

# 硅基微型直接甲醇燃料电池的研究\*

王晓红 谢克文 姜英琪 钟凌燕 刘理天

(清华大学微电子学研究所, 北京 100084)

**摘要:** 设计了一种基于 MEMS 技术的硅基微型直接甲醇燃料电池 (DMFC), 采用流体力学软件进行了 DMFC 三维阳极模型的模拟, 利用 MEMS 加工技术和 PDMS 封装工艺实现了这种燃料电池, 并在室温下对有效面积为  $8600\mu\text{m} \times 8600\mu\text{m}$  的电池样品进行了性能测试. 测试得到该 DMFC 的开路输出电压为 0.5V, 短路工作电流密度达到  $78.1\text{mA}/\text{cm}^2$ , 最大输出功率密度为  $3.86\text{mW}/\text{cm}^2$ . 主要参数已达到了一些电子器件的要求, 具有一定的实用价值.

**关键词:** 硅基微型燃料电池; 直接甲醇燃料电池; PDMS; MEMS

**EEACC:** 2575; 0580; 8410G

**中图分类号:** TN304.05 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4177(2005)07-1437-05

## 1 引言

微型能源系统在未来电子科学技术中将起着至关重要的作用, 一方面, 未来的集成微系统芯片 (system on chip) 将包含敏感、计算、执行、控制、通信等多种功能, 这样的系统中微型能源无疑是重要单元; 另一方面, 随着现代通信技术的高速发展, 可移动电子产品 (如手机、笔记本电脑、便携式摄像机、PDA 等) 对高能量密度电池的要求也愈来愈高, 传统电池将不能满足现实需要. 基于 MEMS 技术的微型直接甲醇燃料电池 (direct methanol fuel cells, DMFC) 具有高的能量转换效率, 燃料易储存, 可在室温工作, 结构简单等优点, 已成为未来微系统和便携式电子系统能源的下一个突破口.

DMFC 是将燃料 (甲醇溶液) 和氧化物 (氧气或空气) 通过化学反应释放的化学能连续直接地转换成电能的装置. 利用 MEMS 加工技术, 可以在硅片上高集成度、可重复性地进行 DMFC 双极板的制备, 从而实现硅基微型 DMFC.

2000 年以来, 基于 MEMS 技术的微型燃料电池已成为研究热点, 不仅出现了许多新型结构的燃料电池, 而且燃料电池的性能也有了很大的提高. 美

国、德国、日本、韩国等研究机构都有相应的成果发布<sup>[1-8]</sup>. 最近, 美国 UCLA 大学与宾夕法尼亚州立大学联合研制的微型 DMFC<sup>[5]</sup> 的测试结果很好, 常温下该电池的最大输出功率为  $14.27\text{mW}/\text{cm}^2$ , 其结果具有一定的实用价值. 本文设计了一种微型三明治结构的 DMFC, 在对三维 DMFC 模拟的基础上, 优化了设计参数, 利用 MEMS 加工技术和 PDMS (polydimethylsiloxane, 聚二甲基硅氧烷) 封装工艺在硅片上实现了这种微型 DMFC, 并完成了常温条件下电池的性能测试.

## 2 硅基微型 DMFC 的设计

### 2.1 DMFC 工作原理

DMFC 单元的结构如图 1 所示<sup>[6,7]</sup>, 主要由双极板、电极层和电解质三部分构成. 当在阳极上连续通入甲醇燃料, 而在阴极上连续通入纯氧或者空气时, 就可以在电极上连续发生电化学反应, 并产生持续的电流. 电极层一般由扩散层和催化层组成, 通常采用重金属铂 (Pt) 作为电极催化层, 在其表面进行电极反应; 扩散层通常为疏松多孔的材料来增大反应界面. 电池中间的电解质 (质子交换膜 PEM) 是固

\*国家自然科学基金资助项目 (批准号: 90207023)

王晓红 女, 博士, 副研究员, 主要从事 MEMS 器件及集成系统的研究.

谢克文 男, 1978 年出生, 硕士研究生, 研究方向为 MEMS 器件的集成和工艺.

2004-09-16 收到, 2004-12-01 定稿

态的高分子聚合物薄膜,目前大多采用美国杜邦公司研制的 Nafion 系列产品,它的作用是,为阳极产生的  $H^+$  (即质子) 提供从阳极到阴极的通道,并且作为隔膜隔离两个电极的反应物. 双极板一般都与膜电极紧密接触,在其上有许多沟道,可以向电极传送反应物,并且要求导电性能好,可以收集电流,传送给相串联或并联的电池单元.

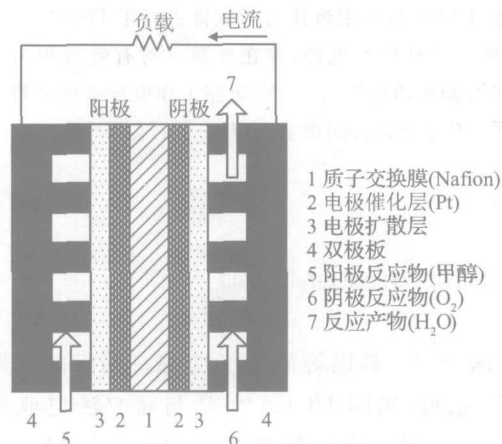


图 1 DMFC 单元结构示意图

Fig.1 Schematic of a DMFC

### 2.2 DMFC 结构设计

本研究中,采用硅材料作为 DMFC 的上下极板,利用光刻、等离子刻蚀、体硅腐蚀、溅射等基本的 MEMS 加工技术,在其上制作带有微沟道流场的硅双极板,流场的有效面积为  $8600\mu m \times 8600\mu m$ ,其结构如图 2 所示. 选择碳纸作为 DMFC 的扩散层,为反应物和反应产物提供流通的通道,同时使扩散层的表面积大大增加,反应物与催化剂接触更为充分,以提高电池的利用率. 电解质采用附着了催化层 (Pt/ Ru 合金) 的质子交换膜,即 MEA (membrane electrode assembly),本实验中使用的质子交换膜是杜邦公司生产的 Nafion117.

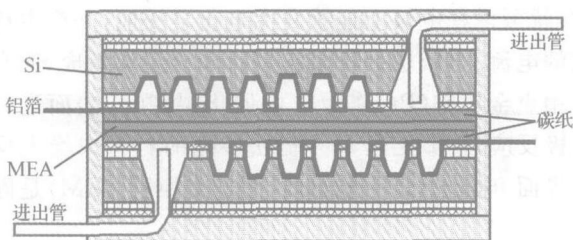


图 2 硅基 DMFC 结构示意图

Fig.2 Corss-sectional view of a micro-fabricated DMFC

### 2.3 DMFC 模拟

为了优化 DMFC 的结构,提高电池的性能,本研究提出了一个三维 DMFC 阳极模型(详细的建模过程将在其他论文中阐述),该三维模型同时描述了甲醇通过扩散层、催化层和 PEM 的纵向传输和甲醇从进口向出口流动过程中的参数分布. 使用计算流体力学软件对该模型进行求解,不仅求出了输出电压、平均输出电流密度、平均甲醇渗透量等参量的具体数值,而且可以得到工作电流密度、甲醇浓度、甲醇渗透量等重要参量在燃料电池内部的具体分布. 该三维模型对如图 3 所示的平行沟道和蛇形沟道两种流场结构进行了求解,两种沟道的 DMFC 模拟参数基本相同,输入甲醇的浓度均取  $1\text{mol/L}$ . 以蛇形沟道为例,它由 14 条长  $8000\mu m$ 、宽  $300\mu m$ 、深  $400\mu m$ 、间距  $300\mu m$  的平行沟道通过宽  $300\mu m$  的管道首尾相连接成的. 扩散层和催化层的面积同样是  $8600\mu m \times 8600\mu m$ .

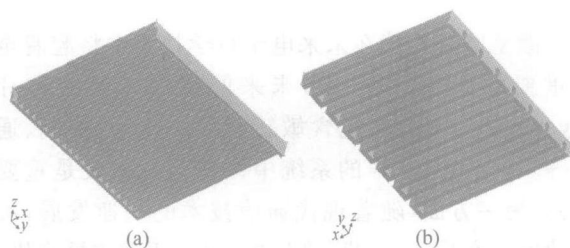


图 3 DMFC 模型的两流体沟道示意图 (a) 平行沟道;(b) 蛇形沟道

Fig.3 3D structure of the DMFC anode model (a) Parallel channel;(b) Serpentine channel

图 4 为不同甲醇输入浓度下 DMFC 工作电流密度与输出电压关系的模拟结果. 图 5 为两种沟道

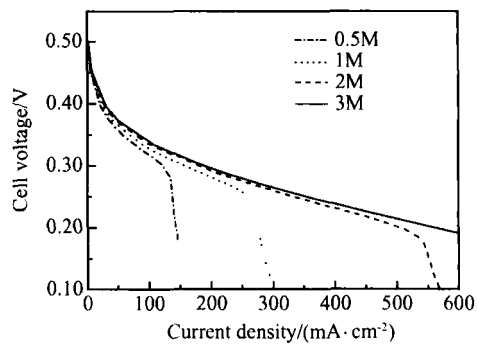


图 4 DMFC 工作电流密度与输出电压的关系

Fig.4 Polarization curves at room temperature using different methanol concentrates at ambient pressure

DMFC 的电流-电压特性曲线和电流-功率特性曲线的比较图。

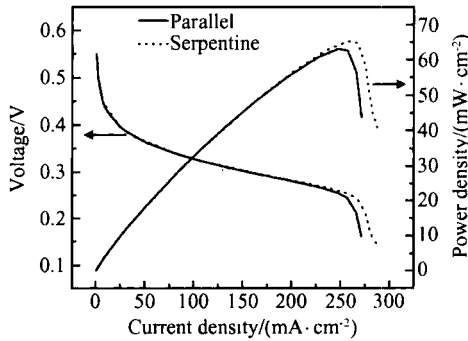


图 5 两种沟道 DMFC 电性能模拟结果

Fig. 5 Comparison of performances of parallel and serpentine channels flow field

由图 4 的模拟结果可以看出,随着工作电流密度的增大,DMFC 的电流-电压特性曲线分别经历活性极化、欧姆极化和浓差极化三个区域,其结果与 DMFC 理想工作性能图<sup>[7]</sup>一致,由此可见此模型的建立是合理的;另外,DMFC 的极限电流密度与输入浓

度成正比,比较合理的甲醇输入浓度为 1~2mol/L。

由图 5 的模拟结果可以看出,在电流密度较小时,蛇形沟道和平行沟道的电流-电压特性曲线差别很小;但是蛇形沟道的极限电流密度大于平行沟道的极限电流密度,且电流密度较大时,蛇形沟道的输出电压大于平行沟道的输出电压,因此,蛇形沟道的最大输出功率也比较大.这一点在文献[8]的实验结果中也可以看到,对流场结构的设计非常有帮助。

鉴于此,流场的设计采用蛇形沟道,沟道长度为 8600μm、宽度为 200μm、深度为 150μm,间距为 300μm,燃料和氧化物进出口尺寸为 1600μm × 1600μm. 实验时甲醇浓度选择 1mol/L。

### 3 硅基 DMFC 的制作

基于 MEMS 加工技术制作 DMFC 的过程主要包括三部分:硅双极板的制备;MEA 的处理(略)及电池的封装.主要的工艺步骤如图 6 所示。

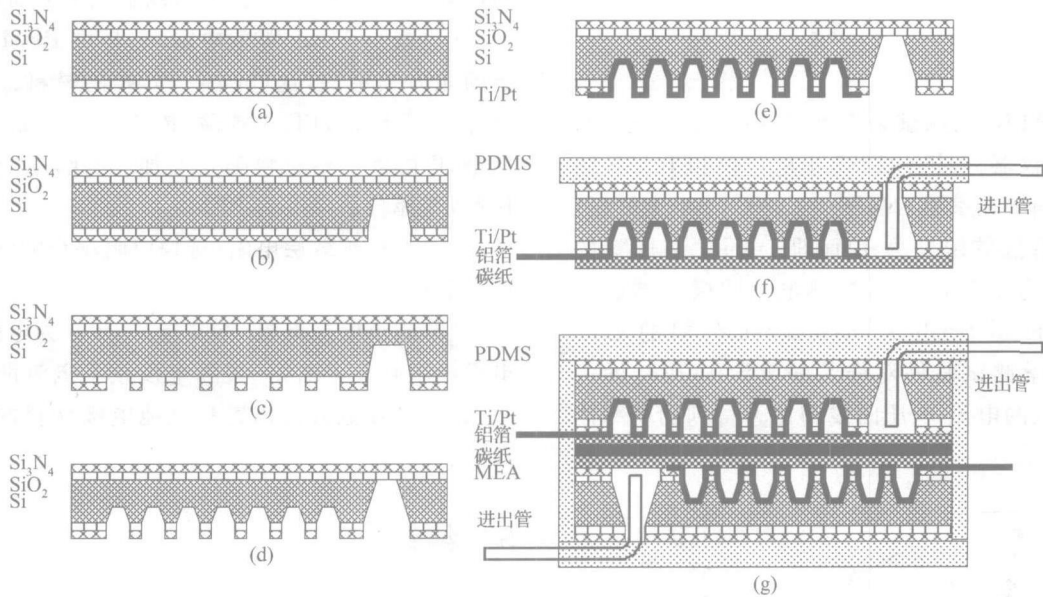


图 6 DMFC 工艺流程示意图

Fig. 6 Fabrication process flow

工艺流程如下:

- (a) 淀积 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 掩膜层:热氧化 SiO<sub>2</sub> (200nm), LPCVD Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (200nm);
- (b) 燃料和氧化物气体的进出口刻蚀:采用 KOH 溶液进行体硅各向异性腐蚀,刻蚀深度为硅

- 片厚度扣除沟道深度的剩余部分;
- (c) 光刻流体沟道;
- (d) 流体沟道刻蚀: KOH 体硅刻蚀流体沟道,同时将进出孔腐蚀穿通;
- (e) 沟道上溅射金属 Pt:沟道表面溅射 Ti/Pt

层(20nm/180nm);

(f) 半电池组装:利用 PDMS 将已固化的 PDMS 胶块与硅片背面粘合,同时引出进出管并密封,然后将硅片正面的 Pt 层与铝箔、碳纸粘在一起;

(g) 全电池封装:将 2 个半电池与已处理好的 MEA 薄膜紧密压成三明治结构,并用 PDMS 进行密封.

封装后的 DMFC 如图 7 所示.

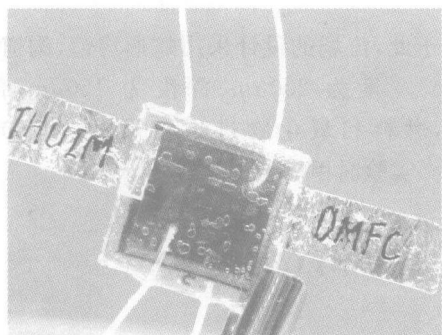


图 7 封装后的 DMFC

Fig. 7 Picture of a fabricated DMFC

## 4 测试与分析

### 4.1 测试

微型 DMFC 的测试采用英国 Solartron 公司的电化学测试仪器,包括 SI1287 恒电位仪和 1255B 频谱分析仪.测试在室温常压下(约 20 °C,1 个大气压)进行,甲醇溶液的浓度为 1M(即 1mol/L),燃料的送入速度约为 0.5ml/min,燃料电池阴极一端通入纯净氧气.使用 Scribner Associates 公司的 CorrWare 电化学测试软件对样品的电流-电压特性进行测试,测试的电流-电压曲线和计算得到的功率曲线如图 8 所示.

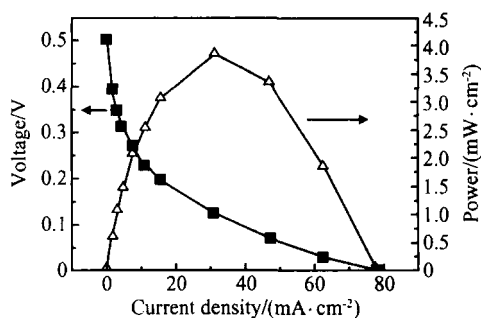


图 8 DMFC 样品的性能测试曲线

Fig. 8 Performance of the DMFC at room temperature

由此可以得到,该微型 DMFC 的开路输出电压为 0.5V,短路工作电流密度达到 78.1mA/cm<sup>2</sup>,最大输出功率密度为 3.86mW/cm<sup>2</sup>.

### 4.2 结果分析

由实验结果可以看到,主要参数已经能够满足一些电子器件的要求,具有一定的实用性,与文献[5]报道的微型 DMFC 的结果比较接近.比较而言,本结果中的开路电压与工作电流密度均较高,但是最大功率密度有较大差距(约为 1/3).这可以从两方面解释,一方面由于文献[5]中的燃料浓度为 2M,从本研究模拟的结果可以看到输出电压、电流都会随燃料浓度的增加而增大,功率密度自然也会高;另一方面,文献[5]中电池的最大功率发生在电流密度为 70mA/cm<sup>2</sup>左右,本文电池功率密度最大时电流密度为 32mA/cm<sup>2</sup>,那么设法在相同条件下通过提高电流密度来增加功率将是一个可行的方法,而降低燃料电池电阻则是提高电流密度的一个值得考虑的途径.

通过分析可知,减小电池静态内阻以提高电池的性能是一个研究方向,可从以下三个方面着手:

(1) 减小 MEA 等效电阻.它是由 PEM 传递质子的能力决定的,这取决于 PEM 的材料、质量、厚度等.一般说来,PEM 越薄,传递质子的能力越强,但是,甲醇渗透量也将随之增加.因此,应对两方面权衡,选择合适厚度的 PEM.

(2) 减小扩散层电阻.选择电阻率小的导电材料作扩散层.

(3) 减小电极电阻.本文选择 Pt 作为电极材料,电极电阻是几十欧姆,实际电极收集电流的能力有限.可选择其他适宜作燃料电池电极材料的金属如 Au.

## 5 结论

本文提出了一种硅基微型直接甲醇燃料电池(DMFC)的结构,采用流体力学软件进行了 DMFC 三维阳极模型的模拟,得到了不同甲醇输入浓度下 DMFC 工作电流密度与输出电压的关系,及两种沟道结构的 DMFC 的电流-电压特性曲线和电流-功率特性曲线.在模拟的基础上对硅基微型 DMFC 的结构进行了优化.利用 MEMS 加工技术和 PDMS 封装工艺实现了这种燃料电池,并完成了电池在室温

下的性能测试. 测试结果得到该 DMFC 的开路输出电压为 0.5V, 短路工作电流密度达到 78.1mA/cm<sup>2</sup>, 最大输出功率密度为 3.86mW/cm<sup>2</sup>. 其主要参数已经能够满足一些电子器件的要求, 具有一定的实用潜力. 本文还对进一步提高微型 DMFC 性能的方法进行了分析.

## 参考文献

- [ 1 ] Sim W Y, Kim G Y, Yang S S. Fabrication of micro power source (MPS) using a micro direct methanol fuel cell ( $\mu$ DMFC) for the medical application. MEMS 2001, Interlaken, Switzerland, 2001:341
- [ 2 ] Min K B, Tanaka S, Esashi M. Silicon-based micro-polymer electrolyte cell. MEMS 2003, Kyoto, Japan, 2003:379
- [ 3 ] Seo Y H, Cho Y H. MEMS-based direct methanol fuel cell and their stacks using a common electrolyte sandwiched by reinforced microcolumn electrodes. MEMS 2004, Maastricht, Holland, 2004:65
- [ 4 ] Motokawa S, Mohamedi M, Momma T, et al. MEMS-based design and fabrication of a new concept micro direct methanol fuel cell ( $\mu$ -DMFC). Electrochemistry Communications, 2004, 6:562
- [ 5 ] Lu G Q, Wang C Y, Yen T J, et al. Development and characterization of a silicon-based micro direct methanol fuel cell. Electrochimica Acta, 2004, 49(5):821
- [ 6 ] Wang Xiaohong, Xie Kewen, Zhou Jun, et al. Design of  $\mu$ PEMFC fabricated with porous silicon. Chinese Journal of Semiconductors, 2003, 24(suppl):198 (in Chinese) [王晓红, 谢克文, 周俊, 等. 多孔硅技术在硅基微型燃料电池中的应用. 半导体学报, 2003, 24(增刊):198]
- [ 7 ] Larminie J, Dicks A. Fuel cell systems explained. Chichester, West Sussex, New York: Wiley, 2000
- [ 8 ] Kunimatsu M, Shudo T, Nakajima Y. Study of performance improvement in a direct methanol fuel cell. JSAE Review, 2002, 6(1):21

## A Silicon-Based Micro Direct Methanol Fuel Cell \*

Wang Xiaohong, Xie Kewen, Jiang Yingqi, Zhong Lingyan, and Liu Litian

(Institute of Microelectronics, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** A silicon-based micro direct methanol fuel cell (DMFC) with an 8600 $\mu$ m  $\times$ 8600 $\mu$ m active area is designed. The simulation of a 3D anode model for the liquid-feed micro DMFC based on fluid dynamic technologies is presented. Two bipolar plates with flow fields are fabricated on silicon wafers using MEMS technology. The cell is assembled by sandwiching the MEA between two bipolar plates using PDMS. The testing results show that the open circuit voltage is 0.5V and the maximum output power density is 3.86mW/cm<sup>2</sup> when 1M methanol is fed at room temperature. This power density can satisfy the requirements of power consumption of many electronic devices.

**Key words:** silicon-based micro fuel cell; direct methanol fuel cell; PDMS; MEMS

**EEACC:** 2575; 0580; 8410G

**Article ID:** 0253-4177(2005)07-1437-05

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 90207023)

Wang Xiaohong female, PhD, associate professor. She is engaged in research on MEMS devices and systems.

Xie Kewen male, was born in 1978, graduate student. He is engaged in research on the integration and process of semiconductor sensors.

Received 16 September 2004, revised manuscript received 1 December 2004