

文章编号 1004-924X(2011)09-2079-06

# 使用高浓度甲醇的微型直接甲醇燃料电池

王路文<sup>1</sup>, 张宇峰<sup>1,2\*</sup>, 何 洪<sup>1</sup>, 赵悠然<sup>1</sup>, 刘晓为<sup>1,2</sup>

(1. 哈尔滨工业大学 MEMS 中心, 黑龙江 哈尔滨 150001

2. 哈尔滨工业大学 微系统与微结构制造教育部重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150001)

**摘要:**以丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物材料作为流场基体,以不锈钢薄片作为集流板,设计制作了一种新型空气自呼吸式微型直接甲醇燃料电池。采用线切割、激光切割等微加工技术制作集流板,并在集流板表面溅射金作防电蚀处理以降低接触电阻。通过对电池阳极传质的建模仿真以及性能测试发现,与传统微型 DMFC 的阳极结构相比,该阳极结构有效地提高了甲醇传质阻力,减小了甲醇渗透,更适于应用高浓度甲醇燃料。稳定性测试显示该微型 DMFC 在较高浓度(7 mol/L)和很小流速(0.1 ml/min)下可以稳定工作,满足了便携式电源对高能量密度的需求。该电池还具有轻质、可批量化生产等优点,便于便携式电源的进一步推广和应用。

**关键词:**直接甲醇燃料电池;空气自呼吸;甲醇浓度

**中图分类号:** TM911.4 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/OPE.20111909.2079

## Development of micro direct methanol fuel cells with high methanol concentration

WANG Lu-wen<sup>1</sup>, ZHANG Yu-feng<sup>1,2\*</sup>, HE Hong<sup>1</sup>, ZHAO You-ran<sup>1</sup>, LIU Xiao-wei<sup>1,2</sup>

(1. MEMS Center, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;

2. Key Laboratory of Micro-systems and Micro-structure

Manufacturing, Ministry of Education, Harbin Institute of Technology Harbin 150001, China)

\* Corresponding author, E-mail: yufeng\_zhang@hit.edu.cn

**Abstract:** A novel air-breathing micro Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) was designed and fabricated by taking Acrylonitrile-Butadiene-Styrene(ABS) as a basic material and the stainless steel plate as a current collector. The current collector was fabricated by using micro wire cutting and laser cutting technologies, and its surface was sputtered onto a layer of Au to avoid the electrochemistry corrosion and to reduce the contact resistance. Methanol transport was analysed by the anode model of micro DMFC and then the micro-DMFC was tested at different operating parameters. By comparing with the conventional structure, both results show that the novel anode structure is more suitable for the application of high methanol concentration because of high resistance to methanol transportation and low methanol crossover. It is revealed that this micro-DMFC can work steadily at a high methanol concentration of 7 mol/L and a slow velocity of 0.1 ml/min and it is also meaningful for the future applica-

收稿日期:2010-10-27;修订日期:2011-01-25.

基金项目:国家自然科学基金资助项目(No. 60806037, 61076105);教育部高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(No. 20102302110026);中央高校基本科研业务费专项基金资助项目(No. HIT, NSRIF, 2009008)

tions due to the advantages of low weights and mass productions.

**Key words:** direct methanol fuel cell; air-breathing; methanol concentration

## 1 引言

直接甲醇燃料电池 (Direct Methanol Fuel Cell, DMFC) 是一种新型的低碳环保能源, 其小型化、高能量密度、轻便、启动快、工作温度低等优点使其成为未来便携式电源的首选。微型直接甲醇燃料电池在军用方面也具有很大优势, 其高效性、多面性、使用时间长以及无噪音的工作特点极适合军事工作对电力的需要<sup>[1]</sup>。近些年来, 随着 MEMS 技术的迅猛发展, 基于 MEMS 技术的微型 DMFC 也成为了国内外科研机构研究的热点<sup>[2-6]</sup>。

对于主动式微型 DMFC 来说, 甲醇的最佳供应浓度一般在 1~2 mol/L 之间<sup>[7-9]</sup>。这不但大幅降低了微型 DMFC 的能量密度, 并且对于燃料携带也产生了相当的负担。因此如何提高甲醇浓度成为众多研究者关注的焦点<sup>[10-12]</sup>。YILDIRIM 等人<sup>[10]</sup>将自制膜电极 (Membrane Electrode Assembly, MEA) 中植入多孔薄膜, 成功降低了甲醇渗透, 使甲醇的最佳浓度提高到 6 mol/L。GUO 等人<sup>[11]</sup>在电池阳极增加纯甲醇运输系统, 利用虹吸现象将纯甲醇导入阳极甲醇水溶液反应腔, 实现甲醇的供应; 然而此系统不但占用体积, 而且限制了反应速率。KIM 等人<sup>[12]</sup>利用气化膜制成纯甲醇蒸汽进液的微型 DMFC, 性能可达 20 mW/cm<sup>2</sup>, 然而其阳极结构复杂且封装困难。

本文设计并制作一种应用高浓度甲醇的空气自呼吸式微型 DMFC, 采用聚合物 ABS (丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物) 材料作为流场基体, 利用不锈钢薄片作为电极, 通过建模仿真分析了阳极结构的甲醇传质, 并在不同的条件下对电池进行测试。仿真与测试结果均显示该电池可应用较高浓度的甲醇。此外该电池还具有轻质、可批量化生产等优点, 便于便携式电源的进一步应用和推广。

## 2 工作原理

本设计为自呼吸式微型 DMFC。其工作原理如图 1 所示: 在阳极一侧, 阳极流场中的甲醇水溶液扩散到膜电极 (Membrane Electrode Assembly, MEA) 表面, 在 MEA 表面被氧化成质子、电子和产物 CO<sub>2</sub>。质子通过质子交换膜 (Proton Exchange Membrane, PEM) 从阳极到达阴极, 电子被 PEM 阻挡只能通过外电路到达阴极, 产生电流。在阴极一侧, 空气通过阴极自呼吸式开孔扩散进入阴极区, 其中氧气与从阳极过来的质子和外电路过来的电子一并生成水。其氧化还原反应如下:

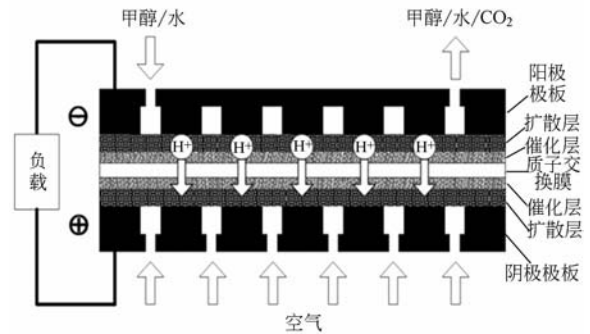
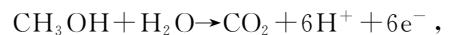


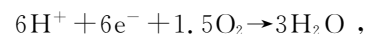
图 1 自呼吸式 DMFC 工作原理图

Fig. 1 Schematic of air-breathing micro DMFC

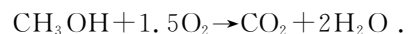
阳极反应:



阴极反应:



总反应:



## 3 设计与制作

制作的电池采用的膜为 DuPont 公司生产的 Nafion 117。膜电极 (MEA) 的有效面积为 0.7 cm×0.7 cm。阴阳极扩散层均为日本东丽公司

生产的碳布。阳极刷涂  $4.0 \text{ mg/cm}^2$  的 Pt-Ru/C 作为催化剂, Pt-Ru 比例为 1 : 1。阴极催化剂为  $4.0 \text{ mg/cm}^2$  的 Pt/C。膜电极两侧放置矽胶垫, 用于防止漏液并对螺丝机械封装起到缓冲作用。阴阳极板如图 2(a) 所示均采用 ABS 材料, 应用该材料可大大降低电池的重量。阳极极板通过微机械精密加工技术加工出 1 mm 深的平行沟道, 沟道宽为 1 mm, 脊宽为  $500 \mu\text{m}$ 。阴极极板与阳极对应沟道处开平行窗口以供空气进入阴极扩散层。集流板材料为  $200 \mu\text{m}$  不锈钢(304L)薄片。



(a) 阴阳极板 (b) 集流板

(a) Anode and cathode plates (b) Current collector

图 2 极板和集流板实物照片

Fig. 2 Photos of plate and current collectors

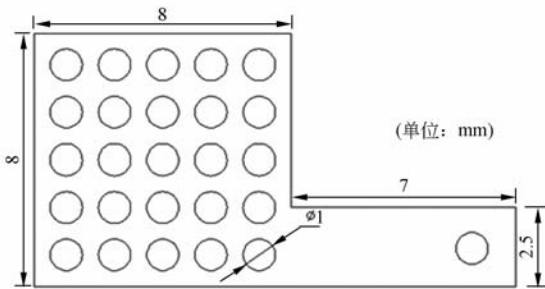


图 3 集流板示意图

Fig. 3 Illustration of current collector

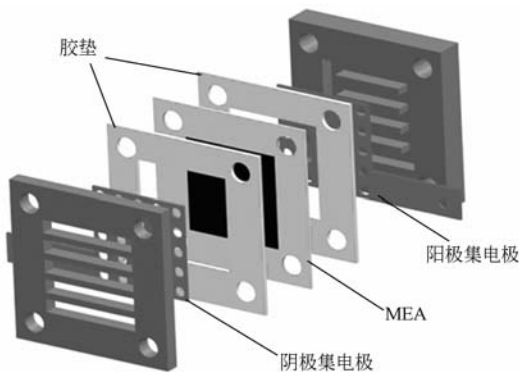


图 4 微型 DMFC 结构示意图

Fig. 4 Illustration of micro-DMFC

利用线切割技术制成如图 3 的形状, 并利用激光切割技术在不锈钢表面均匀地打上圆孔, 其尺寸如图 3 所示。然后, 在打孔的不锈钢片正反两侧均溅射  $1 \mu\text{m}$  厚的金层, 以防止电化学腐蚀, 其集流板实物照片如图 2(b)。最后, 将 MEA、胶垫、极板、集流板按照图 4 的方式用螺丝机械封装成电池, 其电池实物照片如图 5 所示。

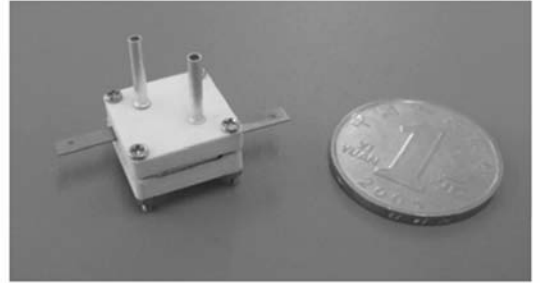


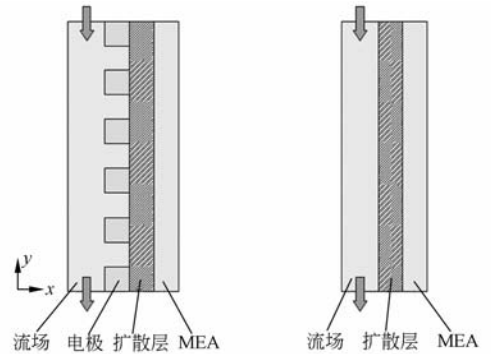
图 5 微型 DMFC 实物照片

Fig. 5 Prototype of micro-DMFC

## 4 测试与分析

### 4.1 阳极甲醇传质模型

如图 6 所示, 分别对本文提出的阳极结构以及传统阳极结构建立二维传质模型。



(a) 新型阳极结构 (b) 传统阳极结构

(a) Novel anode structure (b) Traditional anode structure

图 6 电极结构

Fig. 6 Electrode structures

该模型为二维半电池模型。模型假定阴极过电位为常数, 即有足够的氧气参与反应。由于催化层很薄, 模型中忽略催化层厚度。流道中的物质传输用不可压缩的 N-S 方程表征:

$$\frac{\partial(\rho_i \mathbf{u}_i)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_i \mathbf{u}_i \mathbf{u}_i) = -\nabla p_i + \nabla \cdot (\mu_i \nabla \mathbf{u}_i) + \rho_i g, \tag{1}$$

其中,  $\rho_l$  为流体密度,  $u_l$  为流体速度,  $p_l$  为流道中的压强,  $\mu_l$  为流体的动力学黏度,  $g$  为重力加速度。

扩散层内的甲醇传质通过扩散对流方程描述:

$$\nabla \cdot (-D_{m,eff} \nabla C_m + C_m u_l) = S_m, \quad (2)$$

其中,  $D_{m,eff}$  表示甲醇在扩散层内的有效扩散系数,  $C_m$  表示甲醇的摩尔浓度,  $S_m$  表示甲醇源项。基于扩散层由碳布构成, 属于多孔材料, 因此用 Darcy 定理对速度项进行修正:

$$u_l = \frac{K k_l}{\mu_l} \nabla p_l, \quad (3)$$

其中  $K$  为多孔介质的绝对渗透率,  $k_l$  为液相的相对渗透率。

结合边界条件利用 COMSOL Multiphysics 分别对两种阳极结构进行多物理场耦合求解。在甲醇初始浓度 7 mol/L 及其他操作参数均相同的条件下得到两种阳极结构的浓度分布云图(如图 7)。从图中可以看到新型阳极结构下扩散层中的甲醇浓度要远远低于传统的阳极结构。在阴极过电势设定为  $-0.5$  V 时, 2 种结构在阳极催化层上的平均浓度分别为 3.4 mol/L 和 4.4 mol/L。由此可见, 新型结构有效提高了甲醇传质阻力, 减小了催化层上的甲醇浓度, 从而可以有效减小由于扩散导致的甲醇渗透。

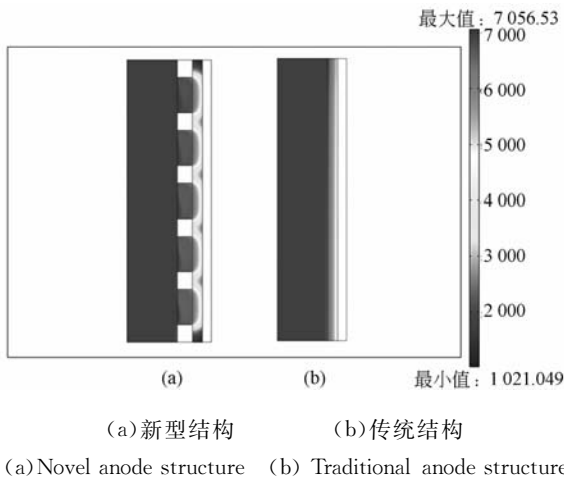


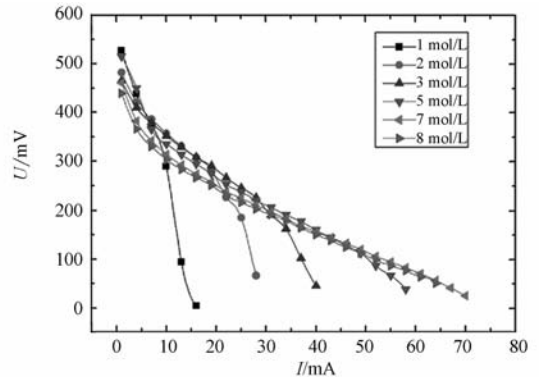
图 7 两种结构的甲醇传质浓度分布图

Fig. 7 Concentration distribution of methanol mass transport

## 4.2 甲醇浓度的影响

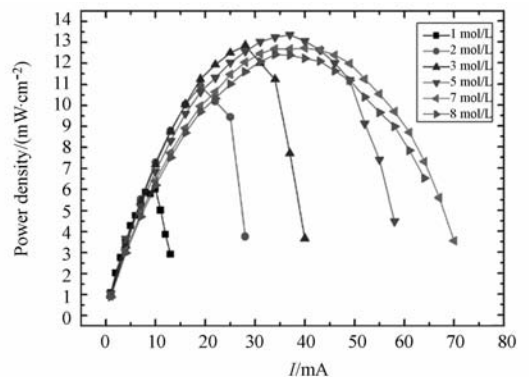
图 8 给出了室温 ( $20$  °C) 下甲醇浓度从 1~8 mol/L 的 DMFC 性能曲线, 流速均为 0.5 ml/min。从图中可以看出甲醇浓度在 1~3 mol/L

时, 极化曲线尾部均明显滑落, 出现了明显的浓差极化。这说明, 在此浓度区间, 甲醇传质跟不上电池内部电化学反应速度, 导致燃料供应不上, 无法在稍大电流下稳定工作。而最大功率密度出现在甲醇浓度 5 mol/L 时, 此时的最大功率密度为 13.37 mW/cm<sup>2</sup>。在甲醇浓度上升为 6~8 mol/L 时, 可以看到, 电池性能并没有大的衰减, 反而在大电流密度下工作时, 具有较高的性能。这个结果与传统的主动式进液微型 DMFC 单池不同。传统的主动式进液的微型 DMFC 单池最佳浓度一般出现在 1~2 mol/L<sup>[6]</sup>。这是由于此新型结构在传统的主动式微型 DMFC 在流场结构下多出一层集流板, 对甲醇从流场进入扩散层起到了一定的阻碍作用, 提高了甲醇传质阻力, 从而导致即使高浓度的甲醇供给也不会产生过高的甲醇渗透现象。此实验结果与上述 7 mol/L 条件下的甲醇浓度仿真结果一致。



(a)  $U-I$  曲线

(a)  $U-I$  curves



(b)  $P-I$  曲线

(b)  $P-I$  curves

图 8 不同甲醇浓度对性能的影响

Fig. 8 Effect of methanol concentration on performance of micro-DMFC

### 4.3 阳极流速的影响

图9给出了在室温(20℃)、甲醇浓度5 mol/L,不同流速下DMFC的性能曲线。从图中可以看出,流速在0.1~0.8 ml/min时,电池性能变化不大,这是由于多孔集流板阻碍了甲醇溶液从阳极流场到阳极气体扩散层的传质。流速的增加虽然增强了流场的传质压力,然而经过集流板的阻挡后,其对传质的影响大大降低,导致在较低流速范围内流速对电池性能的影响变得很小。在甲醇浓度5 mol/L时,尽管流速很小,性能也不会出现衰减。

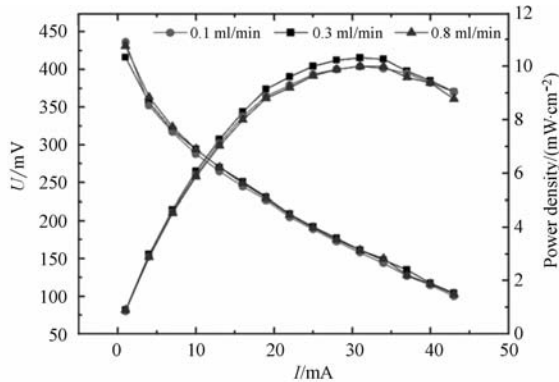


图9 不同甲醇流速对性能的影响

Fig. 9 Effect of methanol flow velocities on performance of micro-DMFC

### 4.4 稳定性测试

图10给出了室温(20℃)高甲醇浓度、低流速下微型DMFC的稳定性测试。甲醇浓度为7 mol/L、阳极流速为0.1 ml/min。分别在50 mA/cm<sup>2</sup>和90 mA/cm<sup>2</sup>的电流密度下测试2 h。从稳定性曲线可以看出,在较高的电流密度下,电池能够稳定工作。电流密度设定50 mA/cm<sup>2</sup>时,经过2 h后电池电压从0.25 V下降到0.21 V,而电流密度在90 mA/cm<sup>2</sup>时,2 h后电池电压反而从0.09 V上升到0.11 V。这是由于在高电流密度

下,电化学反应较强,工作温度会慢慢升高,最终达到平衡温度,在一定程度上提高了电池的性能。从性能曲线中也可看出,电池在大电流密度下工作时,较高浓度甲醇(5~8 mol/L)导致的甲醇渗透现象对电池性能的影响不明显,而阴极生成越来越多的水是性能衰减的主要原因。

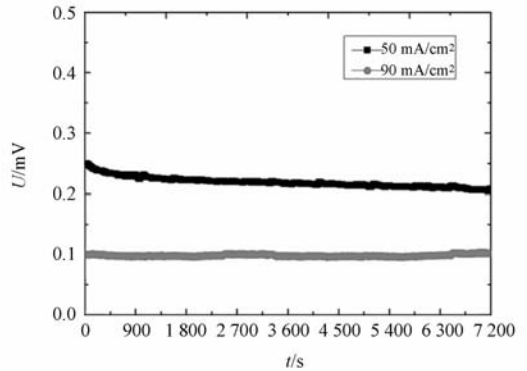


图10 不同电流密度下的稳定性测试

Fig. 10 Two-hour performance at 50 mA/cm<sup>2</sup> and 90 mA/cm<sup>2</sup> using 7 mol/L methanol with 0.1 ml/min flow velocity

## 5 结论

本文设计并制作了一种利用聚合物作为流场基体,多孔不锈钢薄片作为电极的空气自呼吸式微型DMFC。通过建模仿真以及在不同浓度、不同流速下对电池进行性能测试,发现该阳极结构与传统微型DMFC的阳极结构相比更适于高浓度的甲醇燃料供应,这是由于多孔集流板阻碍了甲醇溶液从阳极流场到阳极气体扩散层的传质,从而有效减小了甲醇的渗透。最后通过稳定性测试,证明该微型DMFC在高浓度(7 mol/L)、很小流速(0.1 ml/min)的条件下可以稳定工作,满足了便携式电源对高能量密度的需求。

### 参考文献:

- [1] 刘晓为,张博,张宇峰,等. MEMS微型燃料电池[J]. 化学进展, 2009, 21(9):1980-1986.  
LIU X W, ZHANG B, ZHANG Y F, et al., MEMS-based micro fuel cells [J]. *Progress in Chemistry*, 2009, 21(9):1980-1986. (in Chinese)
- [2] LU G Q, WANG C Y, YEN T J, et al., Development and characterization of a silicon-based micro

direct methanol fuel cell[J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 49:821-828.

- [3] ZHONG L Y, WANG X H, JIANG Y Q, et al., A micro-direct methanol fuel cell stack with optimized design and microfabrication[J]. *Sensors and Actuators A*, 2008, 143:70-76.
- [4] TORRES N, SANTANDER J, ESQUIVEL J P, et al., Performance optimization of a passive silicon-based micro-direct methanol full cell[J]. *Sensors and*

*Actuators B*, 2008, 132:540-544.

- [5] ZHU Y L, LIANG J SH, LIU CH, *et al.*. Development of a passive direct methanol fuel cell(DMFC) twin-stack for long-term operation[J]. *Journal of Power Sources*, 2009,132:540-544.
- [6] TANG X C, ZHANG Y F, YUAN Z Y, *et al.*. Micro direct methanol fuel cells based on silicon and non-silicon MEMS technologies [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2009, 17(6):1218-1222.
- [7] 刘冲,吴成百,张文涛,等. 微小型燃料电池测试系统的气体流量控制[J]. *光学精密工程*, 2008, 16(3):459-466.  
LIU CH, WU CH B, ZHANG W T, *et al.*. Gas flux control of testing system for micro/minature fuel cell [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2008, 16(3): 459-466. (in Chinese)
- [8] WONG C W, ZHAO T S, YE Q, *et al.*. Experimental investigations of the anode flow field of a micro direct methanol fuel cell [J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 155:291-296.
- [9] 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.
- [10] YILDIRIM M H, SCHEARZ A, STAMATIALIS D F, *et al.*. Impregnated membranes for direct methanol fuel cells at high methanol concentrations [J]. *Journal of Membrane Science*, 2009, 328: 127-133.
- [11] GUO Z, CAO Y. A passive fuel delivery system for portable direct methanol fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 132:86-91.
- [12] KIM H K. Passive direct methanol fuel cells fed with methanol vapor [J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 162:1232-1235.

#### 作者简介:



**王路文**(1983—),男,黑龙江哈尔滨人,博士研究生,2006年、2008年于哈尔滨工业大学分别获得学士、硕士学位,主要研究方向为微型燃料电池。E-mail: wluwen@163.com.



**张宇峰**(1976—),男,黑龙江哈尔滨人,博士,副教授,1999年、2001年和2004年于哈尔滨工业大学分别获得学士、硕士和博士学位,目前主要从事 MEMS 传感器和 MEMS 微能源的设计和研发。E-mail: yufeng\_zhang@hit.edu.cn



**何洪**(1986—),男,四川成都人,硕士研究生,2005年于哈尔滨工业大学获得学士学位,主要研究方向为微型燃料电池。E-mail: hehong1949@163.com.



**赵悠然**(1986—),女,黑龙江哈尔滨人,硕士研究生,2005年于哈尔滨理工大学获得学士学位,主要研究方向为微型燃料电池。Email: love\_1160@163.com.



**刘晓为**(1956—),男,黑龙江哈尔滨人,博士,教授,博士生导师,目前主要从事集成传感器、MEMS 技术和无线传感网络方面的研究。Email: lxw@hit.edu.cn.