

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学号: 19920121152706

UDC _____

廈門大學

碩 士 學 位 論 文

基于 MEMS 工艺的微型直接甲酸燃料电池
的研制

Fabrication of Micro Direct Formic Acid Fuel Cell Based on
MEMS Technology

王婷婷

指导教师姓名: 郭航 教授

专 业 名 称: 测试计量技术及仪器

论文提交日期: 2015 年 月

论文答辩时间: 2015 年 月

学位授予日期: 2015 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2015 年 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为()课题(组)的研究成果，获得()课题(组)经费或实验室的资助，在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘要

微型直接甲酸燃料电池 (Micro Direct Formic Acid Fuel Cell, μ -DFAFC) 具有能量转化效率高、膜渗透率低、电催化氧化活性高、补给方便和环境友好等优点, 同时其具备的实际能量密度高、室温工作性能优良、燃料储存携带便捷且安全无毒害等优势, 使其逐步成为目前微型燃料电池研究和便携式电源领域的热门方向。基于上述优势, 本论文采用 MEMS (Micro-Electro-Mechanical System) 技术设计并制备了一款封装性能优良的 μ -DFAFC, 并对其各部件结构的设计和材料的选择做了详细的探讨和研究。论文首先采用 ANSYS FLUNET 软件设计并优化了蛇形阳极流场板的结构尺寸。通过建立流道宽度不同的蛇形流场模型, 计算甲酸燃料的分布情况分析其对 μ -DFAFC 性能的影响, 并确定了流道宽度为 600 μm 的蛇形流场可以确保甲酸燃料在阳极流场中的均匀分布和相对合适的燃料流速。其次, 采用 PDMS (Polydimethylsiloxane) 倒模固化、与铜箔电极一体成型的方式制备了电池的阳极和阴极流场板结构, 热压制备了 MEA, 设计制作了电池的夹具并对全电池进行了封装和测试。结果表明, 当甲酸溶液的浓度为 10 mol/L 时, μ -DFAFC 具有最优的输出性能, 其最大输出电流密度为 97.66 mA/cm², 最大输出功率密度为 13.62 mW/cm²。此外, 在 μ -DFAFC 电池单体的测试过程中, μ -DFAFC 无任何漏液现象, 电池整体密封性良好、抗腐蚀性优良。最后, 本论文运用 C-MEMS (Carbon-Microelectro Mechanical Systems) 技术研究制备了 μ -DFAFC 膜电极的催化层。该催化层以 SU-8 光刻胶、Pt 纳米颗粒和 SiO₂ 纳米颗粒配制的混合胶为前驱体热解而成。其中, 以 SU-8/Pt 混合胶制备的膜层结构致密, 而以 SU-8/Pt/SiO₂ 制备的膜层呈疏松多孔状。两种不同微观形貌的催化层均具有良好的导电性, 同时其电催化氧化性能相当。本论文基于 MEMS 技术对 μ -DFAFC 的整体结构、封装技术以及催化层制备等方面进行初步的探索和研究, 旨在为今后 μ -DFAFC 的实用化乃至最终便携式的应用奠定基础。

关键字: μ -DFAFC; PDMS; 流场板; 催化层

Abstract

Micro direct formic acid fuel cell (μ -DFAFC) with much higher energy conversion efficiency and working energy density has many advantages, such as low membrane permeability and good performance of electric catalytic oxidation activity. μ -DFAFC can work well in normal temperature, and the formic acid solution is no harm to human body. What's more, the fuel is convenient for storage and is easy to carry about. With these superiorities, this environment-friendly power source has been more and more popular in the research of power micro/nano devices and systems. In this paper, a μ -DFAFC has been developed based on MEMS technology. And the design, fabrication and material choice for the components are discussed in detail. First, serpentine flow field models with different flow channel width are created, and the distribution of formic acid solution in the anode flow field is calculated using the computational fluid dynamics (CFD) software. Results show that the optimal value of flow channel width is 600 μm for μ -DFAFC. Next, a whole μ -DFAFC is designed, fabricated and tested. Results show that μ -DFAFC works best as the fuel concentration is 10 mol/L. The maximum output current density is 97.66 mA/cm^2 , while the greatest output power density is 13.62 mW/cm^2 . PDMS (Polydimethylsiloxane) is used as material to fabricate flow fluid plates. It turns out that packaging of the μ -DFAFC with PDMS fluid flow plates is greatly improved, and there is no leakage of formic acid solution in μ -DFAFCs during the test. In addition, the fabrication of catalyst layer using C-MEMS (Carbon-Microelectro Mechanical Systems) is also studied. The catalyst layers are made by pyrolyzing the mixed photoresist which contains SU-8 photoresist, Pt nano powder and SiO_2 nano powder. One film made from SU-8/Pt mixed photoresist is compact and flat coating on the carbon papers, the other fabricated by SU-8/Pt/ SiO_2 mixed photoresist is porous. Both catalyst layers with different microstructures have good electrical conductivity and similar performance of electrocatalytic oxidation. Our research above will be helpful to the further study of μ -DFAFC, especially in portable fuel cell application.

Key words: μ -DFAFC; PDMS; fluid flow plate; catalyst layer

目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	II
目 录.....	III
Contents.....	V
第一章 绪论	1
1.1 本课题研究背景和意义.....	1
1.2 甲酸燃料电池的应用及研究进展.....	2
1.2.1 燃料电池的工作原理.....	2
1.2.2 甲酸燃料电池的优势.....	4
1.2.3 甲酸燃料电池的应用及研究进展.....	8
1.3 主要研究内容和组织架构.....	10
第二章 μ-DFAFC 的基本原理及流场结构优化	11
2.1 序言.....	11
2.2 DFAFC 的基本理论.....	11
2.2.1 DFAFC 的结构和反应机理.....	11
2.2.2 μ -DFAFC 的可逆电压和极化分析.....	12
2.2.3 μ -DFAFC 输出电压的损耗.....	16
2.3 基于 ANSYS FLUENT 的 μ -DFAFC 的流道设计及优化.....	19
2.3.1 ANSYS FLUENT.....	21
2.3.2 μ -DFAFC 的流道设计及优化.....	22
2.4 小结.....	27
第三章 μ-DFAFC 的设计制备及测试	28
3.1 序言.....	28
3.2 基于 MEMS 技术的 μ -DFAFC 的 PDMS 流场板的制备.....	28
3.2.1 MEMS 技术.....	28
3.2.2 流场板材料的选择.....	29

3.2.3 PDMS 阳极流场板的制作.....	32
3.2.4 PDMS 阴极流场板的制作.....	40
3.2.5 硅基模具加工中凸角补偿的设计.....	41
3.3 μ-DFAFC 的 MEA 的热压	44
3.3.1 μ -DFAFC 的 PEM 的选择.....	44
3.3.2 μ -DFAFC 的阳极催化剂的选择.....	46
3.3.3 μ -DFAFC 的 MEA 的制作工艺.....	48
3.4 μ-DFAFC 的封装	50
3.5 μ-DFAFC 的测试与分析	52
3.6 小结	56
第四章 C-MEMS 工艺制备 μ-DFAFC 催化层的研究	57
4.1 序言.....	57
4.2 C-MEMS 工艺基本原理.....	57
4.2.1 光刻胶.....	59
4.2.2 光刻胶热解工艺.....	60
4.3 催化层制备实验.....	60
4.4 表征测试与分析讨论.....	62
4.4.1 催化层的 SEM 形貌.....	62
4.4.2 催化层的 XRD 图谱.....	65
4.4.3 催化层导电性能测试.....	66
4.4.4 电催化活性测试.....	68
4.5 小结.....	71
第五章 总结与展望	72
5.1 总结.....	72
5.2 展望.....	73
参 考 文 献	74
攻读硕士学位期间的科研成果	83
致谢	84

Contents

Chapter 1 Introduction	1
1.1 Background and Significance	1
1.2 Application and Research Progress of DFAFC	2
1.2.1 Fundamental Theory of Fuel Cell	2
1.2.2 Advantages of DFAFC	4
1.2.3 Application and Research Progress of DFAFC.....	8
1.3 Main Contents and Organization	10
Chapter 2 Theory of μ-DFAFC and Optimize of Fluid Flow Plates	11
2.1 Preface	11
2.2 Fundamental Theory of DFAFC	11
2.2.1 Structure and Reaction Mechanism of DFAFC	11
2.2.2 Reversible Voltage and Polarization Analysis for μ -DFAFC.....	12
2.2.3 Output Voltage Loss of μ -DFAFC	16
2.3 Design and Optimize of Fluid Flow for μ-DFAFC by ANSYS FLUENT 19	
2.3.1 ANSYS FLUENT	21
2.3.2 Design and Optimize of Fluid Flow for μ -DFAFC.....	22
2.4 Summary	27
Chapter 3 Design, Fabrication and Test for μ-DFAFC	28
3.1 Preface	28
3.2 Fabrication of PDMS Fluid Flow Plates for μ-DFAFC	28
3.2.1 MEMS Technology	28
3.2.2 Material Selection for Fluid Flow Plates	29
3.2.3 Fabrication of PDMS Anode Fluid Flow Plates	32
3.2.4 Fabrication of PDMS Cathode Fluid Flow Plates	40
3.2.5 Design of Convex Corner Compensation for Silicon Mold.....	41
3.3 Hot-Pressing of MEA for μ-DFAFC	44
3.3.1 PEM Selection for μ -DFAFC.....	44
3.3.2 Anode Catalyst Selection for μ -DFAFC	46

3.3.3 Fabrication Process of MEA for μ -DFAFC	48
3.4 Package of μ-DFAFC	50
3.5 Test and Analysis of μ-DFAFC	52
3.6 Summary	56
Chapter 4 Study on Fabrication of Catalyst Layer Based on C-MEMS	57
4.1 Preface	57
4.2 Fundamental Theory of C-MEMS Technology	57
4.2.1 Photoresist	59
4.2.2 Pyrolysis Process of Photoresist	60
4.3 Fabrication Experiment of Catalyst Layer	60
4.4 Characterization, Testing and Analysis of Catalyst Layer	62
4.4.1 SEM	62
4.4.2 XRD	65
4.4.3 Electroconductibility Test	66
4.4.4 Electrocatalytic Test	68
4.5 Summary	71
Chapter 5 Conclusion and Prospect	72
5.1 Conclusion	72
5.2 Prospect	73
References	74
Publications	83
Acknowledgements	84

第一章 绪论

1.1 本课题研究背景和意义

20世纪70年代,石油危机使得西方工业国家意识到,石油作为全球性战略物资,与巨大的需求相比,相对稀缺。到了90年代,世界性的环境问题和能源危机愈显突出,气候变化、臭氧层空洞、酸雨、植被覆盖率的持续性锐减以及化石燃料的短缺对新能源的开发提出了强烈的现实需求。2002年6月,第14届世界氢能源大会在加拿大召开,会议上提出了以燃料电池为主导产品的氢能源社会的概念。燃料电池能兼容再生能源和新能源(例如:氢气),并且工作无噪声,反应产物零污染。此后许多国家相继宣布要大力发展燃料电池,在社会上广泛应用新能源,向氢社会迈进^[1]。

燃料电池是众多电化学电源(Electrochemical Power Source, EPS)的一种,它是将燃料的化学能直接转化为电能的一种电化学反应装置。在电化学电源中,燃料电池与原电池、蓄电池的区别在于:参加电化学反应的反应物是气态或液态,而不是固态(金属或金属氧化物);反应物可以连续供给,反应产物可以不断排出,因此燃料电池可以在相当长的时间内连续工作,而不需要周期性地更换部件或为电池充电^[2]。

近年来,随着MEMS技术的发展,手机、笔记本、数码相机等便携式电子设备,在尺寸大幅减小的同时,功能越来越多样化,因而对便携式电源的要求也越来越高。此外,微传感器、微执行器和机器人等先进微设备对电源尺寸的微型化提出了新的要求。目前,实际应用于便携式或者微型电子设备的供电装置有干电池、蓄电池和锂电池等,由于其能量密度较低,因而严重制约了设备的微型化及功能多样性^[3, 4]。然而,液态化学燃料电池能量转化效率高,约为蓄电池的两倍;重量能量密度和体积能量密度高;仅通过更换燃料储蓄器就能快速充电。基于这些优势,燃料电池将会在未来便携式能量技术领域及创新性MEMS设备领域发挥巨大优势。燃料电池与其他电池作为便携式能源设备的性能对比,如表1.1所示。

表 1.1 便携式电源设备的性能对比

便携式电源	重量能量密度 (Wh/kg)	体积能量密度 (Wh/L)	功率密度 (W/kg)	成本 (\$/kWh)
直接甲醇燃料电池	>1000	700-1000	100-200	200
铅酸蓄电池	20-50	50-100	150-300	70
镍镉电池	40-60	75-150	150-200	300
镍氢电池	60-100	100-250	200-300	300-500
锂离子电池	100-160	200-300	200-400	200-700
飞轮	50-400	200	200-400	400-800
超级电容器	10	10	500-10000	20000

资料来源: Srinivasan S. Fuel cells: from fundamentals to applications. New York: Springer; 2006.

另一方面, 直接甲酸燃料电池 (Direct Formic Acid Fuel Cell, DFAFC) 以其理论开路电位高、电化学氧化性能好、质子电导率高、不易使催化剂中毒和功率密度高等优势, 引起越来越多的关注。

本论文依据直接甲酸燃料电池的上述优点, 结合能源装置微型化的趋势, 设计并研制了一种微型直接甲酸燃料电池 (Micro Direct Formic Acid Fuel Cell, μ -DFAFC)。探讨如何提高 μ -DFAFC 电池整体的封装性能, 并基于 MEMS 工艺制作 μ -DFAFC 的重要部件, 完成全电池的封装和测试。此外, 对燃料电池催化层的制备进行了探索。通过上述研究, 旨在为今后 μ -DFAFC 整体进一步微型化和性能优化的研究奠定基础。

1.2 甲酸燃料电池的应用及研究进展

1.2.1 燃料电池的工作原理

燃料电池的诞生起源于 19 世纪 30 年代。英国化学家 William Robert Grove 爵士进行了一系列电解水的实验, 他将两个铂电极浸泡在硫酸水溶液中。在实验

过程中，当切断电流后，已经释放出氢气和氧气的电极发生极化，即在两电极之间仍保持一定电势差。这种状态下，通过外电路将两电极相连时，外电路有电流通过。Grove 将这一发明称为气体伏打电池（Gas Voltaic Battery）。1839 年 2 月，Grove 的实验结果在当时的哲学杂志（Philosophical Magazine）上发表，这一日期被认为是第一个燃料电池原型的生日。1889 年，化学家 Ludwig Mond 和 Carl Langer 相对成功的进行了用氢气—氧气电池产生电流的实验^[2]，创造出了真正的燃料电池。

图 1.1 为氢氧燃料电池的工作原理图。如图所示，氢氧燃料电池主要由三部分组成：电解质隔膜、阴极和阳极。当电池工作时，阳极通入以氢气和富氢化合物为主的燃料，在含有催化剂的阳极表面发生氧化反应，产生质子（ H^+ ）和电子（ e^- ）。生成的电子将通过外部电路的传输形成电流，而质子则通过电解质隔膜传输到阴极，在含有催化剂的阴极表面与通入的氧化剂（纯氢、空气）和外电路传来的电子发生还原反应生成 H_2O ，实现燃料电池的运作及供能。

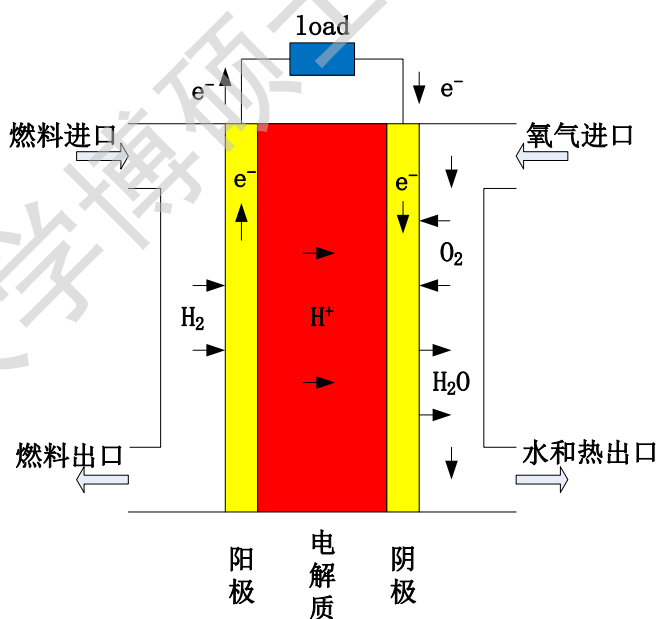
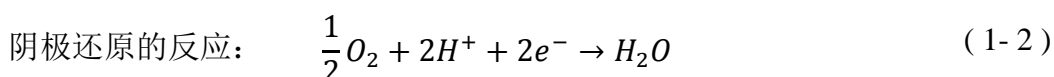
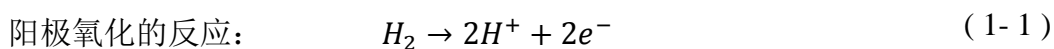
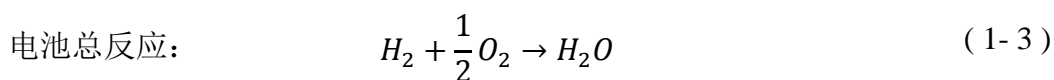


图 1.1 氢氧燃料电池的工作原理示意图

各电极反应如下^[5-7]：





1.2.2 甲酸燃料电池的优势

从大型发电系统和汽车到小型微机电系统的应用, 燃料电池都展现了巨大的潜能。燃料电池非常通用, 同时其用来产能的燃料类型众多, 诸如氢气、甲醇和甲酸。另一方面, 燃料电池的工作温度范围较大。

将燃料电池根据他们的电解质属性进行分类如表 1.2 所示。每种类型的燃料电池都需要特定的电解液和燃料, 并且都有各自的应用领域。

碱性燃料电池 (Alkaline Fuel Cell, AFC) 采用 KOH 或 NaOH 等强碱为电解质, 其燃料为氢气, 氧化剂则选用纯氧或经过脱除二氧化碳处理的空气。早在 20 世纪 60-70 年代, 由于载人航天飞行对高比功率和高比能量的电源的需求, 碱性燃料电池的研制已经在国际上形成了高潮^[7]。在此期间, 在美国宇航局(NANS)的委托下, Pratt-Whitney 公司成功开发了 PC3A 型碱性燃料电池系统, 该系统被应用于 Apollo 登月飞行。1981 年, 美国的航天飞机飞行首次使用了石棉膜型碱性燃料电池系统, 该燃料电池系统是由美国联合技术公司 (United Technology Corporation, UTC) 在 NANS 的支持下开发的。目前, 碱性石棉膜型氢氧燃料电池的单组电池系统的正常输出功率已高达 12 kW, 电池效率高达 70%, 仍广泛应用于航空飞机的生产制造。碱性燃料电池在航天航空领域的应用非常成功, 但由于其以浓碱为电解液, 因而 CO₂ 的存在将会严重影响电池各方面的性能。所以在应用中, 无论是燃料还是氧化剂都需要进行脱除 CO₂ 的处理。在这样的工作要求下, 如果要使碱性燃料电池在地面或是水下应用, 则均会导致电池系统的复杂化和成本的增加。

磷酸燃料电池 (Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC) 通常采用炭黑和石墨作电池的结构材料, 以纳米级铂颗粒作为电催化剂, 是一种可应用于地面工作的燃料电池。PAFC 的燃料一般采用天然气重整富氢气体。目前, 200 KW (PC25) 的 PAFC 已实现商业化, 其主要用途是用来建造分散式电站, 或是建造为社区、工厂、旅社和商场等基础设施提供热-电联供的电站。现阶段, PAFC 的燃料利用率

可达到 80%^[5]。然而为了使 PAFC 实现良好的工作性能，其工作温度需要达到 200℃，反应气的工作压力部分需要达到 0.8 MPa。这些工作条件在提高性能的同时，也加速了对 PAFC 主要结构材料炭材的腐蚀，导致电极结构参数变化，铂电催化剂晶粒增大，活性降低。因此，由于工作条件的限制，PAFC 也不适用于微型化燃料电池的制作。

熔融碳酸盐燃料电池（Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC）通常是以镍为电催化剂，脱硫煤气或天然气为燃料的电池，其工作温度约为 650℃。MCFC 的电池隔膜和电极均采用带铸技术制备，目前工艺成熟，可批量生产。但是由于熔盐会腐蚀电池，因此材料的选择极其重要，其抗腐蚀性能的优良直接决定了电池的性能和寿命。目前，MCFC 主要用来建设分散型电站和中心电站。

固体氧化物燃料电池（Solid Oxide Fuel Cell, SOFC）是采用固体氧化物作为电解质材料的燃料电池，按其结构类型分类，一般有管型 SOFC 和平板型 SOFC 两种。管型 SOFC 的工作温度在 900-1000℃，主要用于固定电站系统。平板型 SOFC 工作温度在 600-800℃，主要应用于家庭热电联供和分散供电。目前，SOFC 发电系统已经应用于小型电源、移动式电源、家庭用分布式电源、交通工具的辅助动力电源系统以及中心电站^[8]。

与 AFC、PAFC 一样，MCFC 和 SOFC 受到工作条件的限制，尤其是工作温度过高，不适用于研发便携式燃料电池。因此只有质子交换膜燃料电池（Proton-Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC）可以用于微型化电源的研发，用于新的便携式移动电源的发展方向。

PEMFC 是以全氟磺酸型固体聚合物为电解质，氢气或净化重整气为燃料，空气或是纯氧为氧化剂的燃料电池，通常采用 Pt 作为电催化剂。20 世纪 60 年代，PEMFC 即被美国应用于航天飞行。但由于当时使用的聚苯乙烯磺酸膜出现了降解的情况，引发电池寿命缩短和污染的问题，使得对于 PEMFC 的研究一度停滞不前。1983 年，Ballard Power Systems, Inc. 在加拿大国防部的资助下进行 PEMFC 的研究，并取得了突破性进展。他们采用 Nafion 和 Dow 全氟磺酸膜作为质子交换膜，Pt/C 作为电催化剂，使得电池的性能和寿命均得到大幅度的提高。至此，PEMFC 的研究又成为燃料电池研究领域的热点。PEMFC 一方面具有能量转化效

表 1.2 燃料电池的分类

类型	碱性燃料电池 (AFC)	质子交换膜燃料电池 (PEMFC)	磷酸燃料电池 (PAFC)	熔融碳酸盐燃料电池 (MCFC)	固体氧化物燃料电池 (SOFC)
电解质	KOH	全氟磺酸膜	H ₃ PO ₄	(Li, K)CO ₃	固体氧化物
导电离子	OH ⁻	H ⁺	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
工作温度	50-200℃	50-100℃	约 220℃	约 650℃	500-1000℃
燃料	氢气	氢气、甲醇、甲酸	天然气、甲醇、轻油	天然气、汽油、甲醇	天然气、石油、甲醇
功率密度 (mV/cm ²)	150-300	300-1000	150-400	100-300	250-350
优点	1.启动迅速; 2.常温常压下工作。	1.可用空气作为氧化剂; 2.固体电解质; 3.室温工作; 4.启动迅速。	1.对 CO ₂ 不敏感; 2.相对成本较低。	1.可用空气作为氧化剂; 2.可用天然气或甲烷作为燃料。	1.可用空气作为氧化剂; 2.可用天然气或甲烷作为燃料。
缺点	1.需要纯氧作氧化剂; 2.成本高。	1.对 CO 敏感; 2.反应物需要加湿。	1.对 CO 敏感; 2.启动缓慢; 3.成本高。	工作温度较高	工作温度过高
应用	宇宙航行	家庭电源 交通工具电源 移动电源	热电联供电厂	热电联供电厂	热电联供电厂

资料来源：肖刚，《燃料电池技术》，电子工业出版社，2009.1

率高、比功率与比能量高，寿命长、环境友好的特点，另一方面同时还具备室温下可快速启动、水易排出、无电解液流失、对人体无害等优点。因此，除了能够应用于建设分散电站等领域，PEMFC 以其简便、功率密度大和工作温度低的优势，特别适合便携式移动电源的应用。此外，诸如碳氢化合物和酒精类的燃料可

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.