

文章编号: 1004-0609(2005)09-1441-05

甲醇浓度对被动式直接甲醇燃料电池性能的影响^①

曾毓群^{1,3}, 陈杰¹, 许瑞¹, 赵丰刚¹,
邱伟翎², 杜鸿达², 李宝华², 康飞宇², 陈立泉³

(1. 东莞新能源电子科技有限公司, 东莞 523080;

2. 清华大学深圳研究生院, 深圳 518055;

3. 中国科学院物理所, 北京 100080)

摘要: 利用自制的膜电极组件和自行设计开发的模具, 组装成被动式直接甲醇燃料电池, 测量其在不同甲醇供给浓度下的放电性能。结果表明: 随着甲醇浓度的逐渐增加, 被动式电池的放电性能先上升后下降, 在浓度为 2 mol/L 时性能达到最佳。对其放电行为的分析表明, 这一现象是阳极浓差极化和甲醇渗透共同作用的结果。采用 GC 热导的方法, 对甲醇溶液的浓度进行标定, 结果表明只需微量样品就可以快速、准确地测量出甲醇浓度。采用该方法对被动式单电池在长时间放电过程中燃料腔内的甲醇浓度的变化进行了检测, 通过实验对此系统的法拉第效率进行了估算, 结果表明该被动式直接甲醇燃料电池的法拉第效率可以达到 44%。

关键词: 被动式直接甲醇燃料电池; 甲醇浓度; 甲醇渗透; 气相色谱热导检测; 法拉第效率

中图分类号: TM 911.4

文献标识码: A

Effect of methanol concentration on performance of passive DMFC

ZENG Yur-qun^{1,3}, CHEN Jie¹, XU Rui¹, ZHAO Feng-gang¹,
QIU Wei-lin², DU Hong-da², LI Bao-hua², KANG Fei-yu², CHEN Li-quan³

(1. Dongguan Amperex Electronics Technology Co., Ltd., Dongguan 523080, China;

2. Graduate School at Shenzhen, Tsinghua University, Shenzhen 518055, China;

3. Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: A passive liquid feed direct methanol fuel cell (DMFC) was assembled with MEA and self-fabricated. The discharge performance were tested with different feed methanol concentration at room temperature. The results show that the cell discharge performance increases at the beginning then drops with the increasing methanol concentration, and reaches the optimum at 2 mol/L methanol, which is caused by anode concentration polarization and methanol crossover. Attempts to character the methanol concentration were made. The results show the GC thermal conductivity method can be used to character the methanol concentration practically. Then this method was applied to detect the methanol concentration change in the fuel container during the cell's long term discharge. Rough calculation shows that Faradic efficiency of our passive cell system is about 44%.

Key words: passive DMFC; methanol concentration; methanol crossover; GC thermal conductivity; Faradic efficiency

液态进料的直接甲醇燃料电池(DMFC)具有结构简单、燃料易于运输和存储、系统体积比能量高

① 收稿日期: 2005-05-12; 修订日期: 2005-07-12

作者简介: 曾毓群(1968-), 男, 博士研究生。

通讯作者: 赵丰刚, 高级工程师; 电话: 0769-2405338-1265; E-mail: zhaofrank@ATLbattery.com

的优点,特别适合作为可移动电源和便携式电源,在通信、交通和国防等领域有着广泛的应用前景,成为近十年来国内外各科研机构、各大公司研发的热点^[1, 2]。近年来,出现了一种结构更为简单,被称为“被动式”的直接甲醇燃料电池,它取消了消耗电池系统内能的燃料和氧化剂的供给和循环装置,更易于微型化,所以引起了研究者的广泛注意和兴趣。

普遍认为直接甲醇燃料电池是最有希望首先应用于便携式电子产品如笔记本电脑、PDA、手机等的燃料电池^[3~7]。目前 Toshiba, Fuji, Samsung, NEC, Motorola 等世界电子巨头均对该项目进行研究,希望能够在 2~5 年内产业化。

与 PEMFC 相比,制约 DMFC 产业化进程的因素除了成本之外,还有许多技术上的难题有待解决。目前 DMFC 公认的两大难题是阳极催化剂对甲醇的电催化活性不高而且容易被中间产物毒化的问题和甲醇的渗透问题,在这两方面世界各地的科研工作者作了大量的工作并取得多项可喜的成果^[8, 9],但是根本上解决还有待时日。由于暂时无法从根本上解决甲醇的渗透问题,所以目前大多数的 DMFC 系统都采用稀释的甲醇水溶液作为燃料。对于配置燃料和氧化剂供给循环装置的主动式 DMFC 来讲,甲醇进料方式和浓度对电池性能的影响已有大量的报道^[10, 11],一般认为 1~2 mol/L 的甲醇溶液为最佳的进料浓度。对被动式 DMFC,甲醇浓度对电池性能影响的研究也有一些报道^[12, 13],但是结果却与主动式有所差别,其另一个不同之处在于:使用静态甲醇水溶液的被动式 DMFC,在其运行过程中要消耗甲醇和水,造成燃料腔内甲醇浓度的变化,从而影响输出的稳定性。因此,甲醇浓度的即时检测和燃料的及时补给意义重大,也是当今“被动式”DMFC 研发的核心和关键技术之一。

本文作者旨在研究甲醇浓度在室温下对被动式 DMFC 的影响,确定适宜的甲醇进料浓度,并对其产生的机理原因进行初步探讨;同时尝试一种可用于实验的快速准确的甲醇浓度检测方法,通过监测电池工作时静态燃料腔内的甲醇浓度变化计算电池的法拉第效率(燃料利用率)。

1 实验

1.1 膜电极的制备^[14]

通过对 Toray 公司的 TGP-H-090 型碳纸经过 PTFE 处理分别作为阴极扩散层(PTFE 质量分数

为 30%)和阳极(PTFE 质量分数为 10%)扩散层,对此扩散层的一面利用均匀涂敷碳黑和 PTFE 的混合物的方法进行整平(碳黑载量约 1 mg/cm^2);阴极催化剂和阳极催化剂分别为 Johnson Mattery 公司的 Pt/C(20% Pt, 质量分数,下同)和 Pt-Ru/C(20% Pt, 10% Ru),与一定量的 Nafion 溶液(5%, Dupont 公司)和乙醇超声分散均匀,然后分别涂敷到整平过的扩散层表面,形成电极,阴极 Pt 载量约 1 mg/cm^2 ,阳极 Pt 载量约 2 mg/cm^2 ; Nafion117 膜按常规方法进行预处理后^[15],与上述的阴、阳极在 135°C , 10 MPa 下热压 2 min,即得实验用膜电极(有效面积 10 cm^2)。

1.2 被动式 DMFC 单电池的组装

本实验设计的被动式 DMFC 如图 1 所示。将上述制备的 MEA 活化后夹在开有通孔、经过处理的金属集流体之间,然后通过密封件、框体和紧固螺栓固定在一起。阳极的框体包含一个具有进料孔的燃料腔,容积约为 15 mL。

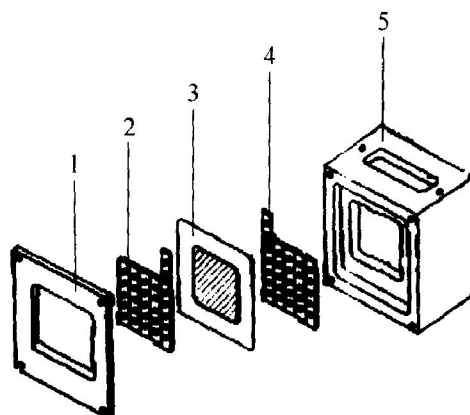


图 1 被动式 DMFC 单电池组装示意图

Fig. 1 Schematic of passive DMFC single cell

1—Cathode fixture; 2—Cathode current collector;
3—MEA; 4—Anode current collector; 5—Fuel container

1.3 被动式 DMFC 的性能测试及甲醇浓度的检测

在组装好的被动式 DMFC 的燃料腔内注入不同浓度的甲醇水溶液,然后在燃料电池测试系统(Arbin 公司)上按编制的放电程序进行放电。配置浓度为 1%~6% (质量分数)的甲醇标准液,然后每个标准样取 0.2 μL 样品,在气质联用分析系统(Agilent 公司)上采用热导方法检测样品的色谱,然后通过谱图上甲醇的峰高来标定甲醇浓度。最后,在被动式 DMFC 单电池的燃料腔内注入定量的甲醇水溶液,电池长时间恒功率放电,每间隔一

定时间取燃料腔内微量甲醇水溶液测量其浓度, 直至电池停止工作。

2 结果与讨论

2.1 甲醇浓度对放电特性的影响

根据 Nernst 方程 (1), 电池的电动势与反应物、生成物的活度或者压力有关。反应物浓度越高, 电池电动势越高。但对于直接甲醇燃料电池来说, 由于甲醇渗透, 电池的开路电压恰好出现相反的情形。甲醇渗透对电池极化过程的影响可以用式 (2) 的数理模型来描述^[16]

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod a_r}{\prod a_p} \quad (1)$$

式中 φ 为电池电动势; φ° 为电池标准电动势; a_r 为反应物活度; a_p 为反应生成物的活度。

$$U = \varphi - IR' - A \ln \left| \frac{I + J_n}{J_0} \right| + m \exp(n'J) \quad (2)$$

式中 u 为电池工作电压; J 为电池的工作电流密度; R' 为电池直流电阻; J_n 为由甲醇渗透引起的内部电流密度; J_0 为电极交换电流密度; A 为电化学极化的 Tafel 斜率; m 和 n' 为扩散常数。

甲醇浓度对被动式 DMFC 极化特性的影响见图 2。可以看出, 在低电流密度区, 随着甲醇浓度的增加, 电池的极化增加; 在电流密度增大的情况下, 则出现相反的情况, 随着甲醇浓度的增加, 电池的极化逐渐减小, 极限电流密度增大。

被动式 DMFC 电池的放电性能列于表 1。从表中可以看出, 电池的开路电压随甲醇浓度的增加而不断下降。电池的输出峰值功率随甲醇浓度增加先上升后下降: 电池的峰值功率密度在浓度为 3 mol/L 时达到最大, 而其在 0.4 V 和 0.3 V 时的输出功率密度在浓度为 2 mol/L 时最大。产生这一现象最主要的原因是阳极浓差极化和甲醇渗透的共同作用。

与其他类型燃料电池不同, 液态进料的 DMFC

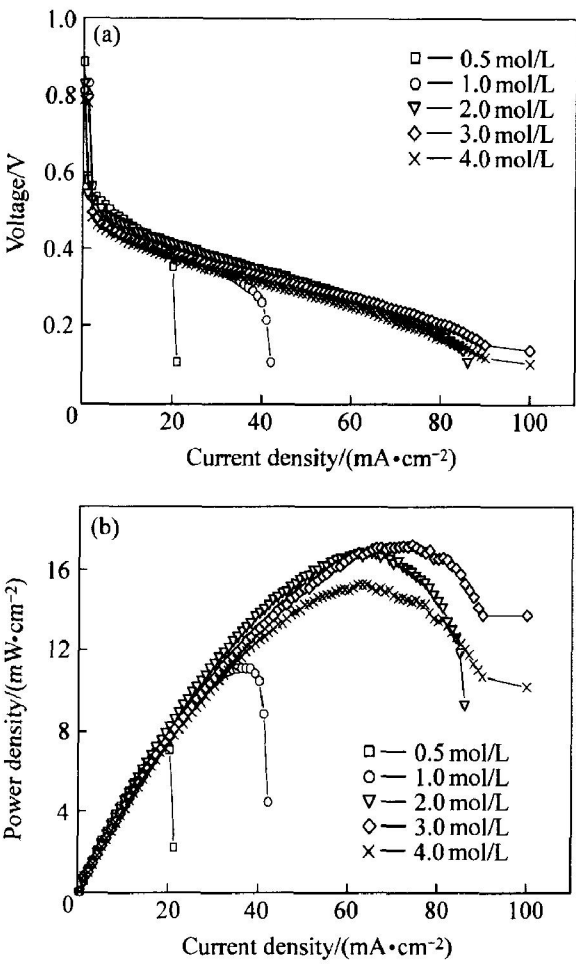


图 2 甲醇浓度对被动式 DMFC 单电池放电性能的影响
Fig. 2 Effects of methanol concentration on performance of passive DMFC single cell

由于目前大多采用质子交换膜, 对溶于水的甲醇几乎没有任何阻挡作用, 所以即使使用稀释的甲醇水溶液, 燃料的渗透仍然非常严重。通过渗透到达阴极表面的燃料会发生氧化反应, 产生混合电位, 造成甲醇穿透电流。甲醇浓度增加, 甲醇渗透增加, 这一电流也增加。在电池开路和低电流密度时其值可达几十 mA/cm²^[17], 因而对电池的放电性能影响非常大, 是造成极化最主要的原因; 随着放电电流的增加, 这一影响逐渐减弱, 到达高电流密度区

表 1 被动式 DMFC 单电池在不同甲醇浓度下的放电性能

Table 1 Discharge performance of passive single cell at different methanol concentrations					
MeOH feed concentration/ (mol · L ⁻¹)	Open circuit voltage/ V	Peak power density/ (mW · cm ⁻²)	Power density at 0.4 V/ (mW · cm ⁻²)	Power density at 0.3 V/ (mW · cm ⁻²)	Current density at 0.1 V/ (mW · cm ⁻²)
0.5	0.887	7.3	7.2	0.0	21
1.0	0.853	11.2	8.0	11.1	42
2.0	0.832	16.9	10.0	16.3	86
3.0	0.812	17.2	6.8	15.1	100
4.0	0.788	15.3	5.6	13.3	100

时, 电池的极化主要由扩散控制, 这时甲醇浓度的增加就有利于燃料的扩散, 增大极限电流密度。正是由于这两部分的共同作用, 才产生这一实验结果。对被动式 DMFC 来说, 同样有一个最适合的进料浓度。

2.2 甲醇浓度的检测

由于被动式 DMFC 没有燃料循环装置, 仅靠存储于静态燃料腔内的甲醇水溶液供应燃料, 在电池的运行过程中势必会造成燃料腔内甲醇浓度的变化, 影响电池输出的稳定性。因而甲醇浓度的检测以及如何将甲醇浓度稳定在一个合适的范围也是被动式 DMFC 面临的重大问题。

本文作者首先利用 GC 热导的方法对标准浓度的甲醇水溶液进行了检测, 使用色谱图上的甲醇峰高值来对甲醇浓度进行标定, 实验结果如图 3 所示。可以看出, 峰高与甲醇浓度基本成线形关系, 说明这种标定的方法可以作为本实验的一种快速、精确的甲醇浓度检测方法。

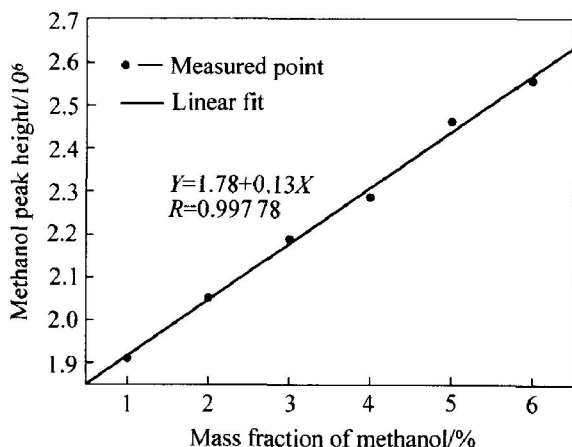


图 3 GC 方法对甲醇浓度的标定曲线

Fig. 3 Curves of methanol concentration with GC method

2.3 法拉第效率的计算

在被动式 DMFC 的燃料腔内注入一定量的甲醇水溶液 (12 g, 6%), 恒功率放电 (50 mW)。每隔 2 h, 取燃料腔内微量甲醇溶液检测其浓度, 直至电池停止工作。放电过程中, 电池电压/电流变化的曲线如图 4 所示, 燃料腔内甲醇浓度变化的曲线如图 5 所示。由图 4 可以看到, 在放电过程的大部分时间内电压都比较稳定, 大约工作 9.4 h 后, 电压突然下降, 电流上升, 电池随即停止工作。经观察在阴极侧并未有大量的生成水积聚, 所以造成电池

停止工作最主要的原因是由于放电过程要不断消耗燃料, 造成阳极侧甲醇浓度下降, 从而导致电池极限电流密度小于放电电流密度。图 5 显示了在电池长时间放电过程中, 燃料腔内甲醇浓度不断下降的趋势: 起始时, 浓度下降趋势较为急剧, 后来这一趋势变得较为平缓。这一现象的原因仍可归于甲醇渗透, 随着浓度的下降, 甲醇渗透也降低, 由甲醇渗透导致的浓度下降也有所降低。对应于图 4 中电池停止工作时的甲醇浓度约为 1.2%。

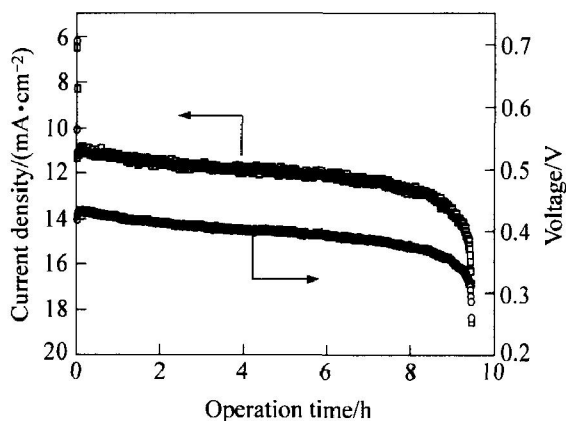


图 4 被动式 DMFC 单电池的放电曲线

Fig. 4 Discharge curve of passive DMFC single cell

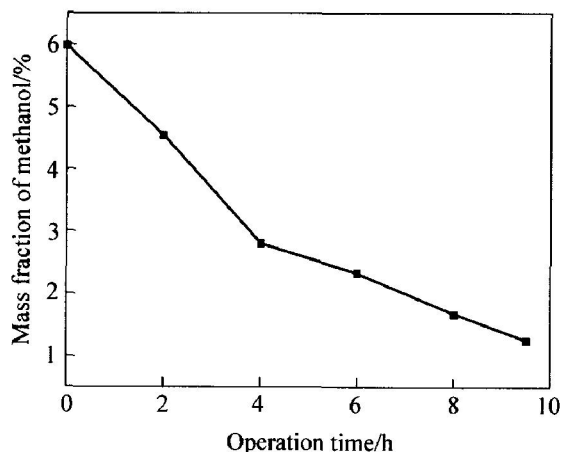


图 5 燃料腔内甲醇浓度的变化

Fig. 5 Methanol concentration change in fuel container

对直接甲醇燃料电池来说, 法拉第效率和能量转换效率分别如式 (3) 和 (4) 进行计算:

$$\eta = \frac{C_0}{6c_m V_m F} \quad (3)$$

$$\xi = \frac{E_0}{6c_m V_m F E} \quad (4)$$

式中 C_0 为放电容量; c_m 为甲醇溶液浓度; V_m 为甲醇水溶液体积; c_m 与 V_m 的乘积代表反应消耗和甲醇摩尔数; F 为法拉第常数 (96 500C 或 26. 8 A · h); E 为电池电动势 (对直接甲醇燃料电池来说 $E = 1. 18$ V)。

那么可以计算出该被动式 DMFC 单电池的法拉第效率 (燃料利用率):

$$\eta = 44\%, \xi = 12\%, \xi = \frac{E_0}{6c_m V_m F E}$$

可以看到, 在进料初始浓度为 6% 时, 该被动式 DMFC 的法拉第效率只有 44%, 那意味着超过一半的甲醇在这一过程中通过渗透和挥发消耗掉了, 其中最主要的原因还是甲醇渗透。如果进料浓度增加, 那么渗透也势必增加, 最终导致系统的法拉第效率进一步下降, 刘建国等^[13, 18] 对此有更详细的讨论。

3 结论

自行设计和装配了被动式 DMFC 电池, 室温下测量了其在不同甲醇浓度时的性能, 由于浓差极化和甲醇渗透的共同作用, 随着甲醇浓度的增加, 电池性能先上升后下降, 在甲醇浓度为 2 mol/L 时达到最佳; 利用 GC 热导的方法只需微量样品就可快速准确检测出水溶液中的甲醇浓度; 通过电池的长时间放电和简单的计算, 表明由于甲醇的渗透和挥发, 被动式 DMFC 单电池的法拉第效率约为 44%。

REFERENCES

- [1] Dillon R, Srinivasan S, Arico A S. International activities in DMFC R&D: status of technologies and potential application[J]. Journal of Power Sources, 2004, 127: 112 - 126.
- [2] Cacciola G, Antonucci V, Freni S. Technology update and new strategies on fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2001, 100: 67 - 79.
- [3] LIU Jianguo, SONG Gongquan, ZHAO Fengliang. Study of sintered stainless steel fiber felt as gas diffusion backing in air-breathing DMFC[J]. Journal of Power Sources, 2004, 133: 175 - 180.
- [4] Guo Z, Cao Y. A passive fuel delivery system for portable direct methanol fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2004, 132: 86 - 91.
- [5] Daejin K, Eun A C, Seong A H, et al. Recent progress in passive direct methanol fuel cells at KIST[J]. Journal of Power Sources, 2004, 130: 172 - 177.
- [6] Blum A, Duvdevani T, Philosoph M, et al. Water neutral micro direct-methanol fuel cell (DMFC) for portable applications[J]. Journal of Power Sources, 2003, 117: 22 - 25.
- [7] Han J S, Park E S. Direct methanol fuel cell combined with a small back-up battery[J]. Journal of Power Sources, 2004, 127: 477 - 483.
- [8] SI Yongchao, LIN Jungchou, Russell K H. Trilayer membranes with a methanol barrier layer for DMFCs[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2004, 151(3): A463 - A469.
- [9] Ermete A. Formation of carbon supported Pt-M alloys low temperature fuel cells: a review[J]. Materials Chemistry and Physics, 2003, 78: 563 - 573.
- [10] REN Xiaoming, Zelenay P, Thomas S, et al. Recent advances in direct methanol fuel cells at Los Alamos National Laboratory[J]. Journal of Power Sources, 2000, 86: 111 - 116.
- [11] XIE Chenggang, Bostaph J, Pavio J. Development of a 2 W direct methanol fuel cell power source[J]. Journal of Power Sources, 2004, 136: 55 - 65.
- [12] Kho B K, Oh I H, Hong S A, et al. The effect of pretreatment methods on the performance of a passive DMFC[J]. Electrochemistry Acta, 2004, 50: 777 - 781.
- [13] 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: 288 - 294.
- [14] QIU Yrlin, LI Baohua, DU Hongda, et al. A method for direct methanol fuel cell's MEA fabrication[J]. CN 200510033816, 2005.
- [15] Chen C Y, Yang P. Performance of an air-breathing direct methanol fuel cell[J]. Journal of Power Sources, 2003, 123: 37 - 42.
- [16] James L, Andrew D. Fuel Cell System Explained[M]. England: John Wiley & Son Ltd, 2003. 45 - 61.
- [17] JIANG Rongzhong, Chu Deryn. Comparative studies of methanol crossover and cell performance for a DMFC[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2004, 151(1): A69 - A76.
- [18] Kho B K, Bae B, 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: 50 - 55.

(编辑 龙怀中)