



Research  
Clean Power Technology—Review

## 生物质发电、制氢以及低温电化学研究进展综述

刘伟<sup>a,#</sup>, 刘聪敏<sup>b,#</sup>, Parikshit Gogoi<sup>c</sup>, 邓渝林<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> School of Chemical and Biomolecular Engineering & Renewable Bioproducts Institute, Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA 30332-0620, USA

<sup>b</sup> National Institute of Clean-and-Low-Carbon Energy, Beijing 102211, China

<sup>c</sup> Department of Chemistry, Nowgong College, Nagaon 782001, India

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 21 November 2019

Revised 8 January 2020

Accepted 27 February 2020

Available online 1 November 2020

#### 关键词

生物质  
液流电池  
燃料电池  
制氢  
电解

### 摘要

生物质是指储存化学能和太阳能的植物或动物材料, 传统上被广泛应用于产热和各种工业过程。生物质中含有大量的氢元素, 是制氢的极好原材料。因此, 生物质是发电或制氢的可持续来源。虽然生物质发电厂和生物质转化厂已经商业化, 但如何开发更有效、更经济的技术来进一步提高生物质转化效率和减少这些电厂对环境的影响, 仍然是一项艰巨的挑战。利用生物质液体燃料电池技术将生物质直接转化为电能和在低温下通过电解将生物质转化为氢气的技术是近年来人们关注的两个新兴的研究领域。本文首先简要介绍了生物质转化为电能和氢能的传统技术, 然后详细介绍了生物质液体燃料电池 (FBFC) 和生物质电解制氢 (BEHP) 的最新研究进展, 并讨论了这两个领域进一步发展将面临的挑战。

© 2020 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

## 1. 生物质发电常用技术

### 1.1. 汽轮发电机

电能是一种重要的能源形式。通过燃烧化石燃料和煤炭运行的汽轮发电机仍然是发电的主要途径。汽轮发电机的发电量约占当今美国用电量的63.5%, 其中27.4%来自煤炭发电, 35.1%来自天然气发电 (根据2018年的数据) [1]。近年来, 由于污染物和温室气体排放规范面临的挑战不断增加, 传统发电厂的化石燃料的使用量不断减少。在全球范围内, 利用环境友好的可再生能源发电的途径持续增多, 快速增长的利用可持续能源发电的

领域包括核能、风能、水力和太阳能。生物质是一种在世界上许多地区以可持续的方式大量产生于自然界的可再生资源, 如木材、草、农业废弃物、动物和人类废弃物、藻类等。据报道, 美国大约每年产生 $1.3 \times 10^9$  t (干基) 森林、农业废弃物, 相当于 $2 \times 10^{12}$  kW·h发电量 (考虑到热能转换为电能的效率约为30%), 约为2014年全美50%的发电量。尽管生物质气化或燃烧与蒸汽或燃气轮机结合的发电已在商业上得到实践, 但2018年生物质的总发电量实际上只占美国总电力供应的1.4% [1]。利用生物质发电可以通过不同的方法来实现。直接燃烧生物质是最常用的方法。气化、热解和厌氧消化也被用

\* Corresponding author.

E-mail address: [yulin.deng@rbi.gatech.edu](mailto:yulin.deng@rbi.gatech.edu) (Y. Deng).

# These authors contributed equally to this work.

于产生可作为汽轮机能源的生物质燃料。在气化过程中,生物质在氧气少于完全燃烧所需氧气的情况下被加热,从而产生合成气。在热解过程中,生物质在没有氧气的情况下被快速加热产生生物油。生物质的厌氧消化依靠细菌在缺氧条件下分解有机物质产生可再生天然气。生物质发电面临的一个关键挑战是生物质能量密度低所导致的收集和运输困难问题。大多数生物质发电厂实际上都是亏损运行的。众所周知,普通的生物质发电厂是以气化或热解后燃烧为基础的,燃烧为汽轮机和发电机提供能量。由于操作单元多,生物质发电厂一般规模较大。为了维持日常的稳定运行,生物质发电厂往往需要大量的生物质原料。显然,这并不经济。一个可能的解决方案是减小发电厂的规模和成本,使生物质运输变得可行和经济。目前生物质发电存在的问题还包括燃料采购、运输、储存和成本等问题。标准的生物质发电系统的效率大约只有20%。在美国,利用生物质获得热量的常用方法是燃烧生物质。小型生物质发电厂的安装费用为每千瓦3000~4000美元,能源费用维持在每千瓦时0.80~0.15美元[2]。

## 1.2. 高温生物质燃料电池

生物质燃料电池被认为是一项可替代利用燃烧热和燃气轮机发电的新兴技术。与使用化石燃料的热机(将热能转化为机械能,然后再转化为电能)相比,燃料电池因具有优越的性能且能够满足新兴的环保规范而更具吸引力。燃料电池是一种将燃料的化学能转化为电能,并产生热量、水和副产物二氧化碳( $\text{CO}_2$ )的装置[3]。间接生物质燃料电池(IDBFC)和直接生物质燃料电池(DBFC)是以木质纤维素为能量来源的两种燃料电池。随着近年来燃料电池技术的发展, IDBFC能够先将生物质转化为可利用的糖(如木糖和葡萄糖)、合成气、沼气和生物焦炭,然后将这些燃料用于燃料电池进一步发电[4]。IDBFC包括运行温度高达600 °C的高温燃料电池,如固体氧化物燃料电池(SOFC)和直接碳燃料电池(DCFC),还包括低温运行的微生物燃料电池(MFC)。相对高温燃料电池,低温MFC的效率更高[5-7]。

与传统的发电技术相比,SOFC是一种具有良好的热动力效率的发电技术。与其他燃料电池相比,SOFC的优势在于它在高温下工作,可以更好地利用热量,并且对燃料气体成分和污染物有很高的耐受性[8]。虽然不同类型燃料(即碳氢化合物)的性质不同,但都可用

于这种燃料电池。SOFC的潜在燃料有天然气、沼气、生物质/煤气化产生的合成气以及氢气( $\text{H}_2$ )。传统上,甲醇一直被作为大多数SOFC集成系统的优选燃料。近年来,木质素被用作SOFC和MFC的燃料用于发电。在SOFC中,木质素首先通过气化转化为合成气,然后再进一步转化为电能[9,10]。

在SOFC中,燃料氧化发生在阳极室。氧气在阴极室被离子化,并穿过电解质移动到阳极室。在阳极室中,气体燃料分散在电解质的界面上并发生电催化反应。燃料分子中的电子通过外部电路运动到另一极,从而产生电能。阴极通过外部电路接收电子,使氧分子还原,在固态电解质的界面形成氧离子。氧离子通过固体电解质运动到阳极,并根据燃料类型形成 $\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{CO}_2$ [11]。燃料电池电解质的性质决定了电池的工作温度。在SOFC中,操作温度非常高,与气化过程的温度接近。SOFC较高的工作温度使得将生物质气化技术与SOFC相结合成为可能,从而提高发电效率。近年来,人们一直把重点放在优化生物质气化条件和消除这一过程中出现的问题上,其中包括灰分、焦油和其他碱性络合物等杂质的形成[12]。与氧气和空气气化相比,生物质蒸气气化与SOFC耦合可以获得最大化的发电效率[13]。整个能量转换过程有几个性能指标,包括热力学转换效率、资金和运营成本以及环境影响。下一步的研究需要克服因材料特性而产生材料选择困难的问题,期望这些材料的特性可以被清楚地认识,从而最大限度地提高发电量[14-17]。

DBFC技术最近在文献中被报道。这种技术直接通过生物质产生电能,而不需要对生物质进行预处理或加工以获得液体或气体燃料。在DBFC中,不同形式的木质纤维素生物质,如木材、草、农业废弃物、藻类等都可以转化为电能。然而,目前可用的DBFC技术仅能利用精制生物质,如淀粉或纤维素。开发先进的利用燃料电池直接将生物质转化为电能的发电技术,仍有许多缺陷和挑战有待解决[18-20]。

## 1.3. 微生物燃料电池

为了克服传统技术中出现的困难,MFC在过去的10年中获得了科学界的关注。这种类型的燃料电池可以从有机生物质中产生电能。MFC是一种利用微生物在低温下将有机化合物转化为电能的非均相反应器。在以木质纤维素生物质为基础的MFC中,生物质首先被转化为葡萄糖、木糖、醋酸盐等形式的燃料,以便微生物

进行进一步的氧化反应[18]。MFC包括两个电解室，其中两个电极被半透膜[质子交换膜（PEM）或阴离子交换膜（AEM）]分隔，以及一个外部电路。微生物氧化阳极室中的燃料，典型产物有CO<sub>2</sub>、质子和电子。电子被阳极捕获，通过外部电路进入阴极，而阳极上的质子通过膜进入阴极，与阴极内氧气、外电路电子结合生成水。阴极和阳极之间的电势差产生电能[18]。微生物在燃料的化学能和电能之间起着“桥梁”作用。在将燃料氧化成代谢产物的过程中，MFC中的微生物通过传递此过程中产生的电子来获得能量[21]。然而，为了获得完整的阳极电子转移机制，还需要做进一步的探究[22]。

在MFC中，底物/燃料是影响整个过程的主要因素。直接用于MFC的底物包括纯纤维素和富含纤维素的原料，如预处理后的玉米秸秆和海藻[23]。然而，木质纤维素的复杂结构会降低发电效率，从而导致较低的电能输出。为了提高MFC的效率，需要对生物质进行预水解，将生物质转化为可溶性糖、降解酚类化合物、乙酸、糠醛和5-羟甲基糠醛（HMF）等化合物。预水解可从生物质中产生不同种类的可发酵底物。葡萄糖是从生物质中提取的重要燃料之一，由纤维素水解而成。同样，半纤维素的水解会产生不同的戊糖、己糖和乙酸等。这些有机化合物作为MFC中的碳源显示出很好的发电效率。与纤维素和半纤维素中的糖不同，木质素解聚产生的酚类物质对微生物具有抑制作用[18]。

虽然MFC的概念由来已久，但MFC的工业应用一直无法实现。限制因素包括电极材料和质子交换膜的高成本、低产能和有限的耐久性[24,25]。MFC的整体性能取决于几个因素，包括：生物淤积（即由于电极表面堵塞而导致的表面积减小）、催化剂失活（如果存在）以及过量的生物膜生长。过度的生物膜生长是由于不导电的聚合物碎片或死细胞的形成，从而导致新一代生物膜数量的减少[26,27]。导致MFC效率低的其他因素包括电催化剂失活，燃料从阳极室渗透到阴极室，反之亦然，从而导致生物膜失活和混合电势（即系统短路）[28,29]。

#### 1.4. 低温生物质液体燃料电池的概念

燃料电池从化学能中产生电能，其换热效率远高于传统汽轮驱动发电机。然而，由于缺乏有效的催化剂，生物质作为燃料电池的燃料还不太可能。最近，以MFC为主要例子的将生物质能转化为电能的低温燃料电池已经开发出来，其工作温度低于100 °C。在低温下，由于

效率低、功率密度低，其实际应用受到限制。本文将重点介绍在低温下使用燃料电池发电的最新进展，也会讨论FBFC的原理、优点和缺点。

利用小分子有机物，如甲醇、甲酸等进行燃料电池的研究取得了很大进展。然而，使用聚合有机物的低温燃料电池的发展仍然存在瓶颈，直到液体燃料电池（LFFC）的新概念首先被Liu等[30,31]报道。Liu等[30]报道的太阳能诱导混合燃料电池首次利用磷钼酸（H<sub>3</sub>P-Mo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>）作为光催化剂在阳极氧化不同类型的生物质，如图1所示。氧气（O<sub>2</sub>）在阴极接收Pt/C催化剂体系下的最终电子。当使用纤维素作为燃料时，太阳能诱导混合生物质燃料电池的功率密度为0.72 mW·cm<sup>-2</sup>，是使用纤维素燃料的MFC的100倍。为了提高生物质液体燃料电池的效率，Liu等[31]还在前人研究的基础上，使用多金属氧酸盐（POM）催化剂构建了一种无贵金属燃料电池。在这次升级的LFFC中，他们将POM（取代贵金属催化剂）引入阴极，作为电子载体，将电子转移到氧气中，如图2所示。在此基础上，生物质氧化反应和氧气还原反应通过使用两种不同类型的杂多酸溶液（H<sub>3</sub>P-W<sub>11</sub>MoO<sub>40</sub>作为溶液阳极和H<sub>12</sub>P<sub>3</sub>Mo<sub>18</sub>V<sub>7</sub>O<sub>85</sub>作为溶液阴极）完成。这样的电池结构即使使用未经处理的生物质作为燃料，也可以得到较高的输出功率密度。在80 °C下直接用淀粉作为燃料，电池可以连续运行10 h以上，电池功率密度稳定在30 mW·cm<sup>-2</sup>，放电电流为160 mA·cm<sup>-2</sup>。在直接生物质LFFC中，各种类型的生物质，包括纤维素、淀粉、木粉和多元醇均可以用作燃料。由于使用液体催化剂代替贵金属催化剂，燃料电池对有机和无机杂质有很强的耐受性，而且成本更低。

将生物基LFFC的机理概括如下：两种液体电解质溶液的氧化还原电位不同。阳极槽内充满POM-I电解质溶液（H<sub>3</sub>PW<sub>11</sub>MoO<sub>40</sub>溶液）和生物质。在阳极电解质溶液中，发生太阳光辐射或热诱导的生物质能的氧化反应。接下来，使用泵将具有较低电位的阳极还原态电解质溶液循环流过阳极。在阴极通以POM-II电解质溶液（H<sub>12</sub>P<sub>3</sub>Mo<sub>18</sub>V<sub>7</sub>O<sub>85</sub>）并发生反应，因为该溶液与氧气具有较高的电位。在高温或阳光照射下，阳极槽中的生物质被部分氧化成小分子或完全分解成CO<sub>2</sub>。在氧化状态下，所选电解质溶液通常含有高价态的多价金属。首先，通过捕获有机物中的电子，将较高价态的阳离子（M<sup>i+</sup>）还原为较低价态的阳离子（M<sup>j+</sup>）。生物质与它的长聚合链是电子和质子供体，并被转化为小的降解产物和CO<sub>2</sub>。这一过程如式（1）所示：

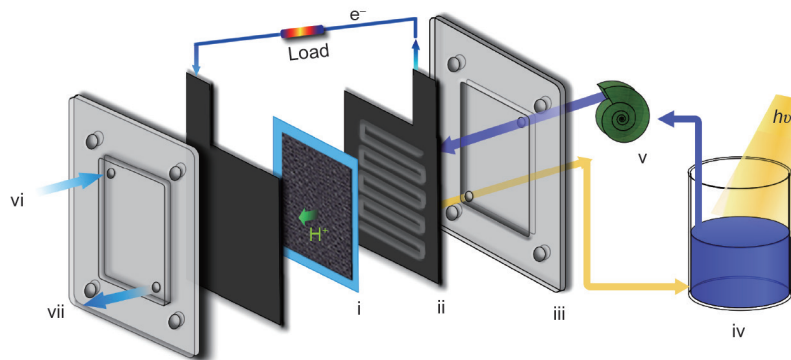


图1. 太阳能诱导混合燃料电池的结构。(i) 膜电极组件 (MEA, Nafion 117 聚合物交换膜, 阳极由碳布制成, 阴极装载Pt/C催化剂); (ii) 石墨双极板; (iii) 丙烯酸塑料端板; (iv) 透明玻璃容器, 装有淀粉- $\text{H}_3\text{PMO}_{12}\text{O}_{40}$  ( $\text{PMO}_{12}$ ) 溶液; (v) 泵; (vi) 氧气入口; (vii) 水和氧气出口。  $h\nu$  代表太阳光辐射。

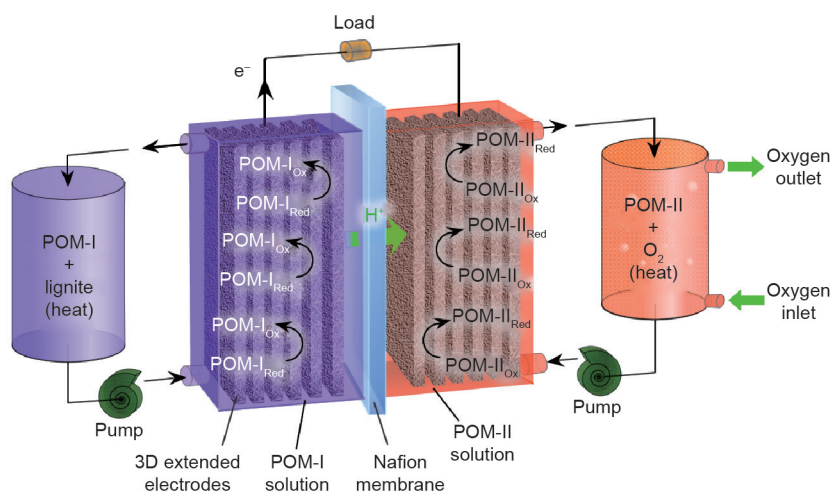
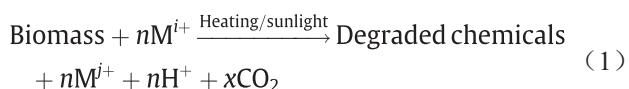


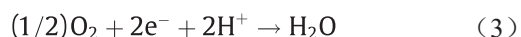
图2. 液体催化剂燃料电池的结构, 下标Ox和Red分别表示氧化态和还原态[31]。



然后, 被还原的 $\text{M}^{i+}$ 向阳极释放电子, 根据式 (2) 得到其初始价态:



在第二个氧化还原槽中, 不同的活性电解质溶液 (可能与第一个氧化还原槽中使用的催化剂相同或不同) 通过接受液体燃料电池阴极上的电子而被还原, 液体燃料电池安装在两个储液槽之间。第二个氧化还原槽中被还原的电解质溶液通过氧气的氧化而再生, 如式 (3) 所示:



总反应方程式可以表示为:



该体系的核心是具有催化和氧化还原活性的电解质溶液, 它将生物质的化学能转化为电化学的电势能。与直接燃料电池相比, LFFC中的催化剂不固定在电极上, 相反, 它们是在溶液中。如图3所示, 在LFFC的典型电流-电压特性 ( $I-V$ ) 曲线上, 没有观察到活化过电位区或浓度过电位区, 如图3所示。

## 2. 生物质制氢的通用技术

### 2.1. 气化和重整

生物质被认为是最丰富和可再生的制氢资源之一。生物质气化是一种良好的制氢工艺, 干燥后的原料经过

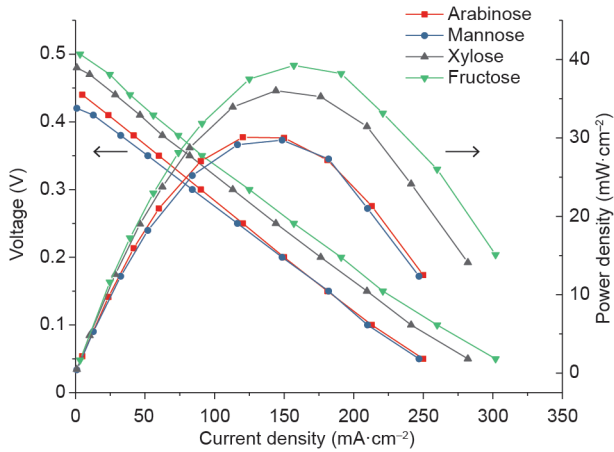


图3. 80 °C下被用作POM介导的新型LFFC燃料的不同类型生物质的电压和功率密度[32]。

热解，然后燃烧中间产物，最后气化生成后续化合物。这一过程在一个被称为气化炉的反应器中进行，该反应器在空气、O<sub>2</sub>、蒸气(H<sub>2</sub>O)或CO<sub>2</sub>等介质存在下，温度更高(700~1400 °C)[33,34]。与燃烧不同，理想的热解和气化过程将有机材料的化学能转化为气体、有机液体分子和固体焦炭的混合物[35]。这些方法被认为是未来利用生物质制氢或合成气的有利方法，可以满足环境排放要求并实现成本效益。水蒸气、空气或氧气介质中的生物质气化可产生不同氢气浓度的气体混合物。其中，水蒸气气化比空气气化或氧气气化产生更高的氢气浓度，并且所产生的气体热值更好[36]。在高温环境下，生物质会发生部分氧化、水蒸气重整反应或同时发生这两种反应，从而产生合成气和固体焦炭。生成的固体焦炭可以进一步反应得到氢气、碳氧化物和甲烷等。生物质气化的整个反应过程如下所示：



在气化反应的第一步，生物质的热降解产生含有较轻挥发分的粗合成气。进一步的反应和气化效能取决于气化介质和过程参数。生物质气化的产品主要是气体组分，因此，该方法比热解更适合生产氢气。有效的生物质气化依赖于低成本原料的开发、方法效率的提高、安装和操作费用的降低以及对环境影响的降低。

生物质气化过程中焦油的形成是一个主要问题，因为它会带来操作问题并降低所产生气体的质量。焦油是一种黏稠的液体，主要由高端芳香烃和重金属组成。采用高温裂解、蒸气重整和部分氧化方法可以减少焦油的产生，提高最终产品的质量。为提高制氢技术，最近的

一些报道研究了使用不同类型的生物质、不同的实验装置和不同的催化途径进行氢气转化[37,38]。催化剂的使用非常重要，它可以通过促进C-O和C-C键的裂解来提高生产率和氢气产量。除了基于金属镍(Ni)、锌(Zn)、铂(Pt)和钌(Ru)的催化剂外，还有包括碱金属[主要为钾(K)和钠(Na)]、沸石、白云石[CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]和石灰石的不同催化剂已经被成功用于电解水制氢以及生物质的气化和热解制氢。碱金属催化剂，如Na、K和Ca可以提高生物质气化过程中氢的产率。此外，碱金属催化剂和镍基催化剂通过促进生物质气化过程中的重整反应，提高了固体焦炭的转化率并防止焦油的形成[39-41]。碱金属氧化物、白云石和镍基催化剂由于具有促进重整反应的能力，对气化具有良好的作用[42]。例如，在生物质气化中使用白云石催化剂可减少焦油的产生，而沸石可有效地提高固体焦炭气化。镍基催化剂被认为是生物质气化工业应用中重整反应的最佳催化剂[43]。未来需要设计更有效的绿色催化剂，以增加氢气产量，同时最大程度地减少固体焦炭和焦油残留物的产生[44]。

## 2.2. 微生物法

生物质制氢中的热化学法不仅设计成本高，还要求较高的温度和压力。与热化学法相比，微生物法用于生物质转化制氢在多方面都具有优势。其主要优点是微生物法不产生温室气体，并且能够利用生物质废弃物作为原料。因此，作为一种具有前瞻性的生物质制氢技术，微生物法具有很大的潜力[45]。

生物质微生物转化制氢可以通过光合作用和发酵来完成。发酵可分为暗发酵和光发酵，而光合作用包括直接和间接光解[46]。在发酵制氢中，多种细菌的酶系统可将有机底物转化为生物氢气。在厌氧条件下，氢化酶降解有机物并将电子传递给质子产生氢气，这个过程被称为暗发酵；相反地，光发酵过程需要光，类似于通过光合作用产生氢气。暗发酵通常在在30~80 °C条件下从富含碳水化合物的生物质中产生氢气，与之类似，光发酵可以在常温和常压下从水环境中产生氢气[47]。

生物制氢过程基本依赖产氢酶的作用。催化产氢反应的酶通常有固氮酶、铁(Fe)氢化酶和NiFe氢化酶三种类型。产氢酶以金属簇为活性中心，通过复杂的生物合成途径生成氢气[48]。在暗发酵中用于产生氢气的厌氧细菌包括梭状芽胞杆菌属，如细毛梭状芽胞杆菌、丁酸梭状芽胞杆菌、嗜热琥珀酸菌、巴斯德梭状芽胞杆菌、

副手梭状芽孢杆菌、蔗糖丁醚丙酮酸梭菌和嗜热梭菌等[49]。多种光合细菌被用于光发酵制氢，如古氏红假单胞菌、嗜硫假单胞菌、荚膜红假单胞菌和球形芽孢杆菌等[50]。有效的微生物制氢必须严格控制厌氧环境、pH和温度。在光发酵和暗发酵过程的不同阶段可将二种发酵方式结合起来产氢。例如，将暗发酵的发酵液与光发酵制氢相结合，可以提高氢气产量，这个过程可由固氮酶和氢化酶催化进行[51,52]。

迄今为止，发酵产氢技术已在多个方向上取得了广泛进展，如使用各种类型的生物质作为底物，将酶固定在不同的载体上，生物反应器设计，寻找新的微生物菌株以及控制发酵过程中抑制剂的产生。然而，用于实际应用的多功能、稳定的生物制氢技术尚未实现[53,54]。

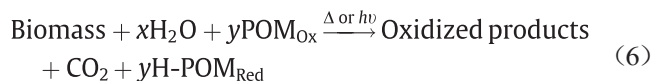
### 2.3. 低温电化学法

电解水制氢是众所周知的方法。该方法的优势在于在产生高纯度氢气的同时不会产生一氧化碳(CO)或CO<sub>2</sub>等污染物。然而，在大多数情况下，电解水每产生1 m<sup>3</sup>的氢气则需要消耗4.5~5 kW·h的电能[55,56]。因此，高能耗带来的高成本限制了该方法的大规模应用。利用生物质作为牺牲物来代替部分水作为氢气和电子供体，可以显著降低电能消耗，从而降低成本。由于生物质的聚合状态和复杂性，已开发出结合电解的高温(约500 °C)生物质气化制氢以及在H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>介质中的中温(约150 °C)生物质电解制氢[57-59]技术。然而，高温电解存在明显的热损失和由于生物质焦化产生的催化剂失活的问题。因此，在能量利用效率方面，将生物质在低温(< 100 °C)下转化为氢气的电化学方法是很有潜力的一种可持续制氢的方法。然而，低温电化学法在生物质制氢方面仍存在巨大的挑战。

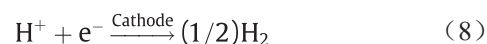
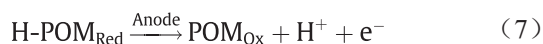
质子交换膜电解池(PEMEC)和微生物电解池(MEC)通常用于低温生物质制氢[60]。尽管最近的研究对这些技术已进行了一些改进[61-63]，但仍有几个问题阻碍了这些技术的应用[62]。首先，这两种方法都不能直接处理原始的生物质。相反，木质纤维素分子必须首先转换为小分子的化学物质，如甲醇、乙醇和乙二醇。这是由于贵金属催化剂在低温下对木质纤维素大分子的催化反应并不具备良好的性能。其次，贵金属催化剂对电解过程中产生的中间产物和生物质中的污染物(包括硫组分、一氧化碳等)高度敏感，将导致催化剂中毒[64,65]。另外，由于NaOH可与电解中经氧化反应形成的有机酸反应，因此在PEMEC工艺中会消耗NaOH，进

而增加生产成本。最后，氢气的生产速率非常低，这进一步限制了该方法的工业应用。

最近，Liu等[66]报道了一种以多金属氧酸盐(POM)作为催化剂和质子载体的化学-电解转化(CEC)方法，该方法以天然木质纤维素生物质为原料产生氢气。借助这项技术，天然的生物质(如纤维素、木质素，甚至木材和草粉)可以通过POM溶液在相对较低的温度下被直接有效地分解，然后利用电能消耗较低的电解法制氢。此过程如图4所示[66]，阳极为未经预处理的石墨毡，阴极为涂有Pt黑色催化剂的碳板，质子交换膜夹在二者之间。生物质和磷钼酸(H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>)的混合溶液存储在电解池的阳极槽中，在加热或日光照射下，H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>可以氧化生物质并通过接收电子将其还原为还原态，导致混合溶液颜色从黄色变为深蓝色，如图4(b)、(c)所示：



在阳极和阴极之间施加电压进行电解，还原态的POM失去电子，并逐渐重新氧化为初始状态。溶液的颜色在阳极侧变回黄色，并且氢气气泡从阴极电极释放出来。



如图4(d)所示，阳极槽中还原的POM溶液从蓝色到黄色的转变表示一个完整的CEC循环。当电流密度为0.2 A·cm<sup>-2</sup>时，报道的低温生物质直接电解消耗的电能可低至每标准立方米(Nm<sup>3</sup>)氢气0.69 kW·h，仅为传统电解水能耗的16.7%。此外，与传统的醇类电解方式不同，阳极不需要贵金属催化剂，这大大降低了加工成本。

Li等[67]最近报道了一种结合了燃料电池和电解池的自供电生物质制氢工艺。在此过程中，生物质燃料电池产生的电能被用于集成的电解池以释放氢气，从而避免了传统电解对外部电源的依赖。在集成的电解池系统中，POM是催化剂，能将葡萄糖快速氧化为CO<sub>2</sub>和氧化产物，并最终在电解过程中自动再生。此过程设计了一个独特的“共享电池”，在该电池中发生了Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>氧化还原反应，分别充当燃料电池的阴极和电解槽的阳极，

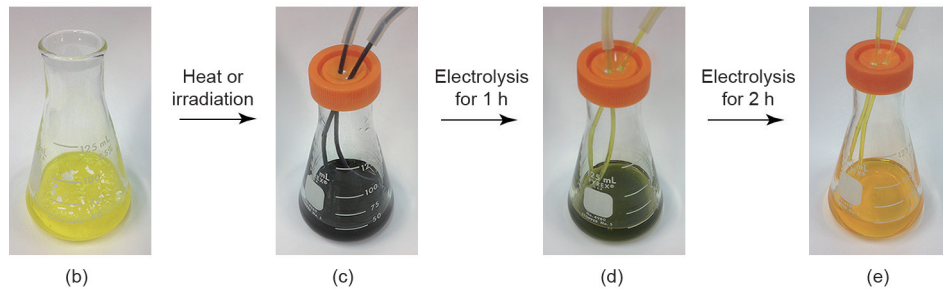
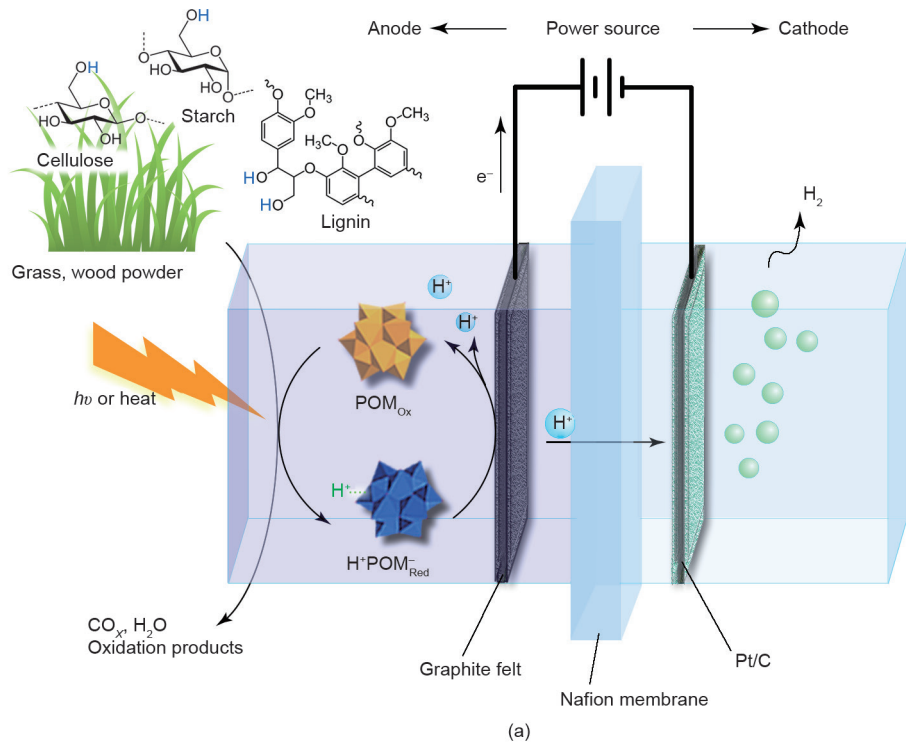


图4. (a) 生物质低温电解制氢的CEC过程示意图。阳极侧是带有生物质-POM溶液的石墨毡电极；阴极侧为负载Pt黑色催化剂的气体扩散电极，并且以 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 溶液作为电解质；(b) 加热或光照前的生物质-POM混合液；(c) 加热后生物质-POM混合液的颜色变化；电解1 h (d) 和2 h (e) 产生氢气后的生物质-POM溶液。

如图5所示[67]。该工艺在 $85\text{ }^\circ\text{C}$ 下可以有效地将生物质转化为氢气，氢气生产率为 $0.0432\text{ mL}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

### 3. 生物质液体燃料电池

#### 3.1. 基于多金属氧酸盐催化剂

催化剂在低温生物质电解转化过程中起着关键作用。待选的催化剂应具有很强的氧化性能，可以氧化各种有机底物并在低温下裂解C-C键。POM是由三个或多个过渡金属氧离子通过共用氧原子连接形成的一种多原子结构，由于其特殊的结构，POM表现出良好的物理和化学性能。POM在有机物水解和氧化过程中起到良好的催化性能，被认为是具有前途的液体燃料电池的催化剂[68,69]。

最近的研究工作对POM催化的生物质液体燃料电池进行了一些报道。各种类型的POM（包括Keggin型和非Keggin型）被用于生物质氧化和氧气的还原反应。Liu等[70]研究了使用可燃的农业废物（麦秸和酒渣）作为燃料且使用 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 作为催化剂的燃料电池，燃料电池相应的功率密度达到 $111\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。Zhao和Zhu [10]在 $95\sim 100\text{ }^\circ\text{C}$ 下使用 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 、 $\text{H}_4\text{PVW}_{11}\text{O}_{40}$ 、 $\text{H}_4\text{P-Mo}_{11}\text{VO}_{40}$ 、 $\text{K}_5\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$ 和 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 氧化木质素磺酸盐，并报道了较高的木质素转化率和较高的发电效率，另外，输出功率取决于所使用的POM催化剂，一般的功率密度输出范围为 $0.3\sim 45\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

开路电压是影响LFFC性能的关键因素。显然，阳极和阴极的POM之间更大的电位差可以改善燃料电池的输出性能。对于阳极，优选具有强氧化能力的POM，

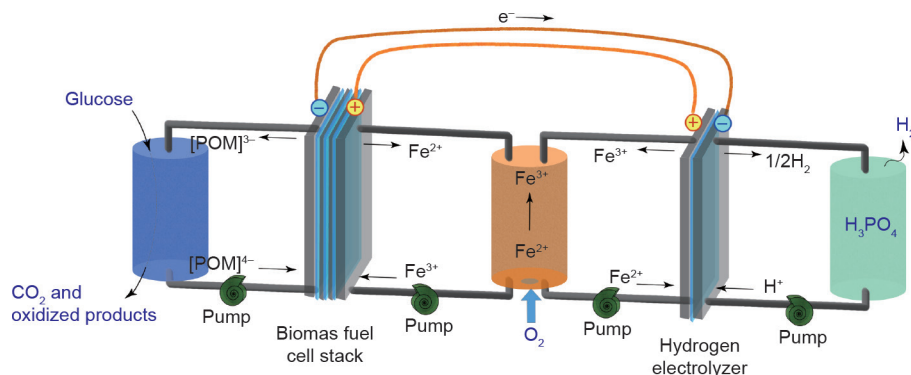


图5. 生物质燃料电池集成电解制氢示意图。最左侧和最右侧的反应器分别存储葡萄糖-POM溶液和 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 溶液；左侧为LFFC（生物质燃料电池堆）；右侧为PEMEC（氢电解池）；中间为“共享电池”（存储 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 溶液的水箱）。

但还原态的电极电位应尽可能低。对于阴极，POM应该具有高电极电位，以确保与阳极之间产生较大的回路电压，但为了完全再生，也应易于被氧气氧化。

可以将路易斯酸（如 $\text{Sn}^{4+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{VO}^{2+}$ 和 $\text{Cu}^{2+}$ ）作为POM的助催化剂加入反应体系。Liu等[30]在基于纤维素的燃料电池中添加了 $\text{Fe}^{3+}$ 和 $\text{Cu}^{2+}$ 作为POM的助催化剂，发现功率密度从 $0.45 \text{ mW cm}^{-2}$ 增加到 $0.72 \text{ mW cm}^{-2}$ 。据报道，作为路易斯酸的金属离子可以帮助断裂纤维素中的糖苷键，并且比布朗斯特酸更有效[71,72]。Xu等[73]研究了 $\text{FeCl}_3$ 和POM的共催化作用。 $\text{Fe}^{3+}$ 的加入显著改善了整体性能，因为 $\text{Fe}^{3+}$ 加速了生物质的水解并增强了电子传递。

### 3.2. 基于其他氧化还原离子对

除POM外，其他氧化还原离子对也被报道用于DBFC。Gong等[74]报道了 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 氧化还原电对用于阳极和 $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$ 氧化还原电对用于阴极的生物质液体燃料电池。生物质在阳极侧被 $\text{Fe}^{3+}$ 氧化。被还原的 $\text{Fe}^{2+}$ 在阳极释放电子重新变为 $\text{Fe}^{3+}$ 。研究人员研究了 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 离子对和生物质的氧化[75]。 $\text{FeCl}_3$ 充当氧化生物质的氧化剂和催化剂，被还原为 $\text{Fe}^{2+}$ 。使用葡萄糖作为生物质的模型化合物，可以将阳极液中的反应写为：



然后， $\text{Fe}^{2+}$ 将电子释放到阳极上，如式（10）所示：



其结果是 $\text{Fe}^{3+}$ 得到再生。

电子通过外部电路，并在阴极被 $\text{VO}_2^+$ 捕获，形成 $\text{VO}^{2+}$ 。电池最大电流密度达到 $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ，并且能量

转换效率高达76.5%。

Li和Song [76]展示了一种基于秸秆的燃料电池，其将甲基紫作为电子载体，泡沫镍作为阳极，Pt/C作为阴极。当使用质量分数为65%的 $\text{ZnCl}_2$ 溶剂时，该燃料电池表现出优良的性能。此外，该电池系统中甲基紫的添加极大地改善了放电性能，最大功率输出为 $0.3 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。Hibino等[77]开发了一种基于纤维素的直接燃料电池。该电池使用了 $\text{Sn}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{P}_2\text{O}_7$ -聚四氟乙烯（PTFE）复合电解质以及Pt/C作为阴极和阳极。将纤维素经过质量分数为85%的 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 预处理后置于电池阳极。电池在 $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 时达到最大功率密度，为 $32.7 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。在该电化学过程中， $\text{H}_2\text{O}$ 充当主要反应物，纤维素的最终产物为 $\text{CO}_2$ 。Ding等[78]报道了另一种使用 $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ 和 $\text{FeCl}_3$ 作为电子传递体和质子载体的工艺，以实现麦草预处理产品向乙醇生产和生物质转化为电能的集成。

### 3.3. 基于模型生物质化合物

LFFC的性能与所使用的生物质的化学结构密切相关。如表1 [10,30,31,70,73–80]所示，各种各样的生物质原料都被用作LFFC燃料。研究发现，使用聚合态的生物质物质，如纤维素、淀粉和半纤维素，可以产生比使用小分子醇和酸更高的功率密度。这是因为大多数天然生物质聚合物都包含多羟基化合物，而羟基在POM和醇类的光氧化还原反应中起着重要的作用[30,81,82]。为了了解羟基对光氧化还原活性的影响，Wu等[83]研究了一系列含羟基数为1~6的模型生物质化合物作为燃料的LFFC的性能，发现电池的输出功率受到生物质分子结构中羟基含量的强烈影响。实验结果表明，更多羟基的存在加速了POM与生物质之间的光-电化学反应，使POM还原程度更高，从而导致更高的功率输出。因此，



具有多羟基分子结构的生物质化合物，如淀粉、半纤维素、纤维素，甚至柳枝稷和木粉都是LFFC的理想燃料。Liu等[32]使用葡萄糖作为生物质模型化合物，研究了

POM对生物质的降解机理。实际上，太阳辐射对生物质糖的POM降解是两个反应的结果：热效应和光催化。由于强烈的可见光和近红外光吸收，被还原的POM可

表1 基于不同生物质燃料的LFFC的比较

Fuels	Anode electrolyte	Cathode or cathode electrolyte	Oxidants	Biomass reaction conditions	Discharging conditions	Power density $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$	Ref.
Cellulose	$\text{PMo}_{12}$ with $\text{Cu}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$	Pt/C	$\text{O}_2$	Solar-induced	Room temperature	0.65	[30]
Lignin	$\text{PMo}_{12}$	Pt/C	$\text{O}_2$	Solar-induced	Room temperature	0.55	
Switchgrass	$\text{PMo}_{12}$	Pt/C	$\text{O}_2$	Solar-induced	Room temperature	0.62	
Poplar powder	$\text{PMo}_{12}$	Pt/C	$\text{O}_2$	Solar-induced	Room temperature	0.65	
Starch	$\text{PMo}_{12}$	Pt/C	$\text{O}_2$	Solar-induced	Room temperature	0.32	
Starch	$\text{PMo}_{12}$	Pt/C	$\text{O}_2$	Heated to 95 °C	Room temperature	0.45	
Starch	$\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{MoO}_{40}$	$\text{H}_{12}\text{P}_3\text{Mo}_{18}\text{V}_7\text{O}_{85}$	$\text{O}_2$	100 °C for 4 h	80 °C	34	[31]
Cellulose	$\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{MoO}_{40}$	$\text{H}_{12}\text{P}_3\text{Mo}_{18}\text{V}_7\text{O}_{85}$	$\text{O}_2$	100 °C for 4 h	80 °C	22	
Switchgrass	$\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{MoO}_{40}$	$\text{H}_{12}\text{P}_3\text{Mo}_{18}\text{V}_7\text{O}_{85}$	$\text{O}_2$	100 °C for 4 h	80 °C	43	
Bush Allamanda	$\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{MoO}_{40}$	$\text{H}_{12}\text{P}_3\text{Mo}_{18}\text{V}_7\text{O}_{85}$	$\text{O}_2$	100 °C for 4 h	80 °C	51	
Glucose	$\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{MoO}_{40}$	$\text{H}_{12}\text{P}_3\text{Mo}_{18}\text{V}_7\text{O}_{85}$	$\text{O}_2$	100 °C for 90 min	80 °C	45	
Glucose	$\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{MoO}_{40}$	$\text{H}_{12}\text{P}_3\text{Mo}_{18}\text{V}_7\text{O}_{85}$	$\text{O}_2$	Solar-induced for 8 h	80 °C	9	
Lignin	$\text{PMo}_{12}$	Pt/C	$\text{O}_2$	Heating	80 °C	0.96	[10]
Lignin	$\text{PMo}_{12}$	$\text{PMo}_{12}$	$\text{O}_2$	Heating	80 °C	5.0	
Lignin	$\text{PMo}_{12}$	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	Air	Heating	80 °C	10.8	
Lignin	$\text{H}_3\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	Air	Heating	80 °C	12.4	
Wheat straw	$\text{PMo}_{12}$	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	Air	Heating 95 °C for 45 min	70 °C	11	[78]
Glucose	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ and $\text{PW}_{12}$	$\text{H}_{12}\text{P}_3\text{Mo}_{18}\text{V}_7\text{O}_{85}$	Air	Heating 95 °C for 2 h	Room temperature	2.59	[73]
Starch	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ and $\text{PW}_{12}$	$\text{H}_{12}\text{P}_3\text{Mo}_{18}\text{V}_7\text{O}_{85}$	Air	Heating 95 °C for 2 h	Room temperature	1.57	
Cellulose	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ and $\text{PW}_{12}$	$\text{H}_{12}\text{P}_3\text{Mo}_{18}\text{V}_7\text{O}_{85}$	Air	Heating 95 °C for 2 h	Room temperature	0.72	
Wheat straw	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	$\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}-\text{HNO}_3-\text{O}_2$	$\text{O}_2$	Heating 100 °C for 20 h	80 °C	100	[74]
Glucose	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	$\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}-\text{HNO}_3-\text{O}_2$	$\text{O}_2$	Heating 100 °C for 4 h	80 °C	125.7	[75]
Bagasse	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	$\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}-\text{HNO}_3-\text{O}_2$	$\text{O}_2$	Heating 100 °C for 5 h	Room temperature	45.1	
Orange peel	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	$\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}-\text{HNO}_3-\text{O}_2$	$\text{O}_2$	Heating 100 °C for 5 h	Room temperature	36.9	
Corn stalks	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	$\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}-\text{HNO}_3-\text{O}_2$	$\text{O}_2$	Heating 100 °C for 5 h	Room temperature	30.8	
Lignin	Nickel foam Methyl violet/ $\text{ZnCl}_2$	Pt/C	Air	Shaking and ultrasound	Room temperature	0.3	[76]
Sawdust 85% $\text{H}_3\text{PO}_4$	Pt/C	Pt/C	Air	Heating	250 °C	21	[77]
Pulp 85% $\text{H}_3\text{PO}_4$	Pt/C	Pt/C	Air	Heating	250 °C	26	
Sewage sludge	$\text{PMo}_{12}$	$\text{H}_{12}\text{P}_3\text{Mo}_{18}\text{V}_7\text{O}_{85}$	$\text{O}_2$	Heating 150 °C for 2 h	80 °C	50	[79]
Wheat straw	$\text{PMo}_{12}$	$\text{H}_{12}\text{P}_3\text{Mo}_{18}\text{V}_7\text{O}_{85}$	$\text{O}_2$	Heating 150 °C for 2 h	80 °C	80	[70]
Wine residue	$\text{PMo}_{12}$	$\text{H}_{12}\text{P}_3\text{Mo}_{18}\text{V}_7\text{O}_{85}$	$\text{O}_2$	Heating 150 °C for 2 h	80 °C	97	
Coal	$\text{PMo}_{12}$	$\text{H}_{12}\text{P}_3\text{Mo}_{18}\text{V}_7\text{O}_{85}$	$\text{O}_2$	Heating 200 °C for 5 h	80 °C	120	[80]

以提高反应系统的整体温度,从而显著增强葡萄糖的氧化作用。以葡萄糖为燃料的燃料电池通过光催化氧化作用产生电能,在工作电压为0.4 V时,电池的能量效率为36.7%,这意味着消耗1 kg葡萄糖将产生1.43 kW·h的电能。

### 3.4. 基于非生物基材料(污泥和煤)

除常规生物质外,非常规的生物质燃料也可用作LFFC的燃料,包括污泥、劣质煤和油脂等。污水和污泥是在家庭和工业废水处理过程中产生的有害废物,其中含有蛋白质、脂质、腐殖酸、多糖以及有害的有机和无机污染物。污泥处理成本较高,占水处理总成本的50%以上[84]。目前,研究报道了处理污水污泥的不同技术路线,以实现能源的再利用,同时减少对环境的影响。在厌氧消化过程中,污泥可转化为沼气、液体燃料或气体燃料。其中两个主要的技术挑战是甲烷生成速率较慢且积累的挥发性脂肪酸抑制甲烷的生成[85,86]。污泥还可以在燃煤发电厂中直接燃烧或与煤协同燃烧,但同时会导致飞灰的产生和有毒化学物质排放等潜在的问题[87,88]。污水、污泥通过MFC发电是市政生活垃圾处理和可再生能源发展的重要途径[89-91]。但是,由于MFC的功率密度较低,到目前为止尚未见任何实际应用。Zhang等[79]研究了基于污泥的LFFC的性能。在100 °C下反应24 h后,污泥中的大多数有机物被降解。电池的功率密度可高达50 mW·cm<sup>-2</sup>,比文献中报道的基于污泥的MFC的输出功率高100倍。因此,LFFC可能是一种有前途的污泥利用方法。基于污泥的LFFC中可溶性无机物的积累问题需要进一步研究。

劣质煤(如褐煤)通常只有较低的燃烧热值和较低的商业价值。因此,迫切需要能够有效利用劣质煤并且降低环境污染的技术。Weibel等[92]使用氧化还原对(Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>)作为电解质将煤转化为电能,但由于转换效率非常低,研究结果不容乐观。Nunoura等[93]开发了一种高温(250 °C)下运行的碱性水溶液生物碳燃料电池。但是,性能并不令人满意,并且设备相当复杂。Zhang等[80]利用LFFC从劣质煤中获取电能,无需复杂的预处理。在100~200 °C下,POM会逐渐将煤颗粒氧化。褐煤基燃料电池的功率密度高达120 mW·cm<sup>-2</sup>,这是迄今为止通过LFFC技术获得的最高功率密度。实验结果表明,劣质煤中的某些化学物质可以转化为电能。然而,通过低温LFFC技术难以实现煤中芳香环基团的彻底氧化利用。

除污泥和劣质煤外,其他类型的有机物(如植物油和动物脂肪)也已用于LFFC的降解发电[94]。结果表明,目前LFFC油脂处理技术基本上不可能实现。油脂物质的降解处理效果有限,可能有两个原因:首先,油脂的分子键相对稳定且很难裂解;其次,油在水中的溶解度不是很高,这增加了水系燃料电池中催化剂与有机物之间接触的难度。Liu等[95]开发了一种结合了厌氧发酵和LFFC的系统,其中发酵产物在第二步中用作燃料。这种与食物残余发酵相结合的系统具有较高的发电效率(34%)和较短的处理时间。由于食物残余和褐煤中的化学物质比多羟基聚合物生物质更复杂,因此它们的处理需要开发更有效的预处理方法,而新型催化剂也可能有助于改善燃料电池的性能。

### 3.5. 优势与挑战

基于生物质的LFFC技术是一种可再生能源发展的新策略,显示出非常可喜的结果。与传统的燃料电池技术相比,直接生物质LFFC技术具有许多优势。

首先,借助这种开创性的燃料电池技术,可以在低温下将草、木材、藻类、农业废弃物甚至污水污泥等生物质直接转化为电能。其次,基于生物质的LFFC使用液态POM代替基于贵金属的电催化剂作为生物质降解催化剂。由于POM催化剂非常稳定,并且对大多数有机和无机污染物的敏感性较低,因此生物质可以用作燃料,无需进行预纯化或处理。再次,LFFC技术能够实现高功率输出。最后,LFFC技术对环境影响小。从理论上讲,通过生物质氧化仅产生CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O。因此,未来基于生物质的LFFC有望成为小型电厂的低成本替代品,以实现利用生物质进行可持续能源的转化和生产。

LFFC在科研和商业化方面仍然面临挑战:

(1) 仍然需要开发高效催化剂。备选催化剂应具有很强的氧化能力,可以氧化各种有机底物并在低温下裂解C-C键。

(2) LFFC的性能仍需改进。实验结果表明,LFFC很难将生物质100%转化为CO<sub>2</sub>,并且氧化反应速度相对较慢。必须研究电极反应的动力学,以使功率输出最大化。

(3) 从催化剂中分离无机和有机残留物也是LFFC商业化使用面临的挑战。

(4) 应考虑LFFC的寿命。POM会腐蚀石墨电极板和质子交换膜,缩短电池组的使用寿命。

(5) 电池和电池堆的结构必须经过精心设计,以降

低内部电阻。

基于生物质的LFFC面临的挑战之一是如何将生物质完全氧化，以提高总能源效率并最大程度地减少有机废物的残留。生物质的化学成分非常复杂，可能包含木质素、纤维素、半纤维素、脂肪族树脂、蛋白质和许多其他有机物。因此，通常很难在低温下完全氧化溶液中所有的生物质成分。然而，完全氧化不仅会提高生物质的利用率，而且会显著降低残留物处理的成本。有以下方法可以改善电池阳极中生物质的氧化反应。首先，较高的温度有利于阳极溶液中生物质的深度氧化。据报道，木质素可以在高温下被POM完全氧化[96]。其次是使用高电极电位的POM催化剂，如钒掺杂的POM。还有一个更有效的选择，即使用助催化剂（如Pt/C颗粒）来进一步提高反应程度，改善生物质转化为CO<sub>2</sub>的总转化率。在以太阳能或光代替加热的反应中仍然需要提高氧化反应速度和程度。这些课题都是未来值得研究的方向。

#### 4. 生物质低温电解制氢

如前所述，生物质是可再生制氢的重要来源之一。生物质转化为氢气的传统方法包括生物质高温重整和微生物法。前者在高温下会产生合成气而不是纯氢气，而后者在低温下是一个非常缓慢的生物过程。传统的水电解工艺可以产生纯氢气，但电能消耗的成本较高。最近报道的具有氧化还原电对介导的生物质电解方法可以显著减少用于制氢的能量消耗。在本节中，我们将阐述生物质电解制氢的发展动态和未来挑战。

##### 4.1. 木质纤维素和木质素作为制氢来源

木质素占木质纤维素生物质质量的15%~30%，是自然界中仅次于纤维素的第二丰富的生物质成分[97]。与碳水化合物不同，木质素是化学交联的酚类聚合物。由于木质素的刚性结构，在大多数生物精炼工艺中很难利用木质素，例如，在造纸工业中，木质素通常被认为是废弃物。木质素的充分利用不仅有助于可再生能源的发展，而且可以解决与木质素废弃物相关的环境问题。通过将木质素解聚为高附加值化学品或燃料来实现木质素增值，已引起生物精炼行业的极大兴趣。木质素的含氢量较高，是可持续制氢的理想来源之一。然而，当前的木质素制氢技术均面临巨大挑战，包括木质素的化学降解和微生物发酵法。

最近，有研究报道了使用生物质作为牺牲剂的新型PEM电解方法[66]。在该电解过程中，由于生物质提供了用于水分解的一部分能量，因此可以较低的电能消耗制氢。阳极处的传统贵金属催化剂已被POM水溶液取代，以实现生物质降解和氧化。据报道，所消耗的电能最低仅为水电解能耗的16.7%左右。这些令人激动的结果为我们提供了一种电化学降解木质纤维素生物质并同时制氢的方法（图6 [31]）。除使用POM作为电子传递体外，Fe<sup>3+</sup>也可用作生物质燃料电池和电解中的生物质降解催化剂和电荷载体[98,99]。Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>离子对的标准电极电位为0.77 V [相对于标准氢电极（NHE）]。据报道，该机理涉及木质素的酚结构单元被Fe<sup>3+</sup>氧化和降解[100,101]。同时，在PEM电解或燃料电池放电期间，被还原的Fe<sup>2+</sup>可再生为Fe<sup>3+</sup>。

电荷载体（如POM或Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>离子对）在木质素的降解和从生物质到阳极的电子转移过程中起着非常重要的作用。在对照实验中，通过将磷酸（H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>）作为电解质替代阳极侧的PMo<sub>12</sub>或Fe<sup>3+</sup>，验证了电荷载体在该过程中的关键作用[98]。结果表明，即使施加1.2 V的高电压，在对照实验中也未检测到明显的电解电流。这些结果表明，在没有Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>或POM催化剂的情况下，木质素很难直接在阳极氧化。因此，单独的木质纤维素生物质不能直接用作原料在PEM电解槽中产生氢气，相反，木质素的降解应该由电荷载体催化剂介导。

FeCl<sub>3</sub>催化的生物质电解的研究表明，施加1.2 V的电解电压时，电解的电流密度可达0.34~0.37 A·cm<sup>-2</sup>。将三种不同类型的木质素[制浆木质素（KL）、碱性木质素（AL）和磺化木质素（SL）]作为阳极的电解原料，电解过程的*I-V*曲线几乎相同，这表明木质素的来源对电解性能影响不大。实际上，控制电解性能的重要因素是Fe<sup>2+</sup>的浓度，而Fe<sup>2+</sup>浓度是在生物质被Fe<sup>3+</sup>氧化时形成的。这实际上是Fe<sup>2+</sup>在阳极被电氧化，而不是木质素。同样，在由PMo<sub>12</sub>介导的系统中，PMo<sub>12</sub>的还原程度是决定电解性能的关键因素，因为PMo<sub>12</sub>阴离子可以将电子从木质素转移到电极上。

木质素的氧化是低温电解制氢的关键问题所在。催化剂PMo<sub>12</sub>或Fe<sup>2+</sup>在电场作用下可以被阳极氧化实现循环，以逐渐解聚和氧化木质素。研究表明，在经过三次氧化循环（反应温度100 °C，总反应时间为18 h）后，经PMo<sub>12</sub>和FeCl<sub>3</sub>溶解，木质素在电解质溶液中的含量分别为17.8%和22.4% [98]。可以通过增加氧化循环次数和反应温度来改善木质素的降解。据报道，在100 °C

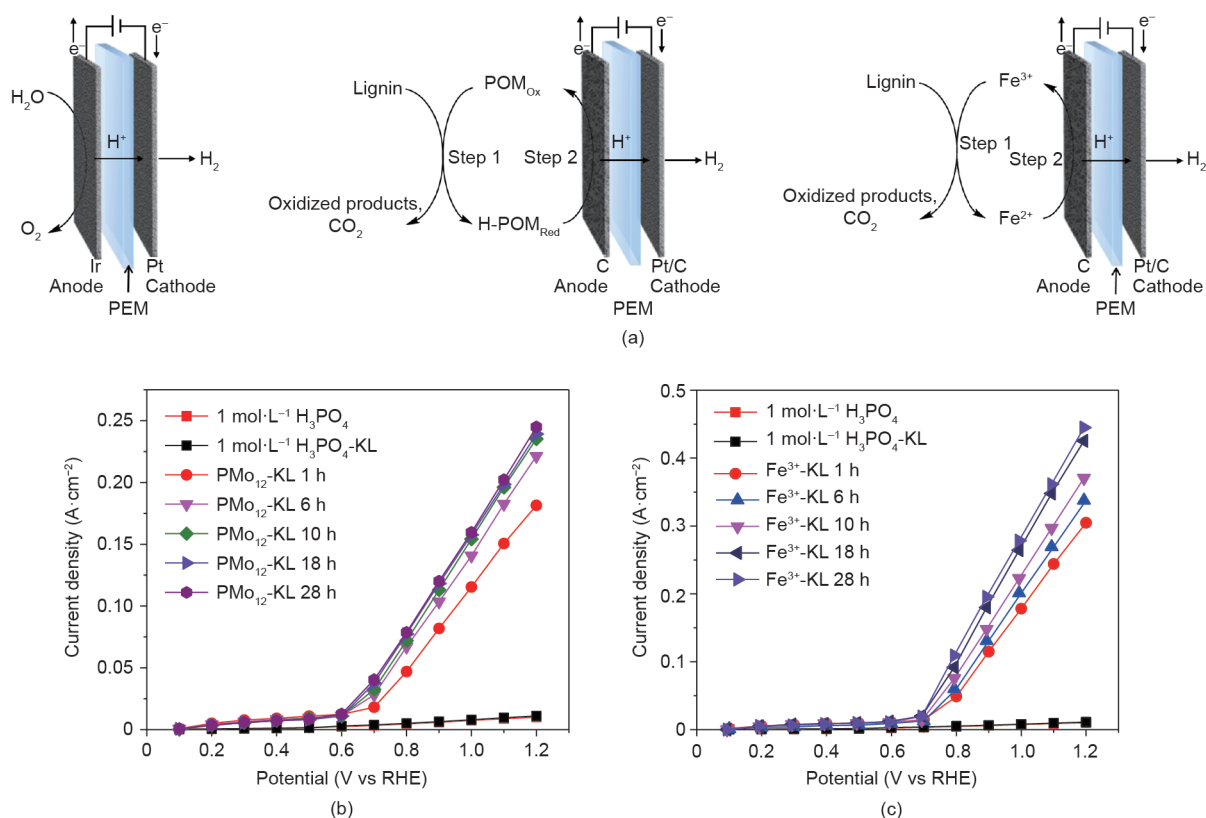


图6. (a) 木质素电解制氢示意图。中间的图为POM介导的过程，右侧的图为 $\text{Fe}^{3+}$ 介导的过程。(b)~(c) 使用 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{PMo}_{12}$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 作为电解质和使用硫酸盐木质素作为原料的电解极化曲线。RHE: 可逆氢电极。

的温度下反应18 h, 14.0%的固体木质素可被降解为小分子。但是, 如果在 $190\text{ }^\circ\text{C}$ 下氧化1 h, 被降解的木质素含量将增加至26.6%。通过气体排放分析验证了阳极侧 $\text{CO}_2$ 的产生, 表明木质素发生了氧化。这也可能是在氧化过程中由生物质中甲氧基( $-\text{O}-\text{CH}_3$ )、 $\text{C}-\text{O}$ 键, 甚至 $\text{C}-\text{C}$ 键的断裂引起的。木质素氧化后水相的总有机碳(TOC)分析表明, 电解质溶液中含有 $0.77\sim 0.90\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的有机物质, 说明木质素已溶解于电解质中。木质素氧化后在水相中产生有机化合物, 可以通过气相色谱-质谱法(GC-MS)对其进行分析。研究人员在 $\text{PMo}_{12}$ 反应的电解质溶液中发现了香草醛、苯酚、1,2-二甲氧基苯、愈创木酚、3,4-二甲氧基苯甲醛和一些复杂的化合物。当使用 $\text{FeCl}_3$ 作为催化剂时, 溶液中鉴定出的产物包括邻苯二甲酸酐、4-甲基苯甲醛、香草醛、苯甲酸和其他氯取代的化学物质。进一步通过二维核磁共振技术(异核单量子相干谱, HSQC NMR)进行分析, 结果显示, POM氧化后, 在树脂醇结构中仅检测到极少量的 $\beta-\beta'$ 键, 表明木质素分子中的大部分醚键( $\beta-5$ 和 $\beta-O-4$ )已被破坏。对于 $\text{FeCl}_3$ 氧化的木质素溶液, 没有观察到醚键。因此, 木质素结构中的醚键可以被 $\text{PMo}_{12}$ 和 $\text{FeCl}_3$

催化剂有效地破坏。

#### 4.2. 优势与挑战

与传统的电解法相比, 这种新颖的由POM或 $\text{FeCl}_3$ 介导的PEM电解法具有以下优点:

(1) 木质素原料可以在温和的条件( $< 100\text{ }^\circ\text{C}$ )下在阳极侧被POM或 $\text{FeCl}_3$ 直接氧化成小分子。尽管微生物可以在微生物电解槽中降解生物质以产生氢气, 但是它们易受反应条件(如pH、温度和浓度)的影响。另外, 微生物对生物质的氧化程度太低, 无法实现大规模制氢。POM或 $\text{FeCl}_3$ 介导的电解法可以以较快的反应速度氧化生物质, 且反应条件较广, 如温度为 $50\sim 120\text{ }^\circ\text{C}$ , pH值为 $0.5\sim 6$ 。

(2) 传统设计中的贵金属催化剂(如Pt或Ir)可以在阳极被POM和 $\text{FeCl}_3$ 代替。PEM电解槽中使用的传统贵金属催化剂可以在低温下氧化小分子醇以释放氢气, 但对聚合态的生物质物质却没有活性。即使对于电解水, 阳极也应负载贵金属催化剂(如Ir), 以减少析氧反应产生的过电位。对于电解质介导的PEM电解法, 在制氢过程中介质(POM或 $\text{FeCl}_3$ )的作用是将电子传

递至阳极。因此，在阳极侧不需要贵金属催化剂，这可以显著降低电解装置的成本。

(3) 由于使用POM或 $\text{Fe}^{3+}$ 进行生物质的氧化，代替了析氧反应，因此大大降低了电能耗。表2显示了基于生物质制氢的不同电解池的比较，并显示了电解质对介导的PEM电解析氢的节能优势[66,99]。

(4) POM和 $\text{FeCl}_3$ 具有化学和热稳定性，并且在电解过程中可以完全再生。POM催化剂对大多数有机和无机污染物均具有耐受性，这是因为即使在恶劣条件下POM也能保持结构稳定且可自我修复[102]。Borrás-Almenar等[103]指出，对于含有底物和POM催化剂的反应混合物，可完成几十万次的转化而不失活。另外， $\text{FeCl}_3$ 在酸性反应溶液中也非常稳定。POM和 $\text{FeCl}_3$ 都可以在生物质氧化反应和阳极氧化再生过程中不断循环。

(5) POM和 $\text{FeCl}_3$ 均为低成本化学品。与传统电解和燃料电池中广泛使用的贵金属或寿命有限的微生物相比，POM和 $\text{FeCl}_3$ 成本低廉，适合于电解制氢。

## 5. 结语

生物质低温电化学转化为电能或氢气是开发可再生能源的可行途径。本文比较了生物质发电或制氢的常用技术和低温转化技术，并介绍了最近报道的电解质对介导（如POM和 $\text{FeCl}_3$ ）的PEM电解槽或燃料电池。电解质对介导的方法在能源利用和环境保护方面的好处显而易见，但在未来的研究中仍然需要克服许多挑战。

(1) 开发催化能力更强的且能够将生物质完全转化为 $\text{CO}_2$ 的催化剂是当前面临的挑战之一。生物质在发电或制氢中被用作燃料，生物质的利用率对于低温电化学过程中的能量转换至关重要。然而，在当前已报道的关

于使用POM和 $\text{FeCl}_3$ 作为催化剂的研究中，将生物质完全氧化（即100%氧化）为 $\text{CO}_2$ 仍然存在困难。即使理论上可以将生物质氧化为 $\text{CO}_2$ ，但该过程仍需要很长时间。为了解决这个问题，一种方法是开发能够高效降解生物质的催化剂，充当电荷载体，同时能够在电极上转移电子。在未来的发展中，可以研究更广泛的候选催化剂，包括金属离子、金属络合物、有机电子传递体和酶。另一条路径是为当前的POM或 $\text{Fe}^{3+}$ 系统开发助催化剂。研究表明，POM和 $\text{Fe}^{3+}$ 介导的系统对于生物质转化非常有效。如果开发出可以协同催化生物质氧化的助催化剂，则可以进一步提高生物质能的利用率。

(2) 基于生物质的燃料电池的功率密度有很大的提升空间。当前的POM和 $\text{Fe}^{3+}$ 介导的生物质液体燃料电池可实现与甲醇燃料电池相似的功率输出。生物质液体燃料电池的性能在实际应用中仍有待进一步提高。许多方面的研究可以实现其性能的提高，如燃料电池设计（包括热量和水管理）、参数优化（包括流速、温度和电解质浓度）以及与生物精炼或生物质升级的过程集成。

(3) 生物质液体燃料电池中电解质对介导的过程或析氢过程的基本原理尚未被完全了解，比如POM在电极上的充电和放电特性、电极的过电位以及阴极和阳极上POM的再生。显然，该知识对于进一步改善燃料电池的性能至关重要。为了进一步研究燃料电池的电化学过程，可以将原位电化学技术[如原位电化学阻抗谱(EIS)和原位超电势测量]引入放电过程。原位测量的难点在于对燃料电池或电解槽装置的结构进行修改，以安装一个用于现场监测的参比电极。

(4) 另一个问题是化学分离。原始生物质包含少量的无机盐(0.5%~10%)，并且随着生物质氧化的进行，这些无机盐将累积在电解质溶液中。尽管无机盐在放电

表2 基于生物质制氢的不同电解池的比较

Electrolyzer	Fuel	Electrolyte	Temperature (°C)	Current density ( $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	Applied potential (V)	Power consumption ( $\text{kW}\cdot\text{h per Nm}^3\text{H}_2$ )
Photo-electrochemical cell	Alcohols and saccharides	KOH or $\text{H}_2\text{SO}_4$	Ambient	0.05–2.55	0–1.23	–
PEM alcohol electrolyzer	Methanol, ethanol, glycerol	Water, KOH, or $\text{H}_2\text{SO}_4$	60–80 °C	100	0.45–0.8	1.08–1.91
				200	0.50–1.2	1.20–2.87
				500	0.60–2.0	1.44–4.79
POM-mediated cell	Alcohols, starch, cellulose, lignin, wood powder	Aqueous POM	Ambient to 80 °C	100	0.15–0.7	0.36–1.67
				200	0.28–0.8	0.67–1.91
				500	0.60–1.2	1.44–2.87
$\text{Fe}^{3+}$ -mediated cell	Glucose, lignin, raw biomass	$\text{FeCl}_3$ solution	Ambient to 100 °C	100	0.70–0.8	1.75–1.84
				200	0.88–1.0	2.28–2.32

过程中不会影响介质POM和Fe<sup>3+</sup>的性能，但它们会逐渐积累，因此，必须将其从反应系统中除去。

## Compliance with ethics guidelines

Wei Liu, Congmin Liu, Parikshit Gogo, and Yulin Deng declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

## References

- [1] U.S. Energy Information Administration. What is U.S. electricity generation by energy source? [Internet]. Washington: U.S. Energy Information Administration; 2020 [updated 2020 Feb 27; cited 2020 Jan 8]. Available from: <https://www.eia.gov/tools/faqs/faq.php?id=427&t=3>.
- [2] US Department of Energy Federal Energy Management Program. Biomass for electricity generation [Internet]. Washington: National Institute of Building Sciences; 2016 [updated 2016 Sep 15; cited 2020 Jan 8]. Available from: <https://www.wbdg.org/resources/biomass-electricity-generation>.
- [3] Li YS, He YL, Yang WW. A high-performance direct formate-peroxide fuel cell with palladium-gold alloy coated foam electrodes. *J Power Sources* 2015;278:569–73.
- [4] Zhao X, Liu W, Deng Y, Zhu J. Lignocellulosic biomass-energized fuel cells: cases of high-temperature conversion. New York: Momentum Press; 2015.
- [5] Gür TM. Critical review of carbon conversion in “carbon fuel cells”. *Chem Rev* 2013;113(8):6179–206.
- [6] Jiang C, Ma J, Corre G, Jain SL, Irvine JTS. Challenges in developing direct carbon fuel cells. *Chem Soc Rev* 2017;46(10):2889–912.
- [7] Giddey S, Badwal SPS, Kulkarni A, Munnings C. A comprehensive review of direct carbon fuel cell technology. *Prog Energy Combust Sci* 2012;38(3):360–99.
- [8] Sucipta M, Kimijima S, Suzuki K. Performance analysis of the SOFC–MGT hybrid system with gasified biomass fuel. *J Power Sources* 2007;174(1):124–35.
- [9] Karl J, Frank N, Karellas S, Saule M, Hohenwarter U. Conversion of syngas from biomass in solid oxide fuel cells. *J Fuel Cell Sci Technol* 2009;6(2):021005.
- [10] Zhao XB, Zhu JY. Efficient conversion of lignin to electricity using a novel direct biomass fuel cell mediated by polyoxometalates at low temperatures. *ChemSusChem* 2016;9(2):197–207.
- [11] Aravind PV, De Jong W. Evaluation of high temperature gas cleaning options for biomass gasification product gas for solid oxide fuel cells. *Prog Energy Combust Sci* 2012;38(6):737–64.
- [12] Ud Din Z, Zainal ZA. Tar reduction mechanism via compression of producer gas. *J Cleaner Prod* 2018;184:1–11.
- [13] Colpan CO, Hamdullahpur F, Dincer I, Yoo Y. Effect of gasification agent on the performance of solid oxide fuel cell and biomass gasification systems. *Int J Hydrogen Energy* 2010;35(10):5001–9.
- [14] Abdalla AM, Hossain S, Azad AT, Petra PMI, Begum F, Eriksson SG, et al. Nanomaterials for solid oxide fuel cells: a review. *Renewable Sustainable Energy Rev* 2018;82:353–68.
- [15] Hosseinpour J, Chitsaz A, Liu L, Gao Y. Simulation of eco-friendly and affordable energy production via solid oxide fuel cell integrated with biomass gasification plant using various gasification agents. *Renewable Energy* 2020;145:757–71.
- [16] Abdullah T, Liu L. Simulation-based microstructural optimization of solid oxide fuel cell for low temperature operation. *Int J Hydrogen Energy* 2016;41(31):13632–43.
- [17] Recalde M, Woudstra T, Aravind PV. Gasifier, solid oxide fuel cell integrated systems for energy production from wet biomass. *Front Energy Res* 2019;7:129.
- [18] Zhao XB, Liu W, Deng YL, Zhu JY. Low-temperature microbial and direct conversion of lignocellulosic biomass to electricity: advances and challenges. *Renewable Sustainable Energy Rev* 2017;71:268–82.
- [19] Hibino T, Kobayashi K, Lv P, Nagao M, Teranishi S. High performance anode for direct cellulosic biomass fuel cells operating at intermediate temperatures. *Bull Chem Soc Jpn* 2017;90(9):1017–26.
- [20] Jafri N, Wong WY, Doshi V, Yoon LW, Cheah KH. A review on production and characterization of biochars for application in direct carbon fuel cells. *Process Saf Environ* 2018;118:152–66.
- [21] Han TH, Cho MH, Lee J. Indole oxidation enhances electricity production in an *E. coli*-catalyzed microbial fuel cell. *Biotechnol Bioprocess Eng* 2014;19(1):126–31.
- [22] Huang L, Logan BE. Electricity production from xylose in fed-batch and continuous-flow microbial fuel cells. *Appl Microbiol Biotechnol* 2008;80(4):655–64.
- [23] Xuan J, Leung MKH, Leung DY, Ni M. A review of biomass-derived fuel processors for fuel cell systems. *Renewable Sustainable Energy Rev* 2009;13(6–7):1301–13.
- [24] Deng LF, Li FB, Zhou SG, Huang DY, Ni JR. A study of electron-shuttle mechanism in *Klebsiella pneumoniae* based-microbial fuel cells. *Chin Sci Bull* 2010;55(1):99–104.
- [25] Sharma Y, Li B. The variation of power generation with organic substrates in single-chamber microbial fuel cells (SCMFCs). *Bioresour Technol* 2010;101(6):1844–50.
- [26] Sun M, Zhai LF, Li WW, Yu HQ. Harvest and utilization of chemical energy in wastes by microbial fuel cells. *Chem Soc Rev* 2016;45(10):2847–70.
- [27] Blanchet E, Erable B, De Solan ML, Bergel A. Two-dimensional carbon cloth and three-dimensional carbon felt perform similarly to form bioanode fed with food waste. *Electrochem Commun* 2016;66:38–41.
- [28] Slate AJ, Whitehead KA, Brownson DAC, Banks CE. Microbial fuel cells: an overview of current technology. *Renewable Sustainable Energy Rev* 2019;101:60–81.
- [29] Mateo S, Cañizares P, Fernandez-Morales FJ, Rodrigo MA. A critical view of microbial fuel cells: what is the next stage? *ChemSusChem* 2018;11(24):4183–92.
- [30] Liu W, Mu W, Liu M, Zhang X, Cai H, Deng Y. Solar-induced direct biomass-to-electricity hybrid fuel cell using polyoxometalates as photocatalyst and charge carrier. *Nat Commun* 2014;5:3208.
- [31] Liu W, Mu W, Deng Y. High-performance liquid-catalyst fuel cell for direct biomass-into-electricity conversion. *Angew Chem Int Ed* 2014;53(49):13558–62.
- [32] Liu W, Gong Y, Wu W, Yang W, Liu C, Deng Y, et al. Efficient biomass fuel cell powered by sugar with photo- and thermal-catalysis by solar irradiation. *ChemSusChem* 2018;11(13):2229–38.
- [33] Sueyasu T, Oike T, Mori A, Kudo S, Norinaga K, Hayashi JI. Simultaneous steam reforming of tar and steam gasification of char from the pyrolysis of potassium-loaded woody biomass. *Energ Fuel* 2011;26(1):199–208.
- [34] Shen YF, Fu YH. Advances in *in situ* and *ex situ* tar reforming with biochar catalysts for clean energy production. *Sustainable Energy Fuels* 2018;2(2):326–44.
- [35] Li Q, Song GH, Xiao J, Sun TT, Yang K. Exergy analysis of biomass staged-gasification for hydrogen-rich syngas. *Int J Hydrogen Energy* 2019;44(5):2569–79.
- [36] Portofino S, Casu S, Iovane P, Russo A, Martino M, Donatelli A, et al. Optimizing H<sub>2</sub> production from waste tires via combined steam gasification and catalytic reforming. *Energ Fuel* 2011;25(5):2232–41.
- [37] Mudhoo A, Torres-Mayanga PC, Forster-Carneiro T, Sivagurunathan P, Kumar G, Komilis D, et al. A review of research trends in the enhancement of biomass-to-hydrogen conversion. *Waste Manag* 2018;79: 580–94.
- [38] Reddy SN, Nanda S, Dalai AK, Kozinski JA. Supercritical water gasification of biomass for hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy* 2014;39(13):6912–26.
- [39] Zhang Y, Gong X, Zhang B, Liu WQ, Xu MH. Potassium catalytic hydrogen production in sorption enhanced gasification of biomass with steam. *Int J Hydrogen Energy* 2014;39(9):4234–43.
- [40] Ebadi AG, Hisoriev H, Zarnegar M, Ahmadi H. Hydrogen and syngas production by catalytic gasification of algal biomass (*Cladophora glomerata* L.) using alkali and alkaline-earth metals compounds. *Environ Technol* 2019;40(9):1178–84.
- [41] Nanou P, Murrillo HEG, Van Swaaij WPM, Van Rossum G, Kersten SRA. Intrinsic reactivity of biomass-derived char under steam gasification conditions-potential of wood ash as catalyst. *Chem Eng J* 2013;217:289–99.
- [42] Ni M, Leung DY, Leung MKH, Sumathy K. An overview of hydrogen production from biomass. *Fuel Process Technol* 2006;87(5):461–72.
- [43] Corte P, Lacoste C, Traverse JP. Gasification and catalytic conversion of biomass by flash pyrolysis. *J Anal Appl Pyrolysis* 1985;7(4):323–35.
- [44] Sikarwar VS, Zhao M, Clough P, Yao J, Zhong X, Memon MZ, et al. An overview of advances in biomass gasification. *Energy Environ Sci* 2016;9(10):2939–77.
- [45] Pang J, Liu ZY, Hao M, Zhang YF, Qi QS. An isolated cellulolytic *Escherichia coli* from bovine rumen produces ethanol and hydrogen from corn straw. *Biotechnol Biofuels* 2017;10(1):165.
- [46] Hallenbeck PC, Abo-Hashesh M, Ghosh D. Strategies for improving biological hydrogen production. *Bioresour Technol* 2012;110:1–9.
- [47] Da Silva Veras T, Mozer TS, da Costa Rubim Messeder dos Santos D, da Silva César A. Hydrogen: trends, production and characterization of the main process worldwide. *Int J Hydrogen Energy* 2017;42(4):2018–33.
- [48] Mishra P, Krishnan S, Rana S, Singh L, Sakinah M, Ab Wahid Z. Outlook of fermentative hydrogen production techniques: an overview of dark, photo and integrated dark-photo fermentative approach to biomass. *Energy Strategy Rev* 2019;24:27–37.
- [49] Lee DJ, Show KY, Su A. Dark fermentation on biohydrogen production: pure culture. *Bioresour Technol* 2011;102(18):8393–402.
- [50] Argun H, Kargi F. Bio-hydrogen production by different operational modes of dark and photo-fermentation: an overview. *Int J Hydrogen Energy* 2011;36(13):7443–59.
- [51] Ghosh S, Chowdhury R, Bhattacharya P. A review on single stage integrated dark-photo fermentative biohydrogen production: insight into salient

- strategies and scopes. *Int J Hydrogen Energy* 2018;43(4):2091–107.
- [52] Hallenbeck PC, Benemann JR. Biological hydrogen production; fundamentals and limiting processes. *Int J Hydrogen Energy* 2002;27(11–12):1185–93.
- [53] Cakır A, Ozmihiçi S, Kargı F. Comparison of bio-hydrogen production from hydrolyzed wheat starch by mesophilic and thermophilic dark fermentation. *Int J Hydrogen Energy* 2010;35(24):13214–8.
- [54] Singh A, Sevda S, Abu Reesh IM, Vanbroekhoven K, Rathore D, Pant D. Biohydrogen production from lignocellulosic biomass: technology and sustainability. *Energies* 2015;8(11):13062–80.
- [55] Stojić DL, Marčeta MP, Sovilj SP, Miljanić ŠS. Hydrogen generation from water electrolysis—possibilities of energy saving. *J Power Sources* 2003;118(1–2):315–9.
- [56] Ju H, Badwal S, Giddey S. A comprehensive review of carbon and hydrocarbon assisted water electrolysis for hydrogen production. *Appl Energy* 2018;231:502–33.
- [57] Hulteborg PC, Karlsson HT. A study of combined biomass gasification and electrolysis for hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34(2):772–82.
- [58] Hibino T, Kobayashi K, Ito M, Ma O, Nagao M, Fukui M, et al. Efficient hydrogen production by direct electrolysis of waste biomass at intermediate temperatures. *ACS Sustainable Chem Eng* 2018;6(7):9360–8.
- [59] Ito M, Hori T, Teranishi S, Nagao M, Hibino T. Intermediate-temperature electrolysis of energy grass *Miscanthus sinensis* for sustainable hydrogen production. *Sci Rep* 2018;8(1):16186.
- [60] Holladay JD, Hu J, King DL, Wang Y. An overview of hydrogen production technologies. *Catal Today* 2009;139(4):244–60.
- [61] Coutanceau C, Baranton S. Electrochemical conversion of alcohols for hydrogen production: a short overview. *Wiley Interdiscip Rev Energy Environ* 2016;5(4):388–400.
- [62] Chen YX, Lavacchi A, Miller HA, Bevilacqua M, Filippi J, Innocenti M, et al. Nanotechnology makes biomass electrolysis more energy efficient than water electrolysis. *Nat Commun* 2014;5:4036.
- [63] Calcerrada AB, de la Osa AR, Llanos J, Dorado F, de Lucas-Consuegra A. Hydrogen from electrochemical reforming of ethanol assisted by sulfuric acid addition. *Appl Catal B Environ* 2018;231:310–6.
- [64] Kundu A, Sahu JN, Redzwan G, Hashim MA. An overview of cathode material and catalysts suitable for generating hydrogen in microbial electrolysis cell. *Int J Hydrogen Energy* 2013;38(4):1745–57.
- [65] Kadiyer A, Simayi Y, Kalil MS, Abdeslahian P, Hamid AA. A review of the substrates used in microbial electrolysis cells (MECs) for producing sustainable and clean hydrogen gas. *Renewable Energy* 2014;71:466–72.
- [66] Liu W, Cui Y, Du X, Zhang Z, Chao ZS, Deng YL. High efficiency hydrogen evolution from native biomass electrolysis. *Energy Environ Sci* 2016;9(2):467–72.
- [67] Li YF, Liu W, Zhang Z, Du X, Yu L, Deng YL. A self-powered electrolytic process for glucose to hydrogen conversion. *Commun Chem* 2019;2(1):67.
- [68] Androulaki E, Hiskia A, Dimotikali D, Minerio C, Calza P, Pelizzetti E, et al. Light induced elimination of mono- and polychlorinated phenols from aqueous solutions by  $PW_{12}O_{40}^{3-}$ . The case of 2,4,6-trichlorophenol. *Environ Sci Technol* 2000;34(10):2024–8.
- [69] Antonaraki S, Androulaki E, Dimotikali D, Hiskia A, Papaconstantinou E. Photolytic degradation of all chlorophenols with polyoxometallates and  $H_2O_2$ . *J Photochem Photobiol A* 2002;148(1–3):191–7.
- [70] Liu C, Zhang Z, Liu W, Xu D, Guo H, He G, et al. Flow fuel cell powered by combustible agricultural waste. *Clean Energy* 2018;2(1):20–8.
- [71] Deng W, Zhang Q, Wang Y. Polyoxometalates as efficient catalysts for transformations of cellulose into platform chemicals. *Dalton Trans* 2012;41(33):9817–31.
- [72] Shimizu K, Furukawa H, Kobayashi N, Itaya Y, Satsuma A. Effects of Bronsted and Lewis acidities on activity and selectivity of heteropolyacid-based catalysts for hydrolysis of cellobiose and cellulose. *Green Chem* 2009;11(10):1627–32.
- [73] Xu F, Li H, Liu Y, Jing Q. Advanced redox flow fuel cell using ferric chloride as main catalyst for complete conversion from carbohydrates to electricity. *Sci Rep* 2017;7(1):5142.
- [74] Gong J, Liu W, Du X, Liu C, Zhang Z, Sun F, et al. Direct conversion of wheat straw into electricity with a biomass flow fuel cell mediated by two redox ion pairs. *ChemSusChem* 2017;10(3):506–13.
- [75] Zu X, Sun L, Gong J, Liu X, Liu Y, Du X, et al. Ferric ion pair mediated biomass redox flow fuel cell and related chemical reaction kinetics study. *Chem Eng J* 2018;348:476–84.
- [76] Li SY, Song XL. Study on the preparation and production factors of a direct lignocellulosic biomass fuel cell. *J Electroanal Chem* 2018; 810:55–61.
- [77] Hibino T, Kobayashi K, Lv P, Nagao M, Teranishi S, Mori T. An intermediate-temperature biomass fuel cell using wood sawdust and pulp directly as fuel. *J Electrochem Soc* 2017;164(6):F557–63.
- [78] Ding Y, Du B, Zhao X, Zhu JY, Liu D. Phosphomolybdic acid and ferric iron as efficient electron mediators for coupling biomass pretreatment to produce bioethanol and electricity generation from wheat straw. *Bioresour Technol* 2017;228:279–89.
- [79] Zhang Z, Liu CM, Liu W, Du X, Cui Y, Gong J, et al. Direct conversion of sewage sludge to electricity using polyoxometalate catalyzed flow fuel cell. *Energy* 2017;141:1019–26.
- [80] Zhang Z, Liu CM, Liu W, Cui Y, Du X, Xu D, et al. Innovative design of coal utilization—a green pathway for direct conversion of coal to electricity through flow fuel cell technology. *Appl Energy* 2017;200:226–36.
- [81] Teoh WY, Scott JA, Amal R. Progress in heterogeneous photocatalysis: from classical radical chemistry to engineering nanomaterials and solar reactors. *J Phys Chem Lett* 2012;3(5):629–39.
- [82] Antonaraki S, Triantis TM, Papaconstantinou E, Hiskia A. Photocatalytic degradation of lindane by polyoxometalates: intermediates and mechanistic aspects. *Catal Today* 2010;151(1–2):119–24.
- [83] Wu WB, Liu W, Mu W, Deng YL. Polyoxymetalate liquid-catalyzed polyol fuel cell and the related photoelectrochemical reaction mechanism study. *J Power Sources* 2016;318:86–92.
- [84] Rulkens W. Sewage sludge as a biomass resource for the production of energy: overview and assessment of the various options. *Energy Fuel* 2008;22(1):9–15.
- [85] Camacho P, Deleris S, Geaugey V, Ginestet P, Paul E. A comparative study between mechanical, thermal and oxidative disintegration techniques of waste activated sludge. *Water Sci Technol* 2002;46(10):79–87.
- [86] Li H, Jin C, Zhang ZY, O'Hara I, Mundree S. Environmental and economic life cycle assessment of energy recovery from sewage sludge through different anaerobic digestion pathways. *Energy* 2017;126:649–57.
- [87] Luts D, Devoldere K, Laethem B, Bartholameeus W, Ockier P. Coincineration of dried sewage sludge in coal-fired power plants: a case study. *Water Sci Technol* 2000;42(9):259–68.
- [88] Tan P, Ma L, Xia J, Fang QY, Zhang C, Chen G. Co-firing sludge in a pulverized coal-fired utility boiler: combustion characteristics and economic impacts. *Energy* 2017;119:392–9.
- [89] Du Z, Li H, Gu T. A state of the art review on microbial fuel cells: a promising technology for wastewater treatment and bioenergy. *Biotechnol Adv* 2007;25(5):464–82.
- [90] Jiang J, Zhao Q, Wei L, Wang K, Lee DJ. Degradation and characteristic changes of organic matter in sewage sludge using microbial fuel cell with ultrasound pretreatment. *Bioresour Technol* 2011;102(1):272–7.
- [91] Patil SA, Surakasi VP, Koul S, Ijmulwar S, Vivek A, Shouche YS, et al. Electricity generation using chocolate industry wastewater and its treatment in activated sludge based microbial fuel cell and analysis of developed microbial community in the anode chamber. *Bioresour Technol* 2009;100(21):5132–9.
- [92] Weibel DB, Boulatov R, Lee A, Ferrigno R, Whitesides GM. Modeling the anodic half-cell of a low-temperature coal fuel cell. *Angew Chem Int Ed* 2005;44(35):5682–6.
- [93] Nunoura T, Dowaki K, Fushimi C, Allen S, Mészáros E, Antal MJ. Performance of a first-generation, aqueous-alkaline biocarbon fuel cell. *Ind Eng Chem Res* 2007;46(3):734–44.
- [94] Liu YL, Jing Q, Xu F, Li H. Research progress of chemical fuel cells by direct use of biomass. *Chem Ind Eng Prog* 2018;37(9):3346–54.
- [95] Liu YL, Feng K, Li H. Rapid conversion from food waste to electricity by combining anaerobic fermentation and liquid catalytic fuel cell. *Appl Energy* 2019;233:395–402.
- [96] Grigoriev VA, Hill CL, Weinstock IA. Polyoxometalate oxidation of phenolic lignin models. In: *Oxidative delignification chemistry*. Washington: American Chemical Society; 2001. p. 297–312.
- [97] Zakzeski J, Bruijninx PC, Jongerius AL, Weckhuysen BM. The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals. *Chem Rev* 2010;110(6):3552–99.
- [98] Du X, Liu W, Zhang Z, Mulyadi A, Brittain A, Gong J, et al. Low-energy catalytic electrolysis for simultaneous hydrogen evolution and lignin depolymerization. *ChemSusChem* 2017;10(5):847–54.
- [99] Yang L, Liu W, Zhang Z, Du X, Gong J, Dong LC, et al. Hydrogen evolution from native biomass with  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  redox couple catalyzed electrolysis. *Electrochim Acta* 2017;246:1163–73.
- [100] Gaspar AR, Gamelas JAF, Evtuguin DV, Neto CP. Alternatives for lignocellulosic pulp delignification using polyoxometalates and oxygen: a review. *Green Chem* 2007;9(7):717–30.
- [101] Mao L, Zhang L, Gao N, Li A.  $FeCl_3$  and acetic acid co-catalyzed hydrolysis of corn cob for improving furfural production and lignin removal from residue. *Bioresour Technol* 2012;123:324–31.
- [102] Pope MT, Muller A. Polyoxometalate chemistry: an old field with new dimensions in several disciplines. *Angew Chem Int Ed* 1991;30(1):34–48.
- [103] Borrás-Almenar JJ, Coronado E, Müller A, Pope M. Polyoxometalate molecular science. Berlin: Springer Science & Business Media; 2003.