

直接甲酸钠/铁氰化钾微流体燃料电池性能研究

刘春梅* 高燕均 陈鹏亮

(河南科技大学 热能工程系 洛阳 471003)

摘要 微流体燃料电池(MFC)利用两股流体在微通道内呈平行层流的特性,无需传统燃料电池中的质子交换膜,自动将燃料与氧化剂隔开。本工作构建了阴阳极均为碱性介质且阴极无催化剂即可反应的直接甲酸钠/铁氰化钾 MFC,考察了反应物流速、氧化剂浓度、燃料浓度对该电池产电性能的影响。实验结果表明,在反应物流速为 $200\ \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$,铁氰化钾氧化剂浓度为 $1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,甲酸钠燃料浓度为 $1.5\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,该微流体燃料电池性能达到最优,其最高功率密度为 $123.93\ \text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$,极限电流密度为 $220.93\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。为了获得该电池的稳定运行性能,对电池进行了恒电压放电实验。结果表明,该电池在 2.25 h 内可以持续较稳定地放电。此外,对该电池在开路状态下进行了电化学阻抗谱测试,获得该电池内阻为 $18.4\ \Omega$ 。

关键词 微流体燃料电池; 甲酸钠; 铁氰化钾; 液态氧化剂; 碱性介质; 性能研究

Performance Research of the Direct Sodium Formate/Potassium Ferricyanide Microfluidic Fuel Cell

Liu, Chunmei* Gao, Yanjun Chen, Pengliang

(Department of Thermal Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China)

Abstract Microfluidic fuel cells (MFCs) exploit the two fluids to form the parallel flow in the microchannel, naturally separating the fuel and oxidant, and eliminate the proton exchange membranes in the traditional fuel cells. These membrane-free fuel cells not only have outstanding advantages such as wide selections of the reactants and simple configurations, but also tackle issues related to the membranes including membrane deformation and degradation and so on. To gain the all-alkaline MFC in the anode and cathode, we constructed the direct sodium formate/potassium ferricyanide microfluidic fuel cell with the catalyst-free cathode. Sodium formate was used as the fuel, potassium ferricyanide was adopted as the oxidant, and the electrolytes in the anode and cathode were both sodium hydroxide solutions. We investigated the effects of the flow rates, oxidant concentrations, fuel concentrations on the performance of the MFC. The performance of the MFC was gained by the linear sweep voltammetry from the open circuit voltage to 0.0 V with the sweep rate of $10\ \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Experimental results showed that the performance of the MFC achieved the optimum, with the peak power density of $123.93\ \text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ and the limiting current density of $220.93\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ under the conditions of $200\ \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ flow rate, $1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ potassium ferricyanide and $1.5\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ sodium formate. The discharge test and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurement were carried out under the conditions of the optimal cell performance. To evaluate the stability of this MFC, the discharge performance of the MFC under the constant voltage (0.78 V) was measured. The result showed that the MFC could stably discharge for about 2.25 h. Moreover, the internal resistance of the fuel cell was gained by the EIS measurement in the frequency range from 1 MHz to 50 mHz with the amplitude of 10 mV. After fitting the EIS result, the internal resistance of the MFC under the open-circuit voltage was $18.4\ \Omega$.

Keywords microfluidic fuel cell; sodium formate; potassium ferricyanide; liquid oxidant; alkaline media; performance research

1 引言

燃料电池是将燃料和氧化剂中的化学能直接转化为电能能量转换装置,具有转化效率高(40%~80%)、能量密度高、安全清洁等优点^[1-3]。近年来,随着互联网通讯技术的迅猛发展,便携式电子设备日益更新,对微

型移动电源提出了能量密度更高、体积更紧凑等要求。目前,这些电子设备的微型电源主要是锂离子电池和微型燃料电池。但锂离子电池不仅存在能量密度较低的问题^[4],而且存在热失控的风险^[5]。传统的微型燃料电池常采用质子交换膜以分隔氧化剂和燃料,但存在膜成本较高(占膜组件的 30%以上)^[6]、且电池长期运行时易引

* E-mail: Liuchm800226@163.com

Received May 20, 2022; published August 24, 2022.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 51506046), and Key Scientific Research Projects of Colleges and Universities in Henan Province in 2022 (No. 22B470004).

项目受国家自然科学基金(No. 51506046)和河南省 2022 年度高等学校重点科研项目(No. 22B470004)资助。

发膜降解老化等问题^[7-8].

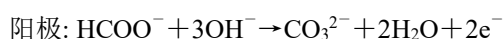
为解决由质子交换膜引起的一系列技术问题, Ferrigno 等^[9]在 2002 年提出了无膜的微流体燃料电池. 微流体燃料电池利用多股流体在微通道内呈平行层流的特性, 无需传统燃料电池中的质子交换膜, 自然地将燃料和氧化剂隔开. 这种无膜的新型燃料电池技术不仅避免了由膜引起的诸如膜降解、膜老化以及成本较高等问题, 也具有结构简单、反应物选择灵活、易于集成和微型化等优点, 是最具潜力的微型电源之一^[10-11].

燃料和氧化剂对微流体燃料电池的产电性能起着至关重要的作用, 而其采用的电解质决定着电池的运行环境. 甲酸盐是一种常见的液态燃料, 具有能量密度高、碱性介质下氧化反应迅速、反应无气泡产生等优点, 因此被广泛用作微流体燃料电池的燃料^[12-13].

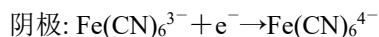
微流体燃料电池中常用的氧化剂包括氧气^[14-17]、次氯酸盐(NaClO)^[18]、过氧化氢(H_2O_2)^[19]、高锰酸钾(KMnO_4)^[20]、 $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$ 氧化还原对^[21]、三价铁离子(Fe^{3+})^[22-23]和过硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$)^[24]. Chohan 等^[14]采用溶解氧作为氧化剂, 但氧气在溶液中溶解度较低, 导致电池性能较低. Jayashree 等^[15]提出了一种自呼吸空气阴极, 直接以气态氧作为氧化剂, 消除了溶解氧传质的限制, 提高了电池性能. 但以氧气为氧化剂需要 Pt 基贵金属作为催化剂, 这极大地增加了微流体燃料电池的成本. 与气态氧化剂相比, 液态氧化剂具有溶解度大、传质效率高等优点, 已经被广泛应用于微流体燃料电池. 为获得较好的阴极性能, NaClO 或 H_2O_2 的还原反应通常都需要 Au 或 Pd 贵金属作为催化剂. 但在催化剂作用下, NaClO 或 H_2O_2 发生自分解反应, 所产生的氯气或者氧气会破坏主流道内液体的层流流动状态, 引起两股流体严重混合, 造成电池性能下降. 尽管 KMnO_4 和 $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$ 氧化还原对均无需催化剂可以发生还原反应, 但 KMnO_4 在还原反应中产生的不溶性产物 MnO_2 会附着在电极表面, 阻碍氧化剂溶液与电极的接触, 降低电池性能^[20,25]. $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$ 氧化还原对具有一定毒性, 不仅会污染土壤和水资源, 也会危害人和动物的健康^[26]. Fe^{3+} 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 不仅均无需催化剂可以发生还原反应, 而且对环境友好. 此外, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 作为氧化剂具有电极电势高(+2.0 V vs. SHE)的突出优势. 但 Fe^{3+} 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 只在酸性介质下表现出较好的氧化性^[22-24], 这限制了其作为氧化剂时微流体燃料电池的应用环境.

铁氰化钾($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$)具有易溶于水、反应无需催化剂、电化学反应迅速等优点, 作为电子受体在微生物燃料电池中广泛使用^[27-28]. 但 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 作为微流体燃料电池的氧化剂尚未见到报道. 为获得阴阳极均为碱性介质且阴极反应无需催化剂的微流体燃料电池, 本工作以氢氧化钠(NaOH)作为阴/阳极电解质、甲酸钠(HCOONa)作为燃料、 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 作为氧化剂, 提出并构建了直接甲酸钠/铁氰化钾微流体燃料电池.

该微流体燃料电池中阴阳极电化学反应式如下:



$$E^0 = -1.05 \text{ V vs. SHE} \quad (1)$$



$$E^0 = +0.36 \text{ V vs. SHE} \quad (2)$$

实验研究了反应物流速、氧化剂浓度、燃料浓度等运行参数对该微流体燃料电池性能的影响, 也研究了该电池的放电性能以衡量电池运行的稳定性.

2 结果与讨论

2.1 反应物流速对电池性能的影响

考察了三种不同反应物流速(50、100、200 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)下该微流体燃料电池的性能, 结果如图 1 所示. 阳极燃料为 0.5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCOONa 溶液, 阴极氧化剂为 0.25 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液, 阴阳极溶液流速相同.

由图 1(a)可知, 三种流速下电池的开路电压(Open circuit voltage, *OCV*)差别不大, 均为 1.3 V 左右. 随着反应物流速的增加, 电池的性能逐渐增大. 流速为 200 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ 时, 电池的产电性能最佳, 其最大功率密度为 67.84 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, 分别是流速为 50 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ 时最大功率密度(57.80 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$)的 1.17 倍和 100 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ 时(60.53 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$)的 1.12 倍.

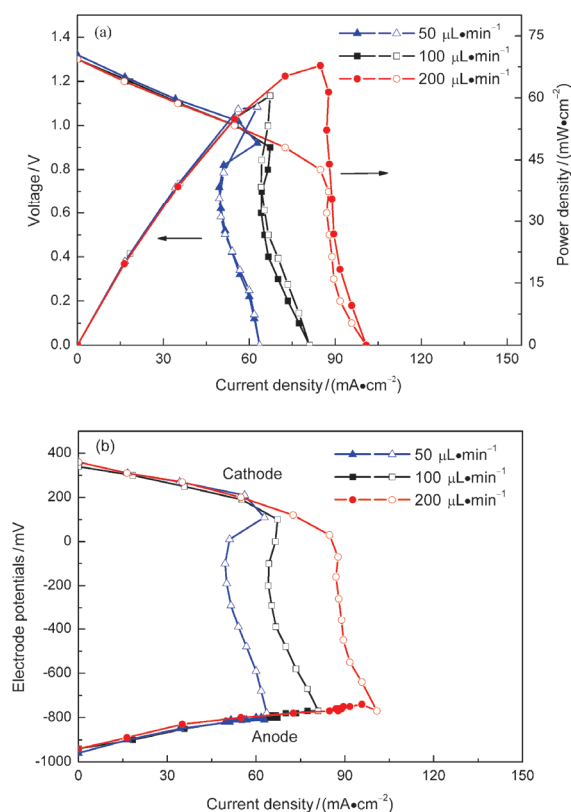


图 1 不同反应物流速下电池性能曲线(a)和阴阳极极化曲线(b)
Figure 1 MFC performance curves (a) and electrode potential curves (b) under the different reactant flow rates

由图 1(b)可知,随着流速的增加,阳极电势变化不大而阴极电势在中高电流密度($>55.2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)下明显提高.这不仅说明此时电池性能主要受阴极制约,也说明电池性能增加是由中高电流密度下阴极电势的增加引起的.反应物流速的增大改善了反应物向电极表面的传质,因此阴极电势有所增加.

此外,三种流速下,中高电流密度区域,随着电池电压的减小,电流密度呈降低或者略微增加的趋势,表明电池内出现明显的传质受限现象^[15,29].由图 1(b)可知,在中高电流密度下,阴极电势突然降低,不仅说明了阴极发生了传质受限现象,也表明电池内发生的传质受限现象是由阴极引起的.这是由于低浓度($0.25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)的铁氰化钾氧化剂无法满足在中高电流密度下阴极电化学反应的物质需求.随着反应物流速的增加,阴极传质受限现象有了明显的改善,电池内发生的传质受限现象有所减轻.

2.2 氧化剂浓度对电池性能的影响

考察铁氰化钾氧化剂浓度(0.25 、 0.5 、 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)对该微流体燃料电池性能的影响,结果如图 2 所示.实验中,阳极燃料为 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HCOONa}$ 溶液,阴极氧化剂为不同浓度的 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液,阴阳极溶液流速均为 $200 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$.

由图 2(a)可知,随着氧化剂浓度的增加,该电池的产电性能明显增强.氧化剂浓度为 $0.25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,电池的最大功率密度为 $67.84 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$,极限电流密度为 $100.80 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$;氧化剂浓度增加至 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,其最大功率密度为 $113.47 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$,极限电流密度为 $206.93 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$,与 $0.25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 下电池性能相比,分别增加了 0.67 倍和 1.05 倍.从图 2(b)可知,随着氧化剂浓度的增大,氧化剂向阴极表面的传质过程增强,阴极电势大幅度提高,阴极性能随之提升,而阳极电势变化不大,因此,此时电池性能的改善可归结于氧化剂浓度的提高增强了阴极性能.当氧化剂浓度由 $0.25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加为 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,阳极电势有所增加;继续增加至 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,阳极电势变化不大.这可能是由于氧化剂浓度的增加,更多的氧化剂扩散至阳极表面,在阳极表面产生了混合电势,造成了阳极性能的下^降^[24].

值得注意的是,三种氧化剂浓度下,电池性能均表现了传质受限现象,而且电池的传质受限是由阴极发生的传质受限引起的.尽管实验中铁氰化钾氧化剂的最高浓度为 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,接近 20°C 下铁氰化钾的最大溶解度 ($1.09 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$),但该浓度不能提供足够多的铁氰根离子,无法满足高电流密度下阴极电化学反应的物质需求.

为了说明铁氰化钾浓度对阴极电化学反应的影响,进行了阴极在不同 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 浓度下的循环伏

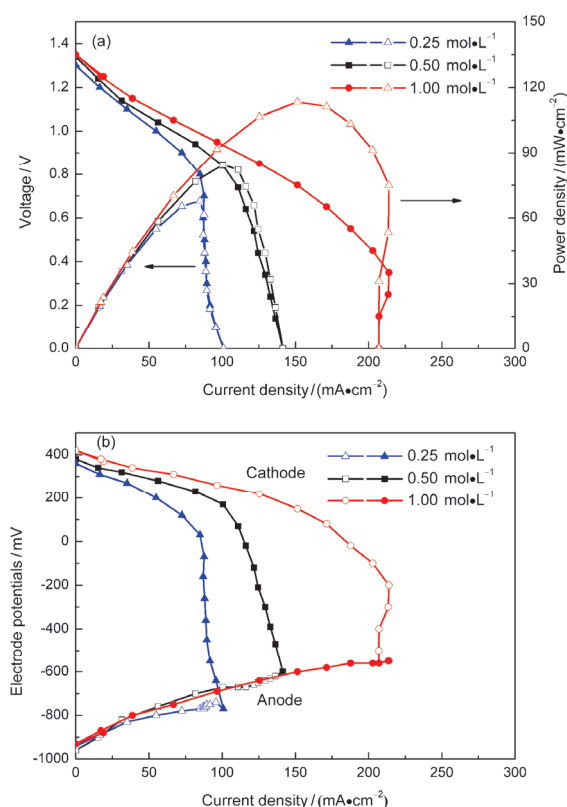


图 2 不同氧化剂浓度下电池性能曲线(a)及电极电势曲线(b)
Figure 2 MFC performance curves (a) and electrode potentials curves (b) under the different oxidant concentrations

安测试和电化学阻抗谱测试,所得的结果分别示于图 3(a)和 3(b)中.从 3(a)可知,随着 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 浓度的提升, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 在阴极表面上的电化学反应电流逐渐增大. $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 浓度为 $0.25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,其还原峰电流密度为 $28.40 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 浓度增加为 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,其还原峰电流密度增大为 $68.80 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$,增加了 1.42 倍.这是由于氧化剂浓度的增加,增强了氧化剂在阴极表面上的电化学反应.图 3(b)示出了阴极在不同 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 浓度下 Nyquist 曲线.随着 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 浓度的增加,高频区域的欧姆阻抗(Nyquist 曲线与横轴实轴的交点)^[30-31]随之降低,这是由于氧化剂浓度的提高,溶液中的离子增多,降低了阴极电极与参比电极之间的溶液阻抗;中频区域的传质阻抗(Nyquist 曲线圆弧部分对应的直径大小)^[30-31]随之降低,这是由于随着氧化剂浓度的增加,阴极的电化学反应随之增强,这也验证了阴极在不同 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 浓度下的循环伏安测试结果;低频区域直线斜率随之降低,此斜率与扩散速率成反比,而且可以作为估计扩散阻力的定性经验参数^[32],这也意味着低频区域的扩散阻力随着氧化剂浓度的增加而降低.由此可知,随着氧化剂浓度的增加,阴极性能随之改善.因此,在 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 浓度为 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,阴极性能为最佳,电池性能达到最优.

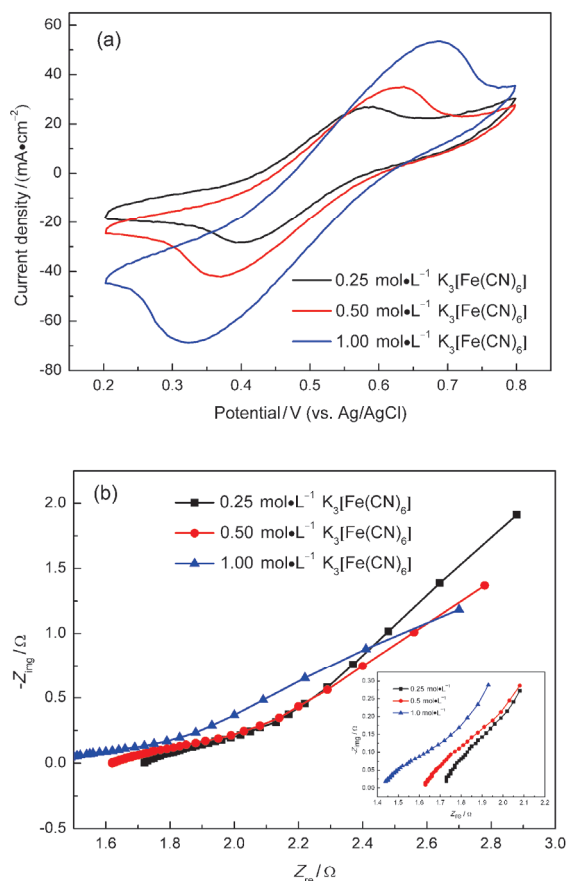


图3 不同氧化剂浓度下阴极循环伏安曲线(a)和电化学阻抗谱的Nyquist图(插入部分是中高频区域的Nyquist图)(b)

Figure 3 The cyclic voltammetry curves (a) and electrochemical impedance spectroscopy curves (the inserted part: medium and high frequency regions of the Nyquist plots) (b) of the cathode under the different oxidant concentrations

2.3 燃料浓度对电池性能的影响

考察甲酸钠燃料浓度(0.5、1.5、3.0、4.5 mol·L⁻¹)对该微流体燃料电池性能的影响,结果如图4所示. 阳极燃料为不同浓度的 HCOONa 溶液, 阴极氧化剂为 1 mol·L⁻¹ $K_3[Fe(CN)_6]$ 溶液, 阴阳极溶液流速均为 200 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$.

由图4(a)可知, 当燃料浓度由 0.5 mol·L⁻¹ 增加至 1.5 mol·L⁻¹ 时, 该电池性能随之增大; 继续增加至 4.5 mol·L⁻¹ 时, 电池性能逐渐下降. 燃料浓度为 0.5 mol·L⁻¹ 时, 电池最大功率密度为 113.47 mW·cm⁻², 极限电流密度为 206.93 mA·cm⁻². 电池性能较低的原因可以归结为较低的甲酸钠浓度不能提供充足的甲酸根离子用以阳极的电化学氧化反应. 当燃料浓度为 1.5 mol·L⁻¹ 时, 该电池性能达到最优, 其最大功率密度为 123.93 mW·cm⁻², 极限电流密度为 220.93 mA·cm⁻². 燃料浓度为 3.0 mol·L⁻¹ 和 4.5 mol·L⁻¹ 时, 该电池的最大功率密度分别为 108.07 mW·cm⁻² 和 80.73 mW·cm⁻², 极限电流密度分别为 167.93 mA·cm⁻² 和 149.93 mA·cm⁻². 燃料浓度

为 1.5 mol·L⁻¹ 时电池的最大功率密度分别为燃料浓度为 0.5、4.5 mol·L⁻¹ 时最大功率密度的 1.09 倍和 1.54 倍.

由图4(b)可知, 燃料浓度由 0.5 mol·L⁻¹ 增加为 1.5 mol·L⁻¹, 燃料浓度的提高增强了燃料向电极表面的传质过程, 阳极电势随之降低, 阳极性能有所改善. 但燃料浓度继续增加至 4.5 mol·L⁻¹, 阳极性能逐渐降低. 这是由于燃料浓度高于 1.5 mol·L⁻¹ 时, 阳极溶液的电导率因燃料浓度较高有所降低^[20,24], 因而提高了阳极电势, 降低了阳极性能. 而且, 燃料浓度越高, 越多的燃料扩散至阴极, 引起阴极溶液 pH 值的增加, 从而造成阴极电势的降低^[33].

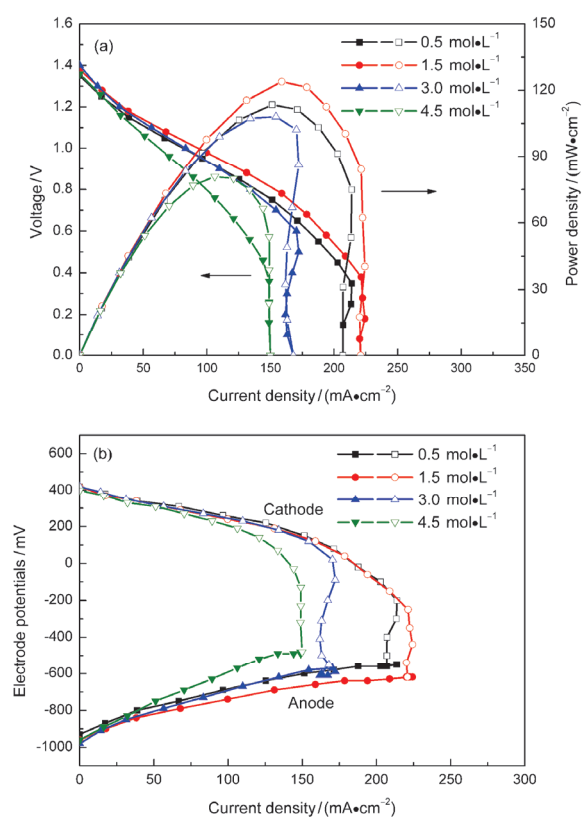


图4 不同燃料浓度下电池性能曲线(a)及电极电势曲线(b)

Figure 4 MFC performance curves (a) and electrode potential curves (b) under the different fuel concentrations

为了说明 HCOONa 浓度对阳极电化学氧化反应的影响, 进行了阳极在不同甲酸钠浓度下的循环伏安测试和电化学阻抗谱测试, 所得的结果分别示于图5(a)和5(b)中. 从图5(a)可知, HCOONa 浓度从 0.5 mol·L⁻¹ 增加至 1.5 mol·L⁻¹, 增强了 HCOONa 在阳极的电化学反应, 因此 HCOONa 在阳极表面上产生的氧化电流增加; 继续增加 HCOONa 浓度至 4.5 mol·L⁻¹ 时, 阳极产生的氧化电流逐渐降低. 这是由于当 HCOONa 浓度高于 1.5 mol·L⁻¹ 时, 过量的甲酸根离子占据了阳极表面上较多的电化学活性反应点, 阻碍了 OH⁻ 离子的吸附, 因此减弱了阳极表面上的电化学氧化反应^[34]. 从图5(b)可知, HCOONa 浓度由 0.5 mol·L⁻¹ 增加为 1.5 mol·L⁻¹ 时, 阳极

在高频区域的欧姆阻抗略微降低,这是由于 HCOONa 浓度的增加提高了阳极溶液的离子强度; HCOONa 浓度继续增加至 $4.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,由于高燃料浓度($>1.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)下阳极溶液电导率下降,增加了阳极电极与参比电极之间的溶液电阻,因此阳极的欧姆阻抗逐渐下降。 HCOONa 浓度从 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加为 $1.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,不仅增强了 HCOONa 在阳极的电化学反应,中频区域的传荷阻抗有所降低,而且改善了 HCOONa 向阳极表面的传质过程,其传质阻抗降低,反映在 Nyquist 图中即低频区域直线部分的斜率有所减小。 HCOONa 浓度继续增加至 $4.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,过量的 HCOONa 溶液不仅阻碍了甲酸钠在阳极表面上的电化学反应,导致其传荷阻抗增大,而且导致溶液电导率下降,使得甲酸根离子向阳极表面的扩散传质更加困难,传质阻抗有所增加。因此,阳极性能随着 HCOONa 浓度的提高呈现先增强再降低的趋势,在 HCOONa 浓度为 $1.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,阳极性能达到最佳。

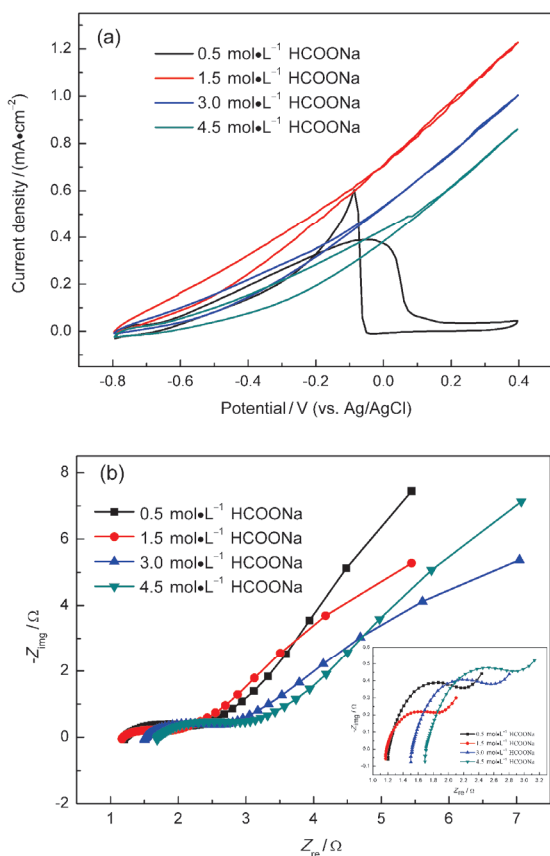


图5 不同燃料浓度下阳极循环伏安曲线(a)和电化学阻抗谱的Nyquist图(插入部分是中高频区域的Nyquist图)(b)
Figure 5 The cyclic voltammety curves (a) and electrochemical impedance spectroscopy curves (the inserted part: the medium and high frequency regions of the Nyquist plots) (b) of the anode under the different fuel concentrations

本工作所提出的直接甲酸钠/铁氰化钾微流体燃料电池的性能与其他直接甲酸/甲酸钠微流体燃料电池的

性能比较,列于附表1(支持信息)。由附表1可知,直接甲酸钠/铁氰化钾微流体燃料电池,其开路电压(1.38 V)低于以 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 为氧化剂的微流体燃料电池(2.0 V);其最大功率密度($123.93 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$)仅次于以 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 为氧化剂微流体燃料电池的最大功率密度($148 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$);其极限电流密度处于中等偏上水平,这是由于 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 作为液态氧化剂的溶解度($1.09 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)较小,仅依靠增加氧化剂浓度以提升极限电流密度的效果有限。

尽管直接甲酸钠/铁氰化钾微流体燃料电池的性能不是最优,但是这种微流体燃料电池采用了液态氧化剂且阴极反应无需催化剂、阴阳极均为碱性介质,拓展了目前采用液态氧化剂的微流体燃料电池的应用范围,使其在无氧或者缺氧环境下可以应用于全碱环境中。

燃料利用率是微流体燃料电池性能的重要指标之一。最大燃料利用率可以由公式(3)^[24]计算得到:

$$\eta = j / (nFC_0Q) \quad (3)$$

式中, η 为最大燃料利用率(%), j 为最大电流(A), n 为 HCOONa 氧化反应转移的电子数($n=2$), F 为法拉第常数($96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$), C_0 为燃料浓度($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), Q 为燃料溶液流速($\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$)。

图6为不同燃料浓度下电池的最大燃料利用率。由图6可知, η 随燃料浓度的增加呈降低的趋势,这一趋势与文献^[35]一致。燃料浓度为 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, η 为 9.97%, 分别是燃料浓度为 1.5、3、4.5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时的 2.86 倍、7.44 倍、12.46 倍。燃料浓度的增加,可以增强燃料在电极上的电化学反应速率,但由于燃料参与的电氧化反应只发生在电极与电解液的界面处,只有靠近电极表面的燃料参与了反应,距离电极较远的燃料并未参与反应,直接从电池流出,因此高燃料浓度下其最大燃料利用率反而较低。 HCOONa 浓度为 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, η 为最大;而燃料浓度为 $1.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,电池性能达到最佳。今后的研究工作中,还需进一步考虑如何平衡最大燃料利用率和电池功率输出。

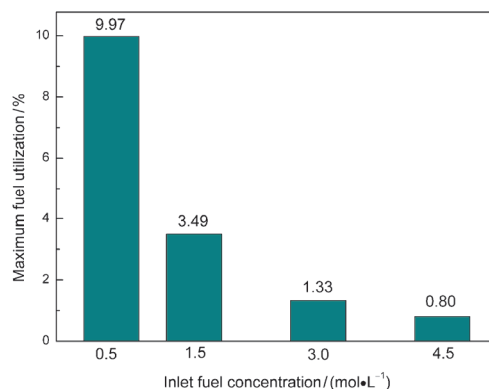


图6 不同燃料浓度下电池的最大燃料利用率
Figure 6 Maximum fuel utilization of MFCs under the different fuel concentrations

2.4 电池放电特性

为获得该微流体燃料电池的稳定运行性能, 对电池在恒电压(0.78 V)下进行放电实验, 结果如图 7 所示. 恒电压放电测试条件为: 反应物流速为 $200 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, 阳极溶液为 $1.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HCOONa} + 2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{NaOH}$, 阴极溶液为 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{NaOH}$. 放电电压是 0.78 V, 为电池在最佳运行条件下最高功率密度所对应的电压. 由图 7 可知, 在整个放电过程中, 放电电流密度从最初放电时的 $124.90 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下降为 $99.57 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 下降了 20.28%. 电流密度的下降可以归结为由于长时间运行阳极催化剂性能有所下降, 从而引起电流密度的降低^[24]. 此外, 电池在 0.78 V 电压下可以持续放电约 2.25 h, 占电池运行时间(2.5 h)的 90%. 综上所述可知, 该微流体燃料电池在放电过程中具有较为稳定的放电性能.

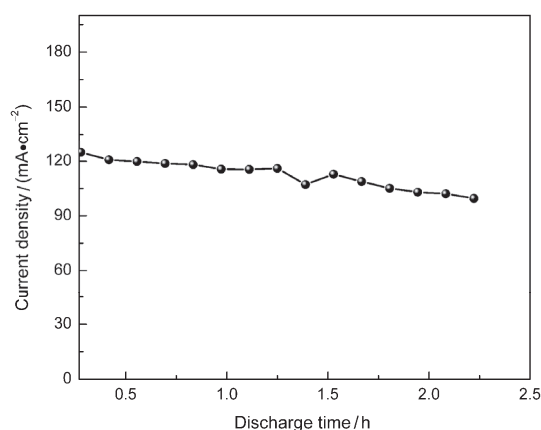


图 7 该微流体燃料电池在恒电压(0.78 V)下的放电曲线

Figure 7 The discharge performance of the MFC under the voltage of 0.78 V

2.5 电池内阻

为了获得电池内阻, 采用电化学阻抗谱法对该微流体燃料电池在开路电压下进行测试. 此时, 反应物流速为 $200 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, 阳极溶液为 $1.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HCOONa} + 2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{NaOH}$, 阴极溶液为 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{NaOH}$.

图 8 示出了以 Nyquist 图表示的开路状态下电池电化学阻抗谱测试结果. Nyquist 图中, 以阻抗的实部为横坐标, 阻抗的负虚部为纵坐标. 由图 8 可知, 测得的 Nyquist 曲线是由一代表着传荷过程的半圆部分(中高频)和一代表着传质过程的直线(低频)构成^[24]. 所构建的等效电路(图 8 插入部分)是由欧姆阻抗(R_s)、传荷阻抗(R_{ct})、传质扩散阻抗(W)以及常相单元(CPE)共同组成, 其中 R_{ct} 与 W 先串联连接, 再与 CPE 并联, 最后与 R_s 串联.

利用 Zview 软件通过等效电路对 Nyquist 曲线进行拟合, 所获得的各部分数值如表 1 所示, 其中 R_t 为电池

总内阻, 是 R_s (欧姆阻抗)、 R_{ct} (传荷阻抗)、 W (传质阻抗)三者之和. 由表 1 可知, R_t 为 18.4Ω , 这一数值与相同结构下电池内阻大小相当^[24]. R_{ct} 为 2.8Ω , 占 R_t 的 15.22%, 较低的 R_{ct} 表明该电池阴阳极表面上的电化学反应较快; R_s 和 W 分别占 R_t 的 43.48% 和 41.30%, 表明这种结构的电池内阻主要受 R_s 和 W 制约. 如果想进一步降低电池内阻以提高电池性能, 可以从降低 R_s 和 W 两方面入手. 降低 R_s 可以通过提高阴阳极电解液浓度实现, 降低 W 可以采用平均孔尺寸更大或者孔隙率更高的多孔材料为电极, 以提高反应物向电极表面上的传质过程.

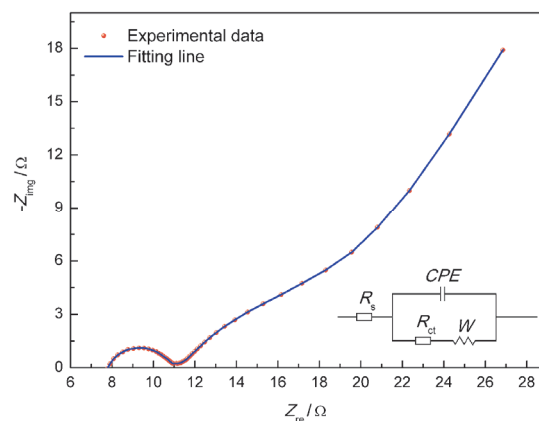


图 8 电池在开路状态下的 Nyquist 图

Figure 8 Nyquist plot of the MFC under the open-circuit voltage

表 1 Nyquist 曲线拟合后所得的各部分数值

Table 1 Individual parameters gained from the Nyquist plot

符号	R_s/Ω	R_{ct}/Ω	W/Ω	CPE/F	R_t/Ω
数值	8	2.8	7.6	1.6×10^{-6}	18.4

3 结论

本工作提出并构建了直接甲酸钠/铁氰化钾微流体燃料电池, 以满足微流体燃料电池在碱性无氧或缺氧环境下应用的需求. 该微流体燃料电池未采用昂贵的质子交换膜、阴极也未负载催化剂, 因此具有成本低廉和制作简单等优点. 研究了反应物流速、氧化剂浓度、燃料浓度对该微流体燃料电池性能的影响. 在流速为 $200 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ 、氧化剂浓度为 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、燃料浓度为 $1.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 该电池的性能达到最佳, 其最高功率密度为 $123.93 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, 极限电流密度为 $220.93 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. 该电池在 0.78 V 的恒电压放电过程中, 电流密度在 2.25 h 内下降了约 20%, 表明该电池在一定电压下可以获得较稳定的放电性能. 通过在开路状态下对电池进行电化学阻抗谱测试, 获得该电池内阻约为 18.4Ω , 其中欧姆阻抗和传质阻抗占总内阻的大部分份额. 今后为进一步提高电池性能, 可以从降低欧姆阻抗和传质阻抗两方面入手降低电池内阻.

4 实验部分

4.1 实验中所用的化学试剂

本实验所用的燃料为甲酸钠, 氧化剂为铁氰化钾, 阴极和阳极支持电解质均为 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液. 阳极溶液是由不同浓度的甲酸钠溶液和 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液组成; 阴极溶液是由不同浓度的铁氰化钾溶液和 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液组成. 实验中所用的化学试剂均为分析纯, 使用前无需进一步纯化. 所用的溶液均由去离子水(电导率约为 $18 \text{ M}\Omega$)配置而成.

4.2 电极的制备

实验中, 采用厚度约为 0.2 mm 碳纸(HCP020N, 上海河森电气有限公司)作为阳极和阴极电极, 其尺寸均为 15 mm (长) $\times 2.0 \text{ mm}$ (宽). 使用前, 碳纸电极依次在去离子水、乙醇溶液中超声振荡 15 min , 以去除碳纸电极内部的杂质. 随后, 为提高碳纸电极的亲水性, 将清洗过的碳纸放置在马弗炉(SX2-2.5-10NP, 上海一恒有限公司)中 450°C 下处理 10 h . 处理过的碳纸电极无需负载催化剂直接用作阴极电极. 阳极电极需负载 Pd 催化剂以促进甲酸钠燃料的氧化反应. 采用电化学沉积法将 Pd 催化剂负载在处理过的碳纸电极上, 利用电化学工作站的三电极体系完成, 即处理过的碳纸电极为工作电极, Ag/AgCl 为参比电极, Pt 片(尺寸为: $10 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$)为对电极. 电镀液是质量分数为 1% PdCl_2 的 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液. 电化学沉积在 0 V (vs. Ag/AgCl 参比电极)电压下进行, 直至电极上 Pd 载量为 $5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ [36]. 阳极电极负载的 Pd 催化剂形貌及其颗粒大小均已经在之前的工作中报道过[22-23].

4.3 微流体燃料电池结构

本工作构建的直接甲酸钠/铁氰化钾微流体燃料电池结构示意图如图 9(a)所示. 该电池是由从上往下依次布置的上盖板、阳极流场板、主流道板、阴极流场板、下底板组成. 位于电池顶部的上盖板上开设 1 个 3 mm 的通孔, 作为阳极溶液进口; 位于电池底部的下盖板上开设 2 个 3 mm 的通孔, 分别作为阴极溶液进口和出口. 其余各板上均开设一个槽道, 其中阴极流场板尾部也开设一个溶液出口, 与下底板溶液出口相对应. 厚度为 1 mm 的主流道板上开设 1 个尺寸为 15 mm (长) $\times 1 \text{ mm}$ (宽)的槽道. 阳极溶液由注射泵输送至上盖板上的燃料进口, 先流入阳极流场板的槽道, 再以穿流方式流过碳纸电极进入主流道板开设的槽道即主流道中; 阴极溶液由注射泵输送至下底板的阴极溶液进口, 先流入阴极流场板的槽道, 再以穿流方式流过碳纸电极进入主流道. 在主流道中, 燃料和氧化剂溶液形成平行层流, 反应后的溶液分别从阴极流场板、下底板的溶液出口流出. 为确保溶液以穿流方式流过电极, 阳/阴极流场板上开设的槽道尺寸应小于碳纸电极尺寸. 电池内流体流动的示意图如图 9(b)所示.

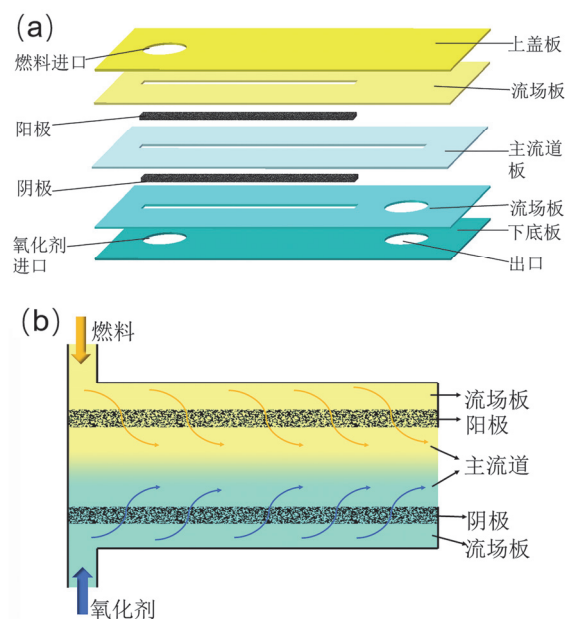


图 9 微流体燃料电池结构示意图(a)和电池内溶液流动示意图(b)
Figure 9 Detailed architecture of the MFC (a) and flowing schematic of the two solutions in the MFC (b)

4.4 微流体燃料电池测试方法

电池性能采用线性扫描伏安法(Linear Sweep Voltammetry, LSV)测量获得, 从电池开路电压扫至 0 V , 扫描速率为 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. 电池功率密度和电流密度均以电极活性面积为基准进行计算得到. 电极活性面积为电极的垂直投影面积 0.15 cm^2 ($15 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$). Ag/AgCl 参比电极($+0.198 \text{ V}$ vs. SHE, 饱和 KCl 溶液)放置在电池出口. 阴极电势利用数据采集装置(Agilent 34972 A, USA)通过测量阴极电极与参比电极之间的电势差获得. 阳极电势是由阴极电势减去电池电压获得. 电池内阻利用电化学阻抗谱(EIS)获得, 施加的频率为 1 MHz 到 50 mHz , 振幅为 10 mV . 电池的放电性能通过在电池两端施加恒定电压获得. 以上的电化学测试均依靠电化学工作站(Zahner Zennium, 德国)完成, 且均在两电极测试体系中进行, 即以阴极电极为工作电极, 阳极电极和参比电极为对电极.

阳极在不同甲酸钠浓度下和阴极在不同铁氰化钾浓度下的循环伏安测试和电化学阻抗谱测试条件在支持信息中体现.

所有实验均在 $(293 \pm 2) \text{ K}$ 下进行, 而且至少测量 3 次以获得可靠的实验结果.

References

- [1] Feng, L. L.; Tang, S. Y.; Chen, Y.; Li, S.; Li, T. Y.; Li, X. G. *Sci. China Chem.* **2021**, *51*, 1018 (in Chinese). (冯利利, 汤思遥, 陈越, 李栓, 李彤岩, 李星国, 中国科学: 化学, **2021**, *51*, 1018.)
- [2] Zhong, G. Y.; Wang, H. J.; Yu, H.; Peng, F. *Acta Chim. Sinica* **2017**, *75*, 943 (in Chinese). (钟国玉, 王红娟, 余皓, 彭峰, 化学学报, **2017**, *75*, 943.)

- [3] Wang, J.; Ding, W.; Wei, Z. D. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2021**, *37*, 2009094 (in Chinese). (王健, 丁炜, 魏子栋, 物理化学学报, **2021**, *37*, 2009094.)
- [4] Tian, H. X.; Qin, P. L.; Li, K.; Zhao, Z. *J. Clean. Prod.* **2020**, *261*, 120813.
- [5] Wang, R.; Liu, Z. K.; Yan, C.; Qie, L.; Huang, Y. H. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2022**, *38*, 2203043 (in Chinese). (汪茹, 刘志康, 严超, 伽龙, 黄云辉, 物理化学学报, **2022**, *38*, 2203043.)
- [6] Sharaf, O. Z.; Orhan, M. F. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2014**, *32*, 810.
- [7] Brushett, F. R.; Jayashree, R. S.; Zhou, W. P.; Kenis, P. J. A. *Electrochim. Acta* **2009**, *30*, 7099.
- [8] Zhao, M.; Shi, W. Y.; Wu, B. B.; Liu, W. M.; Liu, J. G.; Xing, D. M.; Yao, Y. F.; Hou, Z. J.; Ming, P. W.; Zou, Z. G. *Electrochim. Acta* **2015**, *153*, 254.
- [9] Ferrigno, R.; Stroock, A. D.; Clark, T. D.; Mayer, M.; Whitesides, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12930.
- [10] Liu, L. B.; Ye, D. D.; Li, J.; Zhu, X.; Fu, Q.; Zhang, L.; Chen, R.; Zhang, Q. R. *Chin. Sci. Bull.* **2017**, *62*, 3821 (in Chinese). (刘林波, 叶丁丁, 李俊, 朱恂, 付乾, 张亮, 陈蓉, 张倩茹, 科学通报, **2017**, *62*, 3821.)
- [11] Mu, A. P.; Ye, D. D.; Chen, R.; Zhu, X.; Liao, Q. *J. Chem. Ind. Eng.* **2020**, *71*, 3278 (in Chinese). (穆媛萍, 叶丁丁, 陈蓉, 朱恂, 廖强, 化工学报, **2020**, *71*, 3278.)
- [12] Kundu, A.; Jang, J. H.; Gil, J. H.; Jung, C. R.; Lee, H. R.; Kim, S. H.; Ku, B.; Oh, Y. S. *J. Power Sources* **2007**, *170*, 67.
- [13] Morse, J. D. *Int. J. Energy Res.* **2007**, *31*, 576.
- [14] Choban, E. R.; Markoski, L. J.; Wieckowski, A.; Kenis, P. J. A. *J. Power Sources* **2004**, *128*, 54.
- [15] Jayashree, R. S.; Gancs, L.; Choban, E. R.; Primak, A.; Natarajan, D.; Markoski, L. J.; Kenis, P. J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16758.
- [16] Zhi, P.; Liu, Z.; Jiao, K.; Du, Q. *Electrochim. Acta* **2021**, *392*, 139024.
- [17] Ma, Q.; Duan, Z.; Zhi, P.; Ma, J.; Du, Q.; Jiao, K.; Liu, Z. *Int. J. Green Energy* **2022**, <https://doi.org/10.1080/15435075.2022.2075227>.
- [18] Kjeang, E.; Michel, R.; Harrington, D. A.; Sinton, D.; Djilali, N. *Electrochim. Acta* **2008**, *54*, 698.
- [19] Kjeang, E.; Brolo, A. G.; Harrington, D. A.; Djilali, N.; Sinton, D. *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, B1220.
- [20] López-Montesinos, P. O.; Yossakda, N.; Schmidt, A.; Brushett, F. R.; Pelton, W. E.; Kenis, P. J. A. *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *196*, 4638.
- [21] Zeng, L.; Sun, J.; Zhao, T. S.; Ren, Y. X.; Wei, L. *Int. J. Hydrogen Energy* **2020**, *45*, 12565.
- [22] Liu, C. M.; Liu, L.; Wang, X. T.; Xu, B.; Lan, W. J. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2018**, *57*, 13557.
- [23] Liu, C. M.; Liao, Q.; Zhu, X.; Yang, Y. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2018**, *57*, 1756.
- [24] Lan, Q.; Ye, D. D.; Zhu, X.; Chen, R.; Liao, Q.; Zhang, T.; Zhou, Y. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2021**, *9*, 5623.
- [25] Nadal, M.; Schuhmacher, M.; Domingo, J. *Sci. Total Environ.*, **2004**, *321*, 59.
- [26] Liu, C. M.; Liu, H. H.; Liu, L. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2019**, *14*, 4557.
- [27] Rabaey, K.; Lissens, G.; Siciliano, S. D.; Verstraete, W. *Biotechnol. Lett.* **2003**, *25*, 1531.
- [28] Ucar, D.; Zhang, Y.; Angelidaki, I. *Front. Microbiol.* **2017**, *8*, 643.
- [29] Krishnamurthy, D.; Johansson, E. O.; Lee, J. W.; Kjeang, E. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 10019.
- [30] Yue, L.; Li, W.; Sun, F.; Zhao, L.; Xing, L. *Carbon* **2010**, *48*, 3079.
- [31] Yao, C.; Zhang, H.; Liu, T.; Li, X.; Liu, Z. *J. Power Sources* **2012**, *218*, 455.
- [32] Wang, X. Y.; Yan, J.; Yuan, H. T.; Zhang, Y. S.; Song, D. Y. *Int. J. Hydrogen Energy* **1999**, *24*, 973.
- [33] Amirdehi, M. A.; Gong, L.; Khodaparastagarabad, N.; Logan, B. E.; Greener, J. *J. Power Sources* **2021**, *128*, 54.
- [34] Su, X. Y. *Ph.D. Dissertation*, Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong, **2021**.
- [35] Zhang, H.; Xuan, J.; Xu, H.; Leung, M. K. H.; Leung, D. Y. C.; Zhang, L.; Wang, H. Z.; Wang, L. *Appl. Energy* **2013**, *112*, 1131.
- [36] Zhang, T.; Yu, C.; Zhu, X.; Ye, D. D.; Yang, Y.; Chen, R.; Liao, Q. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2021**, *60*, 1526.

(Cheng, B.)