

一种微型直接甲醇燃料电池的制作与测试

曾毅波^{1,2}, 刘俊¹, 陈观生¹, 郭航^{1,2*}

(1. 厦门大学物理与机电工程学院, 2. 厦门大学萨本栋微米纳米科学技术研究院, 福建 厦门 361005)

摘要: 微型直接甲醇燃料电池(micro direct methanol fuel cell, μ -DMFC)具有发电效率高、环境污染少、安全、携带方便等优点,在小型民用电源和单兵携带电源上具有广泛的应用. 讨论了微型直接甲醇燃料电池(micro direct methanol fuel cell, μ -DMFC)的特点,研究了运用微机电系统(micro-electro-mechanical systems, MEMS)工艺,设计并且制作 μ -DMFC 的过程. 主要是运用 MEMS 工艺制作 μ -DMFC 的流场板;制备膜电极(membrane electrode assembly, MEA);通过改进 μ -DMFC 的封装结构,采用聚二甲基硅氧烷(polydimethylsiloxane, PDMS)和金属夹具对 μ -DMFC 进行封装,有效地避免甲醇的渗漏;并且通过测试 μ -DMFC 的 I - V 特性,比较了不同封装结构下, μ -DMFC 的电性能. 实验结果表明,封装结构改进后的 μ -DMFC,最大电流密度为 14.82 mA/cm²,最大输出功率为 0.661 mW.

关键词: 微机电系统;微型直接甲醇燃料电池;封装

中图分类号: TN 304; TM 911

文献标志码: A

文章编号: 0438-0479(2012)02-0209-06

自 20 世纪 90 年代微纳米技术迅速发展以来,有各种各样的微纳器件被研制出来. 当器件实现微型化以后,能源或供电装置对整个系统影响重大. 传统的电池或能源供给装置仍然用于微纳器件,从而导致了整个系统体积增大、频繁充电或电池单元组布置的困难. 没有微小型化的能源装置持续提供能量,微小器件将难以发挥其微型化的优势,甚至失去其微型化的本来意义,因此微能源技术越来越受到人们的关注. 微机电系统(micro-electro-mechanical systems, MEMS)是随着半导体集成电路微细加工技术发展而成长起来的,微能源研究和开发主要是以现有的常规能源为基础,运用 MEMS 工艺将供能部分小型化、微型化. 目前国内外已经开展研究的微能源装置包括微型锌镍电池、微型锂电池、微型太阳能电池、微型同位素电池和微型燃料电池等.

与其他微能源装置相比,微型燃料电池是一种电化学设备,它直接、高效地将反应物化学能转化为电能,具有发电效率高、环境污染少、工作寿命长等优点. 氢气和甲醇是最常使用的两种燃料. 氢气燃料电池具有起动快、性能稳定,对负荷变化响应快,污染小,相对成本较低等优点. 其缺点在于需用高压罐来储存的气态氢,可储存的能量较小,另外氢气是无色、无味的气体,发生泄漏很难察觉,与空气混合在一定的浓度和温

度条件下会燃烧,对系统的密封性和安全性要求很高. 对于直接甲醇燃料电池(direct methanol fuel cell, DMFC)而言,甲醇是液体燃料,储存、保管、充加、携带都很方便,同时甲醇不易燃烧,不会发生燃烧与爆炸的危险,安全性好,其缺点是甲醇容易渗漏,反应的生成物中含有二氧化碳,对环境会有所污染;若是甲醇没有完全反应,生成的气体中有一氧化碳,会造成催化剂中毒,导致电性能下降;另外,如何防止甲醇溶液从阳极渗漏到阴极,避免造成“水淹阴极”的现象,也是 DMFC 研究领域中的一个亟需解决的重要难题^[1]. 由于甲醇使用的安全性和储存携带的方便性,使得 μ -DMFC 成为目前微型燃料电池研究的一个子方向. μ -DMFC 在手机、笔记本电脑、摄像机、个人数字助手以及医疗装置系统等小型民用电源和军事上的单兵携带电源等领域都具有广泛的应用前景^[2]. 实现微型燃料电池的完全硅基化是目前研究的一个热点. 若能将微型燃料电池中流场板和膜电极(MEA)集成到一个硅片上,不仅可节省系统体积,而且可以简化封装步骤,提高封装强度. 微型燃料电池的完全硅基化是实现微型燃料电池便携式应用的一个重要途径^[3]. 在氢氧微型燃料电池的设计和制作中, Moghaddam 等^[4]以多孔硅作为质子交换膜,其孔径为 5~7 nm,通过自组装疏丙基三甲氧基硅烷(mercaptopropyltrimethoxysilane, MPTMS)单分子层和氧化等一系列工艺后,将其孔径减小至 3~5 nm,初步实现了氢氧微型燃料电池硅基化. 本文探讨用 MEMS 工艺制作硅基 μ -DMFC 的详细过程,完成整个电池的制作、封装和测试,特别讨论了封装结

收稿日期: 2011-07-27

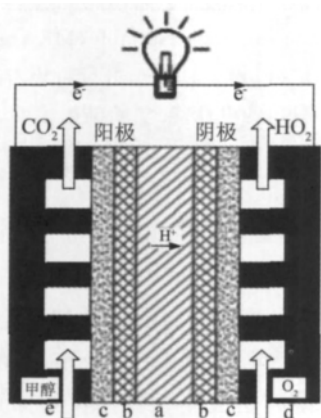
基金项目: 国家自然科学基金重点项目(60936003)

* 通信作者: hangguo@xmu.edu.cn

构对 μ -DMFC 电性能的影响,旨在为今后的 μ -DMFC 气液两相流的分析和 μ -DMFC 完全硅基化的研究奠定基础.

1 DMFC 原理与结构

DMFC 主要由 3 部分构成: MEA、阳极流场板和阴极流场板,如图 1 所示.当阳极通入甲醇,阴极通入氧气时,就可以在电极上发生电化学反应,并产生持续的电流.



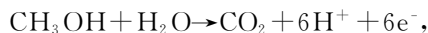
a. 质子交换膜(Nafion); b. 电极催化层; c. 电极扩散层;
d. 阴极流场板; e. 阳极流场板.

图 1 DMFC 结构

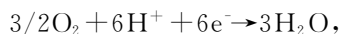
Fig. 1 The structure of DMFC

其反应方程式如下:

甲醇在阳极的氧化反应:



氧气在阴极的还原反应:



总反应:



甲醇在阳极催化层被氧化产生二氧化碳、质子(H^+)和电子, H^+ 通过中间的质子交换膜(proton exchange membrane, PEM), 在阴极催化层与氧气和电子发生还原反应而生成水. 总反应的表达式为甲醇与氧气发生反应生成二氧化碳和水, 并放出热量.

MEA 由 PEM、电极扩散层和电极催化层组成, PEM 是整个 DMFC 的核心, 它为 H^+ 的迁移和输送提供通道, 使得 H^+ 经过膜从阳极到达阴极, 与外电路的电子转移构成回路, 向外界提供电流. 目前, PEM 大多采用杜邦公司生产的 Nafion[®] 全氟磺酸膜系列产品. 选用 Pt 作为电极催化层的材料. 电极扩散层通常为疏松多孔的材料, 如碳布、石墨或者多孔硅以增加反应界面. 扩散层可以保护精细的催化层结构, 提供机械强度, 允许液体或气体自由到达催化层, 改善电导性^[5]. 流场板需加工出流道, 以利反应物输入和生成物的输出. 同时要求, 流场板具有良好的导电性能, 以利收集电流.

2 μ -DMFC 的制作过程

2.1 工艺过程

表 1 是 μ -DMFC 的制作过程, 采用硅材料作为 μ -

表 1 μ -DMFC 的制作

Tab. 1 The fabrication of μ -DMFC

序号	主要工艺过程	示意图
1	LPCVD生长 Si_3N_4	
2	溅射Cr膜, 并光刻, 后腐蚀出进出口和流道	
3	ICP刻蚀 Si_3N_4 , 并去胶和去除剩余Cr膜, 并用 KOH溶液腐蚀出流道和进出口	
4	切片清洗后, 溅射Ti/Pt合金	
5	半块电池的组装, 硅片背面用PDMS进行封装, 并引出进出管, 同时硅片正面粘贴MEA	
6	全电池的封装, 并引出电流引线	

DMFC 的流场板,利用低压化学汽相淀积(low pressure chemical vapor deposition, LPCVD)、光刻、磁控溅射、电感耦合等离子体(inductively coupled plasma, ICP)刻蚀及各向异性腐蚀等 MEMS 工艺在其上制作出微沟道。

而后采用聚二甲基硅氧烷(polydimethylsiloxane, PDMS)对 μ -DMFC 进行封装。通过上述工艺,获得的单元流场板如图 2 所示。其中进出口的尺寸为 $1.6\text{ mm} \times 1.6\text{ mm}$,流道有效面积为 $9\text{ mm} \times 9\text{ mm}$,流场板尺寸为 $22\text{ mm} \times 16\text{ mm}$,流道为平行流道,流道宽度 $200\text{ }\mu\text{m}$,间距 $300\text{ }\mu\text{m}$,深度 $145\text{ }\mu\text{m}$ 。

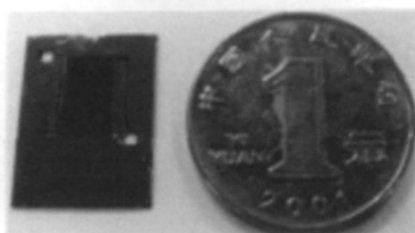


图2 流场板

Fig. 2 The flow-field plate

2.2 MEA 的制备

MEA 由 PEM、电极扩散层和电极催化层 3 部分组成。其制备过程如下:

1) 选用杜邦公司生产的 Nafion115 膜作为 PEM,在 $V(\text{H}_2\text{SO}_4) : V(\text{H}_2\text{O}_2) : V(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 2 : 10$ 溶液中, $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下浸泡 2 h,以去除表面的有机颗粒,同时使得膜表面带有 H^+ 离子,最后将 PEM 放入蒸馏水中煮沸 1 h,并反复用去离子水冲洗,以去除 PEM 中残留的 H_2SO_4 。

2) 选用 Toray-90 碳纸作为扩散层,将碳纸放入质量分数为 5% 的聚四氟乙烯乳液中浸泡 30 min,进行疏水性处理,将碳粉采用旋涂的方法,均匀地涂抹在碳纸上,载量为 $1\text{ mg}/\text{cm}^2$,后在 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 高温下反复 2 次烧结 60 min,以去除聚四氟乙烯表面的活性,并使聚四氟乙烯分子相互连接,均匀地分散在碳纸中。

3) 采用典型的催化剂覆盖的电解质膜(catalyst coated membrane, CCM)的方法,将催化层喷涂在 PEM 表面。将 Pt/Ru(质量比为 3 : 2)催化剂粉末在质量分数为 5% 的 Nafion 溶液中,超声振荡 1 h 后,均匀地喷涂在经过预处理的 PEM 上,载量为 $2\text{ mg}/\text{cm}^2$,并在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下真空烘干,作为阳极催化层。阴极催化层采用 Pt/C(质量比为 2 : 3)催化剂粉末,其制备工艺与阳极催化层制备相似,载量为 $1\text{ mg}/\text{cm}^2$ 。

4) 热压,将 PEM 和两片碳纸在压力为 $30\text{ kg}/\text{cm}^2$,温度为 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 下热压 90 s,获得 MEA,如图 3 所示。

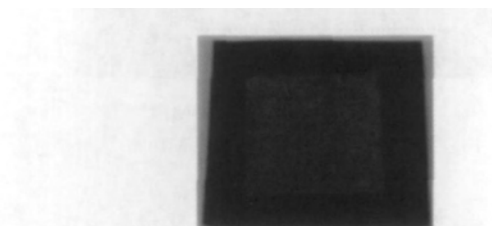


图3 热压后的 MEA

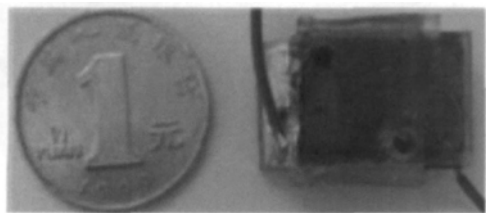
Fig. 3 The hot-pressed MEA

提升催化层的催化能力,能够有效提升 μ -DMFC 的性能。孙世刚教授等^[6]提出了铂二十四面体的概念,被誉为“纳米催化剂合成的重大突破”。铂二十四面体晶体不仅具有完美的形状,更重要的是具有高催化活性和高的化学及热稳定性。以对乙醇的催化氧化为例,以铂球纳米粒子作为催化剂,其氧化电流密度是商业碳载铂(Pt/C)的 1.37 倍,而铂二十四面体的则高达 4.04 倍。这表明铂二十四面体对乙醇的催化活性远高于铂纳米球和商业碳载铂催化剂。然而,无法在较大面积上获得均匀的铂二十四面体,致使铂二十四面体不能广泛运用于 μ -DMFC 中催化层的制备,这是目前 μ -DMFC 中催化层制备大多数仍旧采用商业钌载铂和碳载铂的主要原因。

2.3 μ -DMFC 的封装

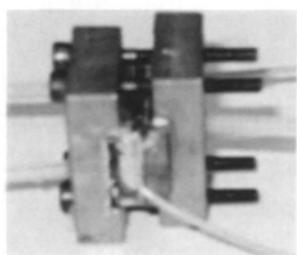
在我们研究中,采用 PDMS 进行微电池封装。PDMS 是一种广泛应用于微流体等领域的聚合物材料。它成本低,使用简单,同硅片之间具有良好的黏附性,而且具有良好的化学惰性。PDMS 有预聚体和固化剂两种液态组分,使用时将两者以一定的质量配比混合均匀,并在一定的温度下加热固化形成弹性、透明的胶块。用 PDMS 进行封装,其基本步骤为:1) PDMS 的配比为预聚体 : 固化剂 = 10 : 1; 2) 常温下,抽真空 50 min; 3) 倒入模具,模腔预先涂上一层脱模剂; 4) 固化:把盛有 PDMS 的模具放置在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 环境中并抽真空中 2 h,后在常温状态下放置 1 h 进行冷却; 5) 按所需尺寸切块,对燃料电池进行封装,用未固化的 PDMS 进行粘合。

图 4 是第 1 次封装后的 μ -DMFC。实验表明如果只是采用 PDMS 进行封装,而没有采用额外的夹具对 PDMS 进行夹紧,由于 PDMS 的黏合强度上限为 30 kPa ,当局部黏合强度不足时,流速所产生的冲击力很容易破坏其结构,导致甲醇从两片 PDMS 间

图4 第1次封装后的 μ -DMFCFig. 4 The first packed μ -DMFC

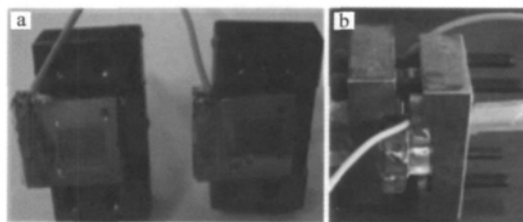
隙中渗漏出来,致使 μ -DMFC 电性能变得较差.

为避免甲醇的渗漏,我们进行了改进,采用金属夹具和 PDMS 相结合对燃料电池进行重新封装. 图 5 是第 2 次封装后的 μ -DMFC. 通过夹具对 PDMS 进行挤压,提高密封强度,防止甲醇的渗漏,显著改善了燃料电池的密封性能. 同时有利于进出导管的固定和减少 PDMS 的使用量. 但由于封装过程中,少量的 PDMS 黏附在流场板上,流场板电流收集能力受到了影响.

图5 第2次封装后的 μ -DMFCFig. 5 The second packed μ -DMFC

总结前 2 次的封装经验,我们认为采用夹具和 PDMS 相结合对燃料电池进行封装是一种比较可行的方案. 第 3 次封装仍旧采用此方案,另外用银胶把引线和流场板进行连接,后用 PDMS 封装,在保证导通的前提下,使引线较为牢固地黏结在流场板上,黏结前,在流场区域贴上 3M 高温绝缘胶带纸,在 PDMS 尚未完全固化前,撕去胶带纸,就可以有效避免 PDMS 黏附在流场板上的流场区域,图 6 是第 3 次封装后的 μ -DMFC.

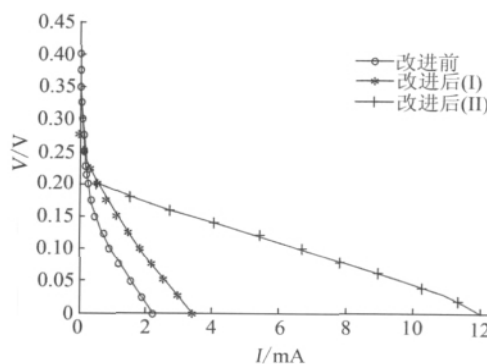
μ -DMFC 的微型化指的是利用 MEMS 工艺来制备流场板和 MEA,封装中仍旧需要用金属夹具或者亚克力板通过对流场板上的 PDMS 垫块进行挤压,来提高密封强度. 可以选用厚度在 2~3 mm 亚克力板替代金属夹具,以减小整体 μ -DMFC 封装后的厚度. 若能实现微型燃料电池的完全硅基化,通过键合工艺把在硅基上所制备的流场板、PEM、电极催化层和扩散层集成一体,就可以获得整体厚度小于 1 mm

(a) μ -DMFC 锁紧前;(b) μ -DMFC 锁紧后.图6 第3次封装后的 μ -DMFCFig. 6 The third packed μ -DMFC

的 μ -DMFC,但目前尚未有 μ -DMFC 完全硅基化的报道.

3 测试与分析

对 μ -DMFC 采用 GaossUnion EC 系列电化学工作站进行测试. 测试是在常温常压下进行,氧气流速为 20 mL/min,甲醇的流速为 0.5 mL/min,甲醇的浓度不宜过高,防止甲醇从阳极渗漏到阴极^[7],取甲醇浓度为 1 mol/L. 分别对上述 3 种封装结构的 μ -DMFC 进行测试,图 7 是输出的 I - V 特性对比,图 8 是输出功率的对比,表 2 是封装后 μ -DMFC 电性能的比较.

图7 封装后 μ -DMFC 的 I - V 曲线测试Fig. 7 The I - V curves test of the packed μ -DMFC

从测试结果可以看出,第 3 次封装后的 μ -DMFC 其最大电流密度为 14.82 mA/cm²,最大的功率输出为 0.661 mW. 有效避免了甲醇的渗漏和 PDMS 黏附在流场板上,使得第 3 次封装后 μ -DMFC 电性能参数较前 2 次的封装后的 μ -DMFC 有了明显的改善.

μ -DMFC 电化学反应的等效电路可以用一个电阻 R_f 和一个电容 C_{dl} 来表示^[8],流场板可等效为电阻 R_p ,则 μ -DMFC 测试等效电路如图 9 所示. 在测试过程中采用的是循环伏安法,前 2 次封装过程中,甲醇的渗漏或者是 PDMS 黏附在流场板上的流场区域,导致流场

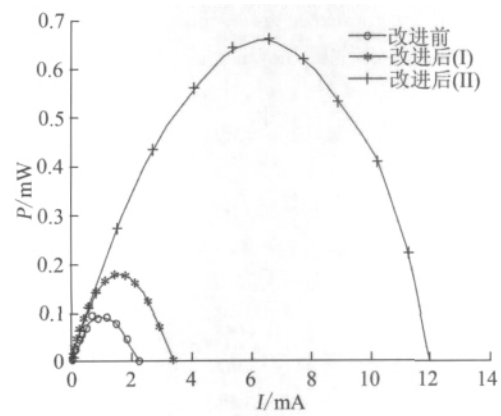


图 8 封装后 μ -DMFC 输出功率的测试
Fig. 8 The output power test of the packed μ -DMFC

表 2 封装后 μ -DMFC 电性能的对比
Tab. 2 The electric performance comparison of the packed μ -DMFC

封装序号	设定的最大电压/V	最大电流/mA	最大电流密度/(mA·cm ⁻²)	最大功率输出/mW
第 1 次	约 0.40	2.24	2.76	0.090
第 2 次	约 0.30	3.37	4.15	0.181
第 3 次	约 0.25	12.00	14.82	0.661

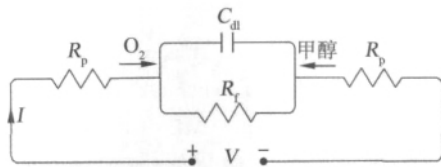


图 9 μ -DMFC 测试时等效电路
Fig. 9 The equivalent circuit of μ -DMFC in the test

板阻值 R_p 增加,导电和电流收集性能下降.第 3 次封装后的 μ -DMFC,由于有效避免了甲醇的渗漏和 PDMS 黏附在流场板上流场区域,流场板的导电性能明显增加, R_p 减小,其在流场板上的电压损耗也将减小,输出功率明显增大.

在如图 7 所示 I - V 曲线中可以看出,在高电流密度区域,随着输出电流密度不断增大时,输出电压会不断减小,这是由于浓度极化而造成的^[8].所谓浓度极化是指当电流密度增加时,催化层内反应物溶度损耗增加,从而引起电压的损耗,这种性能损耗称为浓度损耗,可通过下式来加以表述:

$$\eta_{\text{conc}} = \frac{RT}{nF} (1 + \alpha) \ln \frac{j_L}{j_L - i}, \quad (1)$$

其中 η_{conc} 表示由反应物消耗所引起的电压损耗,即溶度损耗, R 是氧气理想气体常数, T 表示温度. n 为反

应中传输的电子数, F 为亥姆霍兹自由能, α 表示电荷传输系数, j_L 表示最大电流密度, j 表示电流密度.采用上式分别计算 3 次封装后 μ -DMFC 的最大 η_{conc} ,如表 3 所示.其中 j_L 分别为 2.76,4.15,14.82 mA/cm², $n=6$ (1 mol 甲醇参与反应将产生 6 个电子),由于是在常温下进行测试, $T=300$ K, α 的值一般介于 0~1 之间,对于“对称”反应, $\alpha=0.5$ ^[8].

表 3 封装后 μ -DMFC 最大浓度损耗
Tab. 3 The maximum loss concentration of the packed μ -DMFC

封装序号	设定的最大电压/V	最大电流密度/(mA·cm ⁻²)	最大浓度损耗/V
第 1 次	约 0.40	2.76	约 0.20
第 2 次	约 0.30	4.15	约 0.21
第 3 次	约 0.25	14.82	约 0.22

μ -DMFC 的电压损耗由 3 部分组成:浓度损耗、MEA 的欧姆损耗和流场板电阻损耗.第 3 次封装后的 μ -DMFC 当电流密度接近于最大的电流密度,浓度损耗约为 0.22 V,与设定的最大电压 0.25 V 基本接近,其余小部分的电压损耗由 MEA 的欧姆损耗所引起.而第 1,2 次封装后的 μ -DMFC,当电流密度接近于最大的电流密度时,最大浓度损耗分别约为 0.2,0.21 V,与其设定的最大电压 0.4,0.3 V 存在着一定的差距.这一部分的损耗除了小部分是 MEA 的欧姆损耗所引起之外,大部分是由于流场板电阻损耗所造成.所以提升流场板的流场板的电流收集能力对提高 μ -DMFC 的输出电流和输出功率至关重要.

4 结 论

- 1) 我们采用 MEMS 工艺制造出了硅基 μ -DMFC.
- 2) 采用夹具和 PDMS 相结合封装结构使得 μ -DMFC 可以有效地避免甲醇的渗漏,提升流场板的电流的收集能力,显著改善 μ -DMFC 的电性能,大大提高了输出电流和输出功率;
- 3) 目前我们所研制的 μ -DMFC 的输出功率和效率方面尚有较大的提升空间.提升阳极的反应动力、减少甲醇溶液扩散到阴极、提升阳极气体(CO₂)处理和阴极的水(H₂O)处理水平都有助于进一步提升 μ -DMFC 的电性能.目前这些工作我们都在深入的进行中.

致谢:对厦门大学孙世刚教授课题组、田中群教授课题组和清华大学王晓红教授课题组给予本实验所提供的支持与帮助,谨致谢意!

参考文献:

- [1] Kim T Y, Kwon S J. MEMS fuel cell system integrated with a methanol reformer for a portable power source [J]. *Sensors and Actuators A*, 2009, 154: 204-211.
- [2] Heinzela A, Heblinga C, Muller M, et al. Fuel cells for low power applications [J]. *Power Sources*, 2002, 105: 250-255.
- [3] Kamarudin S K, Achmada F, Dauda W R W. Overview on the application of direct methanol fuel cell (DMFC) for portable electronic devices [J]. *International Journal of Hydrogen*, 2009, 34: 6902-6916.
- [4] Moghaddam S, Pengwang E, Jiang Y B, et al. An inorganic-organic proton exchange membrane for fuel cells with a controlled nanoscale pore structure [J]. *Nature*, 2010, 13: 230-236.
- [5] O'Hayre R, 车硕源, Collea W, 等. **燃料电池基础** [M]. 北京: 电子工业出版社, 2007.
- [6] Tian N, Zhou Z Y, Sun S G, et al. Synthesis of tetrahedral platinum nanocrystals with high-index facets and high electro-oxidation activity [J]. *Science*, 2007 (316): 731-735.
- [7] Jiang Y Q, Wang X H, Zhong L Y, et al. Design, fabrication and testing of a silicon-based air-breathing micro direct methanol fuel cell [J]. *J Micromech Microeng*, 2006, 16: 233-239.
- [8] Spiegel C S. **燃料电池设计与制造** [M]. 北京: 电子工业出版社, 2008.

The Design and Fabrication of a Micro Direct Methanol Fuel Cell

ZENG Yi-bo^{1,2}, LIU Jun¹, CHENG Guan-sheng¹, GUO Hang^{1,2*}

(1. School of Physics and Mechanical & Electrical Engineering, Xiamen University,

2. Peng-Tung Sah Micro Nano Technology Institute, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Micro direct methanol fuel cell (μ -DMFC) with the virtue of high power efficiency, few-environmental pollution, safety and portable has a great prospect of application in small civilian power and individual portable power. The characteristic of μ -DMFC (micro direct methanol fuel cell) is discussed. Then, with the process of micro-electro-mechanical systems (MEMS), the process that the μ -DMFC is designed and fabricated is researched. Firstly, the flow-field plate of μ -DMFC is fabricated by process of MEMS. Secondly, the membrane electrode assembly (MEA) is prepared. Then, the package structure of μ -DMFC is improved, the polydimethylsiloxane (PDMS) and metal fixture are adopted to package the μ -DMFC, which avoids leakage of methanol effectively. Finally, the IV property of μ -DMFC is tested. The electrical property of μ -DMFC is compared on the different structure of package. The result shows that on the μ -DMFC of improved package structure, the maximum current density is 14.82 mA/cm², and the maximum output power is 0.661 mW.

Key words: MEMS; μ -DMFC; package