直接注入”模型, 即 $d_b(t) = \beta t^{0.33}$.

3.2 电解液浓度对气泡脱离特性的影响

过电势的每个波动周期都与单气泡的演化周期相对应, 可以直观地从这种对应关系中获得气泡演化的特征参数. 图 5(a) 展示了在不同电解液浓度下, 气泡演化所对应的过电势波动曲线. 随着电解液浓度的增大, 反应过电势逐渐减小. 在气泡稳定生长期间, 气泡附着引起的电阻增大与气体产物扩散引起的电阻减小相互制衡, 从而维持了反应总电阻的动态平衡, 使过电势也相应趋于稳定. 光电流的大小可以反映出产氧速率的快慢. 在假定液相本体中产物浓度为 0 的前提下, 稳态光电流与电极

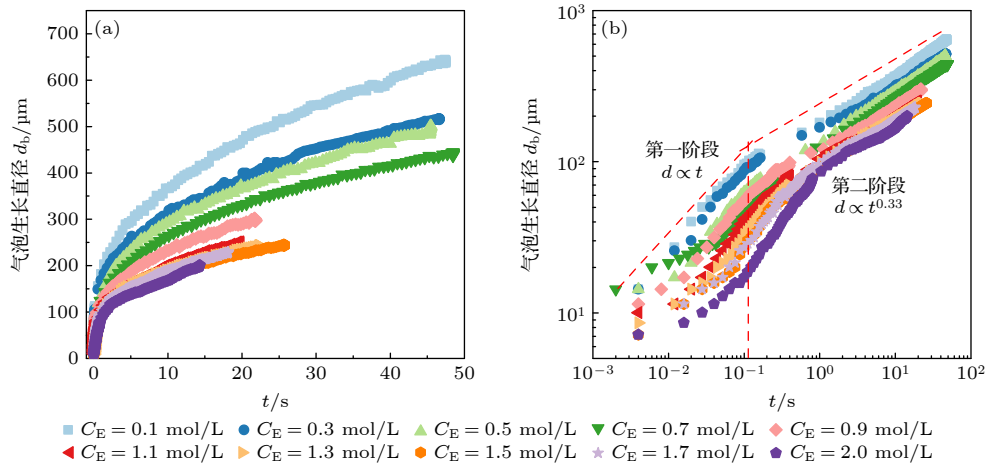


图 4 气泡直径随生长时间的变化 (a) 线性坐标; (b) 双对数坐标

Fig. 4. Bubble diameter at different concentrations with growth time: (a) The linear coordinate; (b) the logarithmic coordinate.

表面气体产物的稳态浓度有如下关系^[28]:

$$\bar{I} = 4zFD_{O_2}C_{gas}r_e, \quad (2)$$

式中 F 为法拉第常数; $\bar{I}$ 为稳态电流, 即气泡稳定生长时的平均光电流; z 为产生一个产物分子所需的电子数; D_{O_2} 为氧气的扩散系数; r_e 为反应区域的半径; C_{gas} 为稳态氧浓度. 图 5(b) 展示了在气泡稳定生长阶段, 稳态氧浓度与稳态过电位的关系. 在恒定电流控制下, 随着电解液浓度从 0.1 mol/L 增至 2.0 mol/L, 稳态氧浓度均保持在 53.981 mol/m³, 但气泡稳定生长时的过电势却表现出与溶液浓度相反的变化趋势, 从 0.113 V 下降到 -0.089 V. 电解液浓度的升高增大了溶液电导率, 从而减小了反应电阻, 导致稳态过电势随之下降.

气泡在电极表面的脱离特性包括脱离直径和脱离频率. 在有气泡产生的光电化学反应中, 气泡脱离电极表面的难易程度直接影响着光电极的性

能、光催化系统的反应效率和气液传质过程^[29,30]. 加快气泡脱离电极表面, 可以使光电极长期稳定地参与光电化学分解水反应, 并减小气泡覆盖带来的反应电阻. 图 6(a) 为不同电解液浓度下气泡周期和脱离直径的变化曲线. 随着电解液浓度的增大, 气泡脱离直径和气泡周期整体呈减小趋势. 这表明, 在恒定电流控制时, 电解液浓度的增大会减小电极附近气体浓度梯度引起的溶质 Marangoni 力^[31,32], 即减小气泡脱离受到的阻力^[33], 使气泡脱离直径和周期均呈减小趋势. 根据实验得到的气泡周期和气泡脱离直径数据, 计算出以气泡形式析出的产气速率, 如图 6(b) 所示. 当电解液浓度从 0.1 mol/L 增至 2.0 mol/L 时, 气泡产生速率从 10.693 mm³/h 下降到 0.731 mm³/h. 在 1.5 mol/L 工况后, 继续增大电解液浓度, 产气速率基本保持不变. 由图 5(b) 已知, 恒电流控制下稳态氧浓度是

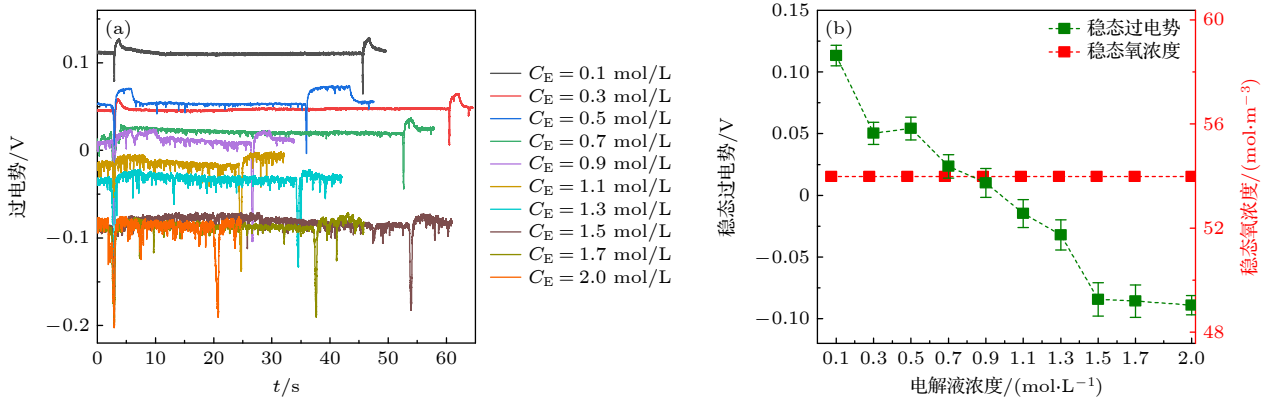


图 5 (a) 0.1—2.0 mol/L 电解液浓度下的过电势波动曲线; (b) 稳态氧浓度与稳态过电位的关系

Fig. 5. (a) Overpotential fluctuation curves with time during bubble growth at 0.1–2.0 mol/L electrolyte concentration; (b) the relationship between steady-state oxygen concentration and steady-state overpotential.

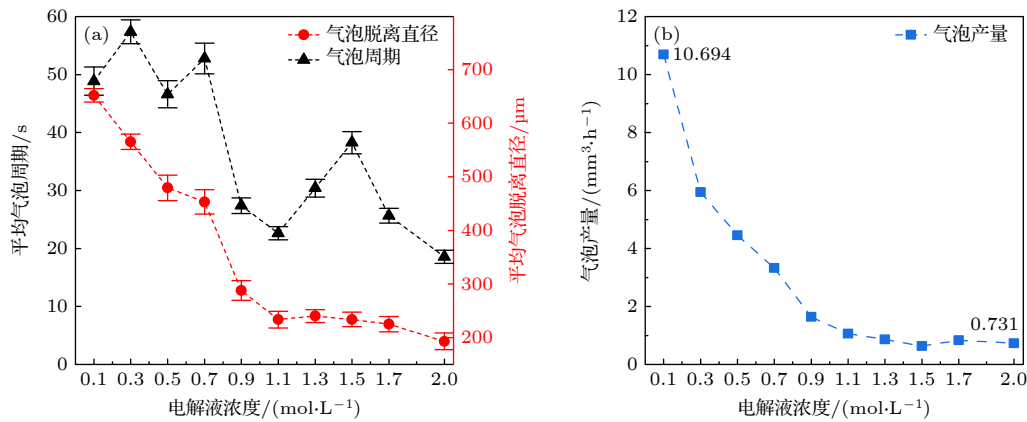


图 6 (a) 平均气泡周期和脱离直径随电解液浓度的变化; (b) 气泡产量随电解液浓度的变化

Fig. 6. (a) Variations of average bubble period and departure diameter with electrolyte concentration; (b) the variation of bubble production with electrolyte concentration.

相同的,这说明,气体产物更多以扩散的形式输运到液相中而不参与气泡的生长,同时影响了气-液传质过程.

3.3 光电极表面的气泡传质特性

3.3.1 析气效率和气泡覆盖率

在光电化学分解水反应中,光电极表面停留的气泡和气体产物对反应电阻、电流密度以及气-液质量传输都有很大影响^[16,22].若气泡长时间停留在光电极表面,会导致传质系数下降,增大反应电阻,从而显著降低系统效率.系统的析气效率 f_g 和气泡覆盖率 Θ 是描述气泡生长的重要参数.析气效率 f_g 定义为气体产物进入气泡中的物质的量 n_b 与电极表面产生气体的总物质的量 n_l 的比值,计算公式为

$$f_g = \frac{n_b}{n_l} = \frac{4z\pi FPr_b^3}{3RT \int_0^t Idt}. \quad (3)$$

式中, r_b 表示气泡半径, P 为环境压力, R 表示理想气体常数, T 表示环境温度, I 为反应光电流.气泡覆盖率 Θ 定义为气泡接触电极的部分与电极总反应面积之比.在气泡生长阶段,由于实际测量接触角存在一定误差,直接利用接触角计算的气泡覆盖率和光电流密度并不准确.因此,采用析气效率表示气泡覆盖率的关系式,这种方法将析气效率与光电流和气泡半径关联起来.Vogt^[34-36]在研究中通过对 f_g 和 Θ 的值进行拟合将气泡覆盖率表示为

如下关系式:

$$\Theta = 1 - (1 - f_g)^{0.4} = 1 - \left(1 - \frac{4z\pi FPr_b^3}{3RT \int_0^t Idt} \right)^{0.4}. \quad (4)$$

根据(4)式得到的实际光电流密度表示为

$$j = \frac{I}{\pi r_b^2} \frac{\Theta}{1 - \Theta}. \quad (5)$$

图7是计算得到的平均析气效率、气泡覆盖率和光电流密度随电解液浓度的变化.随着电解液浓度的增大,平均析气效率 $\bar{f}_g$ 和气泡覆盖率 $\bar{\Theta}$ 均呈下降的趋势,其数值分别保持在0.46和0.22以下.这种现象的成因在于,随着电解液浓度的增大,气泡脱离直径逐渐减小,而反应区域的面积保持不变,从而导致气泡覆盖率降低.另外,由于反应速率保持恒定,气泡底部氧气注入气泡的比例亦随之减少.由图7(b)可知,平均光电流密度在0.1 mol/L时数值远大于其余电解液浓度工况.电解液浓度在0.3—2.0 mol/L范围内基本在40 A/m²附近波动.实际的光电流密度是多种因素共同作用导致的,由(5)式可知,实际光电流密度由光电流、气泡半径以及气泡覆盖率等因素主导,三者相互竞争决定了光电流密度的变化规律.

图8为计算得到的瞬态析气效率、气泡覆盖率和光电流密度随气泡生长时间和电解液浓度的变化.在同一电解液浓度下,析气效率 f_g 和气泡覆盖率 Θ 随着气泡的生长均逐渐增大,且数值分别在

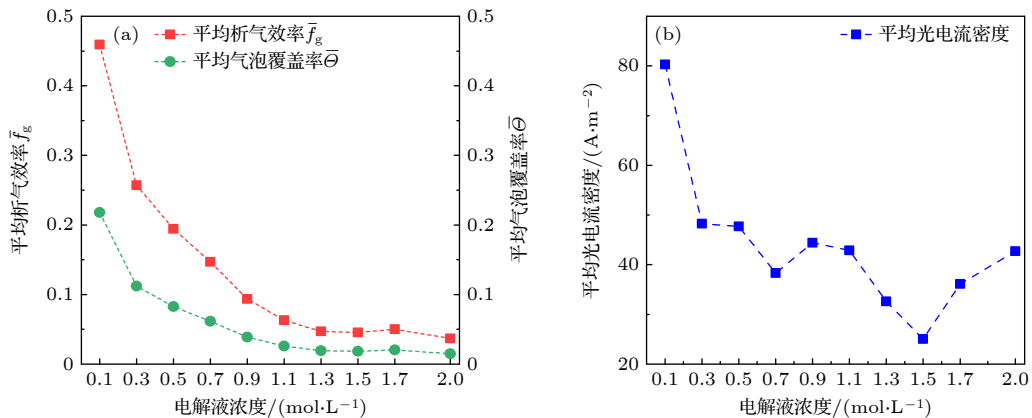


图7 不同电解液浓度下的析气效率和气泡覆盖率 (a) 电解液浓度为0.5 mol/L时析气效率和气泡覆盖率随气泡生长时间的变化; (b) 平均析气效率和气泡覆盖率随电解液浓度的变化

Fig. 7. Gas evolution efficiency f_g and bubble coverage Θ at different electrolyte concentration: (a) The variation curves of f_g and Θ with bubble growth time when the electrolyte concentration is 0.5 mol/L; (b) the variation curves of $\bar{f}_g$ and $\bar{\Theta}$ with electrolyte concentration.

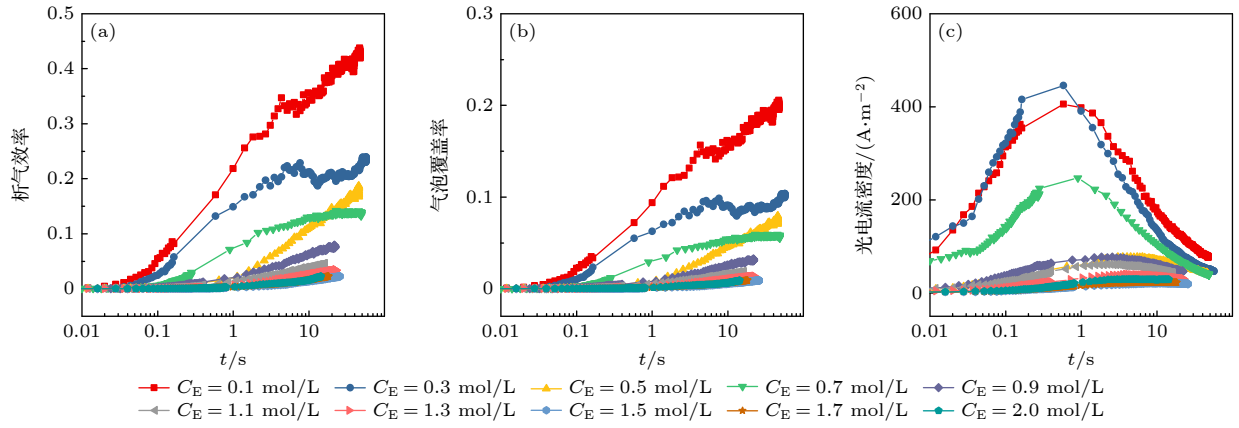


图 8 不同电解液浓度下, 瞬态析气效率 (a)、气泡覆盖率 (b) 和光电流密度 (c) 的变化曲线

Fig. 8. Variation of transient gas evolution efficiency (a), gas bubble coverage (b) and photocurrent density (c) at different electrolyte concentrations.

0.45 和 0.21 以内. 而随着气泡在电极表面的生长, 光电流密度先增大后降低. 由实际电流密度表达式可以看出, 其数值与光电流大小、气泡半径及气泡覆盖率相关. 随着电解液浓度 C_E 的增大, 在同一时刻, 析气效率 f_g 、气泡覆盖率 Θ 和光电流密度 j 均呈下降趋势.

3.3.2 电解液浓度对气-液传质的影响

电极表面附着的气泡显著影响了反应的气-液传质. 在光电化学分解水的析气过程中, 对流传质系数是评价电极表面与电解液间传质能力的重要参数. 本实验中, 电解质溶液静置于光学平台上, 电极表面析出的气体在液相中的传质仅考虑微对流效应. 气泡在电极表面的生长和脱离会引起周围液体的微对流, 这种流动叫做气泡诱导对流^[37]. 此外, 电极反应区域与液相本体之间的溶解氧浓度梯度也会引起微对流, 称之为单相自然对流. Vogt 等^[25,34]对电极表面析气过程中的传质特性进行了研究, 并提出舍伍德数可以用来计算单相自然对流传质和气泡诱导对流传质. 舍伍德数 Sh 是用来表征对流传质强度的无量纲数, 对于溶解氧浓度梯度引起的单相自然对流, 其传质方程可以表示为

$$Sh_s \equiv \frac{k_s L}{D_{O_2}} = 0.72 \left(\frac{1 - \Theta}{1 - 2/3 f_g} \right)^{0.8} \left(\frac{j \varepsilon \alpha g L^4}{z F \nu_L^3} Sc^2 \right)^{0.2}, \quad (6)$$

式中, k_s 表示单相自然对流传质系数; ν_L 表示电解液的运动黏度; L 表示气泡的特征长度; ε 表示电流效率; Sc 表示施密特数^[38], $Sc = \nu_L / D_{O_2}$; α 表示氧气膨胀系数; j 表示光电流密度. 对于气泡生长和脱离引起的气泡诱导对流传质, 其方程为^[25]

$$Sh_b \equiv \frac{k_b d_b}{D_{O_2}} = 1.89 \frac{(Re f_g)^{0.5} Sc^{0.487} [\Theta^{0.5} (1 - \Theta^{0.5})]^{0.5}}{1 - 2/3 f_g}. \quad (7)$$

其中, Re 表示雷诺数. 在气泡生长过程中, 总传质系数 k_e 要同时考虑单相自然对流和气泡诱导对流传质过程, 并将其表示为

$$k_e = \sqrt{k_s^2 + k_b^2}. \quad (8)$$

在不同电解液浓度工况下, 根据 (6) 式—(8) 式计算得到了单相自然对流传质系数、气泡诱导对流传质系数和总对流传质系数的变化规律. 图 9 展示了在不同电解液浓度下, 平均单相自然对流传质系数 $\bar{k}_s$ 、气泡诱导对流传质系数 $\bar{k}_b$ 和总传质系数

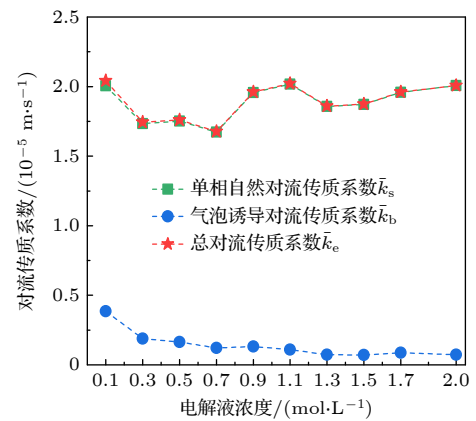


图 9 平均单相自然对流传质系数 $\bar{k}_s$ 、气泡诱导对流传质系数 $\bar{k}_b$ 和总对流传质系数 $\bar{k}_e$ 随电解液浓度的变化

Fig. 9. Variation curves of average mass transfer coefficients of single-phase natural convection $\bar{k}_s$, bubble-induced convection $\bar{k}_b$ and total convection $\bar{k}_e$ with electrolyte concentration.

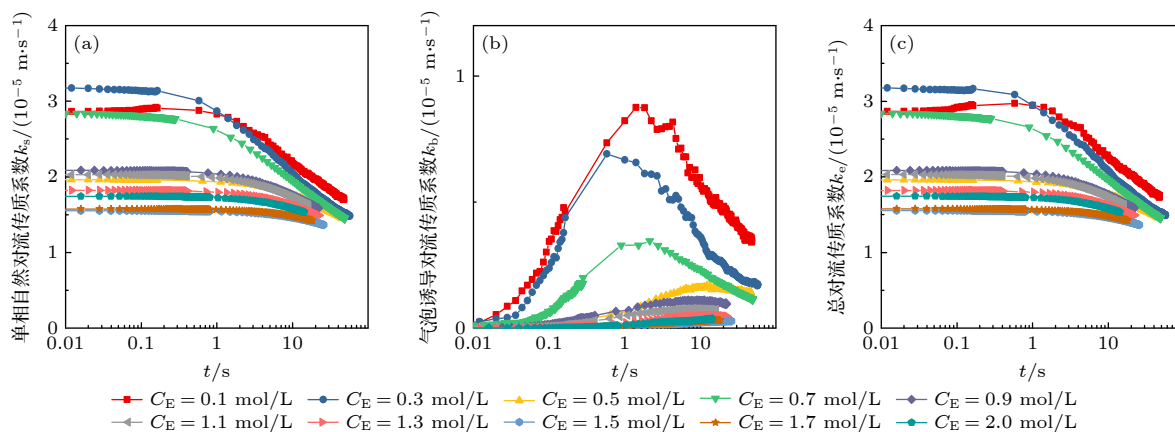


图 10 不同电解液浓度下, 单相自然对流传质系数 k_s 、气泡诱导对流传质系数 k_b 和总对流传质系数 k_e 随气泡生长时间的变化
Fig. 10. Variation curves of mass transfer coefficients of single-phase natural convection k_s , bubble-induced convection k_b and total convection k_e with bubble growth time at different electrolyte concentrations.

$\bar{k}_e$ 的变化规律. 由图 9 可得, 单相自然对流传质系数 $\bar{k}_s$ 比气泡诱导对流传质系数 $\bar{k}_b$ 大一个数量级. 而总对流传质系数 $\bar{k}_e$ 与单相自然对流传质系数 $\bar{k}_s$ 接近. 这表明, 在气泡演化过程中, 单相自然对流传质机制起主导作用. 此外, 气泡诱导对流传质系数 $\bar{k}_b$ 随着电解液浓度的增大逐渐减小, 当电解液浓度增大到 1.3 mol/L 后, 其值趋于稳定. 这一趋势与气泡脱离直径的变化规律 (图 6(a)) 相似. 随着电解液浓度的增大, 气泡脱离直径呈下降趋势, 这减弱了气泡径向扩张引起的搅拌作用. 因此, 气泡直径大小是影响气泡诱导对流传质系数的关键因素. 对于平均单相自然对流传质系数 $\bar{k}_s$ 和总传质系数 $\bar{k}_e$, 随电解液浓度增大其变化是不规律的. 单相自然对流传质系数受气泡脱离直径、光电流密度、析气效率和气泡覆盖率等多种复杂因素的综合影响. 综合上述分析可知, 对于恒电流控制的工况, 尽管反应速率不变, 但多种复杂因素的共同作用会引起平均总传质系数随电解液浓度的增大整体上呈现出上升的趋势.

图 10 展示了不同电解液浓度下, 单相自然对流传质系数 k_s 、气泡诱导对流传质系数 k_b 和总对流传质系数 k_e 随气泡生长时间的变化曲线. 对于单相自然对流传质系数 k_s 和总对流传质系数 k_e 而言, 在气泡生长初期 (约 100 ms 内), 传质系数保持相对稳定并维持在较高值. 随着气泡生长时间的推移, 超过 100 ms 后, 传质系数逐渐减小. 总体来看, 对于气泡的整个生长过程, 传质系数在快速生长阶段均保持较高水平; 在气泡缓慢生长阶段逐渐降低. 气泡诱导对流传质系数 k_b 随气泡生长时间

的推移呈现出先增后减的趋势, 并且在大约 1 s 时达到峰值. 这说明, 在气泡快速生长阶段, 由于强烈的搅拌效果, 气泡诱导对流传质系数 k_b 显著提升. 气泡诱导对流作用的增强不仅搅拌了气泡周围的溶解气体过饱和层, 而且还逐渐减缓了气泡的生长速率. 因此, 当气泡稳定生长时, k_b 逐渐降低直到气泡脱离电极表面. 这表明气泡生长行为对传质过程有着重要的影响, 且传质效率与气泡生长状态密切相关.

4 结 论

本研究构建了一套激光照射系统, 并实现了与电化学工作站及高速显微成像系统的耦合, 旨在研究不同 Na_2SO_4 电解液浓度 (0.1—2.0 mol/L) 下, 析气光电极表面单个氧气泡的生长动力学特性及传质机理. 结果表明, 随着电解液浓度的增大, 溶液电阻和气泡附加电阻减小, 过电势呈现出下降的趋势, 气泡脱离直径和气泡生长周期也逐渐减小. 这是因为电解液浓度的增大会减小电极附近气体浓度梯度引起的溶质 Marangoni 力, 降低了气泡脱离过程中受到的阻力, 从而造成气泡较小时脱离. 在不同的电解液浓度下, 气泡生长都近似经历了两个不同的阶段: 第 1 阶段在气泡成核后约 100 ms 内, 符合快速惯性力控制的生长规律; 第 2 阶段在成核 100 ms 后, 符合化学反应控制的生长规律. 系统的析气效率和气泡覆盖率是描述气泡生长的重要参数. 通过分析析气效率与气泡覆盖率的关联, 发现随着电解液浓度的增大, 气泡脱离直径逐

渐减小, 而反应区域的面积和反应速率保持不变, 从而导致了平均析气效率和气泡覆盖率降低. 传质系数是评价电极表面与电解液间传质能力的重要参数. 通过舍伍德数的计算发现, 随着电解液浓度增大, 气泡脱离直径的减小削弱了气泡径向扩张引起的搅拌作用, 导致气泡诱导对流传质系数减小. 单相自然对流在气体产物传递过程中占据主导地位, 其传质系数比气泡诱导对流传质系数大一个数量级. 同时, 电解液浓度的提高导致系统总对流传质系数的增大.

参考文献

- [1] Fujishima A, Honda K 1972 *Nature* **238** 37
- [2] Wang R, Hashimoto K, Fujishima A, Chikuni M, Kojima E, Kitamura A, Shimohigoshi M, Watanabe T 1997 *Nature* **388** 431
- [3] Huang B B, Wang P, Zhang X Y, Qin X Y, Dai Y 2009 *Sci. Bull.* **54** 847 (in Chinese) [黄柏标, 王朋, 张晓阳, 秦晓燕, 戴瑛 2009 科学通报 **54** 847]
- [4] Chen J W, Guo L J, Hu X W, Cao Z S 2018 *J. Eng. Thermophys.* **39** 550 (in Chinese) [陈娟雯, 郭烈锦, 胡晓玮, 曹振山 2018 工程热物理学报 **39** 550]
- [5] Guo L J, Cao Z S, Wang Y C, Zhang B, Feng Y Y, Xu Q 2023 *J. Xi'an Jiaotong Univ.* **57** 1 (in Chinese) [郭烈锦, 曹振山, 王晔春, 张博, 冯雨杨, 徐强 2023 西安交通大学学报 **57** 1]
- [6] Tawfik M E, Diez F J 2014 *Electrochim. Acta* **146** 792
- [7] Matsushima H, Iida T, Fukunaka Y 2012 *J. Solid State Electrochem.* **16** 617
- [8] Li Y J, Zhang H C, Xu T H, Lu Z Y, Wu X C, Wan P B, Sun X M, Jiang L 2015 *Adv. Funct. Mater.* **25** 1737
- [9] Chen J W, Guo L J 2019 *Appl. Phys. Lett.* **115** 101602
- [10] Lu X, Lalwani S, Yuan L, Abdelsalam M A, AlMarzooqi F, Zhang T 2022 *Int. J. Hydrogen Energ.* **47** 36504
- [11] Ansari S A, Khan M M, Ansari M O, Cho M H 2016 *New J. Chem.* **40** 3000
- [12] Piontek S, Andronesu C, Zaichenko A, Konkena B, Puring K J, Marler B, Antoni H, Sinev I, Muhler M, Mollenhauer D, Roldan Cuenya B, Schuhmann W, Apfel U P 2018 *ACS Catal.* **8** 987
- [13] Ye X, Xu Q, Nie T F, Luo X Y, Jiang S, Guo L J 2023 *J. Phys. Chem. C* **127** 22085
- [14] Bashkatov A, Yang X, Mutschke G, Fritzsche B, Hossain S S, Eckert K 2021 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23** 11818
- [15] Matsushima H, Fukunaka Y, Kuribayashi K 2006 *Electrochim. Acta* **51** 4190
- [16] Lubetkin S D, Akhtar M 1996 *J. Colloid Interf. Sci.* **180** 43
- [17] Baczyzmalski D, Karnbach F, Yang X, Mutschke G, Uhlemann M, Eckert K, Cierpka C 2016 *J. Electrochem. Soc.* **163** E248
- [18] Cao Z S, Zhang B, Feng Y Y, Xu Q, Wang Y C, Guo L J 2022 *Electrochim. Acta* **434** 141293
- [19] Wang H P, Xu Z X, Lin W, Yang X, Gu X R, Zhu W, Zhuang Z B 2023 *Nano Res.* **16** 420
- [20] Obata K, Stegenburga L, Takanabe K 2019 *J. Phys. Chem. C* **123** 21554
- [21] Liu Y, Jiang J G, Xu Q, Li M T, Guo L J 2013 *Mater. Res. Bull.* **48** 4548
- [22] Hu X W, Cao Z S, Wang Y C, Shen S, Guo L J, Chen J W 2016 *Electrochim. Acta* **202** 175
- [23] Thoroddsen S T, Etoh T G, Takehara K 2008 *Annu. Rev. Fluid Mech.* **40** 257
- [24] Rox H, Bashkatov A, Yang X, Loos S, Mutschke G, Gerbeth G, Eckert K 2022 *Int. J. Hydrog. Energ.* **48** 2892
- [25] Vogt H 1993 *Electrochim. Acta* **38** 1421
- [26] Lubetkin S, Blackwell M 1988 *J. Colloid Interf. Sci.* **126** 610
- [27] Scriven L E 1959 *Chem. Eng. Sci.* **10** 1
- [28] Chandran P, Bakshi S, Chatterjee D 2015 *Chem. Eng. Sci.* **138** 99
- [29] Vogt H, Balzer R J 2005 *Electrochim. Acta* **50** 2073
- [30] Wei J J, Xue Y F, Zhao J F, Li J 2011 *Chin. Phys. Lett.* **28** 016401
- [31] Chen J W, Guo L J, Hu X W, Cao Z S, Wang Y C 2018 *Electrochim. Acta* **274** 57
- [32] Wang M S, Nie T F, She Y, Tao L, Luo X Y, Xu Q, Guo L J 2023 *Int. J. Hydrog. Energ.* **48** 23387
- [33] Bashkatov A, Hossain S S, Yang X, Mutschke G, Eckert K 2019 *Phys. Rev. Lett.* **123** 214503
- [34] Vogt H 1993 *Electrochim. Acta* **38** 1427
- [35] Vogt H 2017 *Electrochim. Acta* **235** 495
- [36] Vogt H 2013 *Electrochim. Acta* **87** 611
- [37] Shah A, Jorne J 1989 *J. Electrochem. Soc.* **136** 144
- [38] Lochiel A C, Calderbank P H 1964 *Chem. Eng. Sci.* **19** 471

Effect of electrolyte concentration on bubble evolution and mass transfer characteristics on surface of photoelectrode^{*}

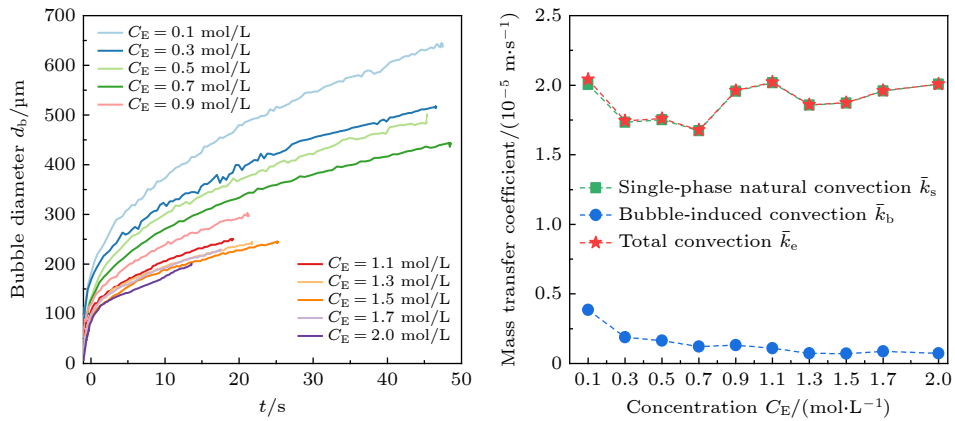
Wang Meng-Sha Xu Qiang[†] Nie Teng-Fei Luo Xin-Yi Guo Lie-Jin[‡]

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

(Received 17 April 2024; revised manuscript received 29 July 2024)

Abstract

In the photoelectrochemical water splitting reaction system, bubbles will cover the reaction area on the photoelectrode surface, affecting the reaction impedance and gas-liquid mass transfer. A laser irradiation system is built and it is coupled with an electrochemical workstation and high-speed microscopic imaging system. The evolution behavior and mass transfer characteristics of single O_2 bubble on the TiO_2 photoelectrode are studied at different electrolyte concentrations (Na_2SO_4 , 0.1–2.0 mol/L). With the increase of electrolyte concentration from 0.1 mol/L to 2.0 mol/L, the solution resistance and bubble additional resistance decrease, and the overpotential in the stable growth stage of bubble decreases from 0.113 V to -0.089 V. The bubble will cause the fluctuation of overpotential in the nucleation, growth and detachment stages, which is consistent with the impedance change caused by the change of dissolved oxygen concentration in the liquid phase. By analyzing the correlation between gas evolution efficiency and bubble coverage, it is found that the increase of electrolyte concentration will lead the bubble coverage and gas evolution efficiency to decrease simultaneously. By calculating the Sherwood dimensionless number, the results show that the total convective mass transfer coefficient increases with the electrolyte concentration increasing. Single-phase natural convection plays a dominant role in the process of gas product transfer, and its mass transfer coefficient is one order of magnitude larger than that of bubble-induced convection. In summary, by adjusting the electrolyte concentration, the bubble on the gas evolution photoelectrode surface can be effectively removed and the mass transfer of the system can be optimized, which is of great significance in improving the efficiency of photoelectrochemical water splitting.



Keywords: photoelectrochemical, bubble growth dynamics, electrolyte concentration, mass transfer

PACS: 82.47.Jk, 47.55.dd, 73.50.-h, 88.40.hj

DOI: 10.7498/aps.73.20240533

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 52076175).

[†] Corresponding author. E-mail: qiang.xu@mail.xjtu.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: lj-guo@mail.xjtu.edu.cn

电解液浓度对光电极表面气泡演化及传质特性的影响

王孟莎 徐强 聂腾飞 罗欣怡 郭烈锦

Effect of electrolyte concentration on bubble evolution and mass transfer characteristics on surface of photoelectrode

Wang Meng-Sha Xu Qiang Nie Teng-Fei Luo Xin-Yi Guo Lie-Jin

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 188201 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20240533

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240533>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

电解质浓度对胶体粒子表面有效电荷的影响

Effect of electrolyte concentration on effective surface charge of colloidal particles

物理学报. 2021, 70(5): 056402 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201472>

声波激励下管路轴向分布双气泡动力学特性分析

Axially-distributed bubble-bubble interaction under a coustic excitation in pipeline

物理学报. 2020, 69(18): 184703 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200546>

剪切增稠幂律流体中单气泡上升动力学行为的格子Boltzmann方法研究

Lattice Boltzmann method for studying dynamics of single rising bubble in shear-thickening power-law fluids

物理学报. 2024, 73(13): 134701 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240394>

电解液及其界面电化学性质的机理研究进展

Research progress on electrochemical properties of electrolyte and its interphase

物理学报. 2020, 69(22): 228205 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201553>

具有传质传热及扩散效应的双气泡的相互作用

Interaction of two bubbles with mass transfer heat transfer and diffusion effects

物理学报. 2023, 72(19): 194703 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230863>

组织内包膜微泡声空化动力学及其力学效应分析

Acoustic cavitation of encapsulated microbubble and its mechanical effect in soft tissue

物理学报. 2021, 70(15): 154701 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210194>