

新材料与新技术

葡萄糖循环电解制氢性能研究

王梦娇^{1,2} 高文君^{1,2} 王桂洲^{1,2,3} 张秩鸣^{1,2} 孙振新^{1,2} 徐冬^{1,2} 郭桦^{1,2}(1. 国电新能源技术研究院有限公司, 北京 102209; 2. 发电系统功能材料北京市重点实验室, 北京 102209;
3. 华北电力大学能源动力与机械工程学院, 北京 102206)

摘要 为了研究葡萄糖循环电解制氢性能,在液体催化燃料电池的基础上,搭建了葡萄糖电解制氢系统,对比研究了加热反应时长及反应次数对系统电解制氢性能的影响。结果表明:阳极电解液在 120℃ 下加热 24h 后,电解制氢系统在常温及 1V 恒电压下的初始电流密度可达 232mA/cm²,且首次电解制氢的制氢量达到 173mL。当阳极电解液在相同温度下加热不同时长时,随着加热反应时长缩短,葡萄糖的制氢效果逐渐变差;随着阳极电解液循环加热反应次数增加,虽然系统的制氢量逐渐减小,但分解后的葡萄糖仍有一定的制氢效果,验证了葡萄糖循环电解制氢的可行性。

关键词 制氢,葡萄糖,电解,循环

Performance analysis of hydrogen production from glucose with cyclic reaction electrolysis

Wang Mengjiao^{1,2} Gao Wenjun^{1,2} Wang Guizhou^{1,2,3} Zhang Zhiming^{1,2}
Sun Zhenxin^{1,2} Xu Dong^{1,2} Guo Hua^{1,2}(1. Guodian New Energy Technology Research Institute Co., Ltd., Beijing 102209;
2. Beijing Key Laboratory of Power Generation System Functional Material, Beijing 102209;
3. School of Energy, Power and Mechanical Engineering, North China Electric Power University, Beijing 102206)

Abstract In order to study the hydrogen production performance from glucose with cyclic reaction electrolysis, a glucose electrolysis hydrogen production system on the basis of liquid-catalyst fuel cell was set up. The effect of heating duration and reaction times on the hydrogen production performance was comparatively studied. The results shown that after the anolyte was heated under 120℃ for 24h, the initial current density and the amount of hydrogen production were 232mA/cm² and 173mL respectively with the constant voltage (1V). Besides, the hydrogen production performance will be worse if the heating duration decreased. The degradation product of glucose also can be the material to produce hydrogen, which verified the feasibility of hydrogen production from glucose with cyclic reaction-electrolysis.

Key words hydrogen production, glucose, electrolysis, circulation

作为一种重要的可再生能源,氢能的开发和利用已经成为科研及产业领域的热点。根据产氢原料不同,氢气的制备主要有水分解制氢、化石燃料制氢和生物制氢这 3 种技术。水作为自然界中最丰富的资源之一,用水来制氢不仅原料充足,而且对环境无污染。根据分解技术的不同,水分解制氢技术目前主要包括电解水制氢、光解水制氢等^[1]。其中,电解水制氢技术已实现工业化应用,其原理是在电驱动

下,电解池中的水在阴极还原成氢气,阳极氧化成氧气。电解水制氢是一种较成熟的传统制氢方法,该技术的优点是工艺简单、氢气产品纯度高;缺点是制备 1Nm³ 的氢气一般需要消耗 4kWh 以上的电量,耗电量较高^[2]。目前对于光解水制氢的研究主要包括光电催化制氢和光催化分解水制氢,核心技术均是利用半导体光催化材料分解水制氢^[3-4]。光解水制氢实现了对可再生能源太阳能的利用,是一种较

基金项目:北京市科技重大专项(Z171100002017021);国家能源集团重点科技项目(2017B1BE00100)

作者简介:王梦娇(1986-),女,博士,主要从事电解生物质制氢研究。

为理想的太阳能利用方式,但目前光解水制氢过程仍受制于低能量转化效率这个瓶颈问题,距工业化应用还有很长的一段路要走^[3]。以煤、石油及天然气等化石燃料为原料制取氢气是当今制取氢气主要的方法,目前我国 95% 以上的氢气是通过化石燃料重整工艺生产^[5-7]。然而随着化石燃料的枯竭和环境污染日益加剧,以化石燃料为源头的氢能源制备方法终究难以长久持续,在未来会被可持续、更清洁的制氢方法所取代。生物质能的可再生特性与“碳中和”特性使其在低碳经济中具有重要作用。传统的生物质制氢技术主要有热化学法和生物法两种^[8-9],而热化学法制氢存在能耗高、贵金属催化剂导致的制氢成本高和氢气分离纯化困难等问题,生物法存在着反应速率低、不易规模化等问题。

液相催化电解生物质制氢方法是一种新型的以生物质为原料的制氢技术,其通过改进液体催化燃料电池^[10-13],将生物质原料在加热或光照条件下、通过弱电流电解得到氢气^[14-16]。该液相催化电解生物质制氢方法可将几乎所有生物质原料直接电解制氢,原料无需纯化,突破生物质无法直接电解制氢的限制;其次,该电解生物质制氢方法需克服的电极电势 0.6V 远低于水电解的标准电势 1.23V,使得产生 1Nm³ 氢气所消耗的电能为 1.4kWh,相比电解水制氢电耗大幅降低^[14];同时,该电解生物质制氢方法在阳极电解液中使用水溶性多金属氧酸盐作为催化剂,而在阳极不再使用铂等贵金属,降低了制氢成本,并避免了贵金属中毒的问题。因此与其他制氢方法相比,该电解生物质制氢方法具有反应温度低、能耗低等优点,表现出非常好的开发潜力^[9,17]。目前对于该制氢技术的研究多是在电解过程中使电解液保持 80℃ 加热^[14,17],而常温下的电解生物质制氢效果还未知。

本研究以工业葡萄糖为生物质原料,以磷钼酸为催化剂,在液体催化燃料电池的基础上^[12-13,18-20]将葡萄糖在常温下进行电解制氢,分析在生物质原料和催化剂质量一定的条件下,葡萄糖多次循环电解制氢的性能,并研究催化加热反应时长对葡萄糖循环电解制氢性能的影响。

1 实验部分

1.1 电解液制备

本实验选用工业葡萄糖作为生物质原料,以磷钼酸作为催化剂。取一定量的磷钼酸加水稀释,配

制成浓度为 0.2mol/L 的磷钼酸水溶液,在其中加入 0.75g 工业葡萄糖样品,并将混合溶液搅拌均匀后作为阳极电解液。取一定量的磷酸加水稀释为 1mol/L,作为阴极电解液。

1.2 电解槽组装

电解槽是葡萄糖电解制氢系统中的核心设备,主要由电极板、膜电极、集电板和端板组成。电极板包括阳极电极板和阴极电极板,均由石墨构成,且电极板内侧均带有蛇形流道,其有效面积为 0.0225m×0.0225m。膜电极置于阳极电极板和阴极电极板之间,其材质为质子交换膜(Nafion 115,美国杜邦公司),且单侧涂覆 Pt/C 涂层。膜电极涂覆 Pt/C 涂层的一侧与阴极电极板的流道紧密接触,而未涂覆 Pt/C 涂层的一侧与阳极电极板的流道紧密接触。集电板放置于两片电极板外侧,包括阳极集电板和阴极集电板。在集电板的外侧放置塑料端板,用于坚固电解槽,防止电解液泄漏。

1.3 制氢系统搭建

葡萄糖电解制氢系统见图 1。由图可见,主要由直流电源、电解槽、反应釜、阳极储液罐、阴极储液罐、气液分离罐和循环泵组成。葡萄糖在反应釜中被磷钼酸反应后的产物输入阳极储液罐,完成电解制氢过程后再输回反应釜中,实现磷钼酸的循环利用。将直流电源接在阳极集电板与阴极集电板之间,使用聚四氟乙烯管将电解槽的阳极电极板与阳极储液罐连接,并将电解槽的阴极电极板与阴极储液罐、气液分离罐连接。利用循环泵分别实现阳极电解液和阴极电解液在电解过程中的循环流动。

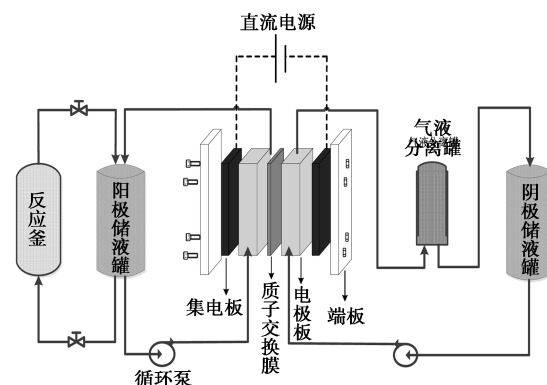


图 1 葡萄糖电解制氢系统示意图

在加热条件下,反应釜中的葡萄糖被磷钼酸氧化降解,电子由葡萄糖转移至磷钼酸,同时磷钼酸被还原为含氢磷钼酸。将反应产物输入阳极储液罐中。在外部直流电源作用下,含氢磷钼酸释放出氢

离子和电子。氢离子和电子分别通过质子交换膜和外部电路到达阴极,并结合生成氢气。含氢磷钼酸失去氢离子和电子后又重新转化为磷钼酸。通过整个加热与电解过程,葡萄糖内的化学能转化为氢能,而磷钼酸仅作为催化剂和电荷载体,没有任何质量损失。

1.4 实验测试

将阳极电解液置于反应釜中,在 120°C 下持续加热 24h,冷却至室温后输入阳极储液罐,并取等量的阴极电解液,放入阴极储液罐,以进行电解制氢测试。在室温条件下,接通直流电源,采用排水法在气液分离罐中收集制氢系统产生的氢气并检测产氢量。在电化学工作站上采用恒压法(1V)测试电流的变化情况。

整个制氢系统接通直流电源后,可看到阴极排液管中混合有气泡,同时集气系统开始收集氢气,电化学工作站上开始记录电流、电压数据。

2 结果与讨论

2.1 电解时间对电流密度和制氢量的影响

将配制好的阳极电解液在 120°C 下持续加热 24h 后再在室温下进行电解制氢 1h 的整个过程作为 1 次电解制氢循环,随后再将阳极电解液放入加热装置在 120°C 下持续加热 24h,加热完成后在室温下进行第 2 次电解制氢。按此步骤反复共进行 3 次加热-电解制氢循环。在 3 次电解制氢过程中,电解时间对电流密度和制氢量的影响见图 2。

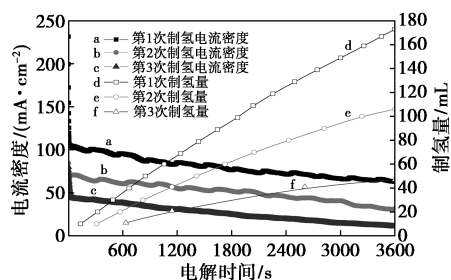


图 2 电解时间对电流密度和制氢量的影响

由图可知,3 次电解制氢过程中的初始电流密度分别为 $232\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $84\text{mA}/\text{cm}^2$ 和 $80\text{mA}/\text{cm}^2$,因此随着阳极电解液加热反应次数的增加,电解制氢过程的初始电流密度逐渐减小;同时,对每次制氢过程来说,随着电解制氢过程的进行,电流密度先是急剧下降,随后下降趋势减缓。总的来说,第 1 次电解制氢过程的电流密度始终大于第 2 次和第 3 次电解制氢过程的电流密度。

由图还可见,第 1 次电解制氢过程的制氢量最大,为 173mL ,第 2 次和第 3 次电解制氢过程的制氢量依次减小,分别为 106mL 和 47mL 。其次,第 1 次制氢过程的制氢量增大趋势较为稳定,而第 2 次和第 3 次制氢过程的制氢量增大趋势逐渐减缓。这都表明,葡萄糖与磷钼酸第一次反应后的制氢效果最好,且随着加热反应次数增加,葡萄糖的制氢效果越来越差。原因主要是原始的葡萄糖与磷钼酸的反应活性较高,而葡萄糖产生的小分子有机物与磷钼酸的反应活性较差,导致制氢效果也较差,但葡萄糖被磷钼酸降解产生的小分子有机物仍有一定的制氢效果。

2.2 加热反应时长对电流密度/制氢量的影响

将配制好的阳极电解液在 120°C 下分别加热 18h 和 12h 后,再在室温下分别进行电解制氢 1h,且各自分别进行 3 次电解制氢循环过程,与阳极电解液加热 24h 后的电解制氢过程进行对比,以研究阳极电解液加热反应时长对系统制氢性能的影响,结果见图 3。

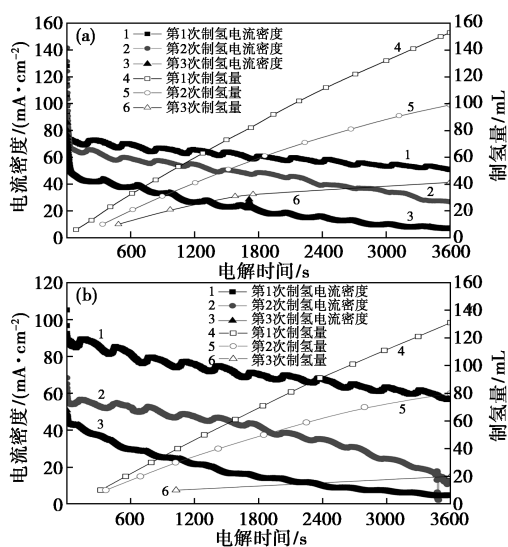


图 3 阳极电解液加热反应时长对系统制氢性能的影响

[(a)18h;(b)12h]

由图可知,阳极电解液在 120°C 下加热 18h 或 12h 下的 3 次循环电解制氢过程的电流密度随电解时间的变化趋势与加热 24h 一致,即不论阳极电解液加热反应时间多长,随着加热反应次数增加,电解制氢过程的初始电流密度均逐渐减小;同时,对每次电解制氢过程来说,随着电解制氢过程的进行,电流密度先是急剧下降,随后下降趋势减缓;另外,对比阳极电解液分别加热 12h、18h 和 24h 后 3 次制氢过

程的电流密度随电解时间的变化曲线,可以发现,对于加热 12h、18h 和 24h,其每次加热后的第 1 次制氢过程的初始电流密度分别为 $111\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $126\text{mA}/\text{cm}^2$ 和 $232\text{mA}/\text{cm}^2$,即随着加热时间延长,制氢过程的初始电流密度逐渐增大,这表明葡萄糖中的有机质逐渐溶解到磷钼酸溶液中,与磷钼酸分子发生氧化反应,电子从有机质中转移到磷钼酸分子上,随着加热时间延长,磷钼酸的还原程度逐渐提高。

对比图 2、图 3 可知,阳极电解液加热 12h 和 18h 后 3 次循环电解制氢过程的制氢量随电解时间的变化趋势与加热 24h 一致,即不论阳极电解液加热反应时间多长,随着加热反应次数增加,制氢过程的制氢量都逐渐减小;其次,对比阳极电解液分别加热 12h、18h 和 24h 后第 1 次制氢过程的制氢量随电解时间的变化情况,3 个不同加热时间下第 1 次电解制氢的制氢量分别为 131mL、153mL 和 173mL,即随着加热时间延长,电解制氢过程的制氢量逐渐增大。原因在于,随着阳极电解液加热时间延长,葡萄糖被磷钼酸氧化所释放的 H^+ 数增多, H^+ 在外加电源的作用下通过质子交换膜,并在阴极获得电子生成的氢气量也增多。

3 结论

以磷钼酸氧化降解葡萄糖为反应机理,将葡萄糖进行室温下电解制氢,验证了葡萄糖循环电解制氢的可行性。将阳极电解液进行加热反应-电解制氢循环,对比研究了加热反应次数及加热反应时长对系统电解制氢性能的影响。实验结果表明,葡萄糖与磷钼酸第一次加热反应后的电解制氢效果最好,且随着加热反应次数增加,葡萄糖的制氢效果变差;其次,在加热温度一定的前提下,加热反应时长越大,葡萄糖的制氢效果越好,当阳极电解液在 120°C 下加热 24h 后,电解制氢过程中的初始电流密度可达 $232\text{mA}/\text{cm}^2$,且第 1 次电解制氢过程的制氢量达到 173mL。

参考文献

[1] 朱俏俏,程纪华.氢能制备技术研究进展[J].石油石化节能,2015,5(12):51-54.
[2] 王小美,李志扬,朱昱,等.甲醇重整制氢方法的研究[J].化工新型材料,2014,42(3):42-44.
[3] 谢英鹏,王国胜,张恩磊,等.半导体光解水制氢研究:现状、挑

战及展望[J].无机化学学报,2017,33(2):177-209.
[4] 路彦丽,王梦幻,张汀兰,等.改性 TiO_2 光催化水解制氢的研究进展[J].化工新型材料,2018,46(3):10-13.
[5] 俞红梅,衣宝廉.电解制氢与氢储能[J].中国工程科学,2018,20(3):58-65.
[6] 迟军,俞红梅.基于可再生能源的水电解制氢技术(英文)[J].催化学报,2018,39(3):390-394.
[7] 郝树仁,李言浩,程玉春,等.甲醇蒸汽转化制氢技术[J].精细化工,1998,15(5):54-56.
[8] 陈冠益,孔韡,徐莹,等.生物质化学制氢技术研究进展[J].浙江大学学报(工学版),2014,48(7):1318-1328.
[9] 杨琦,苏伟,姚兰,等.生物质制氢技术研究进展[J].化工新型材料,2018,46(10):247-250.
[10] Wu W, Liu W, Mu W, et al. Polyoxometalate liquid-catalyzed polyol fuel cell and the related photoelectrochemical reaction mechanism study[J]. Journal of Power Sources, 2016, 318: 86-92.
[11] Liu W, Mu W, Liu M, et al. Solar-induced direct biomass-to-electricity hybrid fuel cell using polyoxometalates as photocatalyst and charge carrier[J]. Nature Communications, 2014, 5(2):3208.
[12] Zhang Z, Liu C, Liu W, et al. Direct conversion of sewage sludge to electricity using polyoxometalate catalyzed flow fuel cell[J]. Energy, 2017, 141: 1019-1026.
[13] Gong J, Liu W, Du X, et al. Direct conversion of wheat straw into electricity with a biomass flow fuel cell mediated by two redox ion pairs[J]. ChemSusChem, 2017, 10(3):506.
[14] Liu W, Cui Y, Du X, et al. High efficiency hydrogen evolution from native biomass electrolysis[J]. Energy & Environmental Science, 2016, 9(2):467-472.
[15] Du X, Liu W, Zhang Z, et al. Low-energy catalytic electrolysis for simultaneous hydrogen evolution and lignin depolymerization[J]. ChemSusChem, 2017, 10(5):847-854.
[16] Le Y, Wei L, Zhe Z, et al. Hydrogen evolution from native biomass with $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ redox couple catalyzed electrolysis[J]. Electrochimica Acta, 2017, 246: 1163-1173.
[17] 杨琦,苏伟,姚兰,等.高效液相催化电解葡萄糖制氢过程研究[J].现代化工,2018,38(7):150-153.
[18] Zhang Z, Liu C, Liu W, et al. Innovative design of coal utilization-a green pathway for direct conversion of coal to electricity through flow fuel cell technology[J]. Applied Energy, 2017, 200: 226-236.
[19] 吴伟兵,李建,刘聪敏,等.基于水溶性多金属酸盐的光催化燃料电池[J].高等学校化学学报,2017,38(6):1082-1089.
[20] 李雄威,刘聪敏,徐冬,等.生物质液体催化燃料电池的电化学模型[J].可再生能源,2018,36(8):1113-1118.