

高效液相催化电解葡萄糖制氢过程研究

杨琦¹, 苏伟^{1,2*}, 姚兰¹, 孙艳³

(1. 天津大学化工学院, 天津 300072; 2. 天津市膜科学与海水淡化重点实验室, 天津 300072;
3. 天津大学理学院, 天津 300072)

摘要: 选取多金属氧酸盐(POM)为液相催化剂,在较低温度下,利用质子交换膜燃料电池电解葡萄糖制取氢气,探究预处理过程中加热温度、加热时间和溶液 pH 对加热诱导反应的影响。与传统电解法制氢不同的是采用 POM 作为液相催化剂和电荷转移体,而非贵金属催化剂。结果表明,在加热温度为 100℃、加热时间为 4 h 的条件下,反应前后调节溶液 pH,电解葡萄糖制氢的效果最优,产氢量与时间呈线性关系,且产氢过程中电压稳定。当电流密度为 0.2 A/cm² 时,产生 1 标准立方米 H₂ (Nm³) 消耗的电能是 1.755 kWh,是电解水电能消耗的 42.48%。

关键词: 制氢; 葡萄糖; 燃料电池; 液相催化; 电解

中图分类号: TM911.4

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)07-0150-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.07.034

High efficient hydrogen evolution from glucose electrolysis over liquid phase catalyst

YANG Qi¹, SU Wei^{1,2*}, YAO Lan¹, SUN Yan³

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

2. Tianjin Key Laboratory of Membrane and Desalination Technology, Tianjin 300072, China;

3. School of Science, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: With aqueous polyoxometalates (POM) as liquid phase catalyst, hydrogen can be generated from electrolysis of glucose by using proton exchange membrane fuel cell at low temperature. The effects of heating temperature, heating time and pH of solution in the pretreatment process on the heating induced reaction are investigated. This method uses POM as both liquid catalyst and charge carrier instead of noble-metal catalyst used in traditional glucose electrolysis methods. The results show that the hydrogen evolution from glucose electrolysis can reach the best efficiency when the heating temperature is at 100℃, the heating lasts for 4 h and the pH is adjusted before and after the reaction. Hydrogen production has the linear relationship with time and the voltage remains stable during the H₂ generation process. Production of one normal cubic meter of hydrogen only consumes 1.755 kWh under a current density of 0.2 A·cm⁻², which is around 42.48% of the power consumption for the water electrolysis method.

Key words: hydrogen production; glucose; fuel cells; liquid phase catalysis; electrolysis

随着化石能源消耗的日益增多以及由其引发环境问题的日益尖锐,开发新型可再生能源显得尤为重要^[1]。目前,化石能源的消耗占全球能源消耗的 87%^[2]。化石能源的储量有限,燃烧后产生大量的温室气体,加剧了温室效应,研究者不得不将目光投向清洁可再生能源的开发和利用。氢是地球上最清洁的能源,其燃烧产物是水,可以实现产物的“零排放”^[3]。氢的燃烧热值高达 142.3 kJ/kg^[4],其燃烧产生的热量相当于汽油燃烧产热的 3 倍。因此,氢作为清洁、高效、可再生的能源具有很好的开发前景。

工业上主要的制氢方法有电解水法、化学法、生物法等^[5]。电解水技术制氢工艺简单,产品纯度高,利用该方式制得的氢气占世界氢气总产量的 5%。电解水制氢法消耗大量的电能,制氢的成本过高^[6-8]。化学法制氢技术(如气化、催化裂化、烃类重整等)是目前最经济的制氢技术^[9-11]。化学法制

氢产量大、技术成熟、适合大规模生产,但热效率低、产物不纯、催化剂的持久性差,而且在制氢过程中需要消耗大量的化石燃料,不具有可再生性,产生大量的二氧化碳,对环境造成很大的影响^[12-13]。生物法制氢的工艺流程简单,具有清洁、节能和不消耗矿物资源等诸多优点^[14]。但由于生物法是利用微生物或细菌来降解生物质,降解时间长,氢气的产率低,可控制能力差,运行成本高,难以实现工业化生产。

电解制氢法是一种产生纯氢气快速而又便利的方法,利用燃料电池电解生物质或生物质衍生物是一个新的研究领域。Liu 等^[15]最近报道了一种在较低温度下直接电解生物质提取氢气的新方法,可以实现生物质能向氢能转化的新途径。电解过程不仅操作简单,而且节省大量的能耗,当采用硅钨酸作为光催化剂时,电解过程中能量消耗仅仅是电解水能量消耗的 16.7%。传统的电解法均采用贵金属催

收稿日期:2017-12-28;修回日期:2018-05-08

作者简介:杨琦(1993-),女,硕士,研究方向为电化学,15102256216@163.com;苏伟(1974-),男,博士,副研究员,研究方向为高效液相催化电解醇类制氢,通讯联系人,suweihb@tju.edu.cn。

剂,贵金属催化剂在低温下不能有效切割 C—C 键,不适用于高分子质量燃料,并且贵金属催化剂不耐燃料中的杂质,容易被毒化^[16-18]。POM 是水性金属氧化物簇,不仅用于光催化水裂解过程^[19],在电解水过程中也可以作为电子耦合质子的缓冲区^[20-21]。不像贵金属催化剂,POM 可以耐燃料中的大多数的有机物和无机物。POM 在电解过程作为催化剂和电荷载体,在较低温度下直接将生物质氧化产生氢气。葡萄糖分子含有 5 个羟基,是一种典型的羟基醛,容易与 POM 发生氧化还原反应,因此,笔者选取葡萄糖作为模型物,探究预处理温度、加热时间和溶液 pH 对葡萄糖- PMo_{12} 溶液加热诱导反应的影响。

1 实验

1.1 阳极溶液预处理

选取具有代表性的杂多酸-磷钼酸(简称 PMo_{12})为燃料电池的催化剂,选取葡萄糖为燃料。首先,计算 PMo_{12} 与葡萄糖的量,溶解在 DI 水(去离子水)中,用 85% 的磷酸将混合液的 pH 调成 0.3,得到一个黄色的溶液。然后将该黄色溶液置于黑暗的条件下,将混合液温度控制在 100°C 。为了减少水分的蒸发损失,采用冷凝管回流装置。反应 4 h 后,葡萄糖被 PMo_{12} 氧化,溶液颜色逐渐由黄色变为深蓝色,说明氧化态 PMo_{12} 得到电子转化为还原态 PMo_{12} 。用 NaOH 将溶液的 pH 调节成 3。在反应期间,每隔 40 min 取样,将溶液稀释成 1 mmol/L,用紫外分光光度计测量 PMo_{12} 的还原度。

1.2 实验装置

燃料电池的极板是由 2 块高密度的 3D 石墨电极构成,在石墨电极表面刻有 2 mm 宽、10 mm 深、5 mm 长的流道(流场总的几何面积是 1 cm^2)。石墨毡在使用之前需要进行预处理,先配置浓硫酸和浓磷酸体积比为 3:1 的混合液(混合液温度控制在 50°C),将石墨毡放入混合液中浸泡 30 min,然后用 DI 水清洗石墨毡直至 pH 为中性后将其放入温度为 80°C 的烘箱内烘干。最后将烘干后的石墨毡剪成 2 mm 宽、10 mm 长后放入流道。Naffion 115 膜用于传递质子和电子,在使用之前需要活化(在 1 mol/L 的硫酸和 3% 的过氧化氢混合液中处理 30 min 后,用 DI 水洗净即可使用)。为了更好地产生氢气,Naffion 115 膜的阴极侧负载 4 mg/cm^2 的 Pt/C。石墨极板夹在 2 个聚丙烯塑料端板间,被 2 个端板固定。PTFE(聚四氟乙烯)垫圈包在石墨板流道的四

周以防止液体的泄露。PTFE 管子连接燃料电池和泵输送流体。

1.3 实验流程

电催化葡萄糖制氢实验流程如图 1 所示。

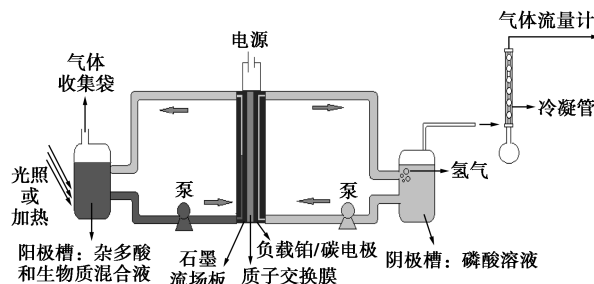


图 1 电催化葡萄糖制氢实验流程图

由图 1 中可以看出,在阳极槽内放入 PMo_{12} 与葡萄糖预处理完的混合液,通过蠕动泵将混合液循环通入到阳极,阴极槽内放入 1 mol/L 磷酸溶液,通过蠕动泵将其通入阴极。将阴极槽和阳极槽的温度控制在 80°C 且液体流率均为 30 mL/min。在燃料电池的阳极和阴极两端加载电压,此时,还原态 PMo_{12} 在阳极失去电子变成氧化态,氢离子通过质子交换膜由阳极传递到阴极,在阴极得到电子转化为氢气,并通过排水法收集。若电解时间足够长,还原态 PMo_{12} 可全部变为氧化态,溶液颜色重新恢复成黄色。

1.4 PMo_{12} 还原度分析

还原度是每个 POM 获得的电子数,可用公式表示为:

$$m = \frac{\Sigma([\text{Mo}^{5+}])}{[\text{POM}]}$$

采用分光光度计法确定 PMo_{12} 的还原度。为了得到 PMo_{12} 的标准曲线,将纯 PMo_{12} (50 mmol/L) 和磷酸分别放入 H 型电解槽的两侧,阳极和阴极均使用石墨电极,施加 3 V 的电压,每隔一定时间取样。由于 Mo^{5+} 能被高锰酸钾溶液氧化成 Mo^{6+} ,所以用高锰酸钾溶液滴定的 PMo_{12} 样品稀释成 1 mmol/L,用紫外分光光度计测量其在 700 nm 时的吸光度(因为波长在 700 nm 时的吸光度与还原度有线性关系),作出吸光度与还原度的关系曲线即标准曲线,如图 2 和图 3 所示。运用标准曲线, PMo_{12} 在葡萄

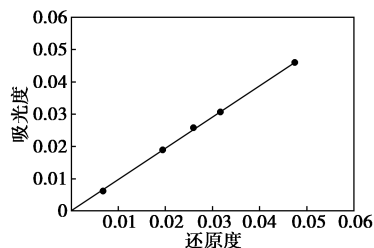


图 2 0.25 mmol/L PMo_{12} 的标准曲线

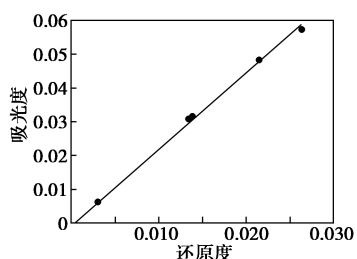


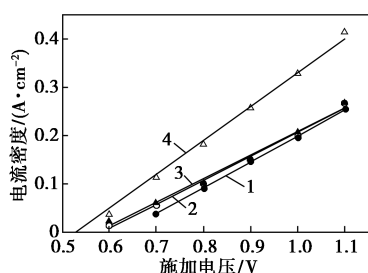
图 3 1 mmol/L PMo_{12} 的标准曲线

糖- PMo_{12} 溶液中的还原度通过紫外分光光度计即可测得。

2 结果与讨论

2.1 预处理温度和时间的影响

预处理过程中加热温度和时间直接影响电催化制氢过程,加热时间对电解的影响如图 4 所示。



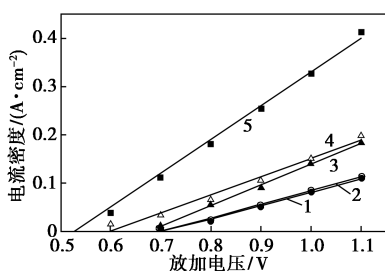
1—1 h; 2—2 h; 3—3 h; 4—4 h

图 4 加热时间对电解的影响

注: PMo_{12} 的浓度为 0.3 mol/L, 葡萄糖的质量为 2 g, 反应温度为 100℃。

从图 4 中可以看出,在相同的电压下,加热时间越长,电解所产生的电流密度越大,电解消耗的能量就越低。表明随着加热诱导时间的增大,葡萄糖与 PMo_{12} 反应的电化学性能越好,因此,适宜的加热时间为 4 h。

预处理过程中加热温度的影响如图 5 所示。



1—40℃; 2—55℃; 3—70℃; 4—80℃; 5—100℃

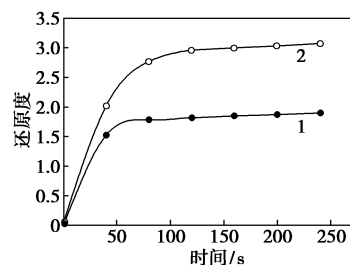
图 5 加热温度对电解的影响

注: PMo_{12} 的浓度为 0.3 mol/L, 葡萄糖的质量为 2 g, 反应时间是 4 h。

从图 5 中可以看出,在相同的电压下,加热温度越高,电解所产生的电流密度越大,电解消耗的能量就越低。适宜的加热温度为 100℃,进一步提高温度,溶液则会沸腾。

2.2 pH 的影响

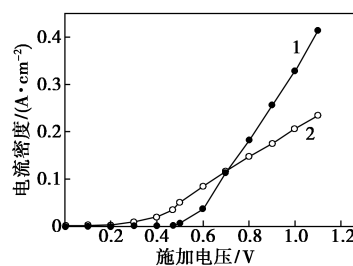
pH 对 PMo_{12} 还原度的影响如图 6 所示。由图 6 可以看出,调节溶液 pH(在反应前将葡萄糖- PMo_{12} 溶液 pH 调节成 0.3,反应后再将溶液 pH 调成 3)后,发生加热诱导反应时的 PMo_{12} 还原度增大的速率加快且反应完成后 PMo_{12} 的还原度几乎是未调节 pH 时的 2 倍。pH 对电解葡萄糖制氢效果的影响如图 7 所示。由图 7 可以看出,调节溶液 pH 后,电解的初始电压(刚出现电流时的电压)低,在电压较低的情况下,电流较高,但是随着电压的增大,电流增大的幅度越来越小。而未调节 pH 的葡萄糖- PMo_{12} 溶液初始电压较高,在电压大约为 0.5 V 时才出现电流,当电压大于 0.6 V 时,电流急剧增大,能在阴极看到气泡明显增多。当施加的电压为 1.1 V 时,电流密度可达到 0.414 A/cm²,大约是前者的 1.7 倍。出现这种情况的原因是调节溶液 pH 后,溶液 pH 较低,溶液中游离的氢离子多,在低电压的条件下就能产生电流。由图 6、图 7 可以发现,虽然未调



1—未调节 pH; 2—调节 pH

图 6 pH 对 PMo_{12} 还原度的影响

注: PMo_{12} 的浓度为 0.3 mol/L, 葡萄糖的质量为 2 g, 反应时间为 4 h, 反应温度为 100℃。



1—未调节 pH; 2—调节 pH

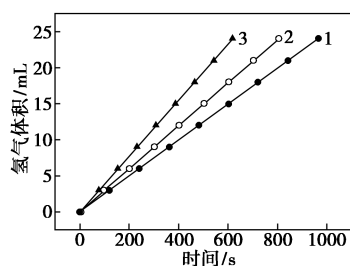
图 7 pH 对电解葡萄糖制氢效果的影响

注: PMo_{12} 的浓度为 0.3 mol/L, 葡萄糖的质量为 2 g, 反应时间为 4 h, 反应温度为 100℃。

节 pH 的混合液产氢速度快,但从整体上看,调节完 pH 混合液的 PMo_{12} 的还原度高,总体产氢量高,且初始电压较低,可节省能耗。

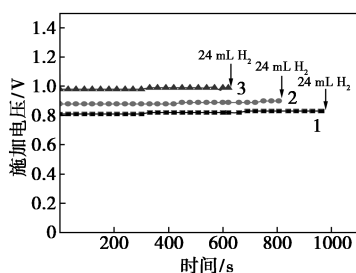
2.3 产氢稳定性

为了探究产氢的稳定性,采用葡萄糖作为燃料,分别在电流密度为 0.2、0.25 A/cm^2 和 0.3 A/cm^2 的条件下电解葡萄糖- PMo_{12} 溶液,不同电流密度下电解葡萄糖- PMo_{12} 溶液的产氢量随时间变化曲线如图 8 所示。不同电流密度下产氢的稳定性如图 9 所示。



1—0.2 A/cm^2 ; 2—0.25 A/cm^2 ; 3—0.3 A/cm^2

图 8 不同电流密度下电解葡萄糖- PMo_{12} 溶液的产氢量随时间变化曲线



1—0.2 A/cm^2 ; 2—0.25 A/cm^2 ; 3—0.3 A/cm^2

图 9 不同电流密度下产氢的稳定性

由图 8 可以看出,3 种不同的电流密度下产氢量与时间呈线性关系,产生 24 mL 氢气的过程中电压比较稳定,仅是电解时间的长短有所不同,电流密度越大,产生 24 mL 氢气所消耗的时间就越短。理论上讲,产生氢气的快慢与电流密度有关,因为该组实验的电流密度是固定的,所以产氢速率一定,又因为 PMo_{12} 的还原度足够大,在产氢过程中的电压才能保持恒定。通过计算发现,在电流密度为 0.2 A/cm^2 时,产生 1 标准立方米 H_2 (Nm^3) 消耗的电能为 1.755 kWh,是电解水电能消耗的 42.48%^[22],说明该方法不仅产氢过程稳定,而且还能节省大量的电能。

3 结论

(1) 采用液相催化剂 PMo_{12} 电解葡萄糖制氢,适

宜的预处理条件是:加热温度为 100℃,加热时间为 4 h,在葡萄糖与 PMo_{12} 反应前后调节 pH。

(2) 用该方法制取氢气,产氢过程中电压稳定,消耗电能较低。当电流密度为 0.2 A/cm^2 时,产生 1 标准立方米 H_2 (Nm^3) 消耗的电能为 1.755 kWh,是电解水电能消耗的 42.48%。

(3) 采用多金属氧酸盐 POM 作为催化剂和电荷转移体,POM 可耐大多数有机和无机污染物。不采用贵金属催化剂,价格低廉,电解过程阴极和阳极温度仅控制在 80℃ 即可。

参考文献

- [1] Rühl C, Appleby P, Fennema J, et al. Economic development and the demand for energy: A historical perspective on the next 20 years [J]. *Energy Policy*, 2012, 50(11): 109-116.
- [2] Tollefson J, Monastersky R. The global energy challenge: Awash with carbon [J]. *Nature*, 2012, 491(7426): 654-655.
- [3] 赵丽霞. 生物质粗甘油混合高效制氢实验研究 [D]. 天津: 天津大学, 2011.
- [4] Parthasarathy P, Narayanan K S. Hydrogen production from steam gasification of biomass: Influence of process parameters on hydrogen yield—a review [J]. *Renewable Energy*, 2014, 66(3): 570-579.
- [5] 潘健民, 魏运洋, 李永峰, 等. 氢能的重要性和制氢方法浅析 [J]. *环境保护*, 2008(18): 59-61.
- [6] Martinez-Frias J, Pham A Q, Aceves S M. A natural gas-assisted steam electrolyzer for high-efficiency production of hydrogen [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2003, 28(5): 483-490.
- [7] Ystein Ul Ieberg. Modeling of advanced alkaline electrolyzers: A system simulation approach [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2003, 28: 21-33.
- [8] Millet P, Andolfatto F, Durand R. Design and performance of a solid polymer electrolyte water electrolyzer [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1996, 21(2): 87-93.
- [9] 孙道安, 李春迎, 张伟, 等. 烃类水蒸汽重整制氢研究进展 [J]. *工业催化*, 2011, 19(12): 21-26.
- [10] 贺德华, 马兰, 刘金尧. 烃类/醇类重整制氢的研究进展 [J]. *石油化工*, 2008, 37(4): 315-322.
- [11] 刘俊. 多元醇液相重整制氢的催化剂研究 [D]. 上海: 复旦大学, 2011.
- [12] Mueller-Langer F, Tzimas E, Kaltschmitt M, et al. Techno-economic assessment of hydrogen production processes for the hydrogen economy for the short and medium term [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, 32(16): 3797-3810.
- [13] Kothari R, Buddhi D, Sawhney R L. Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods [J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2008, 12(2): 553-563.
- [14] Nam J Y, Logan B E. Enhanced hydrogen generation using a saline catholyte in a two chamber microbial electrolysis cell [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36(23): 15105-15110.
- [15] Wei L, Yong C, Xu D, et al. High efficiency hydrogen evolution from native biomass electrolysis [J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9(2): 467-472.

(下转第 155 页)

水甘油酯、4-甲基苯酚、四甲基胍、六次甲基四胺、三乙烯二胺、三乙烯四胺、1,8-二氮杂二环十一碳-7-烯,纯度均为AR,麦克林生物科技有限公司生产;氢氧化钾(CP)、氢氧化钠(CP),天津江天化工技术有限公司生产。所有试剂均直接使用,无需处理。

仪器:恒温水浴锅;循环水式真空泵;AM-6250B 磁力搅拌器;FA2004 型电子天平。

1.2 合成工艺

在三口烧瓶中加入甲基丙烯酸、催化剂和阻聚剂,回流冷凝下升温至指定温度,在指定时间内将一定量的环氧氯丙烷滴加完毕,得到中间产物,取样待测;将温度调至40℃,3 h内将NaOH溶液(质量分数为32%)滴加完毕,闭环反应完成。趁热抽滤,滤液用热水洗涤数次,静置后分液,油相为含GMA的粗产物,取样待测。

1.3 产物分析

中间产物及GMA粗产物通过气相色谱进行分析,气相色谱型号:鲁南GC-7802,FID检测器。色谱条件:柱炉温度为80℃,进样温度为280℃,进样量为0.4 μL,程序升温。

1.4 响应面优化方案

利用Design Expert软件进行设计,以物料摩尔比(A)、反应温度(B)、催化剂质量分数(C)为自变量,甲基丙烯酸-3-氯-2-羟基丙酯收率(Y_1)和GMA收率(Y_2)为响应值进行三因素三水平试验。各因素水平范围根据单因素实验结果来确定,具体试验因素及编码如表1所示。

表1 设计因素编码与水平

因素	水平		
	-1	0	1
物料摩尔比(A)/(mol·mol ⁻¹)	1.6	2.4	3.2
反应温度(B)/℃	70	80	90
催化剂质量分数(C)/%	1.0	1.4	1.8

(上接第153页)

- [16] 刘金鑫.基于高分子负载非贵金属构建燃料电池氧还原催化剂的研究[D].深圳:深圳大学,2016.
- [17] 黄慧慧.新型碳基非贵金属催化剂的可控制备及其高效氧还原性能研究[D].浙江:温州大学,2015.
- [18] 黄孟杰.氮掺杂碳载非贵金属的氧还原催化剂研究[D].北京:北京化工大学,2016.
- [19] Lv H, Geletii Y V, Zhao C, et al. Polyoxometalate water oxidation catalysts and the production of green fuel[J]. Chemical Society Reviews, 2012, 41(22): 7572-7589.

2 实验结果与讨论

2.1 开环催化剂的筛选

常见的环氧基开环催化剂有3类:无机碱性盐、有机金属盐和碱性有机化合物。其中,有机金属盐制备困难且毒性大,其催化环氧基开环虽然产率较高,但是反应条件苛刻^[19-20],不适于工业生产,因此本研究中的催化剂筛选主要在后2类物质中展开。据此,选择四甲基胍(TMG)、1,8-二氮杂二环十一碳-7-烯(DBU)、六次甲基四胺(HTMA)、KOH、三乙烯二胺(TEDA)、三乙烯四胺(TETA)为开环催化剂,在相同的反应条件下合成GMA,所得的一步收率 Y_1 和两步收率 Y_2 结果如表2所示。

表2 使用不同催化剂时的产品收率

收率	催化剂					
	TMG	DBU	HTMA	KOH	TEDA	TETA
Y_1 /%	62.12	39.25	40.82	35.41	31.82	33.64
Y_2 /%	36.78	24.23	24.01	18.28	18.94	19.81

注:实验条件为:开环温度为80℃, $n(\text{MAA}):n(\text{ECH})=1:1.2$,催化剂质量分数为1%,阻聚剂质量分数为0.3%,反应时间为4 h;闭环温度为40℃, $n(\text{NaOH}):n(\text{氯醇酯})=0.9:1$,NaOH质量分数为32%,反应时间为3 h。

季铵盐为催化剂时,环氧化合物与质子供体(如羧酸)发生反应,季铵盐的催化活性主要体现在其亲核性而非碱性^[21]。因此,环氧氯丙烷上取代基少的碳原子首先受到攻击。从亲核机理和离子对转移引发亲核取代反应机理的观点来看,胺作为亲核试剂首先攻击环氧氯丙烷的碳原子,形成离子对,离子对中的甲基丙烯酸进一步与环氧氯丙烷作用生成甲基丙烯酸-3-氯-2-羟基丙酯。经过闭环反应后,得到GMA,整个反应流程及机理如图1所示。另外,残液中的四甲基胍由氢氧化钠还原得以回收再利用^[22-23]。

- [20] Symes M D, Cronin L. Decoupling hydrogen and oxygen evolution during electrolytic water splitting using an electron-coupled-proton buffer[J]. Nature Chemistry, 2013, 5(5): 403.
- [21] Rausch B, Symes M D, Cronin L. A bio-inspired, small molecule electron-coupled-proton buffer for decoupling the half-reactions of electrolytic water splitting[J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(37): 13656.
- [22] Carmo M, Fritz D L, Mergel J, et al. A comprehensive review on PEM water electrolysis[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(12): 4901-4934. ■