

被动式 DMFC 的性能

梁 营, 王 新, 廖代伟

(厦门大学化学化工学院, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 研制了两只单体电池串联的被动式直接甲醇燃料电池(DMFC), 无外部泵等辅助设施。考察了甲醇的浓度和温度、空气提供方式对单体电池性能的影响及单体电池的长期运行性能。单体电池在室温(25 °C)下, 贵金属载量为 2.5 mg/cm²、甲醇浓度为 3 mol/L 时, 性能最佳, 峰值功率密度可达 10 mW/cm²。提高甲醇温度和采用流动的空气, 可提高电池的性能。单体电池在无水热管理系统、100 mA 放电的条件下, 可在室温下连续、稳定地工作 4 h。

关键词: 被动式直接甲醇燃料电池(DMFC); 甲醇浓度; 流动空气; 电池性能

中图分类号: TM911.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-1579(2008)03-0155-03

The performance of passive DMFC

LIANG Ying, WANG Xin, LIAO Dai-wei

(State Key Laboratory of Physical Chemistry on Solid Surfaces, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005, China)

Abstract: A passive direct methanol fuel cell (DMFC) with two single cells in series without auxiliary devices such as external pumps was designed and fabricated. The effects of methanol concentration and temperature, the air supply mode on the performance of single cell and the long-time operation performance of single cell were investigated. The single cell had optimal performance at room temperature (25 °C) with 3 mol/L methanol and the noble metal loading was 2.5 mg/cm², the peak power density could reach 10 mW/cm². The increasing of methanol temperature and using flowing air could improve the performance of the cell. The single cell could work stably and continuously for 4 h at room temperature under the condition without water and thermal management systems and 100 mA discharge.

Key words: passive direct methanol fuel cell(DMFC); methanol concentration; flowing air; cell performance

直接甲醇燃料电池(DMFC)具有结构简单、燃料易于储存、比能量密度高及操作温度低等优点, 适用于移动电源和便携式电源^[1]。被动式 DMFC 的燃料甲醇靠自由扩散, 不需要泵等供给装置, 阴极的氧气从环境中的空气扩散得到, 它没有燃料和氧化剂的供给和循环设备, 结构更简单, 更易于微型化, 具有较大的发展优势。DMFC 中, 甲醇可透过 Nafion 膜扩散到阴极, 产生混合电位, 降低电池的性能^[2]。J. G. Liu 等^[3]研究发现, 被动式 DMFC 比传统的 DMFC 需要更高的甲醇浓度来获得最优性能。J. G. Liu 等^[4]报道了电极层厚度对被动式 DMFC 性能的影响。

本文作者设计组装了两只单体电池串联的被动式 DMFC 电池组, 考察了甲醇浓度、甲醇温度和空气流动形式对单体电池性能的影响, 并研究了电池长期操作的性能。

作者简介:

梁 营(1981—), 女, 河南人, 厦门大学化学化工学院博士生, 主要从事直接甲醇燃料电池的研究;

王 新(1982—), 男, 湖北人, 厦门大学化学化工学院硕士生, 主要从事镍氢电池的研究;

廖代伟(1945—), 男, 福建人, 厦门大学化学化工学院教授, 博士, 主要从事合成氨和电池的研究, 本文联系人。

1 实验

1.1 膜电极(MEA)的制备

MEA 主要由阴阳极支撑层(包括扩散层)、阴阳极催化层和膜三合一组件构成。支撑层均采用 Toray 碳纸, 浸渍聚四氟乙烯(PTFE) (> 96%, 重庆产)乳液(PTFE 含量为 15%)。对于阴极, 在碳纸上下两面各喷涂一层 Vulcan XC-72 炭黑(Cabot 公司)和 PTFE 乳液的混合液(PTFE 含量为 20%)作为扩散层。对于阳极, 喷涂一层炭黑和 5% Nafion (Du Pont 公司产)溶液(Nafion 含量为 10%)。阳极催化剂采用自制的 80% Pt-Ru/C, 称取适量(大于根据阴阳极面积计算的量)催化剂, 加入适量异丙醇(99.7%, 上海产)和 5% Nafion 溶液(比例为 3:1), 调为墨水状, 其中 Nafion 含量为

15%，用 R-2 电子喷枪(口径为 0.4 mm，台州产)以 0.2 MPa 的压力喷涂墨水状混合物，作为阳极催化层。阴极催化剂采用 Pt(Johnson Matthey 公司产)，催化层的制备方法与阳极相同。阴阳极的贵金属负载量均为 2.5 mg/cm²。将阴阳极和质子交换膜 Nafion117(Du Pont 公司产)以 6 MPa 的压力在 135 °C 下热压 180 s 制成有效面积为 4 cm² 的 MEA。

1.2 电池的设计组装和测试

自呼吸式 DMFC 的加工较为方便。采用厚度为 1.8 mm 的不锈钢板(型号 316L)作为电极板和集流体。阴极采用点状流场，在不锈钢板上均匀地(平均间距约为 1.0 mm)钻有直径为 4 mm 的通孔，作为空气的扩散通道。阳极采用平行沟道，沟道和沟脊宽均为 1 mm，深为 1.8 mm。将膜电极分别放置在阴阳极板中间，中间加有 PTFE 密封垫圈，两块阳极板面向甲醇储存腔(容积 3 ml)，两只单体电池共用一个甲醇储存腔。组装了两只单体电池串联的 DMFC(见图 1)。

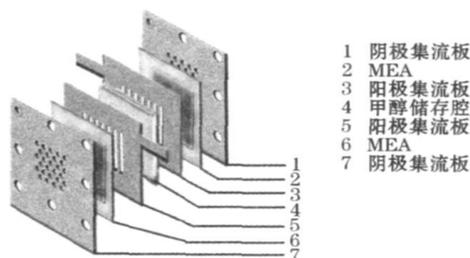


图 1 被动式 DMFC 的示意图

Fig. 1 Schematic of passive DMFC

电池的测试采用 ES9300R 二次电池性能检测仪(广州产)。在储存腔内用注射器注入 3 ml 的甲醇溶液，活化 24 h 后进行电池的实验。电池测试前，先搁置 5 min。

2 结果与讨论

2.1 电池性能测试

图 2 为室温(25 °C)下，甲醇浓度为 3 mol/L 时 DMFC 的放电曲线。

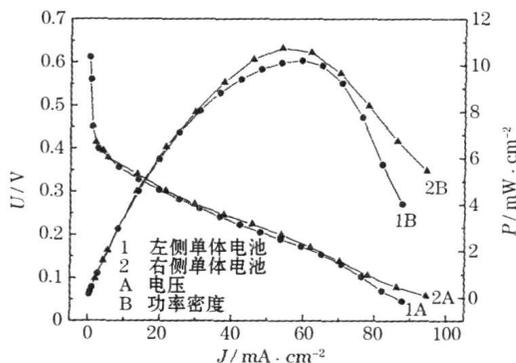


图 2 被动式 DMFC 的放电曲线

Fig. 2 Discharge curves of passive DMFC

从图 2 可知，两只单体电池具有很好的一致性，说明组装的 DMFC 稳定可靠。单体电池在 50 mA/cm² 时具有最大功率密度，达到了 10 mW/cm²。与类似金属载量的文献相比，电池的性能较好，如 J. J. Martin 等^[5] 组装的被动式 DMFC 的最大功率密度为 8.6 mW/cm²。

在测试过程中，可观察到阴极有大量的水生成。DMFC 放电一段时间后，温度可达 32 °C。这说明部分甲醇渗透到阴极，与阴极的氧气发生化学反应，放出热量，提高了温度。

将组装的 DMFC 拆开，又重新进行了组装，下面的实验结果都是在第二次组装后测得的。在同样的条件下，性能比第一次组装后测得的略有下降，主要原因可能是 MEA 组件的接触电阻有所增加。

2.2 甲醇浓度的影响

图 3 为室温下在各种甲醇浓度条件下所组装的被动式 DMFC 的性能曲线。

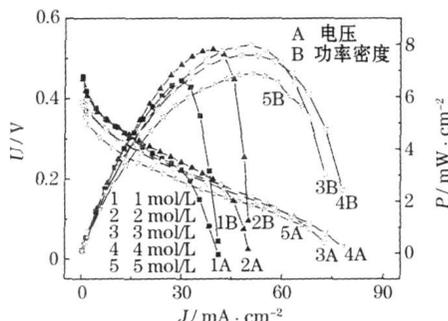


图 3 甲醇浓度对被动式 DMFC 性能的影响

Fig. 3 The effect of methanol concentration on the performance of passive DMFC

从图 3 可知，在电流密度为 20 mA/cm² 时，甲醇浓度为 1 mol/L、2 mol/L、3 mol/L、4 mol/L 和 5 mol/L 的 DMFC 的电压分别为 0.271 V、0.282 V、0.259 V、0.255 V 和 0.228 V。这与文献^[5] 的结果相似，可归结于甲醇的渗透。甲醇浓度高，从阳极渗透到阴极的量更大，产生了较低的开路电位和电池电压。在高电流密度下，甲醇浓度为 3 mol/L 时，DMFC 具有更好的性能；甲醇浓度为 1 mol/L 和 2 mol/L 时，DMFC 的电压突然急剧降低，直至降为 0。这一结果的影响因素主要有 3 点：① 在高电流密度下，甲醇的质量传输成为重要因素，甲醇浓度高，有利于被动式 DMFC 中慢的质量传输^[6]；② 甲醇渗透到阴极，会与阴极的氧气进行化学反应，放出热量，使电池温度升高。电池温度高，甲醇和氧的反应速度将会提高^[7]，当甲醇浓度增加时，渗透速率也会增加，使电池温度升高，有利于提高电池的性能；③ 渗透到阴极的甲醇和氧气反应，产生了混合电位，降低了电池的电压^[8]。

综合上述 3 点因素，甲醇的浓度有一个最优值。在本研究中，当甲醇浓度为 3 mol/L 时，电池的性能最好。

2.3 温度的影响

甲醇储存腔内甲醇的温度，也将对电池的性能产生影响。改变甲醇储存腔内甲醇的温度，同时将电池放置在同样的温度下测试性能，所得结果见图 4。

从图 4 可知，随着甲醇储存腔内甲醇温度的升高，电池电压和功率密度都有所提高，在 70 °C 时，最大功率密度比室温下(27 °C)提高了近 50%。温度的变化可能引起两方面的变化：① 甲醇渗透到阴极的速率将随着温度的升高而增加，降低了电池的性能；② 甲醇氧化和氧还原的反应速度也随着温度的升高而增加，提高了电池性能。在本研究中，电池性能随温度的升高而提高，应该是因为温度升高产生的有

利因素大于不利因素。

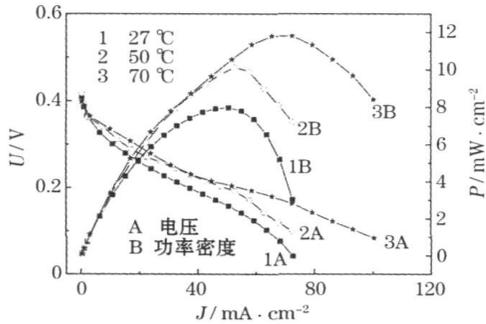


图4 甲醇温度对被动式 DMFC 性能的影响

Fig. 4 The effect methanol temperature on the performance of passive DMFC

2.4 空气流动的影响

电池在放电过程中有水生成,本文作者认为阴极的空气提供方式也很重要。为了考察空气流动的影响,在阴极侧用一个电吹风机来增加空气的流动。图5比较了在25 °C、电池活化24 h后,一次性在储存腔内注入3 ml 3 mol/L的甲醇溶液,不同空气提供方式的被动式 DMFC 的性能。

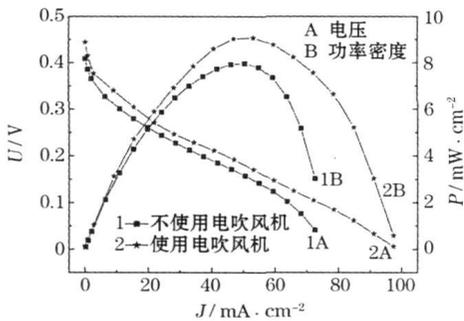


图5 空气提供方式对被动式 DMFC 性能的影响

Fig. 5 The effect of air supplying mode on the performance of passive DMFC

从图5可知,采用电吹风机增加空气的流动后,DMFC 的性能有所提高。用电吹风机鼓动空气,可以产生两方面的影响:①空气流动增加,使到达阴极侧的氧气增加,电池性能提高;②空气流动加速了阴极产生的水的蒸发,在一定程度上解决阴极的水淹问题。电吹风机的吹动会使电池的温度降低^[9],降低电池性能。从测定结果来看,这一影响不显著。

2.5 电池短期运行性能考察

一次性在组装的被动式 DMFC 的储存腔内注入3 ml 3 mol/L 甲醇溶液后,在室温(25 °C)、不同放电电流下,DMFC 电压随时间的变化见图6。

从图6可知,以100 mA 电流对被动式 DMFC 放电,在开始放电的前几分钟内,电压急剧降低,然后达到一个稳定值,最后在240 min 时,电压又急剧下降,直至不能放电。这主要归于甲醇的渗透和阴极的水淹。

DMFC 以40 mA 放电时的性能见图6曲线B。为了补偿甲醇的短缺,在100 min 时注入约1 ml 3 mol/L 甲醇溶液,直到灌满储存腔。因为是小电流放电,产生的水不多,在150 min 时用电吹风机提供流动的空气来减少水淹。由于空气流动,温度变化及甲醇量的变化,电压在运行过程中产生了

一定的波动。随后,由于各项影响因素都达到了一个稳定状态,DMFC 的电压一直保持在一个较稳定的范围内。

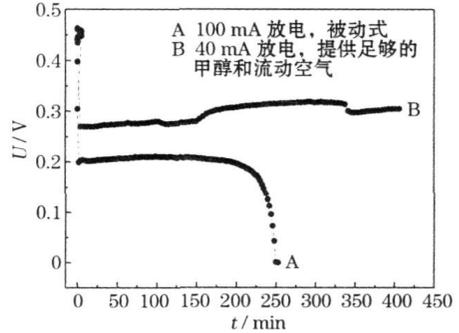


图6 DMFC 的长期运行性能测试

Fig. 6 Test of long time operation performance of DMFC

3 结论

设计的被动式 DMFC,无需添加任何辅助供给设备,在室温(25 °C)常压下工作,单体电池的开路电压为0.600 V。甲醇浓度对单体电池性能的影响较大,在低电流密度下,低浓度甲醇具有最优性能。在高电流密度下,3 mol/L 甲醇具有最佳性能,1 mol/L 和2 mol/L 甲醇浓度的电池较早出现传质极化。提高甲醇温度和空气的流动速度,都可以提高电池的性能。一次性注入3 ml 3 mol/L 甲醇溶液,在100 mA 电流下放电,电池电压为0.200 V,可连续稳定地工作4 h。

参考文献:

- [1] Kulikovsky A A. A method for analysis of DMFC performance curves[J]. *Electrochem Commun*, 2003, 5(12): 1 030-1 036.
- [2] YI Bao-lian(衣宝廉). 燃料电池——原理·技术·应用[M]. Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2003. 330-360.
- [3] Liu J G, Zhao T S, Chen R, *et al.* The effect of methanol concentration on the performance of a passive DMFC[J]. *Electrochem Commun*, 2005, 7(3): 288-294.
- [4] Liu J G, Sun G Q, Zhao F L, *et al.* Study of sintered stainless steel fiber felt as gas diffusion backing in air-breathing DMFC[J]. *J Power Sources*, 2004, 133(2): 175-180.
- [5] Martin J J, Qian W M, Wang H J, *et al.* Design and testing of a passive planar three-cell DMFC[J]. *J Power Sources*, 2007, 164(1): 287-292.
- [6] Liu J G, Zhao T S, Liang Z X, *et al.* Effect of membrane thickness on the performance and efficiency of passive direct methanol fuel cells[J]. *J Power Sources*, 2006, 153(1): 61-67.
- [7] Kho B K, Bae B, Seiboh M A, *et al.* On the consequences of methanol crossover in passive air-breathing direct methanol fuel cells[J]. *J Power Sources*, 2005, 142(1-2): 50-55.
- [8] LI Jian-ling(李建玲), MAO Zong-qiang(毛宗强), XU Jing-ming(徐景明). 直接甲醇燃料电池膜电极电化学性能影响因素[J]. *Battery Bimonthly(电池)*, 2002, 32(1): 16-18.
- [9] Bae B, Kho B K, Lim T H, *et al.* Performance evaluation of passive DMFC single cells[J]. *J Power Sources*, 2006, 158(2): 1 256-1 261.

收稿日期:2007-08-14