基于阴极新结构的高性能自呼吸式 MEMS微型氢 /空气燃料电池

郑 丹[a,b] 张熙贵[a] 张 鲲[a] 杨 辉[a] 李昕欣[a] 夏保佳[a*]
([a]中国科学院上海微系统与信息技术研究所纳米技术研究室 上海 200050; [b]上海应用技术学院化学工程系 上海)

摘 要 利用微机电系统(MEMS)技术, 设计并制作了一种新型的氢 /空气微型质子交换膜燃料电池(μPEMFC)双层、镂空式阴极流场板结构。采用新的阴极结构, 不仅减小了电池的体积和质量, 还促进了气体在阴极的分布, 导致电池的峰值比功率密度、体积比功率密度及质量比功率密度分别提高了 35.8%、53.3%和 76.5%; 而且采用新阴极结构的电池在 0.2 A/cm²恒流放电时, 稳定电压高于原电池在 0.14 A/cm²放电时的稳定电压值, 为高性能氢 /空气自呼吸式 μPEMFC的研制做出了有益的探索。

关键词 微型质子交换膜燃料电池, 阴极结构, 自呼吸, MEMS技术
中图分类号: O646 文献标识码: A 文章编号: 1000-0518(2007)06-0723-03

近年来, 随着微电子、微型传感器和移动电话等的迅猛发展, 市场对微型电能源提出了越来越高的要求。燃料电池由于具有高的能量密度、高的能量转换效率和环境友好等特点, 有希望满足这种需求, 其微型化研究已成为国内外能源领域研究的热点。在微型质子交换膜燃料电池(μPEMFC)的加工过程中, 微机电系统(MEMS)技术由于其加工尺寸的微小性、精确的加工分辨率(小于 1 μm)、高度的加工重复性等优点而受到青睐。近 5年基于 MEMS技术的 μPEMFC研究进展迅速[1~6], 如采用 MEMS技术制作微型燃料电池的流场板、硅基微 /纳结构作为催化剂的支撑层以及 Nafion填充的多孔硅作为导电膜等。然而, 微型燃料电池并不是大型燃料电池的简单"微缩", 也不能像大型燃料电池那样携带复杂的辅助系统, 这就要求从结构设计和核心部件的制作上最大限度地发挥系统的比能量优势, 同时由于"尺寸"上的缩小, 使微型燃料电池的性能有可能超过常规的 PEMFC。前文的研究[7]表明, 以 H_2气为燃料、阴极采用"自呼吸"方式以空气中的 O_2作氧化剂, 通过 MEMS技术制作的微型 PEMFC性能达到了较高的水平。基于 MEMS加工技术的方便性、灵活性, 本文对电池阴极结构进行了较大的改进, 将阴极镂空流场分成 2层并依次减小尺寸, 在更薄的硅片上加工出更精细的双层结构流场。该设计不仅简化了系统、减小了电池的体积和质量, 而且电池的峰值功率、比功率得到了明显提高。

μPEMFC阳极流场板的加工用电阻率为 1.5~2.0 Ω·cm、直径为 100 mm、厚度为(500±20) μm的 n型(100)双面抛光单晶硅圆片, 制作工艺与文献[7]相同; 而阴极流场板采用同样电阻率和直径、厚度为(350±20) μm的 n型(100)双面抛光单晶硅圆片, 采用 DRIE(Deep Reactive Ion Etch)方法加工。

膜电极的制备: 将 Nafion 112膜经预处理后备用, 取一定量质量分数为 20%的 Pt/C催化剂(英国 Johnson Matthey)分别与少量 V(去离子水):V(异丙醇)=1:1的水溶液超声波混合 10 min后, 依次滴加一定量的 Nafion溶液(质量分数为 5%, 美国 Du Pont)、PTFE乳液, 超声 10~30 min后获得催化剂墨浆(Ink)。将该 Ink涂到 2块经憎水处理、面积为 1.2 cm×1.2 cm的碳纸(Toray Co.)上, 催化层中载铂量为 4.0×10^{-4} g/cm²。将上述涂有催化层的碳纸在 120 ℃下真空干燥 12 h后, 分别置于处理过的 Nafion 112膜的两侧, 在 130 ℃、2.0×10^6~4.0×10^6 Pa条件下热压 2 min, 得到膜电极(MEA)。

μPEMFC的封装方法参见文献[7]。电池性能测试在 20 ℃、常压、空气相对湿度 50% RH、H_2气流速为 0.02 L/min条件下, 用准稳态电位扫描法(Arbin FCT, 美国 Arbin Instrument Inc.)测量, 扫描速率为 0.005 A/s, 阳极采用未增湿的 H_2气。

2006-09-17收稿, 2006-11-20修回
国家"八六三"计划(2006AA05Z136, 2006AA04Z342)、国家自然科学基金(20673136)、中国科学院"百人计划"资助项目
通讯联系人: 夏保佳, 男, 研究员, 博士生导师; E-mail: xiabj@mail.sim.ac.cn; 研究方向: 化学电源

结果与讨论

图 1为阳极结构和改进前后阴极结构的 SEM照片。图中的阳极为点状与蛇形混合流场,集流点表面积为 293 μm×293 μm,集流肋条宽为 293 μm,长度为 8 mm。改进前阴极结构(图 1b)用厚度 500 μm硅片制成点状流场,由孤“岛”阵列组成,每个“岛”的上表面积为 293 μm×293 μm,“岛”高 300 μm,“岛”间距为 565 μm,空气流道尺寸为 997 μm×997 μm,占空比为 70%。改进后的阴极结构采用厚度 350 μm的硅片,将镂空结构分成 2层(图 1c),图 2为新型阴极结构的截面向上倾斜 30°的 SEM照片;该结构靠近空气侧流道尺寸为 300 μm×300 μm(图 2a),厚 290 μm,占空比也为 70%;靠近 MEA侧流道尺寸为 11 μm×11 μm(图 2b),厚 60 μm,占空比为 50%。将 2种阴极分别与阳极按图 3装配成电池。

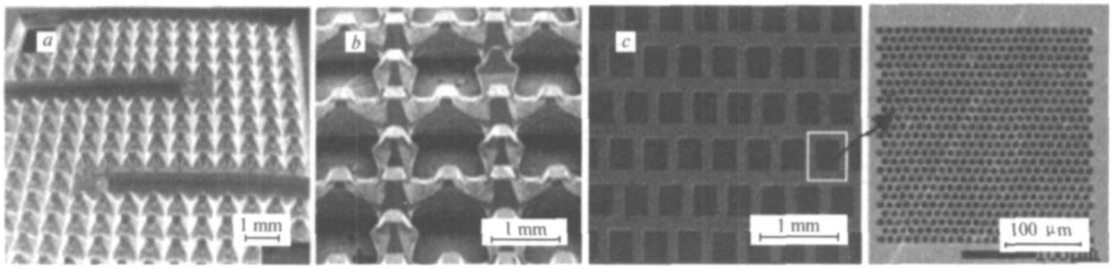

图 1 阳极结构(a)和改进前(b)、改进后(c)的阴极结构的 SEM图

Fig. 1 SEM images of (a) anode and (b) cathodes before and (c) after structure improvement

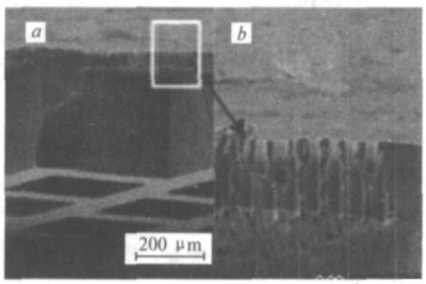

图 2 新的阴极结构剖面图

Fig. 2 SEM image of cross-section of new cathode

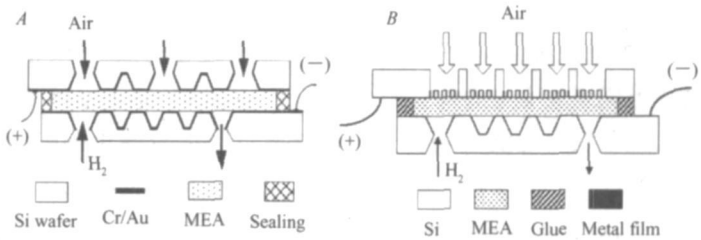

图 3 采用旧阴极(A)和新阴极(B)的自呼吸式 PEMFC结构示意图

Fig. 3 Schematics of air breathing PEMFCs with (A) old and (B) new cathode structures

图 4为 2种阴极分别与阳极组装成电池的性能。由图可见,采用新型阴极结构,最大电流密度由 0.49 A/cm²增加到 0.79 A/cm²,在 20 ℃峰值功率密度由 0.123 W/cm²增加到 0.167 W/cm²。这可能由于在相同进气口面积下,采用新的阴极结构流道尺寸减小,数量增多,从而有利于气体横向传输。尤其是靠近 MEA侧采用了小孔流道,不仅有利于气体在横向的均匀传输,提高催化剂的利用率,而且增大了流场与 MEA的接触面积,使接触电阻减小,集流效果更好,2种协同作用的结果导致了电池功率的显著提高。同时,由于新阴极采用更薄的硅片,使整个燃料电池质量更轻、体积更小,比功率明显增加(见表 1)。峰值比功率、体积比功率和质量比功率分别提高了 35.8%、53.3%和 76.5%。同时,采用阴极新结构的电池其在 20 ℃下的峰值比功率甚至超过了最近报道的常规 PEMFC在 35 ℃的结果[8]。

表 1 采用两不同阴极结构的 μPEMFCs性能比较

Table 1 Performance comparison of μPEMFCs with two different cathode structures

Cathode structure	Cell size/mL	Cell mass/g	10^3 Peak power density/(W·cm^{-2})	10^3 Volume power density/(W·L^{-1})	Mass power density/(W·kg^{-1})
Old	0.35	0.65	123	351.4	189.2
New	0.31	0.50	167	538.7	334.0

图 5为 2种电池在 0.2和 0.14 A/cm²条件下的恒电流放电曲线。图中可见,2种电池在放电初期电压随电流衰减较快,随后变化较平稳,即使持续放电 16 h后,电池电压也没有明显降低。采用新的阴极结构,电池在 0.2 A/cm²放电时相对稳定电压在 0.36 V左右,要高于改进前的电池在 0.14 A/cm²放电

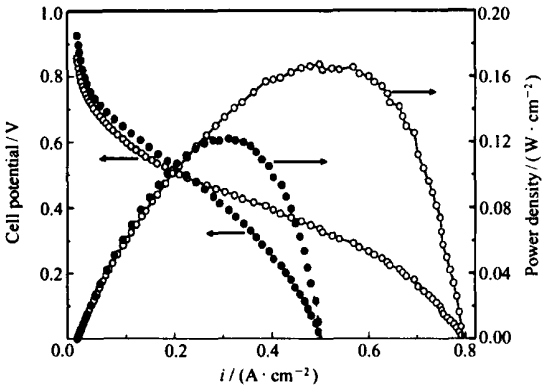

图 4　采用旧(实心)和新(空心)阴极结构的 μPEMFCs性能

Fig. 4　Performances of μPEMFCs with old (solid circle) and new (hollow circle) cathode structures

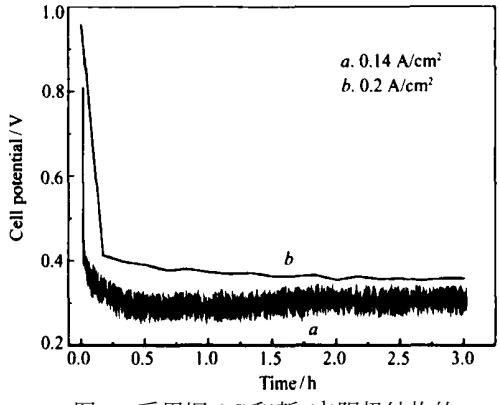

图 5　采用旧(a)和新(b)阴极结构的 μPEMFCs恒流放电曲线

Fig. 5　Discharge curves of μPEMFCs with (a) old and (b) new cathode structures at constant currents

相对稳定时的电压值,进一步表明了新阴极结构的采用使电池性能的显著提高。

参 考 文 献

1　Kelley S C, Deluga G A, Smyrl W H. Electrochem & Solid State Lett[J], 2000, 3: 407

2　Lee S J, Chang-Chien A, Cha S W, O'Hayre R, Park Y, Saito Y, Prinz F B. J Power Sources[J], 2002, **112**: 410

3　Yu J R, Cheng P, Ma Z Q, Yi B L. J Power Sources[J], 2003, **124**: 40

4　Yu J R, Cheng P, Ma Z Q, Yi B L. Electrochim Acta[J], 2003, **48**: 1537

5　Hayase M, Kawase T, Hatsuzawa T. Electrochem & Solid-State Lett[J], 2004, **7**(8): A231

6　Yao S C, Tang X, Hsieh C C, Alyousef Y, Vladimer M, Fedder G K, Amon C H. Energy[J], 2006, **31**: 636

7　WANG Tao(王涛), CHEN Cong(陈聪), LI Ju-Feng(李巨峰), ZHANG Xi-Gui(张熙贵), XIA Bao-Jia(夏保佳), LI Xin-Xin(李昕欣). Chem J Chinese Univ(高等学校化学学报)[J], 2004, **25**: 1928

8　Jeong S U, Cho E A, Kim H J, Lim T H, Oh I H, Kim S H. J Power Sources[J], 2006, **158**: 348

High Performance Air-Breathing MEMS H_2/Air Micro Fuel Cell Based on New Cathode Structure

ZHENG Dan[a,b], ZHANG Xi-Gui[a], ZHANG Kun[a], YANG Hui[a], LI Xin-Xin[a], XIA Bao-Jia[a*]

([a] Nano-Technology Laboratory, Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050;

[b] Department of Chemical Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai)

Abstract　A new cathode structure with two layers and small channels for air-breathing micro H_2/air proton exchange membrane fuel cell (μPEMFC) was designed and fabricated with the microelectromechanical system (MEMS) technique. The use of such a new cathode not only reduces the volume and mass of the μPEMFC but also promotes the air distribution in cathode, thus making the maximum power density, volume power density and mass power density increased by 35.8%, 53.3% and 76.5%, respectively. Moreover, the steady voltage of a μPEMFC with a new cathode at a discharge current density of 0.2 A/cm² is higher than that with an old cathode at a discharge current density of 0.14 A/cm². This investigation provides better insights into the development of air-breathing micro H_2/air proton exchange membrane fuel cells with high performance.

Keywords　micro proton exchange membrane fuel cell; cathode structure; air-breathing; MEMS