

Design and Fabrication of Stack Micro-Direct Methanol Fuel Cell Using Silicon and PDMS*

ZENG Yibo^{1,2}, CHENG Guansheng^{1,2}, ZHAO Zuguang^{1,2}, LIU Chang^{1,2},
LIU Jun^{1,2}, WANG Tingting^{1,2}, GUO Hang^{1,2*}

(1. Pen-Tung Sah Micro Nano Technology Institute, Xiamen University, Xiamen Fujian 361005, China;
2. Department of Mechanical and Electrical Engineering, Xiamen University, Xiamen Fujian 361005, China)

Abstract: In order to avoid cracks of the silicon flow field plate caused by high package pressure, silicon and PDMS (Polydimethylsiloxane) are used as anodic and cathode flow field plate respectively in the stack μ -DMFC (Micro-direct methanol fuel cell). The anodic flow field plate based on silicon is fabricated with MEMS (Micro-Electro-Mechanical Systems) technology, and cathode flow field plate is fabricated using PDMS and its metallic performance is evidently improved by means of integral shaping of copper foil and cathode flow field plate, organic cleaning and activation on PDMS surface. The output of stack μ -DMFC is tested and analyzed, in which 3 different flow channel structures on the anodic plate are introduced. Tested results verify that adhesive capability and strengthen between post-activated PDMS and Cr/Au are greatly improved, and when micro blocks and through holes are introduced alternately in the flow channel of anodic flow field plate the stack μ -DMFC can obtain the maximum output, with voltage of 0.5 V, current density of 81.25 mA/cm² and output power density of 7.73 mW/cm². This study shows that using silicon and PDMS as flow field plate respectively not only simplifies the structure of stack μ -DMFC but also cushions clamping force and effectively protects anodic flow field plate, and furthermore to increase the output of stack μ -DMFC by optimizing structure of flow channels on the anodic flow field plate.

Key words: stack μ -DMFC; MEMS; flow field plate of PDMS; metallic characteristic

EEACC: 8410G; 2575D

doi: 10.3969/j.issn.1004-1699.2013.02.001

采用硅和 PDMS 的堆栈式微型直接甲醇燃料电池的设计和制作*

曾毅波^{1,2}, 陈观生^{1,2}, 赵祖光^{1,2}, 刘畅^{1,2}, 刘俊^{1,2}, 王婷婷^{1,2}, 郭航^{1,2*}

(1. 厦门大学萨本栋微米纳米科学技术研究院, 福建 厦门 361005; 2. 厦门大学机电工程系, 福建 厦门 361005)

摘要: 在堆栈式微型直接甲醇燃料电池 μ -DMFC (Micro-Direct Methanol Fuel Cell) 中, 为了避免硅基流场板因为封装压力过大而破裂, 采用了硅和 PDMS (Polydimethylsiloxane, 聚二甲基硅氧烷) 材料分别制作阳极和阴极流场板。首先, 采用微机电系统 MEMS (Micro-Electro-Mechanical Systems) 技术制作硅基阳极流场板。其次, 通过铜箔与阴极流场板一体成型、有机清洗和 PDMS 表面活化等改进措施显著提升了 PDMS 阴极流场板金属化的能力。最后, 比较和分析阳极流场板上 3 种不同结构的流道形式的堆栈式 μ -DMFC 的输出性能。实验结果表明, 活化后的 PDMS 阴极流场板与 Cr/Au 的粘附性能和粘接强度显著提高, 同时阳极流场板的流道一半开设为凸台, 一半开设为通孔时, 其堆栈式 μ -DMFC 的输出性能最优。最大输出电流密度为 81.25 mA/cm², 最大输出功率为 7.73 mW/cm²。采用硅和 PDMS 材料分别制作流场板, 不仅简化了堆栈式 μ -DMFC 的结构, 而且能够缓冲锁紧力, 有效保护硅基阳极流场板。同时优化阳极流场板上的流道结构, 能够有效提升堆栈式 μ -DMFC 的输出性能。

关键词: 堆栈式微型直接甲醇燃料电池; 微机电系统; PDMS 流场板; 金属化

中图分类号: TN304105; TM911148

文献标识码: A

文章编号: 1004-1699(2013)02-0143-07

项目来源: 国家自然科学基金重点项目(60936003)

收稿日期: 2012-09-12 修改日期: 2013-02-21

基于 MEMS 技术的 μ -DMFC 具有能量密度高、操作简单、启动速度快、环保清洁等优点,能有效解决目前限制微型电子器件发展的供能问题,所以是当前微能源领域中一个研究热点^[1]。

流场板是 μ -DMFC 的重要组件。目前流场板主要采用 3 种材料:硅、不锈钢和聚合物(以 PDMS 为主)。Kelly^[2]等在 2000 年最早提出了利用硅片制作 μ -DMFC 的阳极和阴极流场板,其输出功率密度小于 0.2 mW/cm^2 。清华大学王晓红教授等^[3]在硅片上刻蚀出流道,并认为沟道宽度和沟脊宽度为 1:1 时, μ -DMFC 输出性能最优,同时研制堆栈式硅基自呼吸式 μ -DMFC,甲醇溶液通过共享模式在 μ -DMFC 中传输,其最大输出功率为 4.52 mW ,几乎是单体 μ -DMFC 最大输出功率的两倍^[4]。哈尔滨工业大学刘晓为教授等^[5]认为硅基流场板上采用单蛇形流场结构 μ -DMFC 的输出性能要优于采用点形、平行流场结构 μ -DMFC 的输出性能,在此基础上,为了改善反应物到催化层的传质效率,提出了一种渐缩式单蛇形流场结构,其输出性能比传统等宽式单蛇形流场提高了将近 35%。香港科技大学赵天寿教授等^[6]利用线切割工艺获得流道宽度为 $500 \mu\text{m}$ 的不锈钢流场板,并认为当流道深度为 $500 \mu\text{m}$ 时, μ -DMFC 在 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 可获得最大的功率输出密度为 34 mW/cm^2 。他们认为采用不锈钢作为流场板材料的 μ -DMFC 其输出性能要优于硅基 μ -DMFC,主要是由于不锈钢比硅具有更好的电导率和热导率。刘晓为教授等^[7]采用高温微型冲压技术制作不锈钢流场板,并在其表面溅射 Au 和 TiN 来防止电化学腐蚀和减少接触电阻,其 μ -DMFC 在室温条件下最高输出功率密度可达到 24 mW/cm^2 。得益于 LIGA 和深反应离子刻蚀 DRIE(Deep Reactive Ion Etching) 工艺的成熟,聚合物作为流场板材料开始应用于 μ -DMFC 中。最为典型的聚合物材料是 PDMS。通过 LIGA 或 DRIE 工艺,可以在硅片上获得高深宽比(5:1 ~ 20:1)微通道,以此微通道硅片作为微模具,把液状的 PDMS 注入微模具中,加热固化,就可以得到相应的以 PDMS 材料制成的流场板^[8]。Shah 等^[9]于 2004 年首次报道了利用软光刻技术制作基于 PDMS 材料的微型氢氧燃料电池,其最大输出功率仅为 0.35 mW/cm^2 。虽然基于 PDMS 材料的 μ -DMFC 的相关报道比较少,但其流场板制作方式与微型氢氧燃料电池的流场板制作方式一致。硅、不锈钢和聚合物三种材料作为 μ -DMFC 流场板的特性如表 1 所示。

表 1 流场板材料比较

特性	材料名称		
	硅	不锈钢	聚合物
电导率	中等	优良	差
热导率	中等	优良	差
耐化学腐蚀性	优良	差	优良
机械强度	差	优良	中等
适宜微纳加工	适宜	不适宜线宽小于 $500 \mu\text{m}$ 的微纳加工	需制作微模具
成本	高	中等	低
μ -DMFC 输出性能 ($\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$)	<5	>10	<1

硅基的微纳器件,在充分利用了硅的电子和机械性能的基础上,实现了微电子与微机械的系统集成。但是,如表 1 所示,硅的机械强度不良,脆性高,封装硅基 μ -DMFC 时,当锁紧力过大,容易导致流场板的破裂,使得甲醇溶液从阳极渗漏到阴极。

基于良好的电导率和热导率,采用不锈钢作为流场板的 μ -DMFC 其输出性能最佳。但不锈钢流场板也存在明显的不足,其一,流道采用线切割工艺完成, $500 \mu\text{m}$ 线宽则是线切割加工极限,所以流道宽度最小只能达到 $500 \mu\text{m}$,这不利于实现 μ -DMFC 整体的小型化;其二,如表 1 所示,纯不锈钢耐化学腐蚀能力较差, μ -DMFC 的阳极氧化反应会产生甲醛、甲酸等物质,对流场板产生一定程度的腐蚀,因此不锈钢流场板的 μ -DMFC 工作 4 ~ 5 h 之后,其性能会明显下降。

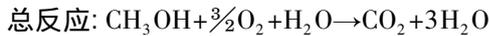
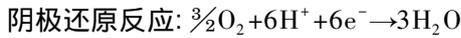
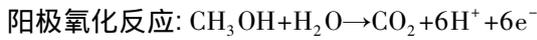
采用微模具制备 PDMS 流场板生产效率高,但是由于 PDMS 表面能低,与金属粘附能力差,导致其输出性能偏低。最常用的改善方式是:在未固化的 PDMS 液体中加入硅烷偶联剂,通过自催化交联,改善固化后 PDMS 表面的极性,增强 PDMS 与金属的粘附能力^[10-12]。但是 PDMS 固化收缩时,由于催化交联的作用,在 PDMS 界面上将产生附加应力。当应力集中到一定程度时即可引起黏接键断裂,反而会破坏金属与 PDMS 的粘附性能^[13]。

目前,无论是单体还是堆栈式的 μ -DMFC,流场板材料的选用都是唯一的。能否选用其中的某两种材料作为流场板,相互弥补自身所存在的不足,从而提升 μ -DMFC 的输出性能,是值得关注和研究的课题。另外,本文在阳极流场板上设计了 3 种不同结构的流道模式,分别是:流道全为通孔,所有流道上保存有凸台,一半的流道上全为通孔、一半流道

保存有凸台,将比较和分析不同结构下堆栈式 μ -DMFC 的输出性能。

1 直接甲醇燃料电池的原理与结构

直接甲醇燃料电池 DMFC(Direct Methanol Fuel Cell) 主要由 3 部分构成: 膜电极 MEA(Membrane Electrode Assembly)、阳极流场板和阴极流场板,如图 1 所示。反应方程式如下:



甲醇在阳极催化层被氧化产生 CO_2 、质子 (H^+) 和电子 (e^-), H^+ 通过质子交换膜 PEM (Proton Exchange Membrane), 在阴极催化层与氧气和 e^- 发生还原反应而生成水。总反应为甲醇与氧气发生反应生成 CO_2 和水, 并放出热量。

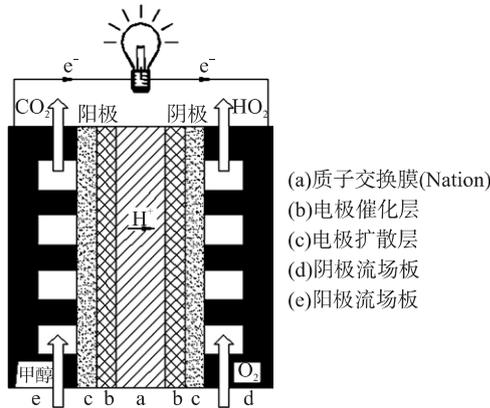


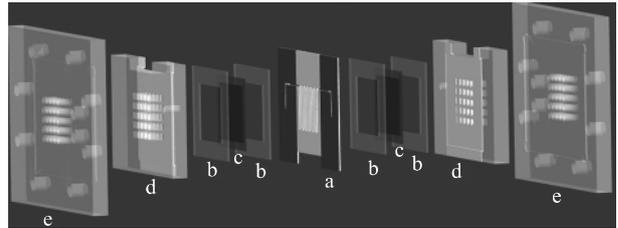
图 1 DMFC 结构

由于各种损耗的存在,实际应用中的 DMFC 开路电压低于其热力学平衡电压 1.199 V^[14]。对于 μ -DMFC 而言,微流道需承受更大的甲醇溶液流动所产生的静压力,甲醇溶液渗漏到阴极的现象比大型 DMFC 更为严重,因此,实际工作电压在 0.3 V ~ 0.5 V 之间。所以,为了满足用户的要求,需将多个单体 μ -DMFC 串联或并联起来组成电池堆,以达到提高 μ -DMFC 的总电流或者总电压的目的。

2 采用硅和 PDMS 堆栈式 μ -DMFC 的结构

图 2 是堆栈式 μ -DMFC 的结构。阳极采用主动进料方式,阴极采用被动式自呼吸空气输入。该堆栈式 μ -DMFC 备有一片硅基阳极流场板和两片 PDMS 阴极流场板。阳极流场板被左右两个单体 μ -DMFC 共用,其蛇形流道上开设通孔,以利甲醇溶液同时在两片 MEA 上并行流动。测试时,阳极流场板

作为负极,两片阴极流场板连接后作为正极。其结构类似于两个单体 μ -DMFC 并联,从而增加堆栈式 μ -DMFC 的输出电流。



(a)阳极流场板 (b)PET薄膜 (c)MEA (d)阴极流场板 (e)亚克力板

图 2 堆栈式 μ -DMFC 结构

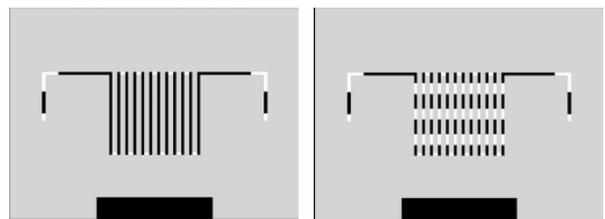
采用硅和 PDMS 两种材料所制造的堆栈式 μ -DMFC 优点为:

- (1) 简化结构, PDMS 阴极流场板将传统的硅基阴极流场板和 PDMS 垫片合二为一;
- (2) 有效保护硅基阳极流场板, 避免其破裂。采用硅基作为流场板的 μ -DMFC, 即使配备了 PDMS 垫片来缓解挤锁紧力, 但仍旧无法避免阳极和阴极流场板之间相互挤压, 所产生的挤压应力过大致使流场板破裂的现象。与垫片相比, 具有一定的厚度 PDMS 阴极流场板, 可有效缓冲锁紧力, 同时通过 PDMS 胶块的微变形, 更大的锁紧力也能通过微变形的 PDMS 胶块均匀地施加于阳极流场板, 避免阳极流场板由于受力不均而导致的破裂。
- (3) 加工简单, 生产效率高。通过微模具即可以快速方便地直接成型 PDMS 流场板。

3 流场板的设计和制作

3.1 硅基阳极流场板的设计

3 种阳极流场板结构, 分别是: 流道全为通孔, 所有流道上保存有凸台, 一半流道全为通孔、一半流道保存有凸台, 如图 3(a) ~ 图 3(c) 所示。



(a)流道全为通孔 (b)所有流道上保存有凸台



(c)一半流道为通孔、一半流道保存凸台

图 3 阳极流场板结构

流场板外形尺寸为 40 mm×29 mm ,流道宽度为 400 μm ,流场有效面积为 11 mm×11 mm。凸台高度为 200 μm ,凸台长度为 1.5 mm ,间距为 3.1 mm。通过在流道中布置凸台 ,能够避免流道与流道之间的沟脊悬空 ,增加流场板的机械强度。而且 ,如图 4 所示 ,由于凸台能够对甲醇溶液起到类似于机械搅拌的作用 ,因此能够有效降低流道深度方向上甲醇溶液浓度的梯度差 ,提升甲醇溶液在阳极扩散层上有效梯度 ,提高阳极反应的动力^[15]。

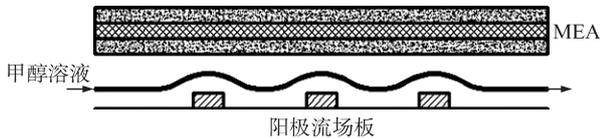


图 4 流道中凸台提升溶液在扩散层上的梯度

3.2 硅基阳极流场板的制作

以图 3(c) 阳极流场板为例 ,运用 MEMS 工艺制作流场板 ,具体工艺步骤如表 2 所示。图 5 是通过运用 MEMS 工艺获得的阳极流场板。

表 2 阳极流场板的制作

步骤	示意图	工艺过程
1		氧化
2		光刻,并腐蚀出形成通孔的窗口
3		湿法腐蚀通孔
4		光刻,并腐蚀出形成凸台的窗口
5		湿法腐蚀通孔和凸台
6		溅射Cr/Au

注 硅 SiO₂ 光刻胶 Cr/Au

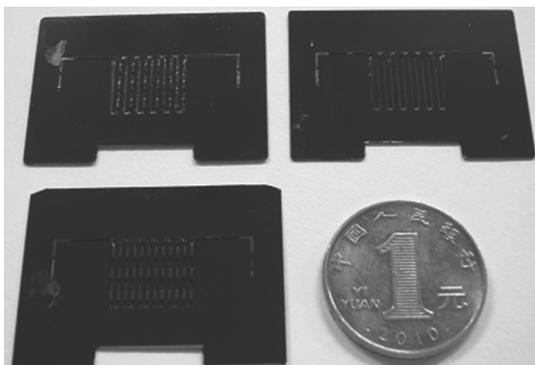


图 5 硅基阳极流场板(未溅射金属)

3.3 PDMS 阴极流场板的设计和制作

阴极流场板采用 PDMS 材料制成。把液状 PDMS 倒入图 6(a) 所示的模具 ,加热固化 ,制成阴极流场板。图 6(b) 是成型后的阴极流场板 ,外形尺

寸为 40 mm×29 mm ,厚度为 4 mm。通孔大端尺寸为 1.8 mm×1.8 mm ,小端尺寸为 1.6 mm×1.6 mm ,孔与孔之间的间距为 4.9 mm。成型和固化 PDMS 阴极流场板的基本工艺步骤如下:

- (1) PDMS 的配比: 预聚体:固化剂 = 10:1;
- (2) 常温下 ,抽真空 60 min ,排出液状 PDMS 内的气体;
- (3) 倒入模具 ,模腔预先喷涂上一层脱模剂;
- (4) 固化: 把盛有液体 PDMS 的模具放置在常温环境抽真空中 2 h ,后在 120 °C 真空烘箱中热烘 1 h 固化 ,最后在真空中冷却至室温状态。



(a)模具 (b)PDMS 阴极流场板

图 6 PDMS 阴极流场板的制作

3.4 PDMS 阴极流场板的金属化

成型后的阴极流场板需要金属化 ,以利收集电流。在流场区域溅射 Cr/Au ,并采用银胶固化以粘结铜箔胶带。封装测试后 ,发现堆栈式 μ-DMFC 输出性能低于单体 μ-DMFC 的输出性能。拆开检查 ,发现流场板上的大部分 Cr/Au 以及铜箔都已经脱落 ,如图 7 所示。

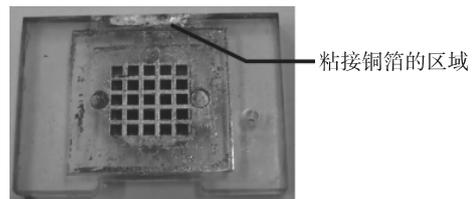


图 7 阴极流场板金属化失败

PDMS 流场板金属化失败的原因如下:

- (1) PDMS 润湿能力差。当粘接件表面为超疏水时 ,润湿能力差。PDMS 表面呈现出超疏水性 ,银胶液难浸润到 PDMS 的原子基团中 ,只能是停留在 PDMS 表面。
- (2) 结晶度高。PDMS 是高结晶度物质 ,当与金属、导电铜箔、银胶粘接时 ,难发生高聚物分子链的扩散和相互缠结 ,无法形成很强的粘附力。
- (3) 存在弱的边界层。类似于脱模剂的这种弱边界层的存在大大降低了 PDMS 与金属、导电铜箔、银胶的粘接强度。

针对 PDMS 的特性 ,为了实现阴极流场板的有效金属化 ,提出了如下改进措施:

(1) 铜箔与阴极流场板一体成型。针对 PDMS 与铜箔和银胶难以有效粘合的问题,提出铜箔与流场板一体成型的改进措施,图 8(a)所示,将铜箔粘性面贴在模具上,后把液状的 PDMS 倒入模具中。固化成型后的阴极流场板如图 8(b)所示。铜箔以“嵌件”的形式嵌入到阴极流场板中,不仅实现铜箔与流场板的牢固粘合,同时流场板在金属化的过程中,Cr/Au 能够同时溅射到流场区域和铜箔上,使之形成良好的电导性。

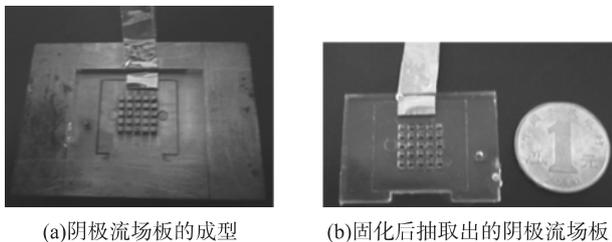


图 8 铜箔与流场板一体成型

(2) 有机清洗。针对由于脱模剂所导致的弱的边界层,有效的去除方式就是采用有机溶液清洗带有铜箔的阴极流场板。目前最常用的有机溶剂是甲苯、丙酮和乙醇。甲苯的去油脂的能力强,所以阴极流场板先采用甲苯清洗,清洗时间为 3 min。甲苯可溶解于丙酮,甲苯清洗后,采用丙酮清洗,不仅可以把残余的油脂去除掉,也可以把甲苯溶解。丙酮易溶解于乙醇,所以后续接着用乙醇清洗。最后用大量的去离子水把乙醇溶除,清洗后的阴极流场板放在真空烘箱内烘干。甲苯对于阴极流场板具有一定的腐蚀作用,因此必须严格控制甲苯清洗阴极流场板的时间。通过腐蚀,使 PDMS 表面被扯去部分分子,就可以在 PDMS 表面就导入了羰基极性基团,增加了表面与金属的粘附性,所以用甲苯清洗阴极流场板,不仅可以有效去除 PDMS 表面的油脂,而且在一定程度上提升 PDMS 的润湿能力。

(3) 活化,用低温氧气等离子体法改善 PDMS 表面极性。低温氧气等离子体中的活性粒子具有的能量一般都接近或超过碳-氢的键能,能与导入系统的 PDMS 表面发生物理或化学的相互作用。活性粒子在电场的作用,轰击 PDMS 表面,由于其能量超过碳-氢的键能,碳-氢断裂,形成大量的悬挂键,如图 9(a)和 9(b)所示。

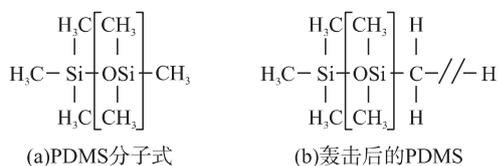


图 9 轰击后,C-H 键断裂

悬挂键引入大量的氧基团,使得 PDMS 表面分子链上产生极性,表面张力明显提高,从而改善 PDMS 表面的接触角和表面能,提高 PDMS 与 Cr/Au 的粘附性能和粘接强度。活化工艺参数为:射频功率为 40 W,直流电压为 8 V,氧气流速为 100 sccm,活化时间为 5 min。

图 10 是采用上述改进工艺重新制备的阴极流场板,流场板金属化的能力得到了极大的改善。

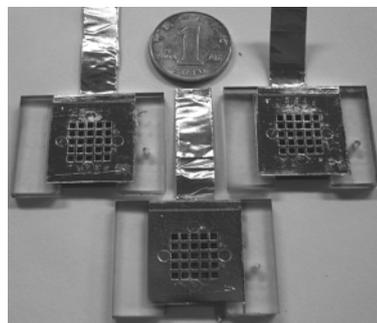


图 10 改进工艺重新制备的阴极流场板

4 封装和测试

4.1 封装

以流道都为通孔的阳极流场板为例,进行堆栈式 μ -DMFC 的封装。如图 11(a)和 11(b)所示。其中 MEA 中的 PEM 型号为 Nafion117,扩散层碳纸型号为 Toray-90,阳极电极层材料为 Pt/Ru(质量百分比为 3:2),载量为 2 mg/cm²,阴极电极层材料为 Pt/C(质量百分比为 2:3),载量为 1 mg/cm²。PEM 的面积为 23 cm×23 cm,碳纸的面积为 15 cm×15 cm。

封装后整体尺寸为 50 mm×36 mm×13.5 mm。

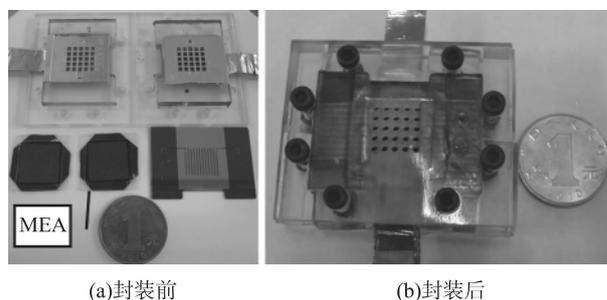


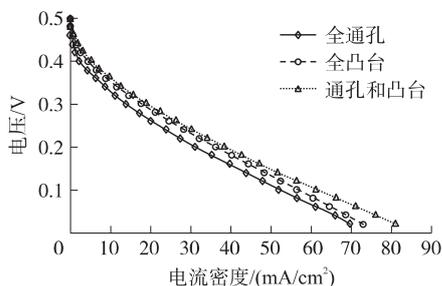
图 11 堆栈式 μ -DMFC 的封装

4.2 测试

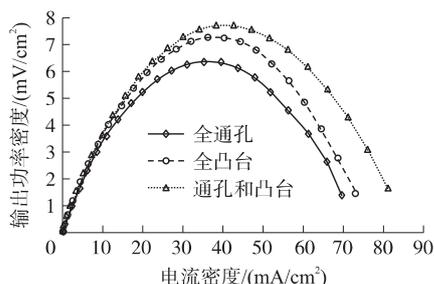
分别对 3 种不同结构的阳极流场板所封装后的堆栈式 μ -DMFC 进行测试,甲醇溶液的浓度为 1 mol/L,流速为 2 mL/min。测试结果表明,阳极板上的流道结构一半为通孔,一半为凸台的堆栈式 μ -DMFC 的输出性能最优,而流道结构全部为通孔的堆栈式 μ -DMFC 的输出性能最低。具体数据如表 3 和图 12(a)、图 12(b)所示。

表3 堆栈式 μ -DMFC 的最大输出性能

阳极流场板结构	最大输出电压/V	最大输出电流密度/(mA·cm ⁻²)	最大输出功率密度/(mW·cm ⁻²)
全为通孔	约0.47	69.81	6.36
全为凸台	约0.49	73.02	7.27
一半通孔,一半凸台	约0.5	81.25	7.73



(a)不同流场结构的I-V曲线对比



(b)不同流场结构的输出功率密度对比

图12 堆栈式 μ -DMFC 的输出性能

5 分析

(1) 流道中带有凸台的堆栈式 μ -DMFC 的输出性能优于流道全为通孔堆栈式 μ -DMFC 的输出性能。对于流道全为通孔的堆栈式 μ -DMFC 而言,由于有不断新鲜的甲醇溶液的输入,甲醇溶液在通孔流道内浓度分布是比较均匀,不会出现浓度梯度。由于电化学反应的缘故,在催化层与 PEM 界面的甲醇溶液的消耗导致了甲醇溶液在电极层(包含扩散层和催化层)内部的耗尽,浓度下降,从流道内的浓度值($C_{\text{甲醇}}^0$)下降到催化层一个低得多的浓度值($C_{\text{甲醇}}^*$),如图13所示。

假设反应将甲醇完全耗尽,即 $C_{\text{甲醇}}^*$ 为零,则 μ -DMFC 的最大极限电流密度 j_L 取决于 $C_{\text{甲醇}}^0$,即

$$j_L = nFD^{\text{eff}}(C_{\text{甲醇}}^0/\delta) \quad (1)$$

其中 n 为反应中传输的电子数, F 为亥姆霍兹自由

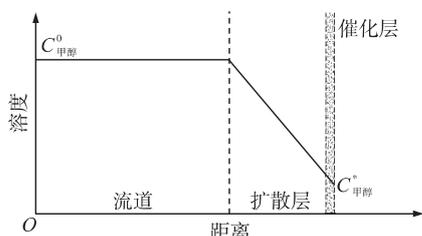


图13 甲醇溶液在完全通孔的流道和电极层中的浓度分布

能 D^{eff} 为有效扩散系数, δ 为扩散层的厚度。在 MEA 的属性与结构 和甲醇溶液的浓度和流速确定的前提下,提升扩散层和流道界面的浓度 $C_{\text{甲醇}}^0$,能有效提高 μ -DMFC 的最大输出电流密度。

如图14是采用Fluent软件对于甲醇溶液在带有凸台的流道中传输进行模拟。溶液在流道通孔区域传输时流动状态为层流,主要是沿着流道开设的主流方向传输。而后通过扩散层的毛细管作用力把溶液输送到催化层。当流道上布置凸台时,凸台对溶液传输起到了类似于机械搅拌的作用,使得流动由层流转换为紊流。甲醇溶液不仅沿着流道开设的主流方向传输,还会沿着垂直于主流方向传输,从而把更多的甲醇溶液输送到催化层。依据图13,凸台的开设,有效提升扩散层和流道界面的浓度 $C_{\text{甲醇}}^0$,而根据式(1), $C_{\text{甲醇}}^0$ 的增加,其最大输出电流密度必然也会增加。所以阳极流场板设计为全凸台和一半凸台、一半通孔的两种结构的堆栈式 μ -DMFC 其最大输出电流密度要优于阳极流场板设计全为通孔的堆栈式 μ -DMFC。

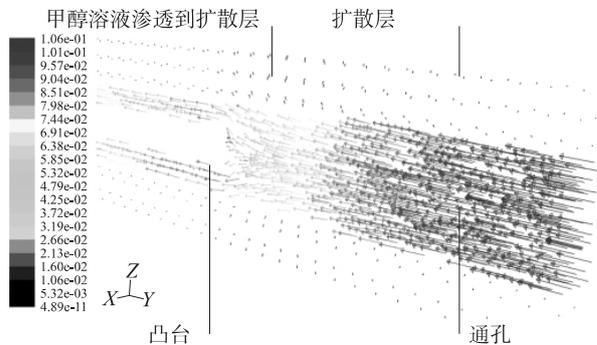


图14 甲醇溶液在带有凸台的流道中流动

(3) 流道中的凸台所引起的压降。凸台的开设使得甲醇溶液的流动由层流转化为紊流。紊流的一个主要特点是耗能性。流体流经边壁急剧变化的区域时,会在局部范围受到一个较大的阻力,即局部阻力。流体克服局部阻力产生的能量损失为局部损失,用压降表示^[16]。如图15所示,采用Fluent软件对甲醇溶液在全凸台阳极流场板传输压降进行模拟。凸

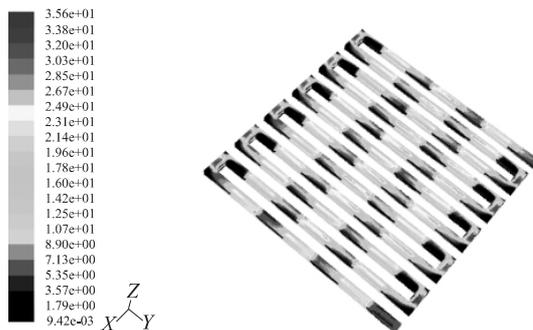


图15 甲醇溶液在全凸台流道传输时产生的压降

台区域的压降约为 23.1 Pa,而通孔区域的压降约为 3.57 Pa。凸台的开设虽然有利于提高扩散层和流道界面的浓度,但同时也减少了生成物 CO_2 的排出空间,由于蛇形流道只有一个传动路径,传输空间的减小造成 CO_2 局部淤积,在甲醇溶液的流速不变的前提下,流道压降迅速增加,直至最终把生成物从流道中排出。压降的增加,增大了流道内的传输能耗,抑制了生成物的及时排出,局部产生了气阻效应。特别是在高电流密度区域,处于全凸台阳极板的流道后段,由于能耗的不断累积增加,气阻效应会比较明显,这反而不利于甲醇溶液传输进入扩散层。所以,比较 3 种不同结构流场板的堆栈式 $\mu\text{-DMFC}$ 的最大输出电流密度可以发现,全凸台堆栈式 $\mu\text{-DMFC}$ 比全通孔的堆栈式 $\mu\text{-DMFC}$ 最大输出电流密度仅提高了 3.21 mA/cm^2 ,而一半通孔与一半凸台的堆栈式 $\mu\text{-DMFC}$ 则是提高了 11.44 mA/cm^2 。因此,阳极流场板设计成一半通孔与一半凸台,其堆栈式 $\mu\text{-DMFC}$ 的输出性能最优。

6 总结

(1) 通过铜箔与阴极流场板一体成型、有机清洗和 PDMS 表面活化等改进措施显著提升了 PDMS 阴极流场板的金属化能力,其流场板与硅基材料一样具有良好的电流收集能力。

(2) 阳极流场板中开设凸台有利于提高扩散层和流道界面的浓度,从而提升了堆栈式 $\mu\text{-DMFC}$ 反应动力,但凸台的开设,增大了流道内的传输能耗,抑制了生成物的及时排出,局部产生了气阻效应。通过实验验证,阳极流场板设计成一半通孔和一半凸台的结构,其堆栈式 $\mu\text{-DMFC}$ 的输出性能最优,最大输出电压约为 0.5 V,最大输出电流密度为 81.25 mA/cm^2 ,最大输出功率为 7.73 mW/cm^2 。

参考文献:

[1] Kamarudina S K, Achmada F, Daud W R W. Overview on the Application of Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) for Portable Electronic Devices[J]. International Journal of Hydrogen Energy,

2009, 34(16): 6902-6916.

- [2] Kelley S C, Deluga G A, Smyrl W H. A Miniature Methanol/Air Polymer Electrolyte Fuel Cell[J]. Electrochem Solid-State Letter, 2000, 3(9): 407-409.
- [3] 钟凌燕, 王晓红, 姜英琪, 等. 微型自吸氧直接甲醇燃料电池的阳极极板设计研究[J]. 传感技术学报, 2006, 19(5): 2163-2166.
- [4] Wang X H, Zhou Y A, Zhang Q, et al. An Air-Breathing Micro Direct Methanol Fuel Cell Stack Employing a Single Shared Anode Using Silicon Microfabrication Technologies [J]. J Micromech Microeng 2009, 19: 1-8.
- [5] 张鹏, 张宇峰, 盖琪琦, 等. 微型直接甲醇燃料电池阳极流场结构[J]. 纳米技术与精密工程, 2012, 10(3): 204-210.
- [6] 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.
- [7] 张博, 张宇峰, 苑振宇, 等. 自呼吸式微型直接甲醇燃料电池的设计与性能分析[J]. 纳米技术与精密工程, 2011, 9(5): 432-435.
- [8] 刘波, 吴一辉, 张平, 等. 基于微模塑复制技术的平面线圈研制[J]. 传感技术学报, 2006, 19(5): 1963-1969.
- [9] Shah K, Shin W C, Besser R S. A PDMS Micro Proton Exchange Membrane Fuel Cell by Conventional and Non-Conventional Micro-fabrication Techniques [J]. Sensors and Actuators 2004, 97(2-3): 157-167.
- [10] Bu J L, Wang P C, Ai L Q, et al. Effect of a Filler Surface Treatment on the Properties of Conductive Silicone Rubber Filled with Ag-Coated Cu Flakes for EMI Shielding [J]. Advanced Materials Research 2011, 15: 157-167.
- [11] Liu C X, Choi J W. Patterning Conductive PDMS Nanocomposite in an Elastomer Using Microcontact Printing [J]. J Micromech Microeng 2011, 15: 1992-1999.
- [12] Lee K J, Fossler K A, Nuzzo R G. Fabrication of Stable Metallic Patterns Embedded in Poly(Dimethylsiloxane) and Model Applications in Non-Planar Electronic and Lab-on-a-Chip Device Patterning [J]. J Micromech Microeng 2011, 15: 1992-1999.
- [13] 钟仙芳, 林滨梅, 卫中领, 等. 金属表面硅烷表面处理技术研究进展[C]//耐蚀金属材料第十一届学术年会论文集, 包头, 中国: C-10 2008: 346-340.
- [14] O'Hayre R, Colella W, Prinz F B, et al. Fuel Cell Fundamentals [M]. Hoboken, N. J.: John Wiley & Sons 2006.
- [15] Wang Q, Wang X H, Zhong L Y, et al. Design, Optimization and Microfabrication of a Micro Direct Methanol Fuel Cell with Microblocks in Anode Structure [J]. Sensors and Actuators A: Physical 2009, 154(2): 247-254.
- [16] 韩国军. 流体力学基础与应用[M]. 北京: 机械工业出版社, 2012.



曾毅波(1978-)男,工程师,硕士研究生,研究方向为微能源系统,微纳加工工艺,微纳表征技术,zyb2005@xmu.edu.cn;



郭航(1967-)男,教授,博导,研究方向为微机电系统,微能源技术,传感器以及纳米技术,hangguo@xmu.edu.cn.