

生物质液流催化燃料电池运行环境优化机制分析

江珊 李欢*

(清华大学深圳国际研究生院 深圳 518055)

摘要 液流催化燃料电池(LCFC)是一种可以在温和条件下转化生物质为电能的新型装置,但其运行优化条件与相应机制尚不清晰. 本工作分析了阳极电解液的 pH 和温度对 LCFC 性能的影响规律. 其中,极化曲线和功率密度曲线采用线性扫描伏安法测定,以评估电池的产电性能;阳极液的 Mo^{5+} 浓度与总有机碳用于衡量有机底物与杂多酸的氧化还原反应进行的程度,其中 Mo^{5+} 浓度-吸光度标准曲线通过高锰酸钾滴定法和紫外-可见分光光度法确立;阳极液中 Mo 的价态组成通过 XPS 谱图探索. 结果表明,阳极液的适当酸化可以明显促进有机底物与杂多酸的氧化还原反应,但过度酸化易导致杂多酸分解,氧化性下降. 在强酸性条件($\text{pH} < 1.5$)下,适当降低阳极液 pH,电池功率明显提高,在 pH 为 0.86 时,LCFC 最大功率密度达到峰值 $14.85 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$,比未酸化时提高 1.24 倍;但 pH 过低时,杂多酸分解,氧化能力变弱,电池功率降低. 在 $1.5 \leq \text{pH} \leq 7.5$ 的范围内,pH 对 LCFC 性能的影响较弱. 温度适当升高可以提升 LCFC 性能,但过高温会导致质子交换膜失水,使质子传递过程受阻,因此 LCFC 宜在 80°C 条件下运行.

关键词 液流催化燃料电池; 开路电压; 功率密度; pH; 温度

Optimization Mechanism for Operational Conditions of Biomass Liquid-Catalyst Fuel Cell

Shan Jiang Huan Li*

(Tsinghua Shenzhen International Graduate School, Shenzhen 518055, China)

Abstract Liquid-catalyst fuel cell (LCFC) is a novel device that can convert biomass to electricity directly under mild conditions, but its optimal operational parameters and corresponding mechanism have not been disclosed. In this study, the effect of anolyte pH and temperature on LCFC performance was analyzed comprehensively. Polarization curves and power density curves were measured using the linear sweep voltammetry to evaluate the power generation from LCFC. The Mo^{5+} concentration and total organic carbon in anolyte were measured to deduce the redox reaction between organics and heteropoly acid, and the Mo^{5+} concentration-absorbance standard curve was established using the potassium permanganate titration method and the ultraviolet visible spectrophotometry. The valence composition of Mo in anolyte was characterized using XPS spectra. The results demonstrated that a proper anolyte acidification significantly promoted the redox reaction between organic substrates and heteropoly acid, but an excessive acidification destroyed the structure of heteropoly acid and accordingly reduced its oxidizability. When the pH of anolyte was less than 1.5, the pH affected the power output of LCFC significantly. A moderate decrease of anolyte pH improved the power density greatly. At pH 0.86, the power density reached the maximum $14.85 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, which was 1.24 times higher than that without anolyte acidification. At extremely low pH, the power density deteriorated due to the decomposition of heteropoly acid and its weakened oxidizability. At the pH range of 1.5 to 7.5, the effect of pH on LCFC performance was relatively small. Moderate operational temperatures could enhance the performance of LCFC, but excessively high temperatures would dehydrate proton exchange membranes and consequently hindered proton transfer. Therefore, the temperature 80°C was recommended for LCFC operation.

Keywords liquid-catalyst fuel cell; open circuit voltage; power density; pH; temperature

1 引言

液流催化燃料电池(Liquid-Catalyst Fuel Cell, LCFC)是一种新型生物质燃料电池,阴、阳极均浸没在电解液中,以 Bronsted 酸或 Lewis 酸为催化剂降解有机物,直接实现生物质能到电能的转换^[1]. 以多金属氧酸盐(Polyoxometalate, POM)为例,生物质在阳极储液装置

中被阳极催化剂 POM- I 氧化,有机物中的电子转移至 POM- I,造成 POM- I 电位降低;阴极催化剂 POM- II 的电位高于 POM- I, POM- I 获得的电子转移到阳极再通过外部电路传递到阴极,最终被 POM- II 捕获,同时 H^+ 通过两电极之间的质子交换膜(Proton Exchange Membrane, PEM); POM- II 还原后在阴极储液装置中又被 O_2 重新氧化.

* E-mail: li.huan@sz.tsinghua.edu.cn; Tel.: 0755-26036105; Fax: 0755-26036105

Received September 28, 2020; published November 28, 2020.

Project supported by the Special Program for Sustainable Development at Shenzhen (KCXFZ20200201100844824).

项目受深圳可持续发展专项(KCXFZ20200201100844824)资助.

LCFC 电极可以采用三维结构^[2], 促进燃料的扩散, 同时比表面积大, 粒子间距较小, 传质效率和产电性能提高^[3]. 当采用 POM 时, 可以无需贵金属, 成本低、耐受性高、不易中毒, 可直接利用淀粉、纤维素和木质素等复杂有机物作为燃料, 无需经过气化步骤, 有效提高了生物质的能量转换效率^[4]. 2014 年, Liu 等^[5]报道了用 $\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{MoO}_{40}$ 和 $\text{H}_{12}\text{P}_3\text{Mo}_{18}\text{V}_7\text{O}_{85}$ 催化的 LCFC, 当用纤维素、淀粉、柳枝以及灌木作燃料时, 在 80 °C 条件下功率密度分别达到 22、34、43 和 51 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. 2016 年, Wu 等^[2]发现生物质中的羟基结构有利于提升 LCFC 的产电性能. 2017 年, Zhang 等^[6]用 LCFC 处理污泥, 在 100 °C 条件下的功率密度最高达到 50 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. 同年, Gong 等^[7]采用 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$ 作为氧化还原电对处理小麦秸秆, 最大输出功率达到 100 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. 2018 年, 徐帆等^[1,8]开发了阳极由 POM 和 FeCl_3 混合催化的新型 LCFC 系统, 证明具有 Lewis 酸性的 Fe^{3+} 改善了热反应过程中的电子传递, 并促进了生物质的降解, 在以纤维素为燃料时, 阳极 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 与 FeCl_3 共催化体系的最大功率密度相对于 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 单一催化体系提升了 57%. 刘跃岭等^[9]也发现, 对于阳极 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 的单一催化体系, 引入 FeCl_3 有助于提升电池功率密度, 在 FeCl_3 浓度为 0.5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时提升效果最佳. 对于阴极催化剂, $\text{H}_{12}\text{P}_3\text{Mo}_{18}\text{V}_7\text{O}_{85}$ 性能略差于 $\text{H}_{14}\text{P}_2\text{Mo}_{10}\text{V}_8\text{O}_{62}$, 但稳定性更好, 更适用于 LCFC 系统. 除催化剂外, LCFC 本身的运行参数也对性能有明显影响. 刘跃岭等^[10]发现 80 °C 酸化处理 PEM 以及在干空气流速为 50 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下热处理石墨毡可以获得最佳的电池性能. 徐帆等^[11]发现, 电解液流速、底物浓度与电池最大输出功率密度基本正相关, 而燃料浓度低时, 双极板导流槽结构可以提高电池性能.

虽然 LCFC 处理生物质取得了良好效果, 但其应用还受到一定的局限. 目前普遍认为, POM 与有机底物的氧化还原机制是通过分子内电荷转移配合物的形成而作用的, 在光/热条件下, 多阴离子内配位体的电子激发至金属的空轨道, POM 形成晶格氧空穴, 有机底物上的羟基基团转移电子至空穴, 同时将质子也转移到 POM, 形成分子间电荷转移配合物^[2,4]; 同时 POM 的氧化性和稳定性也与介质酸度有关, 故 pH 在 POM 与有机底物的氧化还原反应中起重要作用. 另外, 电解液泵入 LCFC 系统后, 燃料电池的电极反应和质子传递过程由于有 H^+ 参与, 也受 pH 影响. 因此, pH 是影响 LCFC 输出功率的重要因素之一, 而目前大多数 LCFC 系统在强酸环境下间歇式运行, 当用于连续处理有机废物, 强酸性环境必然发生变化, 影响其性能. 类似地, 反应温度也会对 POM 与有机底物的氧化还原、液相传质、电化学反应以及 PEM 质子传递等过程产生影响. 然而, 这方面的研究还比较缺乏, 为提高 LCFC 的产电性能和降解有机质的能力, 本研究将结合放电原理对上述因素的影响规

律进行分析, 为其工业应用提供科学依据.

2 结果与讨论

2.1 电池系统参数的运算

(1) 开路电压 U_{OCV}

本研究用开路电压 U_{OCV} 近似等于电池电动势 E_{cell} .

$$U_{\text{ocv}} \approx E_{\text{cell}} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}} \quad (1)$$

式中, E_{cathode} 为阴极电动势, E_{anode} 为阳极电动势.

根据 Nernst 方程, 阳极电动势为

$$\begin{aligned} E_{\text{anode}} &= E_{\text{anode}}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{[\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]_{\text{red}}}}{a_{[\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]_{\text{ox}}} \times a_{[\text{H}^+]^n}} \\ &= E_{\text{anode}}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_{[\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]_{\text{red}}} \times \gamma_{[\text{H}^+]^n}}{\gamma_{[\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]_{\text{ox}}} \times \gamma_{[\text{H}^+]^n}} + \\ &\quad \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{1}{\frac{c_{[\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]_{\text{red}}}}{c_{[\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]}}} - 1 \right] - \frac{2.3026RT}{F} \text{pH} \end{aligned} \quad (2)$$

阴极电动势为:

$$\begin{aligned} E_{\text{cathode}} &= E_{\text{cathode}}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{[\text{H}_{12}\text{P}_3\text{Mo}_{18}\text{V}_7\text{O}_{85}]_{\text{red}}}}{a_{[\text{H}_{12}\text{P}_3\text{Mo}_{18}\text{V}_7\text{O}_{85}]_{\text{ox}}} \times a_{[\text{H}^+]^n}} \\ &= E_{\text{cathode}}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_{[\text{H}_{12}\text{P}_3\text{Mo}_{18}\text{V}_7\text{O}_{85}]_{\text{red}}} \times \gamma_{[\text{H}^+]^n}}{\gamma_{[\text{H}_{12}\text{P}_3\text{Mo}_{18}\text{V}_7\text{O}_{85}]_{\text{ox}}} \times \gamma_{[\text{H}^+]^n}} + \\ &\quad \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{1}{\frac{c_{[\text{H}_{12}\text{P}_3\text{Mo}_{18}\text{V}_7\text{O}_{85}]_{\text{red}}}}{c_{[\text{H}_{12}\text{P}_3\text{Mo}_{18}\text{V}_7\text{O}_{85}]}}} - 1 \right] - \frac{2.3026RT}{F} \text{pH} \end{aligned} \quad (3)$$

式中, E_{anode}^0 为标准状态下的阳极电动势, E_{cathode}^0 为标准状态下的阴极电动势, R 为摩尔气体常数 8.314 $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, T 为温度, n 为电极反应中的转移电子数, F 为法拉第常数 96485 $\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$, $a_{[*]}$ 为活度, $\gamma_{[*]}$ 为活度系数, $c_{[*]}$ 为物质的量浓度, $a_{[*]} = \gamma_{[*]} \cdot c_{[*]}$, $[*]_{\text{red}}$ 为物质的还原态, $[*]_{\text{ox}}$ 为物质的氧化态.

常数项分别用 A_1 、 B_1 、 C_1 、 A_2 、 B_2 、 C_2 表示, 则式(2)、式(3)可简化为式(4)、式(5).

$$E_{\text{anode}} = A_1 + B_1 \cdot \ln \left[\frac{1}{\frac{c_{[\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]_{\text{red}}}}{c_{[\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]}}} - 1 \right] - C_1 \cdot \text{pH} \quad (4)$$

$$E_{\text{cathode}} = A_2 + B_2 \cdot \ln \left(\frac{1}{\frac{C_{[\text{H}_{12}\text{P}_3\text{Mo}_{18}\text{V}_7\text{O}_{85}]_{\text{red}}}}{C_{[\text{H}_{12}\text{P}_3\text{Mo}_{18}\text{V}_7\text{O}_{85}]}} - 1} \right) - C_2 \cdot \text{pH} \quad (5)$$

(2) 极化曲线与最大功率密度 P_{max}

当燃料电池通过电流时, 其工作电压 U 为:

$$U = E_{\text{cell}} - \eta_{\text{活化}} - \eta_{\text{浓差}} - \eta_{\text{欧姆}} = U_{\text{OCV}} - \eta_{\text{活化}} - \eta_{\text{浓差}} - \eta_{\text{欧姆}} \quad (6)$$

式中, E_{cell} 为电池电动势, $\eta_{\text{活化}}$ 为活化极化过电位, $\eta_{\text{浓差}}$ 为浓差极化过电位, $\eta_{\text{欧姆}}$ 为欧姆极化过电位, U_{OCV} 为开路电压。

$$\eta_{\text{活化}} = (-RT/anF) \cdot \ln i^0 + (RT/anF) \cdot \ln(I/S) \quad (7)$$

$$\eta_{\text{浓差}} = (-RT/nF) \cdot \ln[(i_d S - I)/i_d S] \quad (8)$$

$$\eta_{\text{欧姆}} = IR_{\Omega} \quad (9)$$

式中, R 为摩尔气体常数 $8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, T 为温度, α 为传递系数, n 为电极氧化还原反应中的电子转移数, F 为法拉第常数 $96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$, i^0 为交换电流密度, I 为电流, S 为电极有效反应面积, i_d 为极限扩散电流密度, R_{Ω} 为欧姆内阻。本研究中阴阳两极有效反应面积相等, 即 $S_{\text{阳}} = S_{\text{阴}} = S$ 。

将式(7)、(8)、(9)代入式(6), 并对 I 求导, 得到工作电压与电流的关系, 如式(10)所示。

$$\frac{dU}{dI} = -\frac{RT}{\alpha_{\text{阳}} nFI} - \frac{RT}{\alpha_{\text{阴}} nFI} - \frac{RT}{nF(i_{d,\text{阳}} S - I)} - \frac{RT}{nF(i_{d,\text{阴}} S - I)} - R_{\Omega} \quad (10)$$

故极化曲线一般分为三个阶段: (1) 活化极化控制: 电流密度较低时, 第一、二项值比重大, 活化极化过电位占优势, 从零电流时的开路电压开始, 随着电流增大电池电压急剧下降; (2) 欧姆极化控制: 电流密度增加至大小适中时, 第一、二项值比重减小, 第五项比重最大, 电池的极化内阻主要由欧姆内阻决定, 随电流密度增加, 输出电压缓慢、线性下降; (3) 浓差极化控制: 电流密度继续增加至其中某一电极的极限电流密度时, 第三、四项比重增大, 其余项可忽略, 此时极化内阻主要受传质控制, 随着电流增大电池电压迅速下降。

图 1 为在不同 pH 阳极电解液条件下 LCFC 的极化曲线, 可以看到, $U-i$ 基本呈线性关系, 在尾部开始出现偏差, 但最大功率密度点(图中实心点)仍在线性区域。如仅考虑最大功率密度的计算, 可忽略尾部偏差, 即考虑欧姆极化控制的情况, 见式(11)。

$$U = U_{\text{OCV}} - IR_{\Omega} \quad (11)$$

电池的功率密度为:

$$P = Ui = U_{\text{OCV}} \cdot i - i^2 SR_{\Omega} \quad (12)$$

式中, i 为电流密度, S 为电极面积, $I = i \cdot S$ 。

$P-i$ 呈抛物线变化, 最大功率密度为:

$$P_{\text{max}} = U_{\text{OCV}}^2 / (4SR_{\Omega}) \quad (13)$$

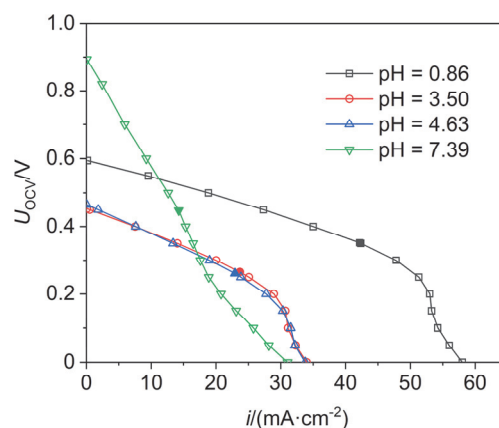


图 1 不同 pH 阳极电解液条件下的 LCFC 极化曲线
Figure 1 Polarization curves of LCFC using analyte at different pH

2.2 阳极电解液 pH 对催化剂的影响

图 2 测试了加入不同浓度磷酸的阳极电解液于水浴加热反应后的 Mo^{5+} 浓度和 TOC (Total Organic Carbon) 浓度, 以探究 pH 对葡萄糖与磷钼酸的氧化还原反应的影响。阳极液采用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 磷钼酸与 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 葡萄糖的混合物, 加入不同浓度的磷酸调节 pH, 最终配成 25 mL , 并用 95°C 水浴加热 4 h 。当 pH 处于 $0.61 \sim 1.17$ 时, 随着磷酸浓度增加, pH 降低, Mo^{5+} 浓度先升再降后略增。推测可能的原因是, 一是被还原的 Mo^{5+} 进一步还原为更低价态的 Mo, 二是介质 pH 通过影响杂多酸的质子化程度和结构, 从而影响杂多酸的氧化还原性能和稳定性^[14-15]。因此通过 XPS 手段, 分析水浴加热反应后的阳极液中 Mo 的价态组成。TOC 浓度无明显变化, 是因为 1 mol 葡萄糖分子若要完全转化为 CO_2 需转移 24 mol 电子到磷钼酸, 而 1 mol 磷钼酸实际接受的电子数远小于 24 mol , 故葡萄糖在相对过量的情况下无法完全

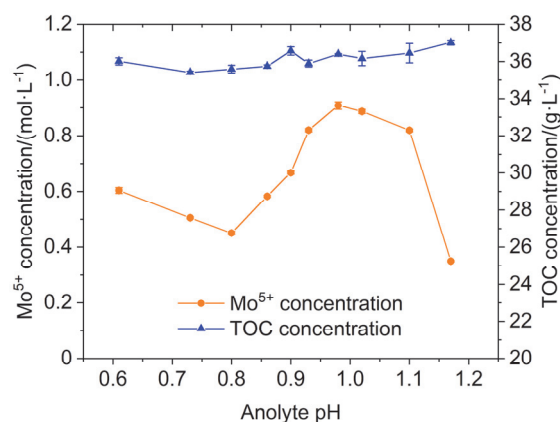


图 2 阳极电解液 pH 对葡萄糖与磷钼酸的氧化还原反应的影响
Figure 2 Effect of anolyte pH on the redox reaction between glucose and phosphomolybdic acid

矿化. 未接入电池反应时, 葡萄糖即使被磷钼酸氧化, 氧化程度也比较低, 基本停留在醛、酸等中间产物阶段, 无法进一步转化为无机碳. 当电解液接入电池反应后, 磷钼酸作为催化剂可以循环使用, 实现葡萄糖的矿化. 在放电条件下, 随着生物质流经燃料电池的停留时间增加, 生物质总转化率即 TOC 总降解率增加, 但同时由于电流减小, 功率密度降低.

图 3 为水浴加热后阳极液(pH 分别为 1.02、0.86 和 0.61)的 XPS 谱图及其拟合结果. 阳极液 pH 为 1.02 时,

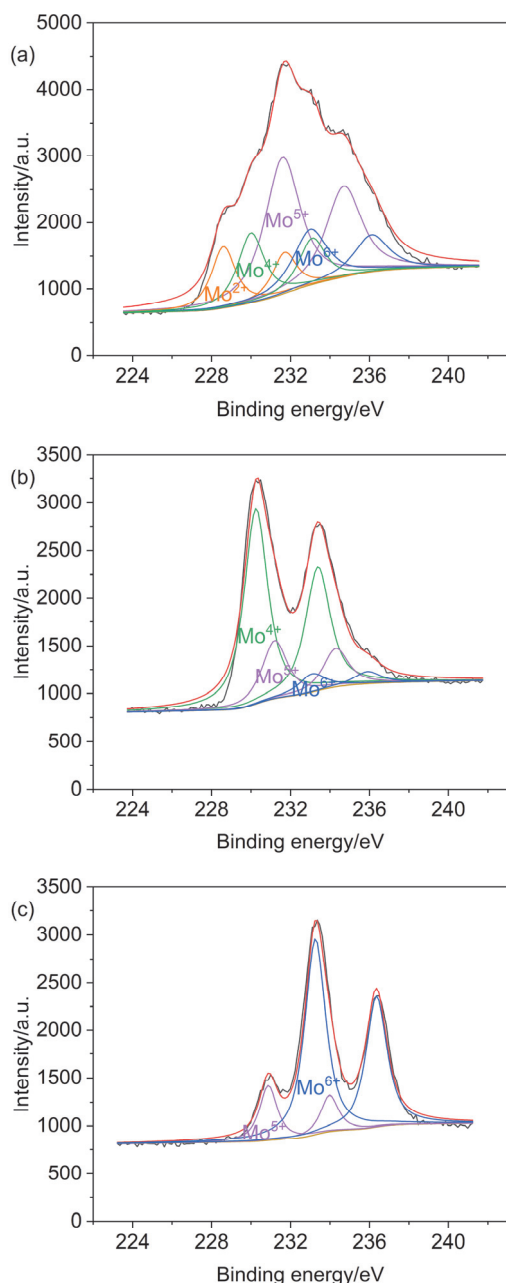


图 3 不同 pH 的阳极液 95 °C 水浴加热 4 h 后测试的 XPS 谱图. (a) pH = 1.02; (b) pH = 0.86; (c) pH = 0.61

Figure 3 XPS spectra of anolyte with different pH after 95 °C water bath heating for 4 h. (a) pH = 1.02; (b) pH = 0.86; (c) pH = 0.61

拟合后的 Mo 3d 的 XPS 谱图出现 4 组 Mo 3d_{5/2} 和 Mo 3d_{3/2} 双峰: 第一组峰 228.6 eV(3d_{5/2})和 231.7 eV(3d_{3/2})对应于 Mo²⁺的结合能; 第二组峰 230.0 eV(3d_{5/2})和 233.1 eV(3d_{3/2})对应于 Mo⁴⁺的结合能; 第三组峰 231.6 eV(3d_{5/2})和 234.7 eV(3d_{3/2})对应于 Mo⁵⁺的结合能; 第四组峰 233.0 eV(3d_{5/2})和 236.1 eV(3d_{3/2})对应于 Mo⁶⁺的结合能; 此时阳极液中的 Mo 以 Mo²⁺、Mo⁴⁺、Mo⁵⁺和 Mo⁶⁺四种价态存在. pH 为 0.86 时, 结合能为 230.2 eV 和 233.4 eV 的峰归属于 Mo 3d_{5/2} 和 Mo 3d_{3/2} 轨道的 Mo⁴⁺物种, 结合能为 231.2 eV 和 234.3 eV 的峰归属于 Mo 3d_{5/2} 和 Mo 3d_{3/2} 轨道的 Mo⁵⁺物种, 结合能为 233.1 eV 和 235.9 eV 的峰归属于 Mo 3d_{5/2} 和 Mo 3d_{3/2} 轨道的 Mo⁶⁺物种, 此时阳极液中的 Mo 存在三种价态 Mo⁴⁺、Mo⁵⁺和 Mo⁶⁺. pH 为 0.61 时, 在 233.3 eV 和 236.4 eV 处的谱峰归属于 Mo⁶⁺物种; 在 230.9 eV 和 234.0 eV 处的谱峰归属于 Mo⁵⁺物种, Mo 只存在 Mo⁵⁺和 Mo⁶⁺两种价态.

图 2 和图 3 结果表明, 当 pH 从 1.17 略微降低时, 杂多阴离子质子化程度增加, 氧化还原电位向正方向移动, 氧化性增强, 加快了 Mo⁶⁺向 Mo⁵⁺的还原, 仅有少量 Mo⁵⁺还原为更低价态的 Mo, 因此 Mo⁵⁺浓度随 pH 降低而升高. 随着 pH 继续降低, Mo⁶⁺向 Mo⁵⁺的还原达到最大限度后, Mo⁵⁺向更低价态 Mo⁴⁺的还原反应加强, 使得 Mo⁵⁺浓度下降但 Mo⁶⁺的还原程度仍较高. 当 pH 过低时, 磷钼酸部分分解为钼同多酸、钼氧离子 MoO₂²⁺和磷酸^[16]. 钼同多酸在酸度较高时易被还原为钼同多黄(黄色), 且通过降低 H⁺浓度可以将钼同多黄转化为钼同多蓝^[17]. 实验中也观察到, 该条件下未水浴加热的阳极液颜色接近无色, 说明磷钼酸分解, 水浴加热后的阳极液呈深黄绿色, 稀释后为深蓝色, 说明磷钼酸分解为钼同多酸(图 4). 未分解的杂多酸仍可还原为 Mo⁵⁺和 Mo⁴⁺, 而分解产生的钼同多酸或钼氧离子的氧化性明显低于 Keggin 结构的磷钼酸, 无法还原为 Mo⁴⁺. 因此, 随着 pH 下降, 杂多酸的酸解程度增加, 逐渐向同多酸转化, Mo⁶⁺较少还原为 Mo⁴⁺, Mo⁵⁺浓度可能表现出先降后升的趋势, 但 Mo⁶⁺的还原程度仍降低.

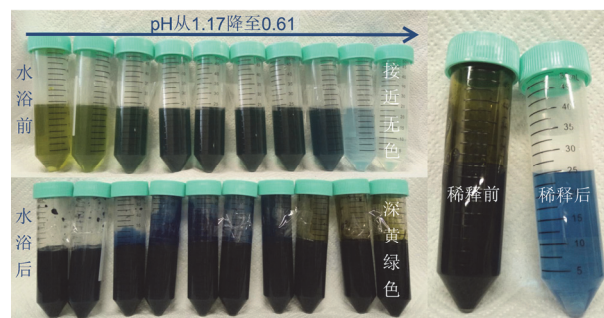


图 4 水浴前后阳极液的颜色变化

Figure 4 Color change of anolyte before and after water bath

2.3 阳极电解液 pH 对电池反应的影响

图 5a 分析了 pH 对电池反应的影响. 阳极液采用 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 磷钼酸与 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 葡萄糖的混合物, 利用磷酸、碳酸钠或氢氧化钠调节 pH, 最终配成 25 mL, 并用 $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水浴加热 4 h; 阴极电解液采用 25 mL 的 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 磷钼钒酸. 接入 LCFC 系统后, 反应温度控制在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. 开路电压是阴极电势与阳极电势的差值, 而由七个钒原子组成的阴极催化剂具有“钒储库”作用, 可以在电极反应中保持较高的氧化还原电位, 故阴极电势受磷钼钒酸还原程度的影响较小^[5]. 另外, 阴极液酸度远高于阳极液, 故阳极液 pH 的变化对阴极液的影响微小. 因此, 开路电压的变化主要取决于阳极电势的变化, 如式(4)所示, 阳极电势和阳极液 pH、 Mo^{6+} 的还原程度负相关.

未投加酸性或碱性化合物时, 阳极电解液 pH 为 1.17. 当阳极液加入碳酸钠或氢氧化钠, 将 pH 调至 1.17~7.36 时, 开路电压有所增加. pH 升高会降低阳极电势, 增大开路电压, 同时使杂多阴离子去掉一个或多个 MoO_6 八面体, 转化为缺位型杂多阴离子, 氧化性减弱. pH<1.5 时主要为 Keggin 结构的 $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, pH 为 2~3.5 时为 $\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$, pH 为 5~7 时为 $\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}^{6-}$ ^[18]. 当阳极液接近中性时, 部分杂多阴离子开始水解为 MoO_4^{2-} , 而 MoO_4^{2-} 在中性或碱性条件下氧化性较弱. 故随着 pH 升高, Mo^{6+} 较少还原, 阳极电势升高, 开路电压下降. 考虑两种因素的综合作用, pH 升高, 开路电压可能略有增幅. 在强酸性或碱性环境中, 特别是同时伴随有较高温度时, 葡萄糖易发生分解, 强酸性条件利于葡萄糖的分子内脱水反应, 碱性条件利于葡萄糖的异构化和逆醇醛缩合反应^[19]. 因此, 当阳极液趋于碱性时, 还原糖易与弱氧化剂发生反应, Mo^{6+} 的还原程度升高, 故开路电压在该条件下有明显增加. 当阳极液加入磷酸调节 pH 至 0.61~1.17 时, 随着 pH 降低, 开路电压先迅速上升后略有下降, 在 pH 为 0.86 时达到最大值 0.593 V. pH 降低会增加阳极电势, 降低开路电压. 另一方面, Mo^{5+} 浓度先升再降(图 2), 说明 pH 降低促进了 Mo^{6+} 与 TOC 的反应, 产生了更多的 Mo^{5+} 或 Mo^{4+} , 使阳极电势降低, 提升了开路电压; 但 pH 进一步降低时, 杂多酸结构也可能发生改变进而影响其氧化还原性能和稳定性, Mo^{6+} 较少还原, 开路电压下降.

当阳极液 pH 处于 0.61~1.17 时, 最大功率密度随着 pH 减小呈现出先升后降的趋势; 当 pH 处于 1.17~7.36 时, 最大功率密度随 pH 增加而略有下降, 当阳极液接近中性后, 随着 pH 继续升高, 最大功率密度有回升的趋势, 但总体上变化幅度并不明显. 最大功率密度在 pH 为 0.86 时达到最佳, 为 $14.85 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, 比阳极液未加磷酸时提高了 1.24 倍. 说明当阳极液 pH 处于 0.61~1.17 范围内, 电池输出功率对酸度的变化十分敏感, 一定程度的酸度提高有利于电池性能的提升, 但过

高的酸度会使电池性能劣化; 而当阳极液 pH 处于 1.17~7.36 时, pH 的变化对电池输出功率的影响则比较有限. 在强酸性条件下(阳极液 pH<1.5)燃料电池的产电性能明显优于弱酸性、中性以及微碱性条件. 这是由于, 阳极液 pH<1.5 时, 溶液中 Keggin 结构的 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 占主导地位, 具有高氧化还原性能和催化活性. 有研究也表明, 在磷钼杂多酸中 Keggin 类型的 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 具有最强且可逆的电化学氧化还原活性^[20]. 当阳极液 pH 处于 0.61~1.17 时, 随着磷酸浓度的增加, pH 降低, 磷钼酸的氧化性增强, 还原态磷钼酸增多, 电极反应加快, 电池功率密度提高. pH 继续下降, 磷钼酸开始分解, 还原态磷钼酸减少, 电极反应减慢, 电池输出功率下降. 当 pH 处于 1.17~7.36 时, 随着 pH 升高, 磷钼酸结构的变化导致其氧化性减弱, 还原态磷钼酸减少, 电池功率密度略有下降. 当阳极液接近中性, 随着 pH 继续增加, 由于还原糖在碱性条件下易与弱氧化剂发生反应, 还原态磷钼酸增多, 最大功率密度有回升的趋势.

根据功率密度的定义(式 13), 最大功率密度取决于开路电压和电池欧姆内阻, 而电池欧姆内阻包括电极、电解液和 PEM 电阻以及各部件之间的接触电阻, 主要产生于电解液、PEM 对离子和电子传导的阻碍作用. 当阳极液 pH 处于 0.61~1.17 时, 随着 pH 降低, H^+ 的增多促进 PEM 的质子传递, 但 pH 过低时加入磷酸的量过多, 电解液粘度大, 对传质不利, 因此电池欧姆内阻随 pH 降低先减小后增加, 而开路电压随 pH 降低先升高后略有下降(图 5a), 因此最大功率密度呈先升后降的趋势. 当 pH 处于 1.17~7.36 时, 随着 pH 升高, 由于 PEM 中带负电荷的磺酸基团对大多数阳离子的亲和力要高于质子^[21,22], 而电解液中 Na^+ 浓度高于 H^+ 浓度, 故 PEM 中与磺酸基团结合的 H^+ 被 Na^+ 取代, 质子电导率下降, 同时 H^+ 的减少造成通过 PEM 运输的质子也相应减少, 不利于 PEM 的质子传递. 另外, 加入的碱性化合物增多, 导致电解液的传质受阻, 因此电池欧姆内阻随 pH 升高而增大, 而开路电压随 pH 升高先略有增加后迅速增长(图 5a), 因此最大功率密度呈先下降后回升的趋势.

pH 对电池反应的影响可能分为两方面: 一是 H^+ 参与电极反应和 PEM 质子传递过程, 二是 pH 通过影响有机底物与催化剂的氧化还原反应进而影响电池反应. 为了分析 pH 作为单因素对电池反应的影响, 将 12.5 mL 的 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 磷钼酸与 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 葡萄糖的混合物于 $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水浴加热 4 h, 冷却至室温后再加入不同浓度的磷酸调节 pH, 最终配成 25 mL. 室温条件下磷钼酸与葡萄糖基本不反应, 因此不同 pH 的阳极液在泵入 LCFC 前 Mo^{6+} 还原程度一致, 测试 Mo^{5+} 浓度为 $(0.73 \pm 0.03) \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. 阴极液采用 25 mL 的 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 磷钼钒酸. LCFC 反应温度控制在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 测试电池的极化曲线, 结果如图 5b 所示. 随着磷酸浓度的提高, pH 减小, 可能部

分 H^+ 扩散至阴极, 总体上开路电压增加. pH 减小促进了 PEM 质子传递过程, 因此最大功率密度增加, 但增幅较小, 说明 pH 主要通过影响有机底物与催化剂的氧化还原反应进而影响电池反应. 除本研究的磷钼酸外, 同类型的杂多酸催化剂也受到 pH 类似的影响, 但影响大小有所差异.

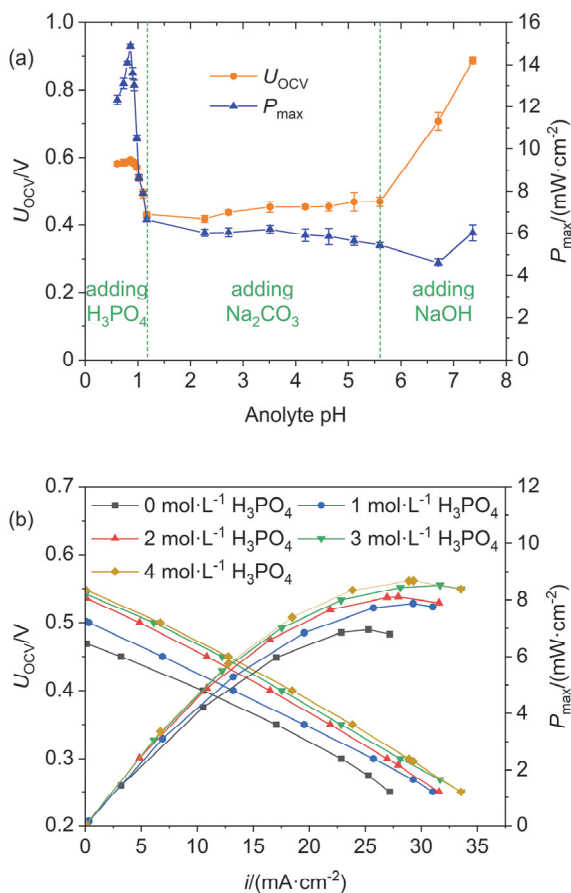


图5 (a) pH 对电池反应的影响; (b) pH 作为单因素对电池反应的影响
Figure 5 (a) Effect of anolyte pH on the cell reaction; (b) Effect of anolyte pH as a single factor on the cell reaction

2.4 阳极电解液温度的影响

图6分析了阳极电解液温度对葡萄糖与磷钼酸的氧化还原反应的影响, 阳极液采用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 磷钼酸与 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 葡萄糖的混合物, 用 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 磷酸酸化, 配成 25 mL 并水浴 4 h, 水浴温度分别设为 20、40、60、80 和 95 °C. 在 20~60 °C 时, 阳极液中磷钼酸的还原程度极低, 产生的 Mo^{5+} 浓度近似于 0, 80 °C 后还原反应速率迅速提升, Mo^{5+} 浓度约达到 Mo 总量的 45%. 另外, 随着温度升高, TOC 浓度有略微下降的趋势, 但 TOC 降解率几乎为 0. 说明高温可以促进葡萄糖与磷钼酸的氧化还原反应, 但由于未放电条件下电子传递速率和电子容量受限, 有机碳无法彻底转化为无机碳.

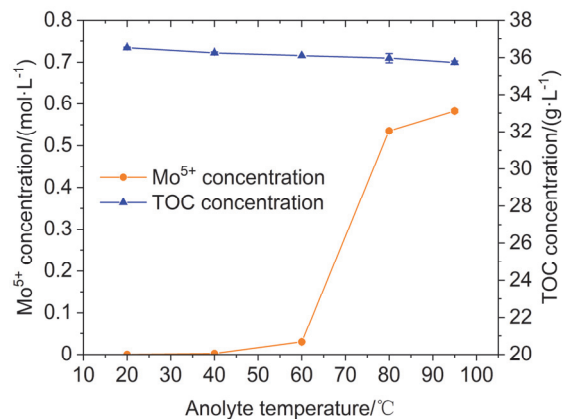


图6 阳极电解液温度对葡萄糖与磷钼酸的氧化还原反应的影响
Figure 6 Effect of anolyte temperature on the redox reaction between glucose and phosphomolybdic acid

图7探究了阳极电解液温度对电池反应过程的影响. 阳极液均采用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 磷钼酸与 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 葡萄糖的混合物, 利用 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 磷酸酸化, 配成 25 mL, 并用 95 °C 水浴加热 4 h, 保证接入电池前的阳极液 Mo^{6+} 还原程度一致. 阴极液采用 25 mL 的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 磷钼钨酸. 接入电池后反应温度分别设为 20、40、60、80 和 95 °C. 如图7所示, 随着温度增加, 开路电压基本稳定, 在 80~95 °C 有轻微的下降. 根据热力学定义

$$(\partial \Delta G / \partial T)_P = -\Delta S \quad (14)$$

将式(15)代入式(14), 得到开路电压随温度的变化关系, 见式(16).

$$\Delta G = -nFE_{\text{cell}} = -nFU_{\text{OCV}} \quad (15)$$

$$(\partial U_{\text{OCV}} / \partial T)_P = \Delta S / (nF) \quad (16)$$

式中, ΔG 为吉布斯自由能, T 为温度, ΔS 为熵变, n 为电极氧化还原反应中的电子转移数, F 为法拉第常数 $96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$, E_{cell} 为电池电动势, U_{OCV} 为开路电压, $(\partial U_{\text{OCV}} / \partial T)_P$ 为开路电压的温度系数.

由于 LCFC 系统发生氧化还原反应前后的气体分子数不变, ΔS 为 0, 则 $(\partial U_{\text{OCV}} / \partial T)_P$ 为 0, 开路电压随温度变化基本不变. 在 80~95 °C, 葡萄糖或其中间产物与储液瓶中残留的少量氧气反应, 但并未氧化为 CO_2 , 此时反应前气体分子数略大于反应后气体分子数, $\Delta S < 0$, $(\partial U_{\text{OCV}} / \partial T)_P < 0$, 开路电压随温度增加而略有下降.

最大功率密度随温度增加呈现出先上升后略有下降的情况, 在 80 °C 时达到最佳, 为 $14.85 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$. 这可能是因为, 燃料电池的电极反应过程一般包括反应粒子向电极表面附近液层迁移(液相传质)、反应粒子在电极/溶液界面上得失电子并生成氧化还原产物(电化学反应或电子转移)以及反应产物生成新相如气、固体或可溶的反应产物粒子由电极表面向溶液内部迁移(新相生成或反应后的液相传质)三个主要步骤^[23], 前期随着温度增加, 液相传质和电子转移过程增强, 同时 PEM 内质子的传导速率提高, 膜的导电率增大^[24], 有利于电池输出功率的提高. 当温度超过 80 °C 时, PEM 高温失水, 导

电率下降^[25], 质子传递过程受影响, 电池性能变差. 因此, 电池长期运行时 80 °C 是比较适宜的温度.

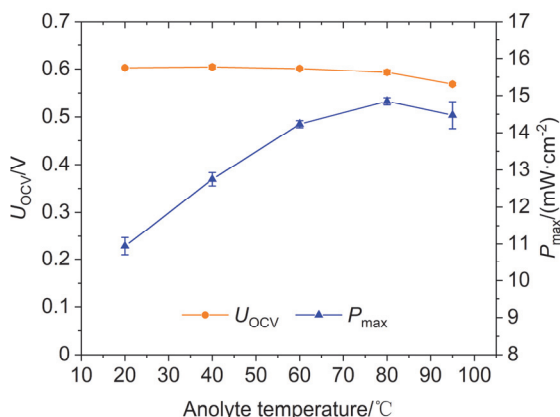


图7 阳极电解液温度对电池反应的影响

Figure 7 Effect of anolyte temperature on the cell reaction

3 结论

本研究测试了阳极电解液 pH 和温度对于 LCFC 的影响, 结果表明:

(1) 阳极液 pH 为 0.61~1.17 时, pH 的适当降低可以促进杂多酸中 Mo^{6+} 向低价态 Mo 的还原, pH 过低时杂多酸开始分解, 氧化性降低, Mo^{6+} 的还原程度减弱.

(2) 阳极液 pH 为 0.61~1.17 时, pH 显著影响 LCFC 的功率性能. 最大功率密度在 pH 为 0.86 时达到最佳, 为 14.85 mW·cm⁻², 比阳极液未加磷酸时提高了 1.24 倍, 说明一定程度的 pH 降低可以提高电池的功率密度, pH 过低时杂多酸的分解造成电池性能下降. 阳极液 pH 为 1.17~7.36 时, pH 对 LCFC 功率性能的影响比较微弱, 最大功率密度最多下降了约 2 mW·cm⁻².

(3) 高温利于杂多酸与有机底物的氧化还原反应和电池反应, 但过高温度不利于 PEM 的质子传递性能, 80 °C 作为电池长期运行的温度比较适宜.

4 实验部分

4.1 LCFC 的构建

LCFC 系统由电池、动力装置、储液瓶和连接管路组成. Nafion®115 质子交换膜置于两块聚丙烯腈基 (PAN) 石墨毡 (20 mm×20 mm×10 mm) 之间, 石墨毡是活性物质发生氧化还原反应的场所, 流场板作为电池的支撑骨架和集流体, 由高纯度石墨板制成, 与石墨毡的一侧紧贴, 完成电子的收集和传递. 上述结构填充于 ABS 壳体中, 并用硅胶垫密封以防电解液泄漏. 电解液由外接蠕动泵输送, 在外置储液瓶与电池单极室间循环流动, 蠕动泵转速 50 r/min, 电解液流速 12 mL·min⁻¹. 阳极和阴极分别采用磷钼酸 ($H_3PMo_{12}O_{40}$) 和磷钼钒酸 ($H_{12}P_3Mo_{18}V_7O_{85}$) 作为催化剂, 以 Mo^{6+}/Mo^{5+} 和 V^{5+}/V^{4+} 电对作为氧化还原活性物质. 其中, 催化剂浓度参考了

Liu 等^[2,5-6]关于 LCFC 的研究实验, 并通过预实验的测试结果进行了调整; 磷钼钒酸的合成方法参考了文献^[12].

石墨毡使用前进行高温热氧化处理. 首先, 将石墨毡依次置于 95% 乙醇、去离子水、95% 乙醇、去离子水中超声清洗, 每次 30 min; 然后置于烘箱中在 180 °C 条件下干燥 8 h 以上, 最后在 420 °C、通干空气的条件下于马弗炉内煅烧 10 h, 升温速率 5 °C·min⁻¹, 干空气流速参照刘跃岭等^[10]的研究设为 50 mL·min⁻¹. 经氧化刻蚀作用后, 碳纤维表面形成羟基、羧基等活性基团, 表面含氧官能团的增加提供了更多的反应活性位点, 石墨毡的比表面积和表面粗糙度也有所增加, 有效提高了石墨毡的亲水性和电化学催化活性^[13]. 质子交换膜使用前也进行预处理, 以清除膜上的有机和无机杂质. 首先将膜剪裁成 30 mm×30 mm 的大小, 依次在质量分数为 3% 的 H_2O_2 溶液、去离子水、1 mol·L⁻¹ H_2SO_4 、去离子水中进行 80 °C 恒温水浴加热, 每次 1 h, 然后用去离子水洗涤并保存于去离子水中待用.

4.2 实验方法

4.2.1 开路电压与极化曲线

利用蠕动泵将电解液泵入电池, 开路稳定后测量开路电压. 之后利用慢速线性伏安扫描法测试极化曲线 ($U-i$), 并根据 $P=U \cdot i$ 计算电池的功率密度. 测试仪器为电化学工作站 (上海辰华, CHI600E), 其中工作电极连接阳极, 参比电极和对电极连接阴极. 测试参数按照以下条件设置: 初始电压设为开路电压, 扫描速度 0.0001 V·s⁻¹, 灵敏度 0.1.

4.2.2 TOC 浓度

对电池阳极电解液取样, 稀释适当倍数后过 0.45 μm 膜, 利用 TOC 仪测定 TOC 浓度.

4.2.3 Mo^{5+} 浓度

Mo^{5+} 浓度-吸光度标准曲线 (图 8): 利用铂电极对一定浓度的磷钼酸溶液进行电化学还原, 两电极之间施加

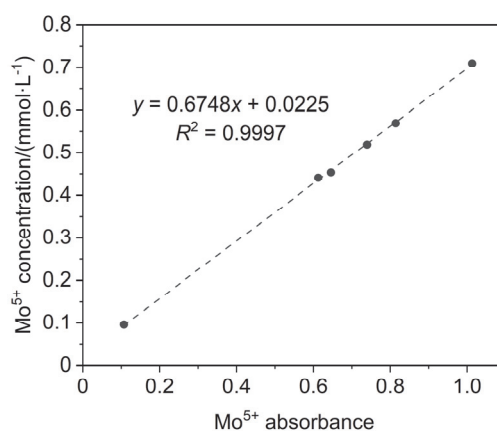


图8 Mo^{5+} 浓度-吸光度标准曲线

Figure 8 Mo^{5+} concentration-absorbance standard curve

3 V 直流电压, 每隔一定时间取样, 将样品稀释至合适浓度, 通过高锰酸钾滴定法测定 Mo^{5+} 浓度, 并利用紫外分光光度计在 750 nm 波长处测定吸光度, 从而建立 Mo^{5+} 浓度与吸光度的对应关系。

样品 Mo^{5+} 浓度: 对阳极电解液取样, 稀释适当倍数, 在 750 nm 波长处测定吸光度, 根据标准曲线计算相应的 Mo^{5+} 浓度。

References

- [1] Xu, F.; Liu, Y.; Jing, Q.; Li, H. *Chin. J. Power Sources* **2018**, *42*, 1682 (in Chinese). (徐帆, 刘跃岭, 景琦, 李欢, 电源技术, **2018**, *42*, 1682.)
- [2] Wu, W.; Liu, W.; Mu, W.; Deng, Y. *J. Power Sources* **2016**, *318*, 86.
- [3] Chen, J. Y. *Ph.D. Dissertation*, Tianjing University, Tianjing, **2016** (in Chinese). (陈嘉懿, 博士论文, 天津大学, 天津, **2016**.)
- [4] Liu, W.; Mu, W.; Liu, M.; Zhang, X.; Cai, H.; Deng, Y. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 1.
- [5] Liu, W.; Mu, W.; Deng, Y. *Angew. Chem.-Int. Ed.* **2014**, *53*, 13558.
- [6] Zhang, Z.; Liu, C.; Liu, W.; Du, X.; Cui, Y.; Gong, J.; Guo, H.; Deng, Y. *Energy* **2017**, *141*, 1019.
- [7] Gong, J.; Liu, W.; Du, X.; Liu, C.; Zhang, Z.; Sun, F.; Yang, L.; Xu, G.; Guo, H.; Deng, Y. *ChemSusChem* **2017**, *10*, 506.
- [8] Xu, F.; Li, H.; Liu, Y.; Jing, Q. *Sci Rep.* **2017**, *7*, 1.
- [9] Liu, Y.; Jing, Q.; Li, H. *Guangdong Chem. Ind.* **2018**, *45*, 116 (in Chinese). (刘跃岭, 景琦, 李欢, 广东化工, **2018**, *45*, 116.)
- [10] Liu, Y.; Jing, Q.; Xu, F.; Li, H. *Chin. J. Environ. Eng.* **2018**, *12*, 2935 (in Chinese). (刘跃岭, 景琦, 徐帆, 李欢, 环境工程学报, **2018**, *12*, 2935.)
- [11] Xu, F.; Liu, Y.; Jing, Q.; Li, H. *Guangdong Chem. Ind.* **2017**, *44*, 39 (in Chinese). (徐帆, 刘跃岭, 景琦, 李欢, 广东化工, **2017**, *44*, 39.)
- [12] Odyakov, V. F.; Zhizhina, E. G.; Maksimovskaya, R. I. *Appl. Catal. A-Gen.* **2008**, *342*, 126.
- [13] Zhan, Y.; Zhao, Q.; Li, L.; Liu, Y.; Gong, Y.; He, M. *Eng. Plast. Appl.* **2019**, *47*, 135 (in Chinese). (战奕凯, 赵潜, 李莉萍, 刘玉飞, 龚勇吉, 何敏, 工程塑料应用, **2019**, *47*, 135.)
- [14] Li, J. *M.S. Thesis*, Shandong University, Jinan, **2018** (in Chinese). (李俊鹏, 硕士论文, 山东大学, 济南, **2018**.)
- [15] Wu, Q.; Wang, E. *Chemistry* **1988**, (07), 52 (in Chinese). (吴庆银, 王恩波, 化学通报, **1988**, (07), 52.)
- [16] Pan, J.; Chen, Y.; Yan, H. *Chromogenic Reagents and Their Application in Spectrophotometry*, Shanghai Scientific & Technical Publishers, Shanghai, **1981**, p. 65 (in Chinese). (潘教麦, 陈亚森, 严恒太, 显色剂及其在光度分析中的应用, 上海科学技术出版社, 上海, **1981**, p. 65.)
- [17] Wu, Q.; Wang, S.; Jiang, Z. *Metall. Anal.* **2000**, (01), 6 (in Chinese). (吴群娣, 王盛棉, 蒋治良, 冶金分析, **2000**, (01), 6.)
- [18] McGarvey, G. B.; Moffat, J. B. *J. Mol. Catal.* **1991**, *69*, 137.
- [19] Yu, Y.; Lou, X.; Wu, H. *Energy Fuels* **2008**, *22*, 46.
- [20] Kim, K.; Song, D.; Han, J. I. *Chem. Eng. J.* **2014**, *241*, 60.
- [21] Xu, J.; Sheng, G. P.; Luo, H. W.; Luo, H. W.; Li, W. W.; Wang, L. F.; Yu, H. Q. *Water Res.* **2012**, *46*, 1817.
- [22] Rozendal, R.; Hamelers, H.; Buisman, C. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40*, 5206.
- [23] Li, D. *Principles of Electrochemistry*, 3rd ed., Beihang University Press, Beijing, **2008**, p. 142 (in Chinese). (李荻, 电化学原理, 第3版, 北京航空航天大学出版社, 北京, **2008**, p. 142.)
- [24] Zhao, X.; Zhu, J. Y. *ChemSusChem* **2016**, *9*, 197.
- [25] Lee, C. H.; Park, H. B.; Lee, Y. M.; Lee, R. D. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 7617.

(Cheng, B.)