

引用格式:盛琦凯,赵增武,张亚竹,等. 电解过程中微电极制备研究进展[J]. 中国有色冶金,2024, 53(2):13-21.

SHENG Qikai, ZHAO Zengwu, ZHANG Yazhu, et al. Research progress on microelectrode preparation for water electrolysis process[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2024, 53(2):13-21.

电解水过程中微电极制备研究进展

盛琦凯¹, 赵增武², 张亚竹¹, 黄博闻², 陈震宇¹

(1. 内蒙古科技大学 能源与环境学院, 内蒙古 包头 014010;

2. 内蒙古科技大学 材料与冶金学院, 内蒙古 包头 014010)

[摘要] 电解水过程中产生的气泡会影响电解槽的稳定运行,了解气泡的成核、生长和脱离的规律是对气泡进行有效管理的前提。气泡生长是一个通过相界面的传质过程,从单气泡尺度模拟其演化行为,可以帮助深入理解电极表面气液传质过程,以及气泡的生成对局部流场和浓度场的影响关系,从而实现控制电解槽稳定运行、降低能耗以及提高电流效率等目的。实现单气泡生长行为的可视化,微电极的制备是必不可少的,微电极能够稳定且呈周期性的产生单个气泡。目前制备微电极的方法主要为铂丝嵌入环氧树脂法、光刻和电化学共沉积法、纳米盘电极法和印刷电路板法等,本文对这几种微电极制备方法的研究现状进行了阐述分析,不同学者制备微电极的实验结论存在差异,需要实验进行验证;目前微电极制备技术仍然无法对气泡的成核阶段进行可视化研究。未来,研究在电化学控制下气泡成核过程的可视化,并使用更快的电化学仪器来研究气泡的成核动力学将是重点。

[关键词] 微电极;单气泡;电解水;气体演化;气泡成核;气泡生长;可视化研究

[中图分类号] TQ116.21; Q646 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2024)02-0013-09

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2024.02.002

氢是可再生资源的理想载体,在绿色资源发展中发挥着重要作用^[1]。工业电解水制氢已经存在一百多年,而直到现在电解水仍然被认为是最简单的制氢方法之一^[2]。电解水能够将可再生资源中的电能转化为化学能,实现可持续的氢气制取,因此电解水可能会成为未来碳中和能源系统的关键技术^[3]。电解水生产的氢可以直接用作燃料或作为其他常规化学品的原料^[4],然而大规模生产氢还需要这个过程更加高效。传统的碱性和质子交换膜(PEM)电解槽中,电极表面氢气泡和氧气泡的形成显著影响了水的电解效率^[5],电解水过程中的高能耗问题是目前电解水制氢大规模应用的关键障碍。

电解过程中的气泡生长行为一直是近几十年来学者们的研究重点^[6-8]。气泡在电化学过程中起着双重作用,一方面,氢气是水电解过程中理想的产物;另一方面,电解过程中产生的气泡覆盖在电极表面,减小实际导电面积,使电极的导电率降低,同时增加极间电压和电极过电位,影响电流密度分布^[9]。通过研究电解槽内气泡的成核机理、生长运动规律以及对电解质相间作用的影响将对调节电解槽的稳定高效运行有着非常重要的作用^[10]。

气泡的生长受到气泡、电解质和电极表面三者之间相互接触的三相区界面现象控制。电解水过程中产生的气泡会经历三个阶段:成核、生长以及脱离^[11]。成核通常发生在电极表面的裂缝和缺陷中,电极表面附近溶解气体分子的化学势能增加驱动气泡的成核,气泡从溶解气体边界层吸收气体进一步生长,当浮力克服表面张力时,气泡从电极表面脱离,脱离的气泡会在重力作用下上浮,并与电解质进行相间动量传输^[12]。气泡生长是一个通过相界面的传质过程,从单气泡尺度模拟其演化行为,可以帮

[收稿日期] 2023-09-21

[第一作者] 盛琦凯(1996—),男,山东烟台人,硕士,主要研究方向为电解过程气泡生长行为。

[通信作者] 张亚竹(1983—),女,辽宁海城人,博士,副教授,主要研究方向为流动可视化。

[基金项目] 国家重点研发计划(2020YFC1909102);内蒙古自然科学基金项目(2022MS05024)。

助深入理解电极表面气液传质过程,以及气泡的生成对局部流场和浓度场的影响^[13]。由于在电极表面上多个不同的成核点位会同时生成很多相互重叠的气泡,很难对电极表面的单个气泡生长行为进行准确的观察、测量和分析,所以学者们采用特征尺寸显著小于气泡的微电极进行实验研究,在固定位置生成单个气泡,从而对气泡的周期性生长进行研究^[14]。

研究单气泡的生长行为需要通过有效的可视化手段进行观察,为此,需要保证工作电极表面能够稳定且呈周期性产生单个气泡。国内外学者建立了多种产生单气泡成核所需工作电极的方法来观察和研究电解过程中单个气泡的生长运动特性。主要的方法为铂丝嵌入环氧树脂法、光刻和电化学共沉积技术法、纳米盘电极法、印刷电路板法等。基于微电极产生的单个气泡有助于掌握气泡的生长规律,本文总结分析了电解过程中微电极制备方法的研究现状,并对微电极的发展前景进行展望。

1 铂丝嵌入环氧树脂

学者们为了在电极表面获得单个气泡,提出限制电极大小的方式来制备微电极,具体是通过铂丝嵌入环氧树脂的方法来实现,这种微电极成本低,观察和测量方便,受到很多学者的青睐,此方法被大量应用于单气泡生长及脱离过程的研究中。

1964年 Glas 等^[15]利用显微镜下的高速摄影技术,首次对电解过程中气泡的生长过程进行了实验研究。工作电极的制备方法是将一根很小直径的导线密封在一个毛细玻璃管中。实验中压力条件为 1~2 atm(标准大气压),控制恒定电流密度为 0.01~0.12 A/cm²,分别在铂、镍、铜和铁电极上生成的气泡为 H₂、O₂、Cl₂和 CO₂,实验发现,气泡的渐近增长率与 Scriven^[16]和 Buehl^[17]以及 Westwater^[18]的理论预测一致;实验观察到的 600 个气泡中,接触角的增长都是不恒定的,认为在 0~100°的范围内接触角是一个非常弱的变量。Brandon 等^[19]通过上述方法制备微电极测定 H₂、O₂和 Cl₂的生长动力学,并回归分析拟合得到气泡的生长公式,见式(1)。

$$R(t) = \beta t^x \quad (1)$$

式中: R 为气泡半径,μm; β 为增长系数,m·s^{-1/3}; t 为增长时间,s; x 为时间系数。

Yang 等^[20-21]对上述微电极的制备方法进行改

进,将铂丝用环氧树脂密封在毛细玻璃管中,如图 1 所示,然后用#4000 级金刚砂纸和 1 μm 金刚石抛光,该实验同样得到了气泡的生长公式,气泡的半径遵循 $R(t) \propto t^{(0.30 \pm 0.02)}$ 定律,指数接近 1/3。ZHAN 等^[22-23]同样采用铂丝嵌入环氧树脂的方法制备微电极,但将环氧树脂微电极以圆盘的形状放置到电化学装置底部,制备过程如图 2 所示。实验中分别采用垂直和水平 2 种放置微电极的方式来研究单气泡的生长行为,如图 3 所示,在电流密度 J 为 0.8 A/cm² 的情况下,气泡直径 R 随生长时间 t 变化过程的拟合结果为 $R(t) = 0.25t^{0.324}$,与之前学者的结论相似;实验结果表明,水平和垂直微电极表面气泡的生长半径均满足 $R(t) \propto t^{1/3}$ 定律。

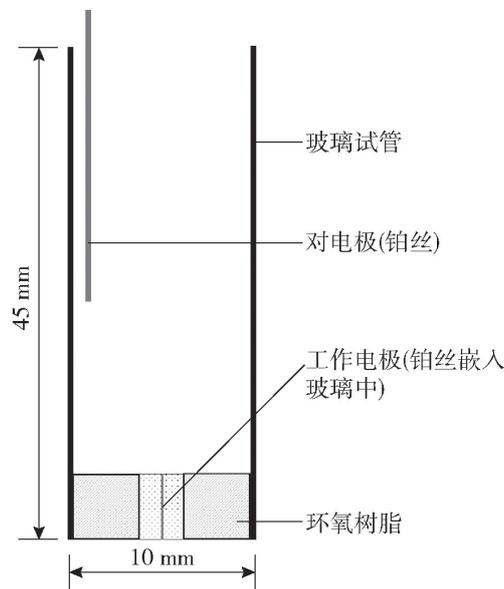


图 1 三电极电化学装置

Fig. 1 3-electrode electrochemical setup^[21]

Yang 等^[20]在实验中设置了 2 种不同的微电极基底,将铂丝分别嵌入玻璃和环氧树脂。通过对比发现,玻璃和环氧树脂 2 种基底生成气泡的生长规律几乎没有差异,但 2 种类型基底生成的气泡接触角有很大的差异。接触角在疏水材料的基底上呈指数下降,但在亲水材料的基底上变化相对较弱,保持在 3°~12°之间。同时,发现小气泡在大气泡底部的合并是单个气泡的重要生长机制之一。

Matsushima 等^[24]在氢氧化钾溶液中观察微电极上的单气泡演化过程。实验中考虑了微重力条件对气泡生长的影响,认为微重力的影响可以用溶解气体的传质速率来解释。在没有浮力的情况下,气泡诱导的微对流主导传质,而在有浮力的情况下,单相自由对流影响气泡的生长。Sakuma 等^[25]同样观

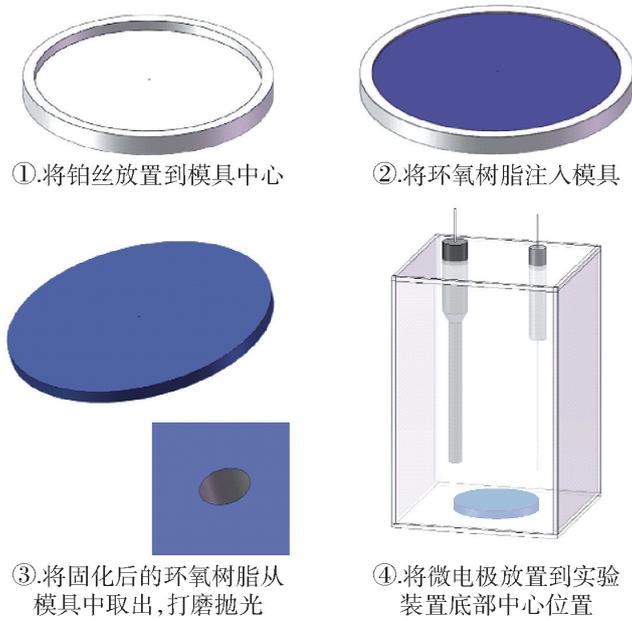


图2 微电极的制备过程

Fig. 2 Preparation process of microelectrode

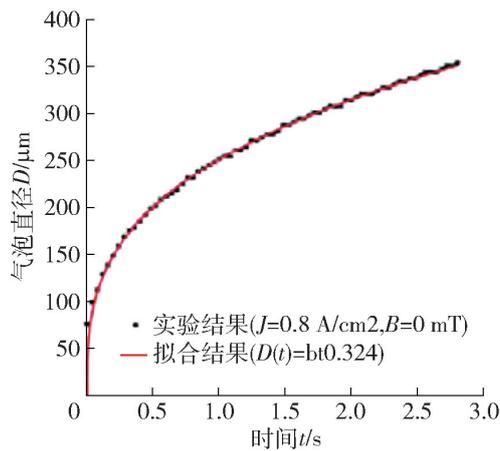
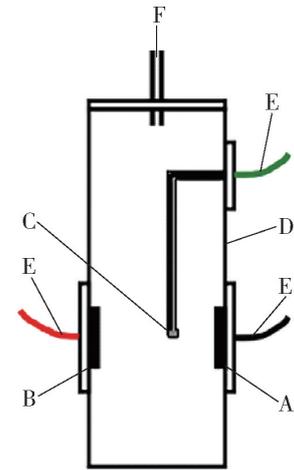
图3 气泡直径拟合曲线^[23]

Fig. 3 Bubble diameter fitting curve

察微重力条件下氢氧化钾溶液中气泡的生长,电化学装置如图4所示,重点研究了电极的润湿性。发现单气泡的三步生长过程,包括:气泡的成核以及溶解气体的过饱和层形成阶段;依赖气体扩散过程的气泡快速增长阶段;一个由湿润性决定的稳定生长速率的气泡生长阶段。

Fernandez 等^[26]研究了垂直于微电极表面的磁场对单个氢气泡生长的影响。气泡的周期性生长和脱离引起的过电位波动与高速摄像机拍摄到的图像具有相关性,如图5所示。Zhan 等^[22]也研究了电极正态磁场以及电流密度对微电极表面单个气泡生长和脱离特性的影响,研究表明,在低电流密度下存在明显的气泡聚结行为,并可随着电流密度的增加而逐渐被抑制;随着电流密度的增加,气泡生长



A:工作电极;B:对电极;C:参比电极;D:塑料容器(10 cm × 10 cm × 40 mm);E:导线接触;F:注射器

图4 在微重力条件下观察气泡演化的电化学装置^[25]

Fig. 4 Electrochemical device for observing bubble evolution under microgravity conditions

速率、气泡脱离直径、工作电极电位和电位波动均增加,但气泡生长时间先增加随后不断减小;当电流密度处于较大的范围时,通过外加磁场能明显促进气泡的脱离行为。

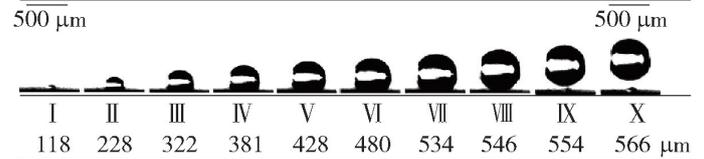
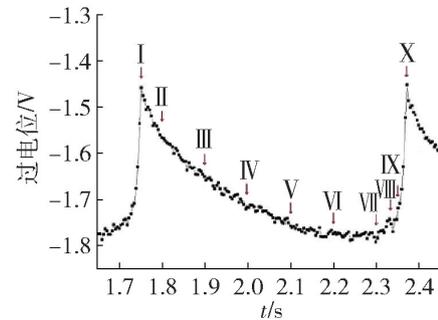
图5 微电极上单个氢气泡生长对应的过电位波动^[26]

Fig. 5 Overpotential fluctuations corresponding to the growth of a single hydrogen bubble on a microelectrode

通过铂丝嵌入环氧树脂方法制备的微电极可以用来进行可视化实验,利用高速摄像机观察气泡的生长及脱离过程,并同时进行电化学测量得到瞬态电流,用来预测气泡的生长周期和大小。多位学者^[21-22,24]得到了相似的气泡生长阶段的拟合公式,并分别对气泡接触角、电极湿润性以及磁场等对气

泡产生的影响进行研究并得出结论。但此方法制备的微电极对气泡直径的限制有限,观察到的气泡相对较大,实验中拍摄到的气泡已经是多个小气泡的聚结状态。

2 光刻和电化学共沉积

光刻和电化学共沉积方法制备微电极是通过蚀刻法演化而来的。Volanschi^[27-28]等采用蚀刻硅技术制备了可以产生单个气泡的成核电极,并可通过改变蚀刻工艺控制成核孔口的大小来改变气泡的直径,用这种方法可以产生呈周期性生长的气泡。

基于蚀刻法制备微电极的基础,一些学者利用疏水性原理通过光刻和电化学共沉积方法来制备微电极,此方法可以产生微米级的气泡。Lee等^[29-30]研究了光刻和电化学共沉积技术制备的微电极在水中电解产生气泡的可行性,并且研究了电极的几何形状和尺寸对气泡的影响,发现圆形节点有最大的

节点密度,能够产生最小的气泡。

Bouazaze等^[31-32]以镍(Ni)和镍-聚四氟乙烯(Ni-PTFE)复合电极为模型系统,研究了电极表面润湿性对电解产生气泡演化的影响,结果表明,微电极通过电沉积Ni来制备,PTFE颗粒悬浮在 Ni^{2+} 电解质中,在电极上形成沉积物;通过扫描电镜图像发现PTFE的共沉积导致了沉积表面粗糙度的增加,PTFE颗粒均匀地分散在Ni层中,如图6所示;气泡的平均脱离半径随PTFE浓度的增加而增加,因此也随电极疏水性的增加而增加。Brussieux等^[33]同样通过光刻和电化学共沉积方法得到镍-聚四氟乙烯(Ni-PTFE)微电极,研究表明,与前者的共沉积模型的预测相反,在电流密度超过 Ni^{2+} 的极限电流密度时,沉积物中PTFE的质量比显著增加;并且在疏水电极上观察气体演化时发现,电极上的气泡生长速率与有溶解气体的质量传输控制时的气泡生长速率不同,气泡脱离时的最大直径随着电流密度的增加而增加。

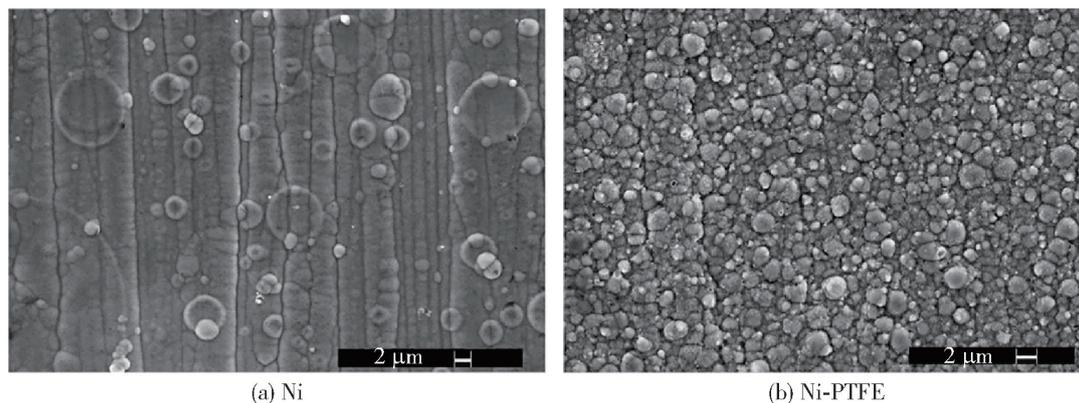


图6 Ni和Ni-PTFE的扫描电镜图像^[32]

Fig. 6 SEM images of Ni and Ni-PTFE

Liu等^[34-35]同样使用光刻和电化学共沉积方法制备微电极,制备过程如图7所示,该研究在前人的基础上考察了磁场对气泡演化的影响。在磁场作用下,大气泡周围的小气泡上升路径会受到干扰,如图8(a,b)所示;每个大气泡都固定在一对相邻的气泡生成点位上,直到气泡生长受到干扰或其浮力足够大的时候,气泡脱离,如图8(c)所示;实验结果表明,气泡从疏水性部位的释放量是相对随机的;虽然没有发现微磁流体动力学对流对单个气泡释放的明显影响,但微磁流体动力学对流确实发挥了促进邻近疏水点对气泡释放的作用^[36]。

Peter等^[37-38]对该实验进行了改进,通过一个

位于微米级柱内的疏水微坑所组成的单一成核点位来控制气泡成核,如图9所示。实验在 $5 \sim 15 \text{ A/m}^2$ 的电流密度范围内观察单个气泡的演化过程,发现气泡首先经历停滞状态,然后快速增长达到稳定状态,这显然与一般的假设相矛盾,即恒定的电流密度必然产生不受时间影响的增长率。

在水电解过程中利用疏水性原理产生气泡的研究值得关注,因为它与某些熔融盐电解过程中的气体释放相似。在疏水电极上,由于气泡的生成位置与成核频率之间存在关系,气泡分离时的尺寸随电流密度的增大而增大。光刻和电化学共沉积方法相对于铂丝嵌入环氧树脂方法制备的微电极能够产生

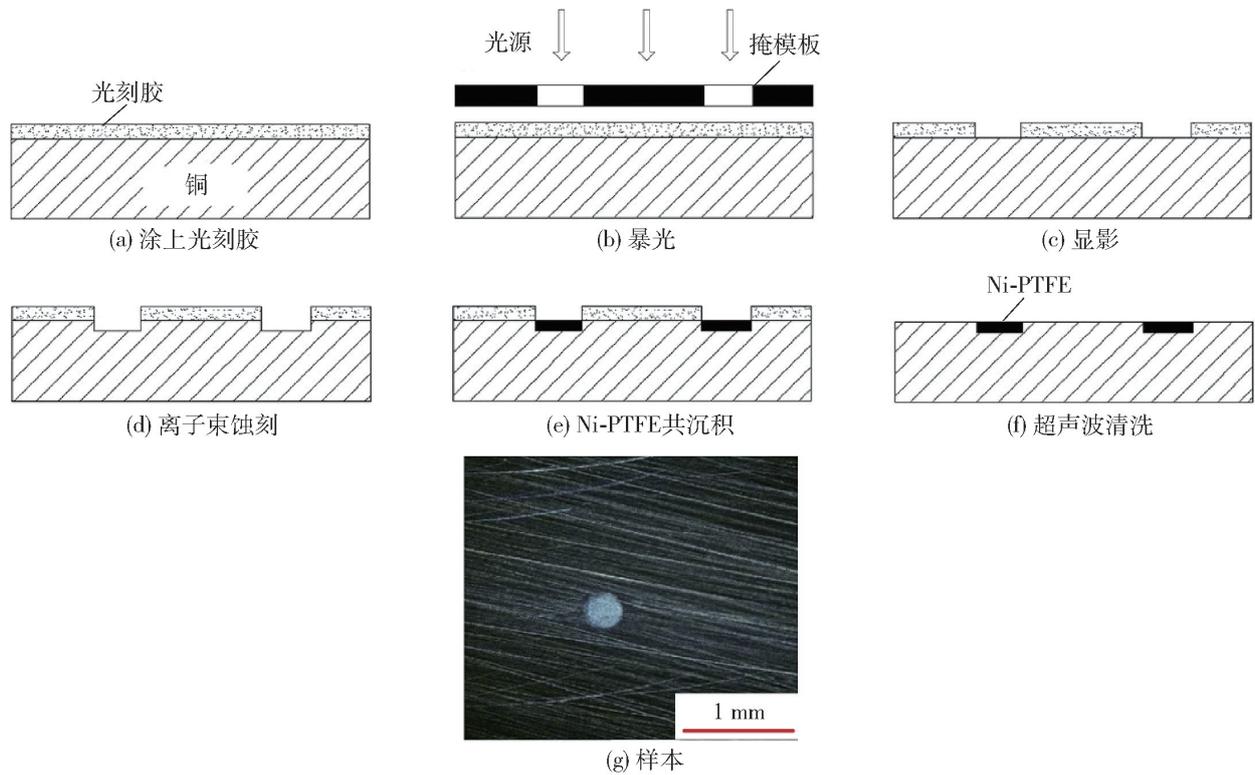
图 7 光刻-电化学沉积过程原理图^[35]

Fig. 7 Schematic diagram of photolithography electrochemical deposition process

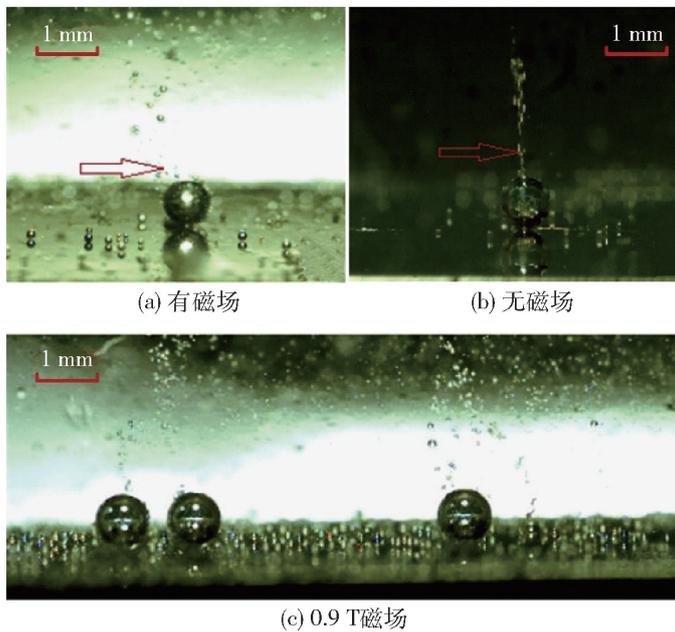
图 8 磁场对气泡演化的影响^[35]

Fig. 8 The effect of magnetic field on bubbles evolution

更小的气泡,但还远不能实现气泡成核机理的可视化研究。

3 纳米盘电极

为了对气泡生长演化过程进行更细致的研究,有学者研究出能够产生纳米级气泡的铂纳米盘电

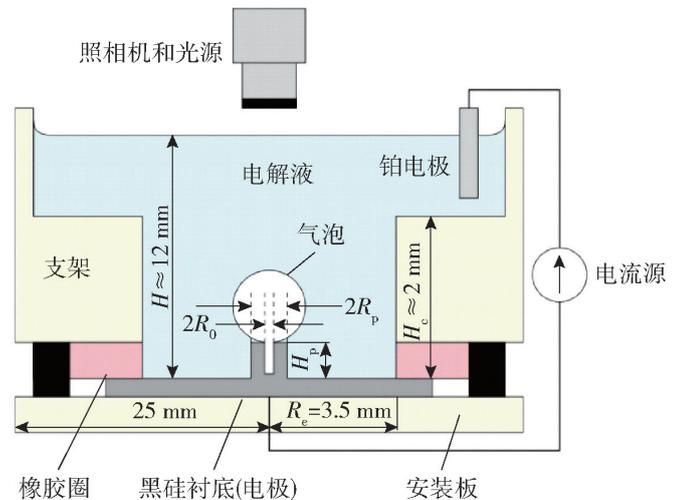
图 9 电解装置示意图^[38]

Fig. 9 Schematic diagram of electrolytic device

极,随着电极尺寸的减小,径向扩散成为主要方式,使得质量传输更快,伏安图更加稳定,从而可进行稳态实验来研究气泡动力学^[39]。通过将电极尺寸从微米缩小到纳米尺度,研究更快的电化学和化学反应也成为可能^[40]。

Woo 等^[41]制备纳米盘电极是通过电化学蚀刻微丝制作的,将除顶点以外的部位用指甲油覆盖,然后用 40 ns 的脉冲来切割顶端,如图 10 所示。扫描电镜图像显示,随着脉冲蚀刻的增加,电极尖点尺寸减小,表面变平,由于其具有明确的形状,此微电极

具有更好的电化学性能。

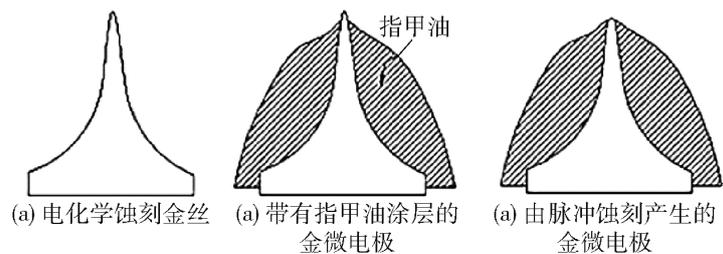


图 10 金微电极的制造工艺示意图^[41]

Fig. 10 Schematic illustration of the fabrication procedure of a gold UME

Zhang 等^[42-43]研制出一种简单的制备玻璃纳米级金和铂盘电极、玻璃纳米孔电极和玻璃纳米孔膜的方法,如图 11 所示。这三种结构的合成都是通过将电化学锐化的金和铂的微丝尖端密封在钠石灰或玻璃毛细管末端的玻璃膜上,金和铂纳米盘电极是通过使用基于高输入阻抗金属氧化物半导体场效应晶体管(MOSFET)的电路手工抛光来获得的,以此来监控金属盘的半径,从而可以得到 10 nm 的铂盘电极。通过去除玻璃膜中密封的部分或全部金属,可以分别制备玻璃纳米孔电极和玻璃纳米孔膜。

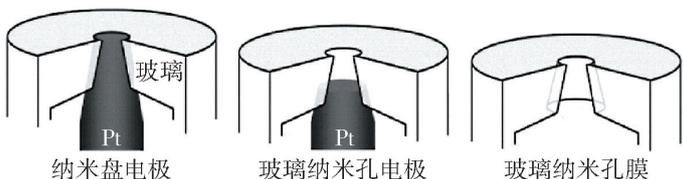


图 11 纳米盘电极、玻璃纳米孔电极、玻璃纳米孔膜示意图^[43]

Fig. 11 Schematic diagram of nanodisk electrode, glass nanopore electrode and glass nanopore film

Luo 等^[44]通过纳米盘电极观察单个纳米气泡的生长过程,单个纳米气泡的电化学形成示意图如图 12 所示。实验使用的是半径小于 50 nm 的铂纳米盘电极,通过分析电流和电压之间的关系,观察到与质子传输限制减少相关的电流突然下降,这对应于附着在纳米盘电极上单个纳米气泡的形成。由于内部拉普拉斯压力较高,纳米气泡迅速溶解,但在部分暴露的铂电极表面,氢气的生成恰好平衡了这种溶解,从而产生动态稳定的纳米气泡。在纳米气泡形成过程中,电流随时间变化关系表明,气泡成核和生长的时间分别为 100 μs 和 1 ms。

Sukeri 等^[45-46]提出了一种简单的,在金电极表

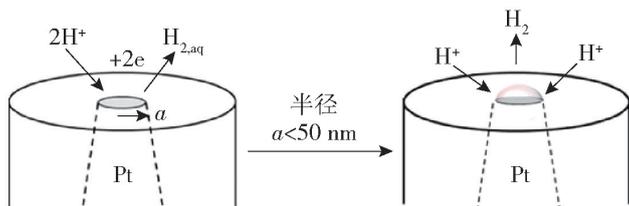


图 12 单个纳米气泡的电化学形成示意图^[44]

Fig. 12 Schematic Representation of the Electrochemical Formation of an Individual Nanobubble

面制备纳米多孔金膜的方法,该方法合成的微电极在低过电位(-0.045 V)下对溶解氧还原具有较好的电催化活性,灵敏度提高了 2 倍。

纳米盘电极制备相对复杂,成本高,但此电极可以产生纳米级的气泡。实验中通过记录电流信号得到气泡的成核和生长以及脱离的时间,当电流达到足够大时,电解质中离子的过饱和会导致纳米气泡的形成。需要注意的是,在使用纳米盘电极进行实验时,电极的实际形态可能与所见到的不完全相同,这可能会导致测量误差^[47]。

4 印刷电路板

印刷电路板技术制备微电极是在光刻和共沉积技术基础上改进而来的。Hu 等^[48]将 2 个抛光环形铜微电极嵌入聚四氟乙烯材料中,如图 13 所示,通过此微电极进行实验并结合数值模拟研究了磁场对一对相邻气泡的生长、合并和脱离的影响。可视化实验结果表明,垂直于电极表面的磁场明显阻碍了相邻气泡的聚结,延长了气泡的生长周期;无论有没有磁场,随着电流的增加,气泡都会增长更快。同时发现,当气泡生长变大时,气泡的内外侧会随机出现小气泡,当小气泡出现在大气泡的内侧时,气泡的脱离直径会大于 500 μm;当小气泡出现在大气泡外侧

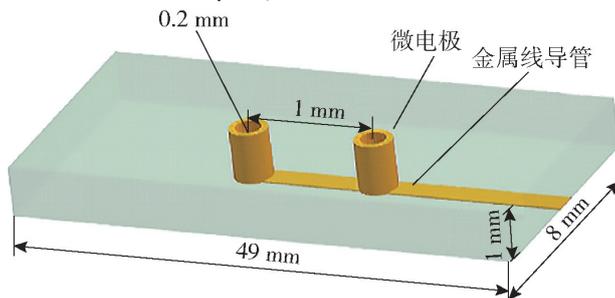


图 13 印刷电路板制备微电极示意图^[48]

Fig. 13 Schematic diagram of microelectrode preparation for printed circuit board

时,气泡的脱离直径会小于 $500\ \mu\text{m}$,可以发现,小气泡会影响气泡的脱离直径。数值模拟结果表明,气泡周围的电场在磁场作用下扭曲形成洛伦兹力,局部微磁流体动力学对流驱动气泡外的电解液在气泡周围形成循环,使气泡的外侧形成一个低压区,从而使2个气泡之间难以聚合。

印刷电路板制备的微电极能够观察2个气泡之间的相互影响,这说明随着研究的需要,会有更多制备微电极的方法出现。

5 结论和展望

详细了解单个气泡的成核、生长以及脱离行为是有效管理气泡的前提条件^[49],有助于研究电解过程中气泡的运动行为。对多尺度气泡运动行为的研究是掌握和控制电解过程、提高电解效率的关键。通过可视化实验揭示电解水过程中单个气泡的运动行为,对电解水制氢的高效化有重要意义。同时,学者发现水的黏度和表面张力等性质与高温稀土电解质相似,利用此相似性原理搭建室温电解水实验台,可以方便研究高温熔盐电解过程的研究^[50],对研究熔盐电解过程中气泡脱离最大半径、气泡聚并、理解气泡成核机理、优化电解槽流场稳定性以及提高生产效率等方面具有重要的作用,对熔盐电解过程的低碳生产和绿色节能具有重要意义。

随着电子技术的高速发展,微电极制备的最小极限直径在不断减小^[51]。微电极制备的方法日趋成熟,本文对多种微电极的制备方法进行了综述。铂丝嵌入环氧树脂的方法制备最简单、成本最低、应用最广泛,多位学者用此方法得到气泡生长阶段的拟合公式。光刻和共沉积技术通过表面粗糙度来研究对气泡生长行为的影响,为了得到纳米级气泡,纳米盘电极是最佳的选择,但此微电极的制备过程相对复杂。微电极的制备方法多种多样,不同学者的实验结论同样存在差异,仍然需要实验进行验证。可以将实验中得到的数据建立物理模型和数学模型,并利用 CFD 将实验与数值模拟相结合,消除实验误差的影响,从而得到完善的单气泡生长行为规律^[52]。

目前,微电极制备技术仍然无法对气泡的成核阶段进行可视化研究。随着科技的进步,高速摄像机更高分辨率的使用使得可视化手段更为多样。制备出直径更小气泡的微电极,气泡成核过程可视化,

并使用更快的电化学仪器是研究气泡的成核动力学未来研究的重点。

[参考文献]

- [1] H Cheng, K Scott, C Ramshaw. Intensification of Water Electrolysis in a Centrifugal Field [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2002, 149(11): D172.
- [2] Rupsha Bhattacharyya, Apurva Misra, Kumar Chawrasia Sandeep. Photovoltaic solar energy conversion for hydrogen production by alkaline water electrolysis: Conceptual design and analysis [J]. *Energy Conversion and Management*, 2017, 133: 1–13.
- [3] N P Brandon, Z Kurban. Clean energy and the hydrogen economy [J]. *Philos Trans A Math Phys Eng Sci*, 2017, 375(2098).
- [4] L Barreto, A Makihira, K Riahi. The hydrogen economy in the 21st century: a sustainable development scenario [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2003, 28(3): 267–284.
- [5] J R Lake, M Soto Á, K K Varanasi. Impact of bubbles on electrochemically active surface area of microtextured gas-evolving electrodes [J]. *Langmuir*, 2022, 38(10): 3276–3283.
- [6] 刘中兴, 曹锋. 钎电解阳极气泡的数值模拟 [J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2004(6): 35–37.
LIU Zhongxing, CAO Feng. The numerical simulation of the anode's gas bubble in neodymium electrolysis [J]. *Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy)*, 2004(6): 35–37.
- [7] 杨少华, 谢宝如, 杨凤丽, 等. 铝电解槽阳极气泡行为研究 [J]. *有色金属科学与工程*, 2013, 4(3): 20–24.
YANG Shaohua, XIE Baoru, YANG Fengli, et al. The behavior of anode bubbles in aluminum electrolytic cell [J]. *Nonferrous Metals Science and Engineerin*, 2013, 4(3): 20–24.
- [8] 关月超, 王壮, 牛宏坤, 等. 高温透明铝电解槽中 $50\ \text{cm}^2$ 石墨阳极上气泡析出行为 [J]. *中国有色金属学报*, 2021, 31(7): 1933–1943.
GUAN Yuechao, WANG Zhuang, NIU Hongkun, et al. Bubble behavior on $50\ \text{cm}^2$ graphite anode in transparent Hall-Heroult electrolytic cell [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2021, 31(7): 1933–1943.
- [9] Mingyong Wang, Zhi Wang, Xuzhong Gong, et al. The intensification technologies to water electrolysis for hydrogen production—a review [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014, 29: 573–588.
- [10] 李松, 石忠宁, 赵志彬. 铝电解槽中气泡行为的可视化研究现状与进展 [J]. *有色金属工程*, 2020, 10(9): 66–71.
LI Song, SHI Zhongning, ZHAO Zhibin. Visual research status and of bubble behavior in aluminum electrolytic cell envelopment [J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2020, 10(9): 66–71.
- [11] Peter van der Linde, Pablo Peñas-López, Álvaro Moreno Soto, et al. Gas bubble evolution on microstructured silicon substrates [J]. *Energy & Environmental Science*, 2018, 11(12): 3452–3462.
- [12] A Angulo, Vdl Peter, H Gardeniers, et al. Influence of bubbles on the energy conversion efficiency of electrochemical reactors [J]. *Joule*, 2020, 4(3): 555–579.

- [13] H Vogt. On the gas-evolution efficiency of electrodes. II-Numerical analysis [J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(5): 2404–2410.
- [14] Xuegeng Yang, D Baczyszalski, C Cierpka, et al. Marangoni convection at electrogenerated hydrogen bubbles [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, 20(17): 11542–11548.
- [15] J P Glas, J W Westwater. Measurements of the growth of electrolytic bubbles [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 1964, 7(12): 1427–1443.
- [16] L E Scriven. On the dynamics of phase growth [J]. *Chemical Engineering Science*, 1959, 10(1): 1–13.
- [17] W M Buehl, J W Westwater. Bubble growth by dissolution: influence of contact angle [J]. *AIChE Journal*, 1966, 12(3): 571–576.
- [18] D E Westerheide, J W Westwater. Isothermal growth of hydrogen bubbles during electrolysis [J]. *AIChE Journal*, 1961, 7(3): 357–362.
- [19] N P Brandon, G H Kelsall. Growth kinetics of bubbles electrogenerated at microelectrodes [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1985, 15(4): 475–484.
- [20] Xuegeng Yang, F Karnbach, M Uhlemann, et al. Dynamics of Single Hydrogen Bubbles at a Platinum Microelectrode [J]. *Langmuir*, 2015, 31(29): 8184–8193.
- [21] Xuegeng Yang, K Eckert, S Mühlenhoff, et al. On the decay of the Lorentz-force-driven convection in vertical concentration stratification during magnetoelectrolysis [J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(27): 7056–7065.
- [22] Suiqing Zhan, Yujie Huang, Wei Zhang, 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.
- [23] 詹水清, 黄雨捷, 王军锋, 等. 垂直磁场作用下水平微电极表面气泡生长特性实验研究 [J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2021, 52(1): 249–258.
- [24] H Matsushima, T Nishida, Y Konishi, et al. Water electrolysis under microgravity: Part 1. Experimental technique [J]. *Electrochimica Acta*, 2003, 48(28): 4119–4125.
- [25] G Sakuma, Y Fukunaka, H Matsushima. Nucleation and growth of electrolytic gas bubbles under microgravity [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(15): 7638–7645.
- [26] D Fernández, M Martine, A Meagher, et al. Stabilizing effect of a magnetic field on a gas bubble produced at a microelectrode [J]. *Electrochemistry Communications*, 2012, 18: 28–32.
- [27] A Volanschi, D Oudejans, W Olthuis, et al. Gas phase nucleation core electrodes for the electrolytical method of measuring the dynamic surface tension in aqueous solutions [J]. *Sensors and Actuators B-chemical*, 1996, 35: 73–79.
- [28] A Volanschi, W Olthuis, P Bergveld. Gas bubbles electrolytically generated at microcavity electrodes used for the measurement of the dynamic surface tension in liquids [J]. *Sensors and Actuators A-physical*, 1996, 52: 18–22.
- [29] K S Lee. Electrolytic microbubble injection in a water channel [D]. University of Illinois at Urbana-Champaign, 2003.
- [30] K S Lee, E Loth, C Liu. Micro-bubbles generated on electrolytic arrays and matrices and released in a water channel [J]. *Experiments in Fluids*, 2005, 38(5): 672–682.
- [31] H Bouazaze. Investigation of the stochastic behaviour of two-phase system with a coupled analysis of electrochemical noise and video images [D]. Université Paris VI, 2005.
- [32] H Bouazaze, S Cattarin, F Huet, et al. Electrochemical noise study of the effect of electrode surface wetting on the evolution of electrolytic hydrogen bubbles [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2006, 597(1): 60–68.
- [33] C Brussieux, P Viers, H Roustan, et al. Controlled electrochemical gas bubble release from electrodes entirely and partially covered with hydrophobic materials [J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56: 7194–7201.
- [34] Hongbo Liu, Liangming Pan, Haojie Huang, et al. Hydrogen bubble growth at micro-electrode under magnetic field [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2015, 754: 22–29.
- [35] Hongbo Liu, Qian Hu, Liangming Pan, et al. Electrode-normal magnetic field facilitating neighbouring electrochemical bubble release from hydrophobic islets [J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 306: 350–359.
- [36] L M A Monzon, J M D Coey. Magnetic fields in electrochemistry: The Lorentz force. A mini-review [J]. *Electrochemistry Communications*, 2014, 42: 38–41.
- [37] Peter van der Linde, Á M Soto, P Peñas-López, et al. Evolution of Electrolytic Hydrogen Bubbles on Microstructured Electrodes [J]. *ECS Meeting Abstracts*, 2017, MA2017–02(42): 1908.
- [38] Peter van der Linde, Á M Soto, P Peñas-López, et al. Electrolysis-Driven and Pressure-Controlled Diffusive Growth of Successive Bubbles on Microstructured Surfaces [J]. *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids*, 2017, 33(45): 12873–12886.
- [39] D W M Arrigan. Nanoelectrodes, nanoelectrode arrays and their applications [J]. *Analyst*, 2004, 129(12): 1157–1165.
- [40] M V Mirkin, F R F Fan, A J Bard. Scanning electrochemical microscopy part 13. Evaluation of the tip shapes of nanometer size microelectrodes [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1992, 328(1): 47–62.
- [41] D H Woo, H Kang, S M Park. Fabrication of nanoscale gold disk electrodes using ultrashort pulse etching [J]. *Analytical Chemistry*, 2003, 75(23): 6732–6736.
- [42] Bo Zhang, Yanhui Zhang, Henry S White. The nanopore electrode [J]. *Anal Chem*, 2004, 76(21): 6229–38.
- [43] Bo Zhang, Jeremy Galusha, Peter Shiozawa, et al. Bench-top method for fabricating glass-sealed nanodisk electrodes, glass nanopore electrodes, and glass nanopore membranes of controlled size [J]. *Analytical Chemistry*, 2007, 79: 4778–87.
- [44] Long Luo, Henry S White. Electrogeneration of single nanobubbles at sub-50-nm-radius platinum nanodisk electrodes [J]. *Langmuir*, 2013, 29(35): 11169–75.

- [45] A Sukeri, L P H Saravia, M Bertotti. A facile electrochemical approach to fabricate a nanoporous gold film electrode and its electrocatalytic activity towards dissolved oxygen reduction [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(43): 28510 – 28514.
- [46] A Sukeri, E J D Carvalho, M Bertotti. A novel approach for one-step fabrication of platinum-nanoporous gold film via oxygen bubble template with enhanced electrochemical activity [J]. *Electrochemistry Communications*, 2019, 100: 96 – 99.
- [47] Jingyuan Chen, Koichi Aoki. Overestimation of heterogeneous rate constants of hexacyanoferrate at nanometer-sized ultramicroelectrodes [J]. *Electrochemistry Communications*, 2002, 4(1): 24 – 29.
- [48] Qian Hu, Hongbo Liu, Ze Liu, et al. A pair of adjacent bubbles evolution at micro-electrode under electrode-normal magnetic field [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2021, 880(10): 114886.
- [49] Kai Zeng, Dongke Zhang. Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2010, 36(3): 307 – 326.
- [50] Zhibin Zhao, Yuqing Feng, M Philip Schwarz, et al. Numerical modeling of flow dynamics in the aluminum smelting process: comparison between air-water and CO₂-cryolite systems [J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2017, 48(2): 1200 – 1216.
- [51] 赵旭, 王克青, 李博, 等. 微电极制备、表面修饰及活体/单细胞电分析应用[J]. *化学进展*, 2017, 29(10): 1173 – 1183.
- ZHAO Xu, WANG Keqing, LI Bo, et al. Preparation, surface modification and in vivo/single cell electroanalytical application of microelectrode [J]. *Progress in Chemistry*, 2017, 29(10): 1173 – 1183.
- [52] F J Higuera. A model of the growth of hydrogen bubbles in the electrolysis of water [J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 2021, 927: A33.

Research progress on microelectrode preparation for water electrolysis process

SHENG Qikai¹, ZHAO Zengwu², ZHANG Yazhu¹, HUANG Bowen², CHEN Zhenyu¹

(1. Inner Mongolia University of Science and Technology, School of Energy and Environment, Baotou 014010, China;

2. Inner Mongolia University of Science and Technology, School of Materials and Metallurgy, Baotou 014010, China)

Abstract: The bubbles generated during the water electrolysis process can affect the stable operation of the electrolytic cell. Understanding the nucleation, growth, and detachment of bubbles is a prerequisite for effectively managing them. Bubble growth is a mass transfer process through the phase interface. Simulating the evolution of bubbles at the single bubble scale can help us to deepen our understanding of the gas-liquid mass transfer process on the electrode surface, as well as the relationship between bubble generation and its impact on the local flow field and concentration field. This can help achieve the stable operation of the electrolytic cell, reduce energy consumption, and improve current efficiency. Visualizing the growth behavior of single bubbles is essential, and the preparation of microelectrodes is indispensable for this purpose, as microelectrodes can stably and periodically produce individual bubbles. Currently, the main methods for preparing microelectrodes include platinum wire embedded in epoxy resin, photolithography and electrochemical codeposition, nanodisk electrode method, and printed circuit board method. This paper elaborates and analyzes the research status of these microelectrode preparation methods. Experimental conclusions on the preparation of microelectrodes by different scholars differ and require experimental verification. Currently, microelectrode preparation technology still cannot visualize the nucleation stage of bubbles. In the future, the visualization of the nucleation process of bubbles under electrochemical control and the use of faster electrochemical instruments to study the nucleation kinetics of bubbles will be the focus.

Key words: microelectrode; single bubble; electrolyzed water; gasevolution; bubble nucleation; bubble growth; visualization research