

# 被动式微型直接甲醇燃料电池燃料 供应技术进展

吴晓晖, 郭航, 叶芳, 马重芳

(北京工业大学环境与能源工程学院传热强化与过程节能教育部重点实验室及  
传热与能源利用北京市重点实验室, 北京 100124)

**摘要:**作为便携式电子设备下一代电源的可能选择之一, 微型被动式直接甲醇燃料电池受到越来越多的关注。微型化及被动式的特点给电池反应物的供给带来了新的挑战。本文对近年来被动式燃料电池的各种供液方式, 包括气态供料、直接浸泡阳极、二氧化碳驱动供液、利用毛细作用和表面张力等进行了综述, 对其技术特点及前景做了分析与讨论。

**关键词:**微型燃料电池; 被动式供燃料; 液态进料; 直接甲醇燃料电池

中图分类号: TM911.4

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2009)05-0023-04

## Advances in fuel feeding of passive micro direct methanol fuel cells

WU Xiao-hui, GUO Hang, YE Fang, MA Chong-fang

(Key Laboratory of Enhanced Heat Transfer and Energy Conservation of the Ministry of Education, Key Laboratory of Heat Transfer and Energy Conversion of Beijing Municipality, College of Environmental and Energy Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

**Abstract:** Passive micro direct methanol fuel cells have drawn increasing attention because they are a promising choice of next generation of power sources for portable electronic devices. Micromation and passive characteristic bring a new challenge concerning reactants feeding for fuel cell reaction. Most ways of fuel supply in passive fuel cell, including methanol vapor feeding, direct soak anode, carbon dioxide drove liquid feeding, capillarity and surface tension, etc., are reviewed. An analysis and discussion of distinguishing feature and long-term potential are conducted.

**Key words:** micro fuel cells; passive fuel supply; liquid-feed; direct methanol fuel cells

随着便携式电子设备的迅猛发展, 传统的铅酸蓄电池、镍镉电池、镍氢电池和锂电池因其能量密度较低或对环境污染程度较大, 渐渐不能跟上电子技术发展的要求。下一代便携式设备需要高效、可靠和环境友好的电源。整个电源系统的简化和紧凑是降低电池成本的重要保证<sup>[1]</sup>。微型直接甲醇燃料电池(DMFC)以其高的能量密度、环境友好的工作方式逐渐受到重视, 将有可能代替传统电池成为下一代便携式电源的主流。常规的直接甲醇燃料电池需要泵、风扇等辅助设备来为电池输送燃料和氧化剂<sup>[2]</sup>, 因此被称为主动式燃料电池。然而, 像泵、风扇等这些耗能的辅助设备无疑会降低电池系统的总效率, 整个电池系统的复杂性和体积增加, 可靠性下降。因此, 许多研究机构近来都倾向于研究无耗能部件的小型燃料电池系统, 即被动式燃料电池系统<sup>[3-7]</sup>。

被动式燃料电池与主动式燃料电池相比, 没有耗能的辅助设备, 简化了系统, 减小了电池体积。被动式直接甲醇燃料电池开发的最大挑战之一是在没有泵或压力容器的条件下电池供燃料方式的设计。本文即对被动式直接甲醇燃料电池近年来出现的各种供燃料方案进行回顾和评述。

## 1 直接浸泡阳极

2004年, 韩国科学技术院(Korea Institute of Science and Technology, KIST)的研究人员将阳极的电极直接浸泡在甲醇溶液中, 利用甲醇溶液的浓度差和扩散层的毛细作用为燃料电池的催化剂层提供燃料, 将甲醇的储存罐和电池的阳极制作在一起, 阴极开有许多孔, 利用空气的自然对流来提供氧气, 其结构如图1所示。单电池在甲醇浓度为4 mol/L时能

收稿日期: 2009-02-16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50406010), 北京市优秀人才培养资助项目(20081D0501500167)

作者简介: 吴晓晖(1983-), 男, 硕士生; 郭航(1970-), 男, 博士, 教授, 主要从事动力工程及工程热物理方面的研究, 通讯联系人, 010-67391612-8311, hanguo@bjut.edu.cn。

产生  $43 \text{ mW/cm}^2$  的功率密度。当用 6 个单电池组成有效面积为  $27 \text{ cm}^2$  的电池组时, 电池组能够产生  $1\ 000 \text{ mW}$  的功率<sup>[3]</sup>。不过这种供液方式的电池阳极排二氧化碳气体能力较差, 电池总体性能较差, 使其应用受到限制, 以后也没有见到这种供液方式的文献报道。

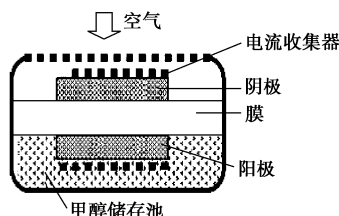


图 1 直接浸泡阳极供液<sup>[3]</sup>

## 2 利用生成物二氧化碳驱动供液

这种供液方式是利用阳极生成的二氧化碳来产生供应甲醇溶液的动力, Ye 等报道了使用生成的二氧化碳促成流道内产生甲醇溶液浓度差来实现燃料供应的自循环<sup>[8]</sup>。其工作原理为: 直接甲醇燃料电池竖直放置, 阳极的燃料进口位于电池阳极的左下角, 出口位于电池的右上角。燃料的储存罐位于电池的上方。甲醇溶液通过左下方的入口进入电池, 阳极的出口管道与甲醇的储液罐相连, 初始时所有的管道内都充满甲醇溶液, 当电池开始放电时, 二氧化碳气泡会连续不断地产生, 在阴极的流道内产生气体和液体的两相流, 但是在燃料的进口管段依然充满甲醇溶液, 所以阳极流场内的两相流和入口处

充满甲醇溶液而产生密度差, 成为驱动燃料供应的动力。生成的二氧化碳气泡能够通过甲醇溶液罐上的阀门排出系统之外<sup>[9]</sup>。

这种自循环方式的缺点在于: 在低的电流密度下会发生电压的震荡, 电流密度越低震荡现象越严重。因为在低电流密度下二氧化碳产生的速率相当低, 所以在环路上的密度差比较低, 不能很好地克服环路内的毛细阻力, 生成的二氧化碳就会发生聚集。当聚集到一定程度、密度差足够大时, 大的气泡就会冲破阻力而排出, 新的气泡重新聚集, 重复循环, 所以会造成电压的震荡。

Chan 等设计的被动式燃料电池供液系统使用生成的二氧化碳来调节系统的平衡, 不仅能够保持在高的甲醇浓度下不发生甲醇的串流, 而且能够使甲醇溶液的供液速率随放电电流的变化自行协调变化。实验表明, 使用该系统的燃料电池能够在  $12 \text{ mol/L}$  的甲醇浓度下产生与常规设计电池  $4 \text{ mol/L}$  相同的电池性能。因为提高了甲醇浓度, 因而也提高了电池的持续放电时间。其构造图如图 2 所示。

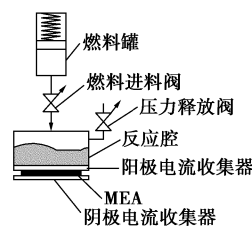


图 2 被动式燃料电池供料系统结构图<sup>[10]</sup>

(上接第 22 页)

- [29] Carlini C, Giuttari M, Galletti A M R, *et al.* Selective saccharides dehydration to 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde by heterogeneous niobium catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 1999, 183: 295 - 302.
- [30] Zhao H B, Holladay J E, Brown H, *et al.* Metal chlorides in ionic liquid solvents convert sugars to 5-hydroxymethylfurfural[J]. *Science*, 2007, 316: 1597 - 1600.
- [31] Claude M, Finiels A, Vanoye L, *et al.* Dehydration of fructose and sucrose into 5-hydroxymethylfurfural in the presence of 1-H-3-methyl imidazolium chloride acting both as solvent and catalyst[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2006, 253: 165 - 169.
- [32] Moreau C, Belgacem M N, Gandini A. Recent catalytic advances in the chemistry of substituted furans from carbohydrates and in the ensuing polymers[J]. *Topics in Catalysis*, 2004, 27(1/2/3/4): 10 - 30.
- [33] Moreau C, Finiels A, Vanoye L. Dehydration of fructose and sucrose into 5-hydroxymethylfurfural in the presence of 1-H-3-methyl imidazolium chloride acting both as solvent and catalyst[J]. *Journal of Molecular*

*Catalysis A: Chemical*, 2006, 253: 165 - 169.

- [34] Lansalot-Matras C, Moreau C. Dehydration of fructose into 5-hydroxymethylfurfural in the presence of ionic liquids[J]. *Catalysis Communications*, 2003, 4: 517 - 520.
- [35] Bao Q X, Qiao K, Tomida D, *et al.* Preparation of 5-hydroxymethylfurfural by dehydration of fructose in the presence of acidic ionic liquid[J]. *Catalysis Communications*, 2008, 9: 1383 - 1388.
- [36] Zhao D, Liao Y C, Zhang Z D. Toxicity of ionic liquids[J]. *Clean*, 2007, 35(1): 42 - 48.
- [37] Zhao D, Liao Y, Zhang Z. Toxicity of ionic liquids[J]. *Clean-Soil, Air, Water*, 2007, 35(1): 42 - 48.
- [38] Sarotti A M, Spanevello R A, Suarez A G. An efficient microwave-assisted green transformation of cellulose into levoglucosone: Advantages of the use of an experimental design approach[J]. *Green Chem*, 2007, 9: 1137 - 1140.
- [39] Dressen M H C L, Stumpel J E, Bastiaan H P, *et al.* The mechanism of the oxidation of benzyl alcohol by iron(III) nitrate: Conventional versus microwave heating[J]. *Green Chem*, 2009, 11: 60 - 64. ■

该自动控制系统的总体结构包含一个反应腔,有嵌入式弹簧的燃料罐,燃料供给阀门、压力释放阀。稀释的甲醇溶液储存在反应腔内,而高浓度的甲醇溶液储存在燃料罐内,反应腔内的低浓度甲醇溶液由燃料罐内的高浓度溶液产生,浓甲醇溶液向反应腔供给的速率由化学反应产生的二氧化碳速率来控制。在初始时,压力释放阀和供给阀都是闭合状态,当电池开始放电时,二氧化碳不断产生,使反应腔内的压力会随着时间的增加而升高,一旦到达设定的压力,2个阀都会打开。燃料罐内的高浓度甲醇溶液就会在弹簧的作用下进入反应腔,反应腔体就会通过压力释放阀而排出系统之外,当反应腔内聚集的腔内压力降低到一定程度时,2个阀门都会关闭,此时二氧化碳气体就会重新聚集,形成一个循环。所以,高浓度的甲醇就会持续不断地供应到反应腔内,供给的速率依靠二氧化碳的产生速率控制,实现自动控制<sup>[10]</sup>。

### 3 利用毛细作用

利用毛细作用进行甲醇的被动供液是目前为止使用最广泛的一种方法。一般是利用一定的亲水多孔材料与膜电极组件的气体扩散层接触,在毛细力作用下将甲醇储液罐中的甲醇输送到气体扩散层上进行电化学反应。不同的文献报道使用的多孔材料不同,多孔碳和水凝胶等都有过报道<sup>[11-13]</sup>。美国康涅狄格州立大学(Connecticut State University)的Guo所在的研究小组报道了其利用毛细作用来供液的燃料电池系统,其整个电池的热-流体管理系统全部为自发被动控制的,纯净的甲醇溶液储存在甲醇媒介层内,去离子水储存在水储存媒介中。其间有甲醇扩散层,该层紧贴电池的催化剂层。在电池阴极侧使用多孔的极板,周围的空气通过自呼吸方式来供应,外面设置有空气过滤器来阻挡外面的污染物进入电池。他们使用这种方法制作了一个由2个电池组成的电池组,电池组总体有效面积为 $72\text{ cm}^2$ <sup>[14-16]</sup>。

### 4 利用表面张力

20℃时聚四氟乙烯表面去离子水的临界表面张力为 $7.42 \times 10^{-2}\text{ g/cm}$ ,甲醇的临界表面张力为 $2.42 \times 10^{-2}\text{ g/cm}$ ,可以看出水的临界表面张力高于甲醇的临界表面张力。对于聚四氟乙烯这种常见的疏水材料,甲醇却很容易浸润并透过这种材料,而水溶液不能透过,这样就能够形成甲醇溶液的单向

流动,从而能够实现纯甲醇溶液的连续供液。实验表明,这种供液方式很适合于用于便携式电源设备<sup>[17]</sup>。

### 5 甲醇蒸气供燃料

使用甲醇蒸气来供应电池的燃料<sup>[18-20]</sup>,是利用纯甲醇的蒸发温度较低,使纯净的甲醇通过甲醇的气化膜或者其他气化装置变成甲醇蒸气后再利用甲醇蒸气的自然扩散到达催化剂层。这种使用甲醇蒸气的方法能够使结构更加简便,此外甲醇蒸气的扩散比液体的扩散更加均匀。电池的结构如图3所示。储液罐内的甲醇首先通过一层蒸发膜,其厚度为0.2 cm,容易吸收液体的甲醇,然后变成甲醇蒸气。甲醇蒸气依次透过气化层、阻隔层、缓冲层,最后到达MEA表面。缓冲层使用孔大小为 $30 \sim 40\ \mu\text{m}$ 、厚度为0.2 cm、孔隙率为35%~40%的氧化铝构成,其作用为支撑MEA和控制甲醇蒸气的扩散。疏水的阻隔层来阻止水从MEA层向蒸馏器和蒸气膜层扩散。阻隔层为孔径 $10\ \mu\text{m}$ 、厚度 $200\ \mu\text{m}$ 的特富龙膜组成。气化层为Nafion 112膜,用于甲醇蒸气的扩散。气化层、阻隔层和缓冲层的作用是控制甲醇扩散速率。这种蒸气供应的被动式燃料电池能够在 $20 \sim 25\ \text{mW/cm}^2$ 的能量密度下工作360 h,和液态进料的被动式电池相比燃料效率提高70%,能量密度提高1.5倍<sup>[18]</sup>。

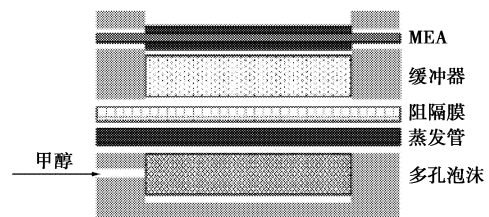


图3 蒸气供甲醇的被动式燃料电池原理图<sup>[18]</sup>

Faghri报道的甲醇蒸气供液燃料电池的结构如图4所示。液态的甲醇被毛细管引进电池的阳极腔体的蒸发板上,水来自阴极的反扩散提供,水和甲醇蒸气在阳极形成稀释的甲醇溶液,这种新型的电池结构可以保证简单的纯甲醇供液和被动的燃料在蒸发板上的温度,通过增加温度可以避免水的自我供给。此外这种简单的结构还可以保证电池的紧凑性和供液稳定性和持久性。该研究小组还进一步设计了一个传热系统,该系统能够促进甲醇蒸气在蒸发板上的凝结。而传热系统的热量来自于电池本身的散热和系统电子设备的散热,提高了电池的能量效率<sup>[16]</sup>。

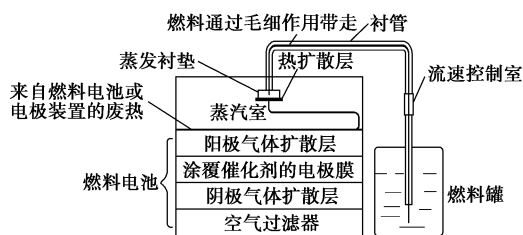


图 4 使用燃料电池或电子设备回热的被动式气态供液的直接甲醇燃料电池<sup>[16]</sup>

## 6 结论

本文比较系统全面地分析了全被动式直接甲醇燃料电池的供燃料方式,可以得出如下结论:

(1)使用直接浸泡电极的方法来进行甲醇的被动供液不利于二氧化碳气泡的顺利排出,也不能实现在任意角度的持续供液,电池性能比较差。

(2)二氧化碳气泡的自增压循环方式在某种程度上得到了一定应用,但是这种方法会使被动式燃料电池的系统比较复杂,不利于其小型化。

(3)多孔材料的毛细作用作为电池供液的动力是现在的主流,这种方式可以保证电池在任意角度下都能依靠毛细作用来实现不间断的供液。

(4)甲醇蒸气的供燃料方法也在某种程度上得到了一定应用,这种方法可以使甲醇燃料更加均匀地分布在 MEA 的催化剂层,但是这种方法使甲醇变为蒸气会消耗一定的额外能量,降低了电池的总效率。

(5)如何设计更合理的供燃料方案,使得在任意放置方式下都能够做到在顺利地向催化层供给燃料的同时将二氧化碳等反应产物及时排出,这是被动式微小型直接甲醇燃料电池实用化进程中亟需解决的关键问题。

## 参考文献

- [1] Vielstich W, Gasteiger H, Lamm A. Handbook of fuel cell: Fundamentals, technology, applications[M]. New York: John Wiley & Sons, 2003: 337 - 339.
- [2] Zhang T, Wang Q M. Performance of miniaturized direct methanol fuel cell (DMFC) devices using micropump for fuel delivery[J]. Journal of Power Sources, 2006, 158: 169 - 176.
- [3] 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:

- 172 - 177.
- [4] 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: 351 - 357.
- [5] 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.
- [6] Shimizu T, Momma T, Mohamedi M, et al. Design and fabrication of pumpless small direct methanol fuel cells for portable applications[J]. Journal of Power Sources, 2004, 137: 277 - 283.
- [7] Luhurka R, Wu C F, Hesketh P J. Design, fabrication, and testing of a near constant pressure fuel delivery system for miniature fuel cells[J]. Sensors and Actuators A, 2004, 112: 187 - 195.
- [8] 赵锋良. 被动式直接甲醇燃料电池结构与性能研究[D]. 大连: 中国科学院大连化学物理研究所, 2007.
- [9] Ye Q, Zhao T S. A natural-circulation fuel delivery system for direct methanol fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2005, 147: 196 - 202.
- [10] Chan Y H, Zhao T S, Chen R, et al. A self-regulated passive fuel-feed system for passive direct methanol fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2008, 176: 183 - 190.
- [11] 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.
- [12] Kim W J, Choi H G, Lee Y K, et al. Hydrogels in methanol fuel cartridge used as a diffusion-rate-controlling agent suppressing the methanol crossover in passively operated flat-pack type DMFCs[J]. Journal of Power Sources, 2006, 157: 193 - 195.
- [13] 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: 659 - 665.
- [14] Guo Z, Faghri A. Miniature DMFCs with passive thermal-fluids management system[J]. Journal of Power Sources, 2006, 160: 1142 - 1155.
- [15] Guo Z, Faghri A. Development of a 1 W passive DMFC[J]. International Communications in Heat and Mass Transfer, 2008, 35: 225 - 239.
- [16] Faghri A, Guo Z. An innovative passive DMFC technology[J]. Applied Thermal Engineering, 2008, 28: 1614 - 1622.
- [17] 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: 185 - 195.
- [18] Kim H K. Passive direct methanol fuel cells fed with methanol vapor: Passive direct methanol fuel cells fed with methanol vapor[J]. Journal of Power Sources, 2006, 162: 1232 - 1235.
- [19] Steffen Eccarius, Falko Krause, Kevin Beard, et al. Passively operated vapor-fed direct methanol fuel cells for portable applications[J]. Journal of Power Sources, 2008, 182: 565 - 579.
- [20] Chang I, Ha S, Kim J, et al. Performance evaluation of passive direct methanol fuel cell with methanol vapour supplied through a flow channel[J]. Journal of Power Sources, 2008, 184: 9 - 15. ■

欢迎订阅《现代化工》杂志, 邮发代号 82—67。