

# 直接甲醇燃料电池中的甲醇渗透研究进展

彭程<sup>1</sup>, 程璇<sup>2</sup>, 张颖<sup>1</sup>, 陈羚<sup>1</sup>, 范钦柏<sup>3</sup>

(1. 厦门大学, 福建 厦门 361005)

(2. 厦门大学 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

(3. 美国气体技术研究院, 伊利诺伊斯, 60018)

**摘要:** 从甲醇在 Nafion 膜中的传质和甲醇渗透对电池性能的影响 2 方面综述了甲醇渗透研究的最新进展, 并从对新的固体电解质膜的开发和新的阴极催化剂的开发 2 方面概述了近年来为降低或克服甲醇渗透所开展的研究的现状。通过比较各种不同类型的固体电解质膜和阴极催化剂的优缺点以及它们对甲醇渗透的影响, 指出了目前甲醇渗透研究中存在的一些问题, 并提出了未来甲醇渗透的研究方向。

**关键词:** 直接甲醇燃料电池; 质子交换膜; 甲醇渗透

中图分类号: TM911.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2004)06-0571-05

## 1 引言

甲醇来源丰富、价格便宜、易携带和储存, 具有较高的能密度(甲醇的能密度约为氢气的 5 倍)。直接甲醇燃料电池(DMFC)可以直接利用甲醇作为燃料, 并且可以利用现有的燃料供应系统, 已经变得比常规氢燃料电池更具有吸引力。DMFC 结构简单、质量轻、体积小、比能量密度高、维修方便、容易操作是便携式电子设备、移动电话和电动汽车理想的动力源, 被认为最有可能实现商业化的应用<sup>[1]</sup>。

然而, DMFC 的商业化所面临的 1 个重要问题是甲醇对质子交换膜的渗透, 这在传统的全氟磺酸质子交换膜中尤为严重。Ren 等<sup>[2]</sup>在研究液体进样的 DMFC 时发现: 80 时传统的 Nafion 膜中甲醇的渗透速率在电流密度为 150 mA/cm<sup>2</sup> 时等效于 80 mA/cm<sup>2</sup>。这一现象被认为是由于甲醇的扩散(甲醇的浓度梯度)和电渗力(质子迁移)共同引起的<sup>[3]</sup>。

通过直接穿透 Nafion 膜而流失的甲醇量占燃料总量的比例可高达 40%, 这将导致燃料转化率大大降低, 同时, 通过 Nafion 膜渗透到阴极的甲醇不仅可毒化阴极催化剂, 而且会在阴极上产生混合电位(降低电池输出电压)。由此可见, 要想提高 DMFC 的性能和效率, 解决甲醇渗透问题至关重要。本文将从新的固体电解质膜的开发和新的阴极催化剂的开发 2 方面综述 DMFC 中甲醇渗透研究进展。同时, 概述了甲醇在 Nafion 膜中的传质过程及甲醇渗透对电池性能的影响。

## 2 甲醇渗透研究

### 2.1 甲醇在 Nafion 膜中的传质研究

DMFC 中通常使用的固体电解质是 Nafion 膜, 甲醇在 Nafion 膜中易于传质。Verbrugge 等<sup>[4]</sup>利用放射性示踪原子法测试了室温下甲醇在 Nafion 膜中(与硫酸介质平衡)的扩散系数, 比较实验结果与理论结果, 计算出 25 时甲醇在 Nafion 117 中的有效扩散系数为  $1.15 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s。Kauranen 和 Skou<sup>[5]</sup>发明了 1 种能测定高温下甲醇在质子交换膜中(与支持液体电解质平衡)的渗透率的办法, 他们从阳极峰电流对 2 个工作电极的时间响应中估算出 60 时甲醇在 Nafion 117 膜中的渗透率为  $4.9 \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/s, 活化能约为 12 kJ/mol。并且还发现甲醇的渗透率随温度的上升而增加且符合阿伦尼乌斯关系式。同样, Narayanan 等人<sup>[6]</sup>也发现甲醇在 Nafion 117 中的渗透率随着温度上升而增加。不过, 这些研究工作者都是通过阴极气体出口中 CO<sub>2</sub> 的浓度来估算甲醇渗透率的, 这不是很精确, 因为阴极气体出口中的 CO<sub>2</sub> 还应有一部分来源于阳极中的 CO<sub>2</sub>(通过 Nafion 膜扩散)。同时, 他们所报道的渗透率都是以甲醇氧化的等效电流密度值来表示的。

Narayanan 等<sup>[6]</sup>还研究了电流密度与甲醇渗透率间的相互关系, 结果发现随着电流密度的增加, 甲醇的渗透率降低。研究认为, 一方面, 随着电流密度的增加, 阴极生成的水量会增加, 这样可以减少甲醇渗透。另一方面, 随着电流密度的增加, 甲醇的利用率也会提

收到初稿日期: 2002-11-27; 收到修改稿日期: 2004-02-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(20073036)

作者简介: 彭程, 男, 1972 年生, 博士生, 厦门大学材料科学与工程系, 福建 厦门 361005, 电话: 0592-2181752

高,从而降低了甲醇渗透量。最近, Morre 等人<sup>[7]</sup>还发现通过严格调节甲醇浓度和电池的实际电流要求之间的相互关系可以在一定程度上控制甲醇的渗透。

Scott 等人<sup>[8]</sup>研究了阳极室中的氦气压力对水、甲醇和甲醇的水溶液在 Nafion 117 膜中的渗透速率的影响。3 种情况下的渗透率的数量级都在  $10^{-6}$  mol/cm<sup>2</sup> 并随着氦气压力的增加而降低。从描述甲醇渗透的模式中得到温度在 70 ~90 之间时甲醇在 Nafion 117 膜中的有效扩散系数约为  $10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/s,且估计电渗系数约为 0.164 MeOH/H<sup>+</sup>。

Jung 等人<sup>[9]</sup>利用 3 种不同的膜 (Nafion 117, 115 和 112) 研究了膜的厚度对甲醇渗透的影响。结果表明:甲醇的渗透速率与膜的厚度成反比,随着膜厚度的增加,甲醇渗透量减少。Narayanan<sup>[6]</sup>等人也发现膜的厚度对甲醇的渗透有重要的影响。他们观察到当膜的厚度从 127  $\mu$ m 增加到 356  $\mu$ m 时甲醇的渗透可减少约 40%~50%。这是因为当膜的厚度增加时,甲醇在膜中的传质阻力会不断增大。除了研究膜的厚度影响外,人们对膜的当量大小对甲醇渗透的影响也进行了研究。当量大的 Nafion 膜具有较低的甲醇渗透率,因为当量大的膜其膜内传质阻力较大。

## 2.2 甲醇渗透对电池性能的影响研究

由于甲醇渗透对 DMFC 性能影响很大,所以研究人员在不同的运行参数条件下对甲醇渗透的影响进行了广泛的研究。

研究发现,电池的开路电压随着甲醇的浓度增大而降低;这主要是由于浓度越高,甲醇透过膜的渗透会加剧,从而导致了较低的电池性能<sup>[9]</sup>。在高浓度的甲醇情况下,阴极的性能会明显降低(由于甲醇对阴极产生的毒化作用)。但是, Kuver 和 Vielstich<sup>[10]</sup>却发现当甲醇的浓度(体积百分数)从 10%增加到 50%时,阴极的性能并没有下降的趋势,并认为阴极上氧还原反应的电活性区域并没有受到甲醇在阴极上氧化的影响。同样,利用交流阻抗技术发现甲醇对阴极几乎不产生 Pt 位阻塞效应<sup>[11]</sup>。在高电流密度下,甲醇浓度越低,电池性能越差,这可能是由于产生了浓差极化效应。因此,在一定的操作环境下总会存在 1 个最优的甲醇浓度条件。

电池的工作温度也是影响甲醇渗透和电池性能的 1 个重要因素。Jung<sup>[9]</sup>等研究发现温度增加时电池的性能会提高,认为是由于高温时欧姆电阻和极化损失降低的缘故。事实上,Nafion 膜的离子导电率是随着温度上升而增加的。因此,尽管高温时甲醇的渗透率会增加,但是文献中所报道的结果却表明温度升高对电池的性能是有利的,因此,人们对气态进样的 DMFC 产生了研究兴趣。最近, Arico 等<sup>[12]</sup>研究了气态进样

的 DMFC 的性能,其最大功率密度在以氧和空气作为氧化剂时分别达到了  $0.45$  W·cm<sup>-2</sup> 和  $0.29$  W·cm<sup>-2</sup>。

除了甲醇的浓度和电池的工作温度之外,其它操作参数(如氧气或空气的压力、膜的厚度和当量大小)对电池的性能也会产生重要的影响。

## 3 甲醇渗透的解决方案

为了降低由于甲醇渗透导致的电池性能损失,目前有 2 种解决方案:(1)开发具有低甲醇渗透率的固体电解质膜;(2)开发新的阴极催化剂,这种催化剂既不催化甲醇的异相氧化过程,同时其自身也不会受到甲醇的毒化。

### 3.1 固体电解质膜的开发

#### 3.1.1 改性 Nafion 膜的研究

小角度 X 射线衍射和中子散射研究<sup>[13]</sup>表明,Nafion 具有 1 种微相分离结构。在这种结构中同时存在疏水的全氟化区和亲水的富离子区。Nafion 膜通过富离子亲水区吸收水分以后产生溶胀,形成倒置的胶束结构。甲醇在 Nafion 膜中主要通过亲水区进行扩散,因此,从结构上来说,如果能改变 Nafion 膜中亲水区微孔的形态则可有效地抑制甲醇渗透。

由于 Cs<sup>+</sup>相对质子来说,水合能较低、亲水性较弱。因此,在 Nafion 膜中如果用 Cs<sup>+</sup>部分替代 H<sup>+</sup>则可降低膜中含水量,从而减少膜中亲水区的大小,达到控制甲醇渗透的目的。Tricoli 等<sup>[14]</sup>研究了掺杂 Cs<sup>+</sup>离子对 Nafion 膜的影响,结果表明,在 Nafion 膜中掺杂适量 Cs<sup>+</sup>离子会明显降低 Nafion 膜中甲醇的渗透率。但是,关于这种离子修饰膜的稳定性及其对阳极电催化性能的影响还有待于进一步探讨。

最近, Choi 等<sup>[15]</sup>基于这种思路,首次利用氙等离子体蚀刻与钨溅射对 Nafion 膜进行改性研究,结果发现改性后的 Nafion 膜中的微孔直径变小,膜中的甲醇渗透率降低。同时,电池性能测试表明改性膜的性能相对未改性膜性能明显提高。

为了降低甲醇渗透, Pu 等<sup>[16]</sup>还提出含有金属阻塞层的复合膜。将一层不渗透甲醇的质子导体 (MIPC) (比如金属杂化物) 夹在 2 层 Nafion 膜中间,并通过各种技术用金属 Pt 对界面进行修饰,实验结果表明甲醇在这种复合膜 (N/Pt/Pd/Pt/N, N 表示 Nafion 115) 中的渗透率比 Nafion 膜要小且性能也比较好。

对于改性 Nafion 膜的研究而言,如何使它的甲醇渗透率和导电性能同时满足 DMFC 的使用要求,应成为今后研究工作中的重点。

#### 3.1.2 新型固体电解质膜的开发

(1)由酸性和碱性聚合物混合形成的复合膜:这种复合膜是由酸性聚合物(比如:磺化聚砜(sPSU)、

磺化聚醚酮(sPEK)、磺化聚醚醚酮(sPEEK))和碱性聚合物(比如:聚4-乙烯吡啶(P4VP),聚苯并咪唑(PBI),碱性取代聚砜(bPSU))混合而成。在这种复合材料中,酸性基团和碱性基团在形成盐的过程中所产生的静电力可形成1种可逆的聚合物的交联的网络结构。Kerres等<sup>[17]</sup>利用红外光谱充分证实了这种结构的存在。不仅如此,这种复合材料还表现出了良好的热、机械和化学稳定性。这种类型的膜也称为聚芳基膜,是新的固体电解质膜开发中最有前景的一类材料。最近,Jorissen等<sup>[18]</sup>研究了这类聚芳基复合膜的性能,结果发现这种膜不仅具有很好的化学稳定性和热稳定性,而且还具有很好的质子导电性和低的甲醇渗透特性。

(2)磷酸掺杂的聚苯并咪唑:磷酸掺杂的聚苯并咪唑(PBI)膜是1类性能很好的无机-有机复合膜。Wainright等<sup>[19]</sup>研究了该体系中的电导率、水含量及甲醇蒸气的渗透率等。根据甲醇在电解质中的吸附结果和甲醇的扩散系数,估计这种膜中甲醇的渗透率为 $15 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ (STP) m/m}^2 \text{ sPa}$ 。该研究小组还研究了这类复合膜在电池中的性能,实验结果表明甲醇的渗透率大大降低。

与传统的Nafion膜相比,酸掺杂的PBI膜具有以下几个优点:一方面,在高温下具有高的质子电导率和良好的机械柔韧性,并且表现出优良的抗氧化稳定性和热稳定性。另一方面,该体系几乎具有零电渗牵引系数和低甲醇气体渗透率。

除了对磷酸掺杂的PBI复合膜进行研究外,人们对其它类型的复合膜(比如:掺杂磷酸锆<sup>[20]</sup>、二氧化硅<sup>[21]</sup>、沸石<sup>[22]</sup>等)也进行了大量研究。

(3)POP膜:为了降低DMFC体系中的甲醇渗透,Küer等人<sup>[23]</sup>利用1种新的电化学合成方法在金基体上合成了取代的且交联的POP膜。利用微分电化学质谱研究了POP膜中的甲醇渗透性质。通过与Nafion 117和XUS(美国DOW化学公司生产的商品膜)比较研究发现,POP膜的抗甲醇渗透性能最好。不仅如此,更重要的是POP膜的厚度(0.2  $\mu\text{m}$ ~0.3  $\mu\text{m}$ )要比Nafion 117(175  $\mu\text{m}$ )和XUS(125  $\mu\text{m}$ )小得多。这样可以大大降低电池的欧姆极化损失,从而提高电池性能。他们在研究中还发现,电镀液的组成对POP膜的抗甲醇渗透性能有着重要影响,当电镀液中磺酸与交联剂的比例为100 $\phi$ 20和100 $\phi$ 60时,所聚合形成的POP膜对高浓度甲醇具有很好的抗渗透性能(最大浓度可达6 mol/L)。很显然,POP膜的抗甲醇渗透性能与聚合物中或者离子聚合物溶液中交联剂的浓度有着密切关系。但是关于这种新的固体电解质膜的电化学性能和质子导电性能还有待于进一步研究。

为了开发新的具有实用意义的离子交换膜,我们

在设计时不仅要考虑到膜的抗甲醇渗透性能,同时,还必须考虑到膜的离子电导率,机械强度,热稳定性,对燃料和氧化剂的低渗透性,性能价格比。只有同时满足这些要求的膜才具有真正的应用开发前景和市场竞争优势。

### 3.2 新的阴极催化剂的开发

对于DMFC中的阴极催化剂开发而言,必须同时满足两个方面的要求:一方面,对甲醇要有高的容忍性,也就是说阴极上的氧还原反应不会受到甲醇的吸附和氧化的影响。另一方面,为了使阴极上的混合电位向高电位方向移动,新的阴极催化剂应表现出比金属铂更高的氧还原反应交换电流密度。

#### 3.2.1 非贵金属催化剂

(1)过渡金属硫化物:Chevrel相的过渡金属硫化物( $M_6X_8$ , $M$ 为高价过渡金属比如Mo等, $X$ 为硫族元素)具有1个中心八面体金属原子簇结构,在这种结构中电子会产生离域化而使得该体系具有高的电子电导率。人们对混合的过渡金属簇化合物(比如: $\text{Mo}_{6-x}M_xX_8$ ( $X=\text{S, Te, Se}$ ))上的氧还原反应进行了广泛的研究<sup>[24-26]</sup>。

最近,Reeve等<sup>[27]</sup>研究了一系列过渡金属硫化物的氧还原活性和甲醇容忍性,结果发现组成为 $\text{RhRu}_{5.9}\text{S}_{4.7}$ 的阴极催化剂不仅具有很好的氧还原活性,而且还具有良好的甲醇容忍性。燃料电池性能测试表明,当电流密度为100  $\text{mA/cm}^2$ 时,以 $\text{RhRu}_{5.9}\text{S}_{4.7}$ /Ketjen为阴极催化剂,其工作电压比以Pt为阴极催化剂时只略低一些(约90 mV左右)。并且,该电池性能可通过增加甲醇进样浓度和进样压力得到进一步的改进。同时,由于该阴极催化剂对甲醇的低氧化活性,该研究小组第一次准确测得Nafion膜燃料电池在真实操作条件下甲醇渗透的浓度。

(2)吸附在活性碳上的无定形的过渡金属硫化物相:这类物质最初是由Alonso-Vante等<sup>[28]</sup>以金属羰基化合物和金属硫属化合物为原料并利用低温合成方法合成的。起初人们认为这类化合物的结构与Chevrel相有关,但是Trapp等<sup>[29]</sup>研究了 $\text{MoRuS}$ 体系后表明这类物质的结构是由稳定的 $\text{RuS}_x$ 相和不稳定的 $\text{MoO}_x$ 相构成的。而且具有最高氧还原活性的组成的结构与Chevrel相无关,其近似的组成为 $\text{Mo}_2\text{Ru}_5\text{S}_5$ 。目前关于这类物质的报道比较少,可能与这种物质结构上的不稳定性有关。

(3)过渡金属氧化物:Egdell等<sup>[30]</sup>研究发现一些过渡金属氧化物,尤其是那些具有易于氧交换结构的过渡金属氧化物对氧还原反应表现出很好的电化学活性。这些氧化物通常具有钙钛矿结构或者烧绿石结构。但是,这些化合物在酸性溶液中不稳定(甚至有些化

合物在碱性溶液中的稳定性也很差)。而且过渡金属氧化物中 B 位金属离子溶解后会在阳极再沉积,产生更严重的累积毒化效应。

(4)大环配合物及其衍生物:大量研究表明<sup>[31~33]</sup>:大环配合物,尤其是那些以 N 基配体(比如:酞菁和卟啉)而形成的大环配合物及其衍生物(比如:Fe-PP(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>)对氧还原反应具有非常好的活性,但是这些物质的长期稳定性不是很理想。因此,目前关于这方面的研究报道很少。

尽管非贵金属阴极催化剂对甲醇表现出了很好的容忍性,但是,这些催化剂对氧还原反应的活性比铂低,而且它们在燃料电池运行环境中的长期稳定性还需要进一步改进。

### 3.2.2 铂基合金催化剂

大量研究表明<sup>[34~36]</sup>一些铂基双元合金比如:Pt-Fe, Pt-Co, Pt-Ni, Pt-Cr 等在酸性电解质中表现出的氧还原反应活性比纯铂更高。其高的电催化活性可以归因于电子效应(由于合金的形成改变了铂金属的 d 带空位)或者几何效应(合金的形成改变了 Pt 的配位数和 Pt 原子间距),也有可能 2 种效应同时存在。在氧还原反应过程中这 2 种效应都能促进氧分子的吸附和断裂速率。比如立方合金 PtX (X=Fe, Co, Ni) 的晶格参数随着合金组分 X 的增加而降低。

研究表明,对 Pt-Ni 合金而言,对氧还原反应电催化活性最高的组成为 30%Ni(原子百分数)。最近,Drillet 等<sup>[37]</sup>利用 RDE 技术研究了金属 Pt 和 Pt<sub>0.7</sub>Ni<sub>0.3</sub> 在 1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 电解质溶液中对氧还原反应的电催化活性。结果发现:在含甲醇的电解质溶液中,Pt-Ni 电极上氧还原反应的起始电位相对 Pt 电极向正电位方向移动,而且合金电极上氧还原反应的极限电流密度要比 Pt 电极上高 11 倍。这充分表明 Pt-Ni 电极具有很好的甲醇容忍性,同时该实验还进一步证实了 Pt-Ni 电极的稳定性也比较好。

很显然,铂基合金电极不仅具有高的甲醇容忍性而且稳定性高,应成为新的阴极催化剂开发的 1 个主要方向。然而,使用铂基合金作催化剂的最大缺点是成本较高,因此,提高催化剂的利用率并且降低铂基合金的用量,也将成为今后研究开发新的铂基合金催化剂中的关键。

## 4 结束语

甲醇对质子交换膜的渗透是 DMFC 商业化所面临的 1 个重要问题。解决甲醇渗透问题对提高 DMFC 的寿命与性能具有重要的科学和现实意义。从上面的综述可以看出,近年来人们对甲醇在 Nafion 膜中的传质过程及甲醇渗透对电池性能的影响有了一定程度的了

解,为了降低或克服甲醇渗透,燃料电池研究工作者们在新的固体电解质膜和新的阴极催化剂的开发方面已取得了明显的进展。但是,仍然存在许多尚待澄清和解决的问题,如甲醇的渗透机理还不是很清楚、考虑固体电解质抗甲醇渗透性能时如何提高膜的稳定性和离子导电率等。目前有关甲醇渗透方面的研究主要集中在甲醇对膜的渗透和甲醇渗透对催化剂活性的影响等,而甲醇渗透对 DMFC 寿命的影响以及 DMFC 中催化剂的结构、活性与寿命之间的关系等方面的研究却很少,无法更好更彻底地解决甲醇渗透问题和提高燃料电池性能。因此,进一步从根本上阐明甲醇渗透机理,继续开发性能优异的固体电解质膜和活性高、甲醇容忍性好的阴极催化剂仍将是今后的任务。

### 参考文献 References

- [1] Lu Wenquan(陆文全). *The Preliminary Research on PEMFC* (质子交换膜燃料电池初步研究)[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 1998: 56
- [2] Ren X, Henderson W, Gottesfeld S. *J Electrochem Soc*[J], 1997, 144: 267
- [3] Ren X M, Wilson M S, Gottesfeld S. *J Electrochem Soc*[J], 1996, 143: 12
- [4] Verbrugge M W. *J Electrochem Soc*[J], 1989, 136: 417
- [5] Kauranen P S, Skou E. *J Appl Electrochem*[J], 1996, 26: 909
- [6] Narayanan S R, Kindler A, Chun W *et al. Annu Battery Conf Appl Adv*[J], 1996, 11: 113
- [7] Morre R M, Gottesfeld S, Zelany P. *Proceedings of the Electrochemical Society*[C]. N J: Pennington, 1999, 98-27: 388
- [8] Cruickshank J, Scott K. *J Power Sources*[J], 1998, 70: 40
- [9] Jung D H, Lee C H, Kim C S *et al. J Power Sources*[J], 1998, 71: 169
- [10] Kuver A, Vielstich W. *J Power Sources*[J], 1998, 74: 211
- [11] Arico A S, Antonucci V, Alderucci V *et al. J Appl Electrochem*[J], 1993, 23: 1 107
- [12] Arico A S, Creti P, Modica E *et al. Electrochimica Acta*[J], 2000, 45: 4 319
- [13] Gebel G, Lambard J. *Macromolecules*[J], 1997, 30: 7 914
- [14] Tricoli V. *J Electrochem Soc*[J], 1998, 145: 3 798
- [15] Choi W C, Kim J D, Woo S I. *J Power Sources*[J], 2001, 96: 411
- [16] Pu C, Huang W, Ley K L *et al. J Electrochem Soc*[J], 1995, 142: 119
- [17] Kerres J, Ullrich A, Meier F *et al. Solid State Ionics*[J], 1999, 125: 243
- [18] JÖrissen L, Gogel V, Kerres J *et al. J Power Sources*[J], 2002, 105: 267

- [19] Wainright J S, Wang J T, Weng D *et al.* *J Electrochem Soc*[J], 1995, 142: 121
- [20] Costamagna P, Yang C, Bocarsly A B *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2002, 47: 1 023
- [21] Antonucci P L, Arico A S, Creti P *et al.* *Solid State Ionics*[J], 1999, 125: 431
- [22] Poltarzewski Z, Wieczorek W, Przulski J *et al.* *Solid State Ionics*[J], 1999, 119: 301
- [23] Küer A, Potje-Kamloth. *Electrochimica Acta*[J], 1998, 43: 2 527
- [24] Alonso Vante N, Jaegermann W, Trivutsch H *et al.* *J Am Chem Soc*[J], 1987, 109: 3 251
- [25] Fischer C, Alonso Vante N, Fischer S *et al.* *J Appl Electrochem*[J], 1995, 24: 1 004
- [26] Solorza-Feria O, Ellmer K, Giersig M *et al.* *Electrochim Acta* [J], 1994, 39: 1 647
- [27] Reeve R W, Christensen P A, Dickinson A J *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2000, 45: 4 237
- [28] Alonso-Vante N, Tributsch H, Solorza-Feria O. *Electrochim Acta*[J], 1995, 40: 567
- [29] Trapp V, Christensen P A, Hamnett A. *J Chem Soc Faraday Trans*[J], 1996, 92(21): 4 311
- [30] Egdell R G, Goodenough J B, Hamnett A *et al.* *J Chem Soc Faraday Trans*[J], 1983, 79: 89
- [31] Jasinski R. *J Electrochem Soc*[J], 1965, 112: 526
- [32] Tamizhmani G, Dodelet J P, Guay D. *J Electrochem Soc*[J], 1994, 141: 41
- [33] Faubert G, Lalande G, Guay D *et al.* *Electrochim. Acta*[J], 1996, 41: 1 689
- [34] Neergat N, Shukla A K, Gandhi K S. *J Appl Electrochem*[J], 2001, 31: 373
- [35] Toda T, Igarashi H, Watanabe M. *J Electrochem Soc*[J], 1998, 145: 4 185
- [36] Toda T, Igarashi H, Uchida H *et al.* *J Electrochem Soc*[J], 1999, 146: 3 750
- [37] Drillet J F, Ee A, Friedemann J *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2002, 47: 1 983

## Recent Investigations of the Methanol Crossover in Direct Methanol Fuel Cells

Peng Cheng<sup>1</sup>, Cheng Xuan<sup>2</sup>, Zhang Ying<sup>1</sup>, Chen Ling<sup>1</sup>, Fan Qingbai<sup>3</sup>

(1. Xiamen University, Xiamen 361005, China)

(2. State Key Lab for Phys Chem of Solid Surface, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

(3. Gas Technology Institute, Des Plaines, IL 60018, USA)

**Abstract:** The methanol crossover across the proton exchange membrane in direct methanol fuel cells (DMFC) is one of the main problems in commercialization of DMFC, which has attracted a significant attention in DMFC researches. In this article, recent investigations of methanol crossover in DMFC were summarized from the viewpoints of the methanol transfer through Nafion membrane and the effect of the methanol crossover on the DMFC performance. The present research status in decreasing or overcoming the methanol crossover in DMFC was briefly reviewed in terms of the development of new types of solid electrolyte membranes with lower methanol permeability and new types of cathode catalysts. Some problems in researches of methanol crossover were pointed out by comparing different types of solid electrolyte membranes and cathode catalysts and their effect on methanol crossover. Future research directions in methanol crossover were suggested.

**Key words:** direct methanol fuel cells; proton exchange membrane; methanol crossover

Biography: Peng Cheng, Candidate for Ph.D., Dept of Materials Science and Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, P. R. China, Tel: 0086-592-2181752