



甲醇浓度对被动式自呼吸直接甲醇燃料电池性能的影响

张晶, 冯立纲, 蔡卫卫, 刘长鹏, 邢巍*

电分析化学国家重点实验室; 吉林省先进化学电源实验室, 中国科学院研究生院, 中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022

*通讯作者, E-mail: xingwei@ciac.jl.cn

收稿日期: 2011-06-15; 接受日期: 2011-09-19; 网络版发表日期: 2011-10-26

doi: 10.1360/032011-382

摘要 依据单电池测试结果和甲醇传质理论考察了甲醇溶液的浓度对被动式自呼吸直接甲醇燃料电池(DMFC)性能的影响. 研究表明, 电池的法拉第效率和能量转化效率会随着浓度的增大而降低, 采用 4 mol/L 的甲醇溶液实现了最大的放电功率 13.9 mW/cm², 并能在 60 mA 下稳定放电长达 20 h. 这取决于电池运行过程中电极内部的甲醇传质和甲醇透过的共同作用.

关键词

甲醇浓度
甲醇透过
被动式自呼吸电池

1 引言

被动式直接甲醇燃料电池(DMFC)是一种直接利用甲醇的氧化过程产生电能的新型电源^[1-3]. 它的理论比能量高达 6100 Wh/kg, 并具有结构简单、燃料贮存方便、环境友好、启动快捷等优点, 被视为下一代便携式洁净电源的首选^[4-7]. 这种电池结构^[8-12]的燃料仓是固定的, 依靠多孔电极材料的毛细作用和自然扩散将甲醇溶液传输到阳极催化层. 同时为了减少阴极的附加动力损失, 氧气的传输采用大气自然扩散的方式, 即“空气自呼吸”式供氧. 被动式电池结构简单轻便, 易于维护, 可是它并不像主动式 DMFC 那样能够依靠外加泵持续提供流动的反应物, 电极内部的传质速度相对缓慢. 而且甲醇溶液的进料方式为一次性注入, 在运行过程中浓度会持续降低, 这些缺陷限制了被动式电池放电性能的提高. 理论上来说, 采用高浓度甲醇的 DMFC 能在相同的放电条件下释放出更多的电能, 工作的时间更长. 反之, 若甲醇浓度过低, 在大电流及长时间的放电过程中燃料供应就无法满足放电要求, 导致电池性能处于很

低的水平且衰减迅速. 不过甲醇浓度过高必然会带来严重的透过问题, 降低甲醇的利用率及电池的整体性能. 因此, DMFC 目前只能采用低浓度的甲醇溶液以防止电池性能的衰减和燃料的浪费, 限制了电池单位体积比能量的进一步提高.

甲醇的浓度对被动式直接甲醇燃料电池的放电性能有很重要的影响, 为此, 很多研究者考察了甲醇浓度对电池运行性能的影响. 如 Kho 等人^[10]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. Chu 等人^[13]从燃料利用率的角度考察了被动式 DMFC 采用不同甲醇浓度的运行情况. 发现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 3 mol/L 时, 燃料利用率仅有 72.9%, 而使用 0.5 mol/L 的甲醇溶液时, 燃料利用率可以达到 80.8%. Zhang 等人^[14]也对被动式 DMFC 使用不同甲醇浓度时的燃料利用率进行了详细的研究, 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, 而甲醇体积数量的变化并不会影响电池的燃料利用率. 也就是说随着甲醇燃料浓度的增加, 甲醇的透过现象会很严重, 但是如果采用低浓度的甲醇会大大缩短燃料电池的工作时间. Liu 等人^[15]分别采用了三种不同厚度的质子交换膜并通过电池的极化曲线测试考察了电池工作的最佳浓度, 他们发现在较低浓度下(2 mol/L)厚膜组装的电池性能最佳, 而在高浓度下反而与膜厚度关系不大. Liu 等人^[16]也考察了不同甲醇浓度对电池放电性能的影响, 发现电池的性能随着甲醇浓度的增加而增加, 在 5 mol/L 时得到最大的功率密度. 他们还考察了恒压放电下, 采用不同甲醇浓度对电池放电的能量转换效率及法拉第效率的影响, 并指出有一多半的甲醇由于甲醇透过现象而被浪费掉, 并且当浓度高于 2 mol/L 时, 能量效率要低于 15%.

从上面的工作可以看出, 甲醇浓度作为一个很重要的参数, 对电池性能的影响比较复杂. 因为 DMFC 电池系统比较复杂, 在运行过程中影响因素众多, 比如电池结构、电池材料及运行条件的不同都会影响到参数的优化, 并最终导致电池性能变化. 因此, 考察甲醇浓度对我们设计的被动式自呼吸单电池性能的影响对进一步优化设计参数很有意义. 在本文中, 首先考察了不同的甲醇浓度对被动式 DMFC 电池放电性能的影响, 并根据电池内部结构和物料传输特性, 经过理论计算得到了与实验结果比较接近的模拟放电曲线, 验证了甲醇传质和甲醇透过的作用.

2 实验部分

2.1 试剂和仪器

Nafion 117 全氟磺酸膜 (EW = 1100, 美国 Dupont 公司), TGP-H-030 碳纸 (日本 Toray 公司), 商品化催化剂 PtRu 黑和 Pt 黑 (Johnson-Matthey 公司), Vulcan XC-72 型炭黑 (250 m²/g, Cabot 公司), 甲醇 (北京化工厂), 5% Nafion 溶液 (Dupont 公司), 10% 聚四氟乙烯 (polytetrafluoroethylene, PTFE) 乳液 (Dupont 公司).

超纯水仪 (Molecular 1810, 上海摩勒生物科技有限公司), Sartorius BS124S 电子天平 (德国赛多利斯股份公司), 微量移液器 (加拿大 Acurapette), 超声喷涂仪, Arbin 燃料电池测试系统 (美国 Arbin 公司).

2.2 膜电极集合体的制备

在制备电极前要对 Nafion 膜进行预处理以除去杂质^[17]. 操作步骤为: (1) 将面积为 5 cm × 5 cm 的 Nafion 117 膜放入盛有 5% H₂O₂ 水溶液的烧杯中, 80 °C 下浸泡 1 h. (2) 用去离子水清洗 Nafion 膜多次, 保持 80 °C 在去离子水中煮 1 h. (3) 再放入到 1 mol/L H₂SO₄ 溶液中, 80 °C 加热 1 h. (4) 最后用去离子水冲洗以除去大部分 H₂SO₄, 并在 80 °C 的去离子水中浸泡 1 h.

然后制备膜电极集合体的扩散层和催化层. 扩散层制备方法^[18,19]如下: 基体采用担载 20% PTFE (质量百分含量) 浸渍处理的碳纸, 并在上面涂一层由 PTFE 乳液调和的炭黑作为微孔层. 其中 PTFE 质量分数为 20%, 炭黑载量为 2 mg/cm², 然后在 340 °C 下进行 30 min 的烧结处理. 催化层的制备采用电催化剂粉末与少量 Nafion 溶液在异丙醇/水混合溶液中分散, 超声搅拌直至形成均匀墨浆, 然后超声喷涂到处理过的扩散层上, 在 50~60 °C 下缓慢烘干. 阳极催化层为 PtRu 黑 (原子比 1:1), Nafion 含量为 20%. 阴极催化层为 Pt 黑, Nafion 含量为 10%, 催化剂实际载量都为 5 mg/cm². 最后将制备好的阴、阳电极分别置于 Nafion 117 膜两侧, 在 130 °C, 3 MPa 压力下热压 150 s, 膜电极的表观面积为 3 cm × 3 cm.

2.3 单电池组装及性能测试

被动式自呼吸电池装置示意图如图 1 所示. 与膜

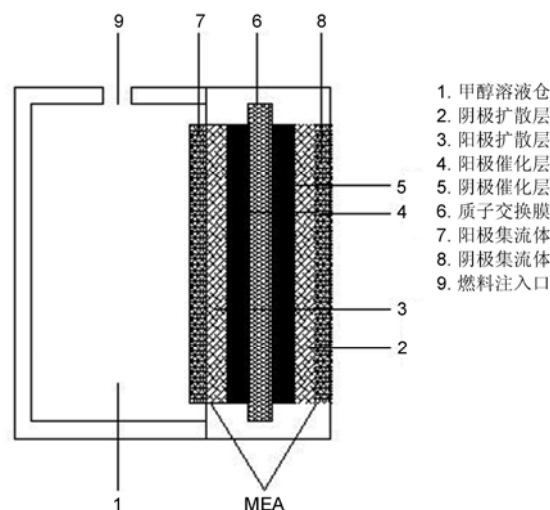


图 1 被动式自呼吸直接甲醇燃料电池的结构示意图

电极集合体直接接触的集流网采用镀金不锈钢网, 厚度为 0.5 mm, 面积为 9 cm². 为了防止甲醇泄露, 采用硅胶垫圈在外沿密封. 燃料仓由透明的聚碳酸酯制成, 外侧面积为 6 cm × 6 cm, 容积为 7.0 mL, 上端开一个细孔作为燃料注入口. 采用厚度为 1.2 mm 的不锈钢板作为电池支撑板, 用螺钉固定.

电池测试在 Arbin 燃料电池测试系统中进行. 首先采用恒定电流阶跃法测定电池的放电极化曲线, 即放电电流随时间从 0 mA 逐渐增大, 在每个电流点停留 2 min 后, 记录稳定后的电压, 接着阶跃至下一电流, 直至燃料耗尽(电压降至 0.0 V)停止放电, 此时的电流值为电池的极限放电电流. 然后在恒定电流下对单电池的长时间放电性能进行测试, 考察不同浓度的甲醇溶液对电池工作持久性的影响. 电池测试均在温度为 22~25 °C 的室内环境中进行.

3 结果与讨论

3.1 极化放电测试

被动式 DMFC 的性能受到了反应物传质和甲醇透过两大因素的限制, 而这两大因素又与甲醇浓度直接相关. 图 2 是采用不同甲醇浓度时被动式自呼吸 DMFC 的极化放电曲线和功率密度曲线.

从极化曲线可以看出, DMFC 的开路电压 (open circuit voltage, OCV) 随甲醇浓度的升高而降低. 在 0~40 mA/cm² 的小电流放电区间, 不同浓度的溶液所对应的电池电压十分接近. 随着放电电流的增大, 采用低浓度甲醇 (1~2 mol/L) 的电池其电压下降幅度

更大, 因而极限放电电流较小. 这种差别在功率密度曲线上体现的更加明显. 甲醇浓度从 1 mol/L 增加到 5 mol/L, 电池的最大功率密度随甲醇浓度的增加呈先上升后下降的趋势. 采用 1 mol/L 甲醇的电池最大功率密度为 10 mW/cm², 2 mol/L 和 3 mol/L 的最大功率在 11~12 mW/cm² 之间. 当甲醇溶液浓度增大到 4 mol/L 时, 电池的功率密度达到最大值 13.9 mW/cm². 浓度继续增大至 5 mol/L, 功率却明显下降. 从图中可以看出, 电池的最大功率密度并不是很高, 这主要是电极中所采用的催化剂载量较低造成的. 在我们以前报道的工作中^[12], 当催化剂的载量提高至 8 mg/cm², 在最佳浓度 4 mol/L 时电池的最大功率密度可以提高到 23 mW/cm². 而 Liu 等人^[16]在 5 mol/L 时获得了电池的最大功率密度, 这主要是由不同的电池结构及电极材料所造成的差别.

我们首先根据电池测试数据及以前的研究结果, 从甲醇传质角度作出分析. 被动式 DMFC 的极化放电过程可以分为电化学极化控制、电阻控制和传质控制三个阶段. 甲醇电化学氧化过程的极化作用贯穿整个电流区间, 从而实际输出的电压始终小于阴、阳两极理论电极反应电位的差值. 在小电流放电区间, 电阻产生的电压降很小, 电化学^[20,21]极化是造成电压急剧下降的主要因素. 此时阳极过程所需反应物很少, 浓度的高低对放电电压的影响不明显. 所以在低于 20 mA/cm² 的小电流区间, 5 条曲线十分接近.

随着电流的增大, 电池内阻所占电压的比重逐渐增大, 当其对输出电压的影响超过了极化作用时, 就进入了电阻控制阶段. 此阶段燃料的传输和消耗始终保持一个动态的平衡, 电池工作状态比较稳定, 相关的工作曲线可作为评价 DMFC 性能的主要依据. 由于放电过程中 DMFC 的内阻十分稳定, 所以电压随着电流的增大呈线性降低. DMFC 的电阻不仅包括电极材料的电子电阻, 在实际运行中还包括了内部溶液的电阻^[22,23]. 在通常的工作条件下电极材料的电阻是一定的, 浓度较高的甲醇溶液在阳极反应过程中产生的质子较多, 溶液的离子电导率更高, 因此整体电阻更低, 随着电流的增大电池电压的降幅也比较小. 而在更大的电流范围, 单位时间内电池反应对甲醇的需求量逐渐增大. 如果甲醇在电极内部传输速度始终大于甲醇的消耗速度, 就可以保证反应物持续到达催化层参加反应. 此时电池电压依然受

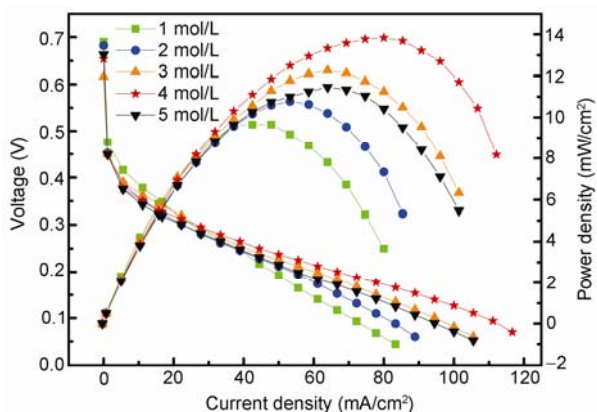


图 2 不同浓度(1~5 mol/L)甲醇溶液相应的单电池极化放电曲线

电阻控制, 随电流增大会继续保持线性稳定下降. 如果甲醇的传输速度小于甲醇消耗的速度, 电压就会因为反应物不足而迅速下降, 这就进入了传质控制阶段. 此阶段的电池性能很不稳定, 电压值通常会在很短时间内下降到 0 V, 维持时间的长短与阳极甲醇的扩散速度密切相关. 综上所述, 采用浓度较高的甲醇溶液以其传质速度方面的优势, 电阻控制区的电流跨度更大, 能够支持更大电流条件下的运行, 有希望实现更高的电池功率. 所以从 1 到 4 mol/L, 最大功率密度依次增大.

同时甲醇透过对 DMFC 的运行状态也始终存在重要的影响. OCV 的数值是电池的初始放电潜力的体现^[24], 由电极材料的性质决定. 对于高浓度的溶液而言, 单位时间内扩散量更大, 阳极催化层中会有更多未反应的甲醇透过 Nafion 膜到达阴极, 并在阴极催化剂作用下发生化学氧化. 甲醇的氧化过程对催化剂产生一定的毒化作用, 降低了 Pt 的催化活性并最终影响了电池的放电能力, 因此开路电压不高. 相对而言, 低浓度溶液对阴极催化剂的负面影响较小. 所以甲醇浓度越高, 开路电压反而越低(表 1), 甲醇透过在这里起到了关键作用. 放电过程中使用低浓度的溶液, 甲醇主要在阳极反应中消耗, 透过到阴极的量较少, 对阴极催化剂及电极反应活性的影响不大. 可是随着甲醇浓度的增大, 阳极反应剩余甲醇的量越来越多, 透过产生的问题逐渐严重. 尤其在大电流工作条件下, 甲醇的透过速度也随之增大, 在阴极产生更强烈的毒化作用, 在此情况下高浓度溶液在传质上的优势被透过产生的负面作用所抑制. 因此当甲醇浓度增大到 5 mol/L 时, 在电阻控制区电压的降低幅度反而增大, 这主要是阴极催化剂的活性降低所造成的, 继续增大甲醇浓度只会加剧甲醇透过. 这是目前 DMFC 无法直接采用高浓度溶液的主要原因.

不过, 甲醇的透过对电池性能也有一定的正面

作用. 因为透过到阴极的甲醇会与氧气直接接触发生化学氧化, 这个反应的放热效果十分显著, 能迅速升高膜电极乃至电池整体的温度, 电池系统温度的升高不仅加快了阴、阳两极电催化反应的速度, 还能提高电池内部水的传输速度, 这有利于阴极水分的排出, 可有效缓解水淹的问题^[25,26]. 透过放热效应在大电流放电条件下体现的更加明显. 电极反应速度加快, 会产生更多的质子, 加大了甲醇随质子向阴极透过的速度. 透过的甲醇在阴极继续发生氧化反应, 释放出更多的热量, 促进了阴极水分的扩散及蒸发并最终提高了电池的放电性能. 这也是采用较高浓度甲醇溶液的 DMFC 在电阻控制区电压降幅较小, 并最终获得高功率的一个重要原因. 虽然 5 mol/L 的甲醇溶液有更大的传质速度和更好的放热效果, 可却被强烈的催化剂毒化效应所削弱. 在表 1 中还列出了在电池分别在稳定工作区间(0.3 V)和接近极限电流的区间(0.1 V)时的放电电流. 从表中可以看出无论在 0.3 还是 0.1 V, 随着浓度的增大放电电流都是先增大后减小, 这与最大功率值的变化规律一致, 都是甲醇传质和甲醇透过共同作用的结果.

3.2 恒流放电性能

图 3 为不同浓度下被动式 DMFC 的恒流放电(60 mA)过程的电压/时间曲线. 从图中可以看出, 电压都经过一个平台期, 并在最后几个小时大幅下降到 0 V. 采用 1 mol/L 甲醇溶液的 DMFC 放电时间最短, 不到 8 h. 随着浓度的增大, 放电时间逐渐增加. 采用 4 mol/L 甲醇溶液时电池的稳定工作时间超过 20 h, 而注入 5 mol/L 的溶液能维持 DMFC 放电达 22 h. 同一电流下单位时间内甲醇的消耗量是一定的, 因此放电时间的长短由溶液的反应物含量决定. 不过在开始的几小时里, 采用低浓度溶液的电池电压要明显高于采用高浓度溶液的电池电压. 这是因为 60 mA 下电池处于极化控制区, 又不存在燃料缺乏的问题,

表 1 不同甲醇浓度对应的单电池性能参数

甲醇浓度 (mol/L)	开路电压 (V)	电流密度(0.30 V) (mA/cm ²)	电流密度 (0.1 V) (mA/cm ²)	最大功率密度 (mW/cm ²)	法拉第效率 (%)	能量转换效率 (%)
1	0.702	23	72	9.7	45.9	14.78
2	0.691	25	80	10.8	43.8	14.40
3	0.677	26	100	12.3	34.5	11.03
4	0.654	27	109	13.9	30.0	9.17
5	0.628	22	91	11.5	19.1	7.29

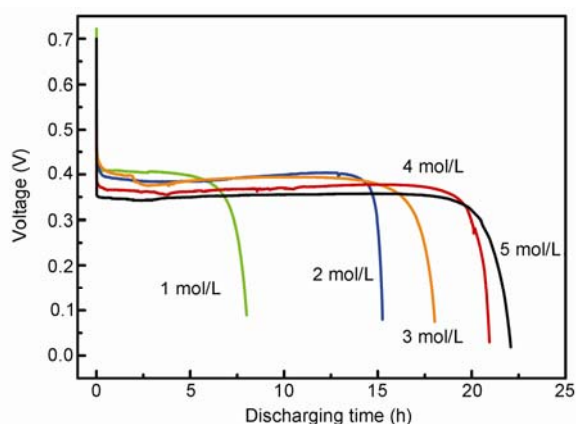


图3 甲醇浓度对被动式 DMFC 放电性能的影响(60 mA)

高浓度甲醇带来的透过问题会降低阴极催化剂的反应活性. 不过随着放电过程的持续, 低浓度溶液的燃料输送无法满足电池放电要求, 出现大幅度的下降. 而高浓度的溶液还可以继续维持电池的稳定工作, 直至燃料耗尽.

根据 60 mA 下放电的数据能够得到电池的法拉第效率和能量转换效率. 法拉第效率(η)是电池的实际放电量与所注入的燃料的理论电量的比值, 能量转化效率(ζ)是电池放电时产生的能量与所注入的燃料产生的理论能量的比值. 它们是衡量电池综合性能的两个重要参数. 从表 1 的数据可以看出, 被动式自呼吸 DMFC 的法拉第效率和能量转化效率均随着浓度增大呈下降趋势, 这与电池自身的供料特性有关. 这结果与 Liu 等人^[16]在恒压条件下考察的不同浓度下电池的法拉第效率和能量转化效率均随着浓度增大呈下降趋势比较一致.

在这里我们可以结合之前的工作, 从甲醇扩散和物料^[27]守恒的角度对甲醇传质过程进行深一层的分析. 对于被动式自呼吸 DMFC, 理论计算过程中要作如下两条假设:

1. 电池阳极中, 甲醇浓度在阳极扩散层和多孔传质区中呈线性分布, 在高浓度甲醇区、低浓度甲醇区和催化层内浓度之间没有浓度梯度, 氧气浓度在阴极扩散层也是线性分布.

2. 在考虑甲醇透过时, 由于与阳极催化层中的甲醇浓度相比较, 可以忽略阴极催化层甲醇的存在, 即假设阴极催化层的甲醇浓度为零.

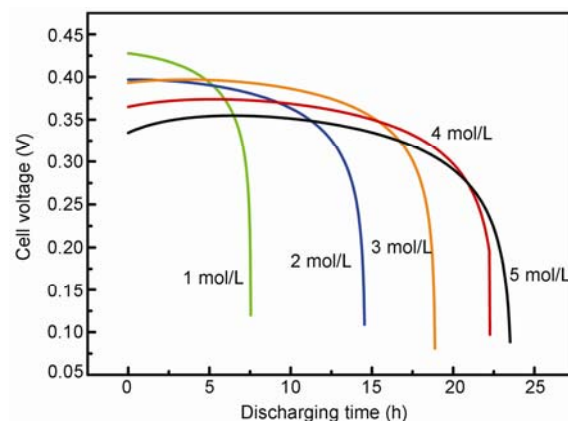


图4 根据理论计算得到的不同甲醇浓度下被动式 DMFC 的放电曲线(60 mA)

首先根据 Fick 定律和质量守恒定律可以得到甲醇经过扩散层后的通量, 再通过电极反应方程式推导出氧气在阴极的扩散通量, 然后由 Butler-Volmer 方程计算得到阴阳两极的电势方程, 对以上的方程联合求解, 就可以得到电池电压与电流密度及甲醇浓度与放电时间的关系式. 最后在 60 mA 放电条件下可由这些关系式近似作出恒流放电曲线(图 4).

对比图 3 和图 4 可以发现, 理论计算得到的放电曲线与实际工作曲线的特征基本一致. 对于相同体积的甲醇溶液, 甲醇含量越高, 相同电流下电池的放电时间越长, 这与实验结果相符. 在单位时间内甲醇扩散通量相同的条件下, 高浓度的溶液以其燃料密度上的优势实现了更长时间的运行. 同时甲醇透过是影响甲醇能量转化效率的最重要因素. 在恒流放电条件下, 甲醇透过速率直接受阳极催化层/Nafion 膜界面的甲醇浓度影响. 在放电电流相同的条件下, 甲醇的消耗速度是一定的. 所以根据阳极扩散层中的甲醇浓度线性分布假设可以确定, 燃料腔中甲醇浓度越高, 阳极催化层/Nafion 膜界面的甲醇浓度也就越高, 即会带来更快的甲醇透过速率. 这最终使得电池整体的能量转化效率和法拉第效率降低. 另外对于被动式自呼吸 DMFC, 阳极侧和阴极侧都是与大气环境相通的, 采用高浓度溶液所造成的挥发损失也会相应增多. 虽然甲醇透过的放热效应可以提高催化剂的活性并缓解水淹, 可是与透过造成的燃料损失相比, 整体的甲醇利用效率还是大幅下降. 综上所述, 在对最大功率要求不高的情况下, 应该采用较低浓度的甲醇溶液以提高 DMFC 的燃料利用效率.

若不考虑甲醇透过所增加的燃料损失, 采用高浓度溶液能够满足 DMFC 长时间工作的要求.

4 结论

本文结合电池的测试数据考察了甲醇溶液浓度对被动式自呼吸 DMFC 放电能力和能量转化效率的影响, 并基于甲醇传质规律进行了放电曲线的近似模拟. 研究表明, 甲醇浓度是决定 DMFC 工作状

态的主要因素. 在本工作中, 采用 4 mol/L 的甲醇溶液 DMFC 可以实现最高的功率密度 13.9 mW/cm^2 , 并能够稳定运行长达 20 h. 但进一步增加甲醇浓度电池的法拉第效率和能量转化率都显著下降. 从甲醇传输和甲醇透过两个角度考虑, 高浓度甲醇溶液所带来的透过问题是限制 DMFC 发展的首要障碍. 被动式 DMFC 受甲醇透过的影响比主动式 DMFC 要严重得多. 因此开发新型低甲醇透过性的质子交换膜是未来被动式 DMFC 发展的关键.

致谢 本工作得到国家高技术研究发展计划 (863 计划, 2007AA05Z159, 2007AA05Z143), 国家自然科学基金 (20703043, 20876153 和 20933004) 及吉林省科技研究计划 (20102204) 的资助, 特此致谢.

参考文献

- 1 Icardi UA, Specchia S, Fontana GJR, Saracco G, Specchia V. Compact direct methanol fuel cells for portable application. *J Power Sources*, 2008, 176: 460–467
- 2 衣宝廉. 燃料电池—原理·技术·应用. 北京: 化学工业出版社, 2003
- 3 Feng L, Zhao X, Yang J, Xing W, Liu C. Electrocatalytic activity of Pt/C catalysts for methanol electrooxidation promoted by molybdovanadophosphoric acid. *Catal Commun*, 2011, 14: 10–14
- 4 Dyer CK. Fuel cells for portable applications. *J Power Sources*, 2002, 106: 31–34
- 5 Baldauf M, Preidel W. Status of the development of a direct methanol fuel cell. *J Power Sources*, 1999, 84: 161–166
- 6 Kamarudin SK, Daud WRW, Ho SL, Hasran UA. Overview on the challenges and developments of micro-direct methanol fuel cells (DMFC). *J Power Sources*, 2007, 163: 743–754
- 7 Zhang J, Feng L, Cai W, Liu C, Xing W. The function of hydrophobic cathodic backing layers for high energy passive direct methanol fuel cell. *J Power Sources*, 2011, 196: 9510–9515
- 8 Li MQ, Shao ZG, Scott K. A high conductivity $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ /polybenzimidazole (PBI)/ H_3PO_4 composite membrane for proton-exchange membrane fuel cells operating at high temperature. *J Power Sources*, 2008, 183: 69–75
- 9 Chen CY, Yang P, Lee YS, Lin KF. Fabrication of electrocatalyst layers for direct methanol fuel cells. *J Power Sources*, 2005, 141: 24–29
- 10 Kho BK, Bae B, Scibioh MA, Lee J, Ha HY. On the consequences of methanol crossover in passive air-breathing direct methanol fuel cells. *J Power Sources*, 2005, 142: 50–55
- 11 Zhao TS, Chen R, Yang WW, Xu C. Small direct methanol fuel cells with passive supply of reactants. *J Power Sources*, 2009, 191: 185–202
- 12 Feng L, Zhang J, Cai W, Liang L, Xing W, Liu C. Single passive direct methanol fuel cell supplied with pure methanol. *J Power Sources*, 2011, 196: 2750–2753
- 13 Chu D, Jiang RZ. Novel electrocatalysts for direct methanol fuel cells. *Solid State Ionics*, 2002, 148: 591–599
- 14 Zhang J, Yin GP, Lai QZ, Wang ZB, Cai KD, Liu P. The influence of anode gas diffusion layer on the performance of low-temperature DMFC. *J Power Sources*, 2007, 168: 453–458
- 15 Liu JG, Zhao TS, Liang ZX, Chen R. Effect of membrane thickness on the performance and efficiency of passive direct methanol fuel cells. *J Power Sources*, 2006, 153: 61–67
- 16 Liu JG, Zhao TS, Chen R, Wong CW. The effect of methanol concentration on the performance of a passive DMFC. *Electrochem Commun*, 2005, 7: 288–294
- 17 Saab AP, Garzon FH, Zawodzinski TA. The effects of processing conditions and chemical composition on electronic and ionic resistivities of fuel cell electrode composites. *J Electrochem Soc*, 2003, 150: A214–A218
- 18 Ali Abdelkareem M, Nakagawa N. DMFC employing a porous plate for an efficient operation at high methanol concentrations. *J Power Sources*, 2006, 162: 114–123
- 19 Song SQ, Liang ZX, Zhou WJ, Sun GQ, Xin Q, Stergiopoulos V, Tsiakaras P. Direct methanol fuel cells: The effect of electrode fabrication procedure on MEAs structural properties and cell performance. *J Power Sources*, 2005, 145: 495–501

- 20 Saarinen V, Himanen O, Kallio T, Sundholm G, Kontturi K. Current distribution measurements with a free-breathing direct methanol fuel cell using PVDF-g-PSSA and Nafion® 117 membranes. *J Power Sources*, 2007, 163: 768–776
- 21 Wang XD, Lin CS, Wang TT, Ye F, Fang Y. Effects of microporous layer preparation on the performance of a direct methanol fuel cell. *Electrochem Commun*, 2008, 10: 255–258
- 22 Li W, Liang C, Qiu J, Zhou W, Han H, Wei Z, Sun G, Xin Q. Carbon nanotubes as support for cathode catalyst of a direct methanol fuel cell. *Carbon*, 2002, 40: 791–794
- 23 Bae B, Kho BK, Lim TH, Oh IH, Hong SA, Ha HY. Performance evaluation of passive DMFC single cells. *J Power Sources*, 2006, 158: 1256–1261
- 24 Qi Z, Kaufman A. Open circuit voltage and methanol crossover in DMFCs. *J Power Sources*, 2002, 110: 177–185
- 25 才英华, 胡军, 衣宝廉, 张华民. 质子交换膜燃料电池内水传递影响因素分析. *电源技术*, 2005, 29: 659–662
- 26 齐亮, 谢晓峰, 徐景明, 周其凤. 直接甲醇燃料电池中的涉水传递现象及数值模拟. *化学进展*, 2006, 18: 1725–1734
- 27 Xing W, Cai WW, Li ST, Feng LG, Zhang J, Song DT, Liu CP. Transient behavior analysis of a new designed passive direct methanol fuel cell fed with highly concentrated methanol. *J Power Sources*, 2011, 196: 3781–3789

Effect of methanol concentration on the operation performances for passive air-breathing direct methanol fuel cell

ZHANG Jing, FENG LiGang, CAI WeiWei, LIU ChangPeng & XING Wei

State Key Laboratory of Electro-analytical Chemistry; Laboratory of Advanced Power Sources, Changchun Institute of Applied Chemistry, Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China

Abstract: The effect of methanol concentration on the performances for passive air-breathing direct methanol fuel cell (DMFC) was studied by single cell tests and methanol transfer theory. With the increase of methanol concentration, the Faradic efficiency and energy efficiency were decreased due to the methanol crossover effect. The maximum power density of 13.9 mW/cm² and a 20-hour stable performance at a discharge current of 60 mA were obtained under the methanol concentration of 4 mol/L. The above results could be attributed to the synergy of methanol transport and methanol crossover.

Keywords: methanol concentration, methanol crossover, passive air-breathing direct methanol fuel cell