

被动式直接甲醇燃料电池研究进展

尹鸽平，赖勤志，王振波，刘鹏

(哈尔滨工业大学化工学院，黑龙江哈尔滨150001)

摘要：被动式直接甲醇燃料电池（被动式DMFC）以其能量密度高、可靠性好、便携性好等优点，成为目前广泛研究用作笔记本电脑电源的燃料电池技术。详述了被动式DMFC各个关键组成部件的开发和研究进展，并介绍了目前存在的问题和对未来的展望。

被动式直接甲醇燃料电池（被动式DMFC）是直接利用甲醇水溶液或甲醇蒸汽作为燃料，氧气或空气作为氧化剂的一种燃料电池。它除了具有直接甲醇燃料电池的无污染、高能量密度、高效率、无噪声和可连续工作等优点之外，还由于被动式DMFC具有单纯利用重力、毛细作用和自然对流等方法，阴极空气、阳极甲醇溶液或者甲醇蒸汽自然吸入膜电极组件(MEA)，不使用动力泵的方式给电极供料，完全摒弃了外置的甲醇蠕动泵和空气泵的特点，大大减少了电池的功耗，提高了能量利用率。并且被动式DMFC一般工作在室温环境和较小的电流密度下，不需要单独的温度控制系统和水管理系统，进一步简化了电池结构，减小了系统功耗。所以，被动式DMFC被认为是最有希望取代理离子电池成为新一代便携设备电源的技术之一。

被动式DMFC一般由三合一膜电极组件(MEA)、阳极供料系统、阴极空气补给系统3个部分组成，另外电池以及电堆的结构设计也对电池的性能和便携性有较大影响。近几年来，很多研究者都致力于被动式DMFC的研究，希望解决被动式DMFC由于阴阳极的被动进料和低温工作环境而引起的功率密度低的问题。本文作者将从以上4个方面介绍国内外关于被动式DMFC技术的研究进展。

1膜电极组件(MEA)的研究进展

膜电极组件(MEA)是DMFC的核心部件，通常由一对气体扩散电极(GDL)和质子交换膜通过热压组成。对于主动式DMFC的MEA技术已经有很多研究者进行了系统的研究，但由于被动式DMFC采用了不同的甲醇进料方式和空气补给方式，相对主动式DMFC有不同的影响因素，所以近几年很多研究者根据被动式DMFC的特点，对MEA结构进行了改进和发展。由于被动式DMFC传质速率较慢，工作温度较低，膜电极的活化过程相比主动式DMFC需要更长的时间，以充分打通MEA的反应物和产物通道，获得更高的电池性能。

Kho等^[1]

人详细研究了被动式DMFC膜电极的活化过程，结果显示，相比单纯使用水的预处理过程，使用甲醇水溶液进行MEA的预处理方法有更好的活化效果，并能缩短预处理时间。被动式DMFC特殊的进料方式对反应物和产物的扩散速率提出了较高的要求，而MEA中的气体扩散层(GDL)结构又对物质的扩散速率有很大的影响，所以如何改进GDL的结构，达到更好的传质效果是被动式DMFC膜电极的一个研究热点。Lin等人^[2]

研究了扩散层中聚四氟乙烯(PTFE)含量对性能的影响。结果表明，电池开路电压随GDL中PTFE载量的增加而上升，

电池内阻也随GDL中PTFE载量的增加而增加。

在阳极，电池性能随着GDL中PTFE载量的增加而下降；在被动式DMFC阴极，使用10%PTFE乳液处理的碳布有更高的性能表现。更多的研究者把目

光集中在新型MEA结构和GDL结构之上，Chen等人^[3]设计了一种用于被动式DMFC的新型MEA结构，如图1所示。

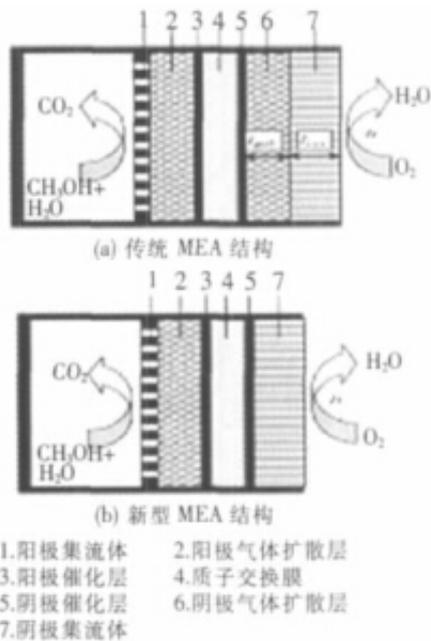


图 1 被动式 DMFC 膜电极结构示意图^[3]

Fig. 1 Schematic of the passive DMFC with (a) conventional MEA and (b) new MEA^[3]

利用多孔介质代替阴极的GDL，这种新型结构虽然增加了电池的接触电阻，但是由于改善了氧气的传输，大大提高了电池的性能和长时间运行的稳定性。Liu等人^[4]

利用不锈钢纤维代替传统的碳纸作为阳极GDL基底。不锈钢具有高电子导电性和高亲水性，大大降低了电极的电阻，并且促进甲醇溶液顺利通过GDL到达电极催化层进行电化学反应。

采用这种新结构的电池其最大功率密度可达 $24\text{mW}/\text{cm}^2$ 。同时，该课题组使用这种技术成功地组装了12单体的电池组，为移动电话进行充电。

也有研究者从电解质膜的角度出发，研究适合被动式DMFC体系的MEA结构。Kim等人^[5]

利用合成的抗甲醇渗透的电解质膜设计了一种可以改善水传输和有效排出 CO_2

的膜电极结构。作者在传统MEA阴、阳极GDL中添加纳米尺寸的硅和聚偏氟乙烯的混合物，制成了亲水性的水贮存

2。

Jewett等人^[6]

从水管理、燃料利用率和功率密度几个方面考查了被动式DMFC使用不同类型电解质膜的情况，研究表明，使用Nafion 117电解质膜的被动式DMFC具有较好的性能和较高的燃料利用率。作者还针对阳极的水会通过电解质膜渗透到阴极，导致甲醇溶液浓度的变化和阴极水淹的问题，制备了由憎水物质组成的水管理层，以保证电池的长时间稳定运行。Liu等人^[7]

认为厚的电解质膜有利于提高甲醇的利用率。在低电流密度区，厚的电解质膜因为具有较低的甲醇渗透率而具有较高的性能。在高电流密

度区，由于使用薄电解质膜的电池温

度较高，所以性能较好。另外，Hong等人^[8]

研究了催化剂载量

的改变对于被动式DMFC性能的影响。

在室温条件下，阴、阳极均采用 $8\text{mg}/\text{cm}^2$ 的金属载量，最大功率密度达到了 $45\text{mW}/\text{cm}^2$ 。

2 阳极供料系统的研究进展

被动式DMFC阳极进料完全通过甲醇溶液或者甲醇蒸汽自然吸入膜电极组件(MEA)，而不使用蠕动泵的方式进行。虽然简化了系统体积，降低了系统功耗，但同时由于甲醇自然扩散的速率较慢也导致了电池性能的降低。所以有必要对阳极甲醇的供料系统进行详细的研究。目前大多数研究者认为较高的甲醇浓度更有利于提高被动式DMFC的性能。Kim等人[9]认为采用4mol/L的甲醇溶液时电池的性能最好，在室温下可以达到37mW/cm²。

并且通过监测使用不同甲醇浓度时的电池温度变化，发现使用高浓度甲醇时，电池温度更高。相同的报道在其他的文献中也可以看到^[10-11]。Kho等人^[12]

详细研究了被动式DMFC在不同甲醇浓度下的温度和开路电压变化，研究证实电池温度的提高是由甲醇渗透至阴极并在阴极催化剂的作用下发生氧化反应放热所引起的。由于被动式DMFC阳极采用被动进料，所以需要使用高浓度的甲醇溶液以提高反应物的扩散速率，但由于高浓度的甲醇溶液导致了更严重的渗透问题，毒化了阴极催化剂，降低了电池的燃料利用率。

Chu等人^[13]

从燃料利用率的角度分析了被动式DMFC使用不同甲醇浓度的情况。在使用高浓度甲醇溶液的情况下，由于严重的甲醇渗透使得燃料利用率大幅下降。当甲醇浓度为3mol/L时，燃料利用率仅有72.9%，而使用0.5mol/L的甲醇溶液时，燃料利用率可以达到80.8%。Zeng^[14]

等人利用气相色谱检测的方法对被动式DMFC在长时间放电过程中，燃料腔内甲醇浓度的变化进行了检测，并且测定了该被动式DMFC的法拉第效率可以达到44%。Lai等人对被动式DMFC使用不同甲醇浓度时的燃料利用率进行了详细的研究^[15]

，高浓度的甲醇溶液由于其较快的甲醇扩散速率而适合于大电流的长时间放电，而在小电流放电的情况下，由于其严重的甲醇渗透问题导致了较低的燃料利用率，而甲醇总量的变化并不会影响电池的燃料利用率。

因为被动式DMFC的发展目标是面向便携式电源，所以系统的小型化是电池设计的重点。在甲醇贮存腔体积一定的条件下，使用高浓度的甲醇溶液能提供 longer 的放电时间和更高的体积能量密度，但较高的甲醇浓度势必引起严重的甲醇渗透问题，不仅影响了电池的性能也降低了燃料的利用率。如何解决这一矛盾是摆在科研工作者面前的一道难题。Guo等人^[16-17]

设计并开发了一种可以使用高浓度甲醇溶液的阳极供料装置，如图2所示。利用多孔材料（陶瓷、玻璃纤维、碳纤维、聚合物或棉花等）的毛细力将纯甲醇吸到甲醇溶液罐中实现燃料的补给。其优点在于燃料与水能够分别输送，并在电池工作过程中随时混合，因而将这种补给系统应用于小型移动电源能够获得较高的能量密度、能量效率及可靠性。

Ye等人^[18]提出了一种被动式补给系统。利用反应生成的CO₂

造成流道内的溶液密度差实现自循环，其电池性能与主动式电池性能相当，但在低电流密度区时会出现性能波动。这是因为在低电流密度时，产生的CO₂

较少，从而造成燃料补给速度的波动。Abdelkareem等人^[19]

将多孔碳板设置在高浓度的甲醇与膜电极之间，采用这种装置成功使用了22.0mol/L的甲醇溶液进行电池的连续操作，室温下功率密度可达30mW/cm²

。并研究了不同类型碳板的阻醇效果，结果表明，亲水性的碳板更适合应用于此装置中。

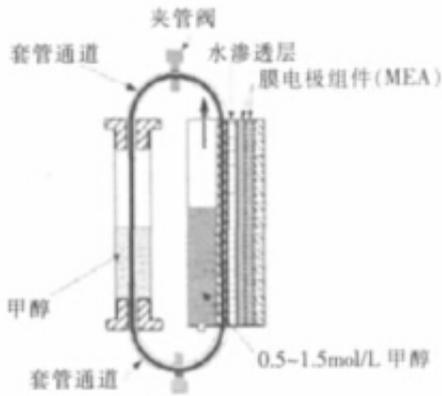


图2 DMFC 燃料传送装置示意图^[16]

Fig. 2 A DMFC with an enhanced passive fuel delivery system^[16]

Yang等^[20]

利用甲醇和水在聚四氟乙烯(PTFE)薄膜上表面张力不同的特点,成功地将PTFE薄膜应用于阳极甲醇的传送装置之中。膜电极直接与纯水接触,纯水通过PTFE薄膜与甲醇接触。利用甲醇可以穿透PTFE薄膜而水不能透过的特点,使得甲醇可以被不断地补充到电极表面,进行连续的电化学反应。同时也有许多的研究者利用甲醇蒸汽作为阳极反应物以改善甲醇的渗透现象^[21-23],如图3所示。Kim^[22]

利用甲醇蒸汽进料的操作方式可以

使被动式DMFC的最高功率密度达到 $25\text{mW}/\text{cm}^2$,已经与使用液态甲醇时的性能相当。

作为阳极甲醇供料系统的一个组

件,阳极集流体的研究目前还比较少。Yang等人^[24]

通过可视化研究发现,阳极使用平行沟槽流

场更有利于甲醇氧化产物 CO_2

的排出,相比点状流场更适合作为被动式

DMFC的阳极集流体。Litterst等人^[25]

设计了一种倾斜的集流体结构,更有利于 CO_2 的顺利排出,而Chuang等人^[26]

通过高速摄像机,首次现场观察到了阳极 CO_2 的产生、长大和脱离集流体的全过程。

3阴极空气补给系统的研究进展

被动式DMFC的阴极完全暴露在环境中,氧气的补给完全依赖空气的扩散和对流。实际使用过程中,周围环境因素将不可避免地对电池的性能和长期运行产生影响。Liu等人^[27]

研究了不同空气环境条件下,如湿度、温度等因素对电池性能的影响。DMFC对环境湿度的变化并不敏感,环境温度对电池性能具有明显的促进作用。环境温度为 40°C 时,单电池的最大功率密度接近 $30\text{mW}/\text{cm}^2$ 。

Chen等人^[28]

在研究不同的放置方式对于被动式DMFC性能的影响时发现,电池采用垂直方式放置时,由于顺畅的空气对流,使得更多渗透到阴极的甲醇发生

氧化反应,引起电池温度上升,提高了电池的性能。Lai

等人^[29]

进一步研究了氧气传输对被动式DMFC的长时间放电性能的影响。被动式DMFC采用阳极向上放置时有最佳的长时间放电性能。影响垂直放置长时间放电性能的主要因素是阴极水淹导致了氧气传输的困难,而阳极向下放置的长时间放电性能较差的原因是由于阳极产物的生成,阻碍了甲醇的扩散。

由于阴极存在水淹的现象,所以阴极集流体的结构设计能否顺利地将反应产物排出电极就成为了一个重要的问题。

Yang等人^[24]

详细研究了被动式DMFC阴极分别采用点状集流体和平行沟槽集流体的差别。文章通过可视化方法发现,点状集流体更适合于作为被动式DMFC阴极集流体。而阴极采用平行沟槽集流体时因为存在较严重的水淹现象,所以影响了电池的性能。Chen等人^[30]使用 Ni_2

Cr合金泡沫材料制作阴极点状集流体，大大提高了被动式DMFC的性能，主要原因是：（1）多孔材料较大的比表面积改善了氧气的传输；（2）较低的导热系数保证了电池的温度；（3）内部的网状结构有利于水的快速排除。

Hwang等人^[31]

通过有限元的方法模拟了阴极使用点状集流体时的氧气传输情况，研究表明，较大的通气孔能有效改善氧气的传输，但同时也导致电池电阻的上升，通过计算得出最佳的通气孔直径为2.1mm。

4 电池以及电堆结构的研究进展

由于被动式DMFC的单池工作电压较低，因此在使用过程中须将多个电池进行串联，形成电池堆（cellstack）。为了适应小型化和便携化的要求，被动式DMFC的结构设计至关重要。Martin等^[32]利用有机玻璃作为电堆的壳体，以减轻系统的重量，采用不锈钢网作为集流体，降低电堆的成本，成功组装了平面三单体的电堆，最大功率密度达到 8.6mW/cm^2 。由于不锈钢网的电阻较大，导致电堆的性能并不高，作者认为有必要改进集流体的材质，以提高电堆的性能。

Chan等人^[33]

组装了使用 6mol/L 的高浓度甲醇溶液的6单体被动式DMFC电堆。由于使用较高的甲醇溶液，提高了电堆的温度，增大了电化学反应的活性，加速了阴极水的挥发，减轻了阴极水淹状况，所以电池最大功率密度可达到 10.3mW/cm^2 。

最近，很多研究者使用印刷电路板(PCB)作为电堆的壳体^[34]

，减轻电堆的重量，降低电堆的加工成本，改善集流体的机械强度，但是镀金层存在比较严重的腐蚀现象。Guo等^[35]详细研究了表面镀金的PCB板作为被动式DMFC集流体时的腐蚀现象和腐蚀机理，由于溶液中 F^- 的存在，导致了镍基底的首先腐蚀，腐蚀产物增大了集流体的接触电阻，严重时会导致镀金层的剥落。

5 存在的问题

如何提高能量密度和功率密度和降低成本，提高便携性，是被动式DMFC的研究重点。目前亟需解决的问题包括：如何制备适合被动式DMFC工作条件的高性能膜电极，它在保证电解质膜有较高电导率的同时具有较好的防透醇能力，保证在使用高浓度的甲醇溶液的同时，提高燃料的利用率；阳极甲醇池工业Chinese Battery Industry尹鸽平，等：被动式直接甲醇燃料电池研究进展的进料系统如何能保证高浓度甲醇溶液的不间断补充，减小甲醇溶液的浓度波动，保证电池的稳定运行，尽快开发廉价、轻便的甲醇传感器；阴极空气补给系统要保证阴极不出现水淹现象，减少阴极水的损失，寻找替代石墨板的集流体材料；电堆的整体设计要考虑进一步减小系统的重量和体积，使各个单体之间有更好的电连接，保证各个单体电池性能的均一性。

6 展望

体积、重量、成本这3大要素决定着便携设备的设计者和用户是否选择被动式DMFC来提供能源。市场需要的是与现有的可充电电池体积和重量相仿甚至更小更轻，性能更好、使用时间更长的电池。目前实现被动式DMFC的产业化还有一定的困难，有待研究者的不断努力和关键技术的不断突破。

参考文献：

[1]Kho B K, Oh I H, Hong S A, et al. The effect of pretreatment methods on the performance of passive DMFCs[J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 50 (2-3):781-785.

[2]林才顺, 王新东, 张红飞, 等. 扩散层 PTFE 载量对被动式直接甲醇燃料电池性能的影响[J]. *化工新型材料*, 2006, 34(12): 44-47.

[3]Chen R, Zhao T S. A novel electrode architecture for passive direct methanol fuel cells[J]. *Electrochem. Commun.*, 2007, 9(4):718-724.

[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]. *Journal of Power Sources*, 2004, 133 (2): 175-180.

- [5]Kim H K , Oh J M , Kim J H , et al.Membrane electrode assembly for passive direct methanol fuel cells[J].Journal of Power Sources , 2006 , 162(1) : 497-501.
- [6]Jewett G , Guo Z , Faghri A.Water and air management systems for a passive direct methanol fuel cell[J].Journal of Power Sources , 2007 , 168(2):434-446.
- [7]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].Journal of Power Sources , 2006 , 153(1):61-67.
- [8]Bae B C , Kho B K , Lim T H , et al.Performance evaluation of passive DMFC single cells[J].Journal of Power Sources , 2006 , 158(2) : 1256-1261.
- [9]Kim Y J , Bae B , Scibioh M A , et al.Behavioral pattern of a monopolar passive direct methanol fuel cell stack[J].Journal of Power Sources , 2006 , 157 (1) : 253-259.
- [10]Liu J G , Zhao T S , Chen R , et al.The effect of methanol concentration on the performance of a passive DMFC[J].Electrochemistry Communications , 2005 , 7 (3) : 288-294.
- [11]Kim D , Cho E A , Hong S A , et al.Recent progress in passive direct methanol fuel cells at KIST[J].Journal of Power Sources , 2004 , 130 (1-2) : 172-177.
- [12]Kho B K , Bae B C , Scibioh M A , et al.On the consequences of methanol crossover in passive air-breathing direct methanol fuel cells[J].Journal of Power Sources , 2005 , 142(1-2) : 50-55.
- [13]Chu D , Jiang R Z.Effect of operating conditions on energy efficiency for a small passive direct methanol fuel cell[J].Electrochimica Acta , 2006 , 51(26) : 5829-5835.
- [14]曾毓群 , 陈杰 , 许瑞 , 等 .甲醇浓度对被动式直接甲醇燃料电池性能的影响 .[J].中国有色金属学报 , 2005 , 15 (9) : 1441-1444.
- [15]Lai Q Z , Yin G P , Wang Z B , et al.Influence of methanol crossover on the fuel utilization of passive direct methanol fuel cell[J].Fuel Cells , 2009 , in press.
- [16]Guo Z , Cao Y.A passive fuel delivery system for portable direct methanol fuel cells[J].Journal of Power Sources , 2004 , 132 (1-2) : 86-91.
- [17]Guo Z , Faghri A.Development of a 1 W passive DMFC[J].International Communications in Heat and Mass Transfer , 2008 , 35 (3) : 225-239.
- [18]Ye Q , Zhao T S.A natural-circulation fuel delivery system for direct methanol fuel cells[J].Journal of Powers Sources , 2005 , 147(1-2):196-202.
- [19]Abdelkareem M A , Morohashi N , Nakagawa N.Factors affecting methanol transport in a passive DMFC employing a porous carbon plate[J].Journal of Power Sources , 2007 , 172(2) : 659-665.
- [20]Yang Y , Liang Y C.A direct methanol fuel cell system with passive fuel delivery based on liquid surface tension[J].Journal of Power Sources 2007 , 165 (1) : 185-195.
- [21]Guo Z , Faghri A.Vapor feed direct methanol fuel cells with passive thermal-fluids management system[J].Journal of Power Sources , 2007 , 167 (2) : 378-390.
- [22]Kim H K.Passive direct methanol fuel cells fed with methanol vapor[J].Journal of Power Sources 2006 , 162(2):1232-1235.
- [23]Faghri A , Guo Z.An innovative passive DMFC technology [J].Applied Thermal Engineering , 2008 , 28 (13):1614-1622.

[24]Yang W M , Choub S K , Shua C.Effect of current-collector structure on performance of passive micro direct methanol fuel cell[J].Journal of Power Sources , 2007 , 164(2) : 549-554.

[25]Litterst C , Eccarius S , Hebling C , et al.Increasing μ DMFC efficiency by passive CO₂ bubble removal and discontinuous operation[J].J Micromech Microeng , 2006 , 16 (9) : S248-S253.

[26]Chuang Y J , Chieng C C , Pan C , et al.A spontaneous and passive waste-management device (PWMD) for a micro direct methanol fuel cell[J].J Micromech Microeng , 2007 , 17(5) : 915-922.

[27]刘建国 , 顾军 , 于涛 , 等 .空气自呼吸式直接甲醇燃料电池的环境适应性研究[J].电化学 , 2008 , 14(2):159-165.

[28]Chen R , Zhao T S , Liu J G.Effect of cell orientation on the performance of passive direct methanol fuel cells[J].Journal of Power Sources , 2006 , 157(1) : 351-357.

[29]Lai Q Z , Yin G P , Zhang J , et al.Influence of cathode oxygen transport on the discharging time of passive DMFC[J].Journal of Power Sources , 2008 , 175(1) : 458-463.

[30]Chen R , Zhao T S.Porous current collectors for passive direct methanol fuel cells[J].Electrochimica Acta , 2007 , 52(13) : 4317-4324.

[31]Hwang J J , Chao C H.Species-electrochemical transports in a free-breathing cathode of a PCB-based fuel cell[J].Electrochimica Acta , 2007 , 52 (5) : 1942-1950.

[32]Martin J J , Qian W , Wang H , et al.Design and testing of a passive planar three-cell DMFC[J].Journal of Power Sources , 2007 , 164 (1) : 287-292.

[33]Chan Y H , Zhao T S , Chen R , et al.Small monopolar direct Methanol fuel cell stack with passive operation[J].Journal of Power Sources , in press.

[34]Baglio V , Stassi A , Matera F V , et al.Investigation of passive DMFC mini-stacks at ambient temperature[J].Electrochimica Acta , in press.

[35]Guo J W , Xie X F , Wang J H , et al.Effect of current collector corrosion made from printed circuit board (PCB) on the degradation of self-breathing direct methanol fuel cell stack[J].Electrochimica Acta , 2008 , 53 (7) : 3056-3064.

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/98060.html>