



阳极流场结构对直接甲醇燃料电池性能影响研究

李苗苗¹, 刘冲^{1,2}, 梁军生¹, 孙焕丽¹, 王蕾¹

1. 大连理工大学机械工程学院; 微纳米技术及系统辽宁省重点实验室, 辽宁大连 116023
2. 大连理工大学机械工程学院; 精密与特种加工技术教育部重点实验室, 辽宁大连 116023

摘要 直接甲醇燃料电池(DMFC)以其能量密度高、环境友好、结构简单和储存携带方便等优点在便携式产品领域得到广泛关注。流场结构设计是否合理是影响燃料电池输出性能的关键因素之一。本文采用非均衡流场的设计思路, 对比了非均衡蛇形流场和均衡蛇形流场的 DMFC 输出性能。实验结果表明, 非均衡蛇形流场结构能够提高 DMFC 的输出性能, 当 DMFC 水平放置时, 非均衡蛇形流场的 DMFC 峰值功率比均衡蛇形流场的 DMFC 提高 33% 左右; 均衡蛇形流场的 DMFC 竖直方式放置时, 其输出性能比水平放置时有明显提高, 而非均衡蛇形流场的 DMFC 竖直方式放置时, 其输出性能与水平放置时相差不多。

关键词 直接甲醇燃料电池; 流场结构; 性能

中图分类号 TM911.4

文献标识码 A

文章编号 1000-7857(2009)20-0097-05

Influence of Anode Flow Field on the Performance of Micro Direct Methanol Fuel Cell

LI Miaomiao¹, LIU Chong^{1,2}, LIANG Junsheng¹,
SUN Huanli¹, WANG Lei¹

1. Key Laboratory for Micro/Nano Technology and System of Liaoning Province; School of Mechanical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116023, Liaoning Province, China
2. Key Laboratory for Precision & Non-traditional Machining Technology of the Ministry of Education; School of Mechanical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116023, Liaoning Province, China

Abstract Recently, the direct methanol fuel cell (DMFC) has been drawing an increasing attention of researchers to the power applications of advanced portable electronics, because of its advantages such as high theoretical power density, good efficiency,

relatively simple system features and convenience in use. The design of its flow field is one of key factors for DMFC performance. In this paper, a non-equipotent flow field, with the channel width being gradually changed along the channel length, is designed. Transparent DMFCs with different flow fields are designed and fabricated. The performance of DMFC with a non-equipotent serpentine flow field is compared to that with the equipotent serpentine flow field. And the performance of DMFCs placed in the horizontal and vertical directions is compared. Results show that the power difference between the DMFC with the non-equipotent serpentine flow field and that with the equipotent serpentine flow field is enlarged with the increase of the fuel cell current. The absolute peak power of the DMFC with the non-equipotent serpentine flow field, placed in the horizontal direction, is about 33% higher than that with the equipotent serpentine flow field. It is also found that the performance of the DMFC with the equipotent serpentine flow field is improved significantly while being placed in the horizontal direction as compared to that in the vertical direction. But the performances of the DMFC with the non-equipotent serpentine flow field are almost the same when it is placed in either directions.

Keywords direct methanol fuel cell; flow field design; performance

收稿日期: 2009-09-01

基金项目: 国家自然科学基金项目(50575036, 50805013)

作者简介: 李苗苗, 博士研究生, 研究方向为直接甲醇燃料电池, 电子信箱: limiaomiao_mems@163.com; 刘冲(通信作者), 教授, 研究方向为 MEMS 燃料电池及微流控芯片, 电子信箱: chongl@dlut.edu.cn

0 引言

燃料电池是一种在催化剂作用下直接将燃料和氧化剂的化学能转换成电能的发电装置,具有高能量密度、高效率、体积小、无污染、无噪音、成本低等优点^[1-2]。与其他燃料电池相比,液体进料的直接甲醇燃料电池(Direct Methanol Fuel Cell, DMFC)结构更为简单,燃料易于储存和携带,使用方便^[3-6],成为单兵电源、笔记本计算机等微小型便携式产品供电的优选电源。

DMFC 主要由流场板和膜电极组件(Membrane Electrode Assemblies, MEA)组成。MEA 由阳极扩散层、阳极催化层、质子交换膜、阴极催化层和阴极扩散层依次组合而成;流场板在燃料电池中起均匀分配反应物和收集电流的双重作用,其上的微沟道用于形成反应物的分配通道。工作时,阳极燃料(甲醇水溶液)通过阳极流场渗入阳极扩散层,并扩散到阳极催化层,在催化剂作用下发生氧化反应,生成二氧化碳、质子和电子;阴极燃料氧气或空气通过阴极流场板扩散到阴极扩散层和阴极催化层,与在电场迁移作用下进入到阴极的质子和经外电路进入阴极的电子发生还原反应生成水。如果二氧化碳和水不能及时排出,会产生堵塞微沟道、传质受阻等多方面的不利影响,使燃料浓度分布不均和燃料不能及时到达催化层,导致燃料电池发生浓差极化,降低电池的输出性能。而对于微型直接甲醇燃料电池(μ DMFC),其流场板微沟道尺寸仅为微米级。微沟道尺寸的缩小,增加了流体在沟道中的流动阻力,阻碍反应物迅速到达 MEA 活性位置,加剧了燃料电池的浓差极化。因此,流场结构设计是否合理是影响燃料电池输出性能的关键因素之一^[7-10]。

采用合理的流场结构是减小燃料电池中反应物输运和传质阻滞的基本方法。本文研究了非均衡流场和均衡流场结构的 μ DMFC 输出特性,采用非均衡流场的设计思路,以期找到更有利于均匀分配反应物并能够及时排出反应产物的流场结构,提高燃料电池的输出性能。在此基础上,本文研究了相同流场结构不同的放置方式对燃料电池输出性能的影响。

1 μ DMFC 的结构设计

1.1 总体设计

本文设计的 μ DMFC 采用阳极主动进料、阴极空气自呼吸的工作方式。图 1 所示为 μ DMFC 的基本结构,包括一个 MEA 及位于 MEA 两侧的阳极固定框、阳极盖板、阳极集流板和阴极集流板、阴极盖板,MEA 的活性面积为 $15\text{ mm}\times 15\text{ mm}$ 。阳极集流板和阴极集流板采用 316L 不锈钢的微细蚀刻工艺制成,其中阳极集流板厚度为 0.1 mm ,采用单通道蛇形流场结构;阴极集流板厚度为 0.4 mm ,采用点阵式流场结构。阳极盖板的材料为透明的有机玻璃,以便于观测阳极流场中气泡的生成情况。值得注意的是,阳极盖板在朝向阳极集流板的一侧加工有与阳极集流板相同的单通道蛇形流场,目的是为了加深阳极流场结构的深度,以弥补不锈钢微细蚀刻工艺加工深度的限制。阳极固定框和阴极盖板材料为电木,以

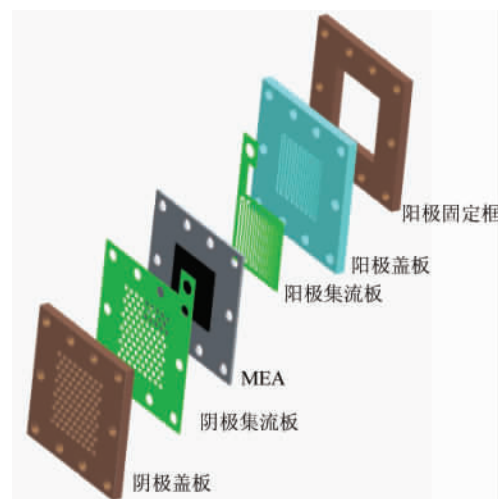


图 1 μ DMFC 的基本结构

Fig. 1 Basic components of μ DMFC

保证较好的刚性。阳极固定框、阳极盖板和阴极盖板均采用常规机械方法加工而成。

1.2 流场结构设计

为了研究流场结构对燃料电池的性能影响,本文设计了两种单通道蛇形流场结构——均衡蛇形流场和非均衡蛇形流场,如图 2 所示。其中,非均衡蛇形流场(图 2(b))的沟道宽度随长度方向逐渐变大,而均衡蛇形流场(图 2(a))的沟道宽度始终保持不变。均衡流场的尺寸参数为:沟道宽度 0.6 mm ,沟脊宽度 0.6 mm ,沟道深度 0.3 mm ;而非均衡流场结构的设计是以均衡流场结构为基础,即在尽可能保证两种流场结构的沟道深度、沟道长度、开孔率和等效水力直径相等的前提下,尽可能增加非均衡流场的锥度,其具体的几何参数如表 1 所示。

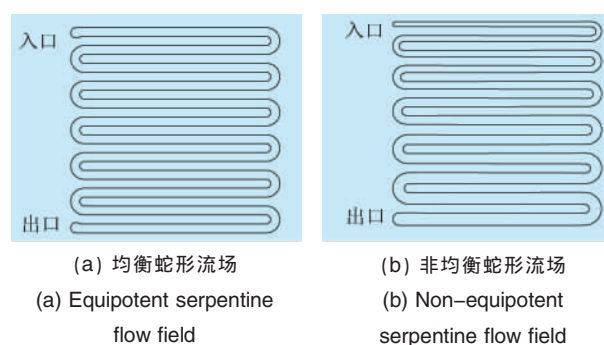


图 2 单通道蛇形流场结构

Fig. 2 Single serpentine flow field design

开孔率是指沟道所占的面积与活性面积之比,沟道起分配反应物、传质等作用,而沟脊主要起支撑电池结构、收集电流等作用。沟道总长度对流体摩擦压降影响较大。水力直径为总流过流体断面面积与湿周之比的 4 倍,直接关系到流体的流动形态和摩擦压降。由水力直径的定义可以简单求出等截面积沟道的水力直径;但是在非均衡流场的沟道中,沟

表 1 单通道蛇形流场的几何参数
Table 1 Geometry of single serpentine flow field

流场结构	沟道入口宽度/mm	沟道出口宽度/mm	沟道深度/mm	沟道锥度	沟道长度/mm	开孔率/%	等效水力直径/mm
均衡流场	0.600	0.600	0.3	1:1	168	52	0.480
非均衡流场	0.329	0.871	0.3	1:620	168	52	0.472

道宽度并非为定值而是一个随沟道长度发生线性变化的关系,如图 3 所示。

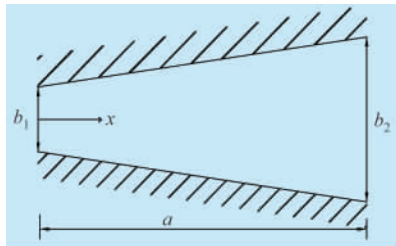


图 3 渐扩沟道示意图

Fig. 3 Gradually expanding channel

由线性变化可知沟道宽度 $b(x)$ 随 x 的关系为

$$b(x) = \frac{b_2 - b_1}{a}x + b_1 \quad (1)$$

式中, b_2 为沟道出口宽度, b_1 为沟道入口宽度, a 为沟道长度。

由此可知非均衡沟道之水力直径为 x 的函数, 故本文研究非均衡沟道的水力直径采用积分平均的算法, 定义为

$$D_x = \frac{1}{a} \int_0^a D_x(x) dx = \frac{1}{a} \int_0^a \frac{4A(x)}{P(x)} dx = \frac{1}{a} \int_0^a \frac{4c \cdot b(x)}{2[c + b(x)]} dx \quad (2)$$

其中, D_x 为沟道等效水力直径, $D_x(x)$ 为单位长度上的沟道水力直径, c 为沟道深度。利用公式(2)即可求出非均衡流道的等效水力直径。

2 μ DMFC 测试系统

研究流场结构对燃料电池性能的影响,除了要测试燃料电池的输出性能,还需要监测燃料电池流场压降和观察沟道内气液两相流,以便于较全面地分析流场结构影响燃料电池输出性能的原因。图 4 所示为本文搭建的 μ DMFC 测试系统实物照片,共分为 6 个部分:差压变送器、无纸记录仪、双通道微量注射泵、电子负载、显微镜和控制计算机。差压变送器用于监测燃料电池流场入口和出口处的压力差变化;无纸记录仪不仅能够实时显示差压变送器的压差数值,而且可以通过 RS232 串口实时将压差值传送至控制计算机;双通道微量注射泵(量程 0.1~99.9 mL/h,控制精度 0.1 mL/h)用来实现甲醇燃料的自动进料,即保证甲醇溶液以恒定的速度进入燃料电池阳极沟道;电子负载可以设定恒流、恒压、恒功率和恒电阻工作模式,用来模拟负载的工作状态,并测定燃料电池的工作状态(电流、电压和功率);显微镜用于观察流场沟道内气泡的运动情况,其采用多个物镜组合的方法,通过与 12 倍的变焦本体连接,实现了 0.87~350 倍的连续变焦,并且采用

万向支架实现了在水平和竖直两个方向观察;控制计算机与电子负载、差压变送器相连,控制电子负载的工作状态,并提取燃料电池性能和压差等测试参数,实现测试参数的实时显示和保存。

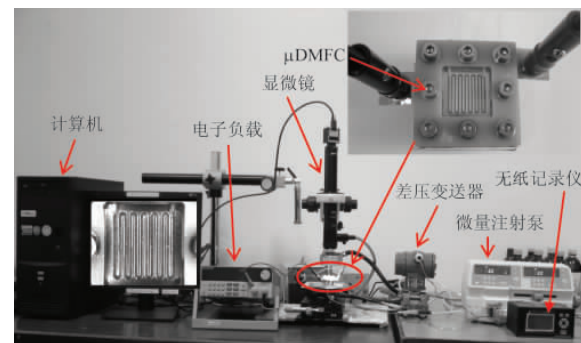


图 4 μ DMFC 测试系统实物照片

Fig. 4 The μ DMFC test loop

3 结果与讨论

3.1 μ DMFC 组装

图 5 为 μ DMFC 组件的实物照片。 μ DMFC 采用螺栓夹紧的方式将各组件按照阳极固定框、阳极盖板、阳极集流板、MEA、阴极集流板和阴极盖板的顺序依次组装,得到图 6 所示的 μ DMFC, 其外形尺寸为 37 mm×37 mm。从图中可以看出,阳极流场的入口和出口均连接有内径 1 mm 的软管,用于反应物的供给/排出和生成物的排出。

μ DMFC 的组装直接影响燃料电池的内电阻,进而影响电池的输出性能。 μ DMFC 的组装不仅需要密封可靠,以防止反应物的外漏和互窜;同时还要兼顾封装力的大小与分布的均匀性,既要保证各组件之间的接触良好以减小接触电阻,

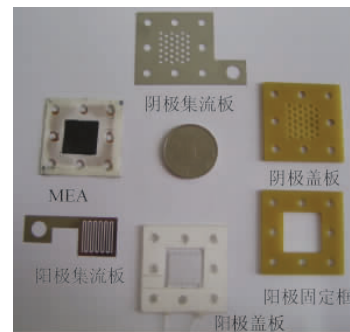


图 5 μ DMFC 组件

Fig. 5 Major components of μ DMFC

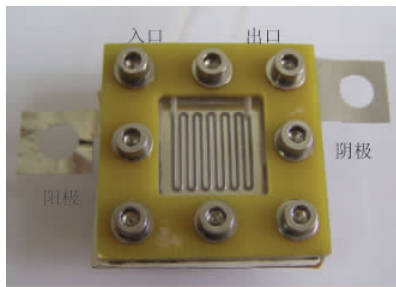
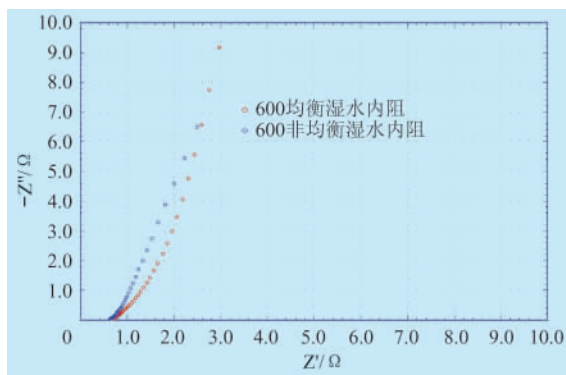
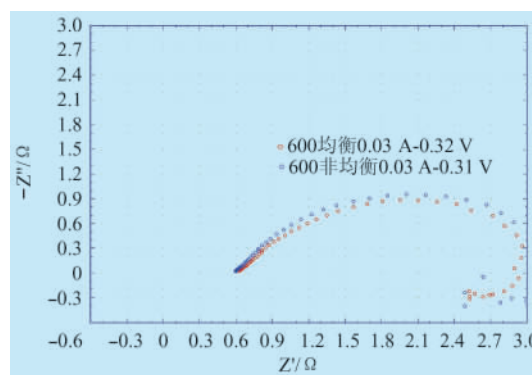


图6 μDMFC 实物照片
Fig. 6 Photograph of μDMFC



(a) μDMFCs 处于开路状态
(a) μDMFCs in open circuit



(b) μDMFCs 处于恒电流 (30 mA) 模式
(b) μDMFCs under a constant current of 30 mA

图7 不同流场结构的 μDMFCs 内阻

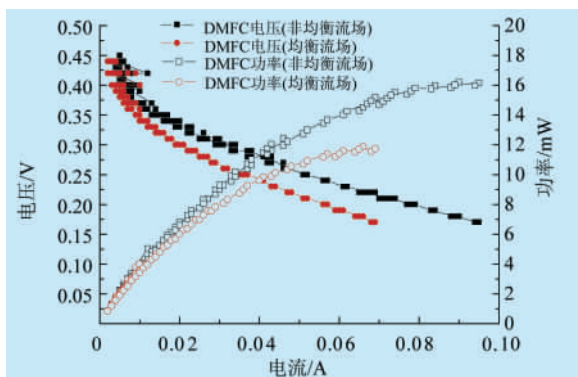
Fig. 7 Nyquist plot of μDMFCs impedance with different flow fields

3.2 流场结构对 μDMFC 性能的影响

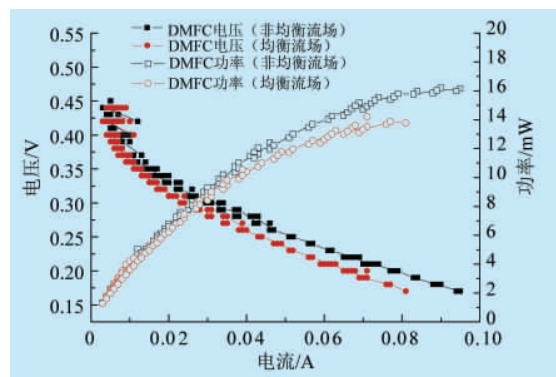
采用图4所示的 μDMFC 测试系统进行均衡流场和非均衡流场对 μDMFC 性能影响的实验研究。实验中,差压变送器两个接口分别与 μDMFC 阳极流场的入口和出口相连,微量注射泵经差压变送器与 μDMFC 阳极流场的入口相通。本文所有的实验均采用浓度为 2 mol/L 的甲醇溶液,并且以恒定 3 mL/h 的流量流入 μDMFC 阳极流场中,μDMFC 的工作环境为室温。图8和图9分别给出了 μDMFC 水平放置和竖直放

置时不同流场结构的 μDMFC 电流-电压和电流-功率曲线。本文中,μDMFC 水平放置是指集流板与工作平台平行,μDMFC 竖直放置是指集流板与工作平台垂直,阳极流场的直沟道部分与工作平台平行,并且阳极流场入口在下方,出口在上方。

从图8可以看出,当 μDMFC 工作在小电流条件下,均衡流场和非均衡流场的 μDMFC 输出功率相近;而当 μDMFC 工作在大电流下,非均衡流场的 μDMFC 输出功率明显高于均



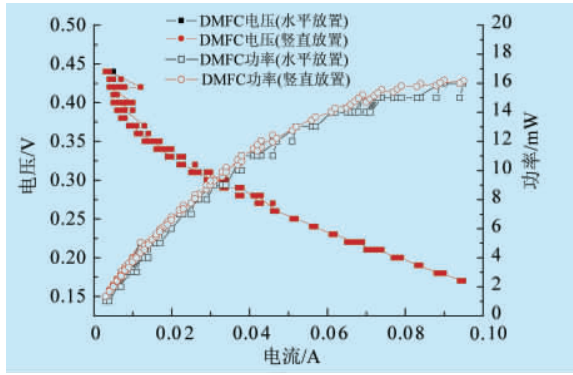
(a) 水平放置
(a) Horizontal direction



(b) 竖直放置
(b) Vertical direction

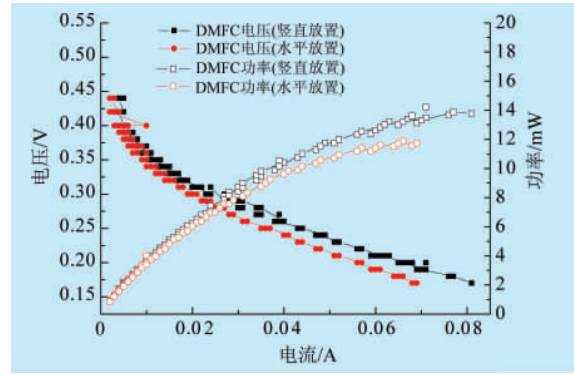
图8 不同流场结构的 μDMFCs 输出性能

Fig. 8 Performance of the μDMFCs with different flow fields



(a) 非均衡流场

(a) Non-equipotent flow field



(b) 均衡流场

(b) Equipotent flow field

图9 不同放置方式下的 μ DMFCs 输出性能

Fig. 9 Performance of the μ DMFCs in different directions

衡流场的。分析原因可能是,小电流条件下燃料电池反应所产生的气泡大部分是泡状流,而且沟道中气泡的比率较小,不易造成气泡阻塞,此时非均衡流场和均衡流场的 μ DMFC燃料供给及时,反应物传质充分, μ DMFC的输出性能稳定。随着电流的增加,流场内产生的小气泡增多,且随着气泡数量的增加,相邻的气泡在周围压力的作用下,开始发生聚并,形成弹状流,进而形成段塞流,甚至会堵塞沟道,影响燃料电池反应物的传质和扩散,这与实时观测的阳极流场内气泡运动过程一致。由于非均衡沟道改变了气泡的受力和运动形态,更有利于气泡的排出,减缓了均衡沟道中气泡堵塞的问题,提高了 μ DMFC的输出性能。当 μ DMFC水平放置时,非均衡流场的 μ DMFC峰值功率比均衡流场的 μ DMFC峰值功率提高约33%(图8(a));而当 μ DMFC竖直放置时,非均衡流场的 μ DMFC峰值功率比均衡流场的仅高出约14%(图8(b))。这主要是因为非均衡流场的 μ DMFC水平放置和竖直放置时,其输出性能基本一致(图9(a));而均衡流场的 μ DMFC竖直放置时,其峰值功率比水平放置提高约17%(图9(b))。这也说明燃料电池竖直放置在一定程度上也可以改善反应物的传质和扩散,提高燃料电池的输出性能。燃料电池竖直放置时,液体由于重力的作用位于沟道的下方,并且其受到上方沟道液体的压力,使得燃料横向扩散更充分,更有利于燃料向催化层的传质;另一方面,气泡由于浮力的作用更易于向上运动(出口方向),即更有利于气泡排出。因此,燃料电池竖直放置时能减小气泡堵塞,提高其输出性能。

4 结论

本文通过实验方法研究了不同流场结构对 μ DMFC输出性能的影响。设计了均衡流场和非均衡流场两种结构的 μ DMFC,搭建了监测燃料电池流场特性和输出性能的测试系统,对比了水平放置和竖直放置两种放置方式下均衡流场和非均衡流场的 μ DMFC输出性能。实验结果表明,当 μ DMFC水平放置时,非均衡流场的 μ DMFC峰值功率比均衡流场的 μ DMFC提高约33%,即非均衡蛇形流场更加有利于反应物

的传质和扩散,能够显著提高燃料电池的输出性能;燃料电池竖直放置时,燃料和气泡的受力发生改变,有利于气泡的排出,当均衡流场的 μ DMFC竖直放置时,其峰值功率比水平放置提高约17%。

参考文献 (References)

- [1] Nguyen N T, Chan S H. Micromachined polymer electrolyte membrane and direct methanol fuel cells—A review [J]. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2006, 16: R1-R12.
- [2] Xiong Y Q. Present status and prospect of fuel cells [J]. *Energy-Saving and Environment-Protection Technology*, 2003, 3: 37-39.
- [3] Yao S C, Tang X D, Hsieh C C, et al. Micro-electro-mechanical systems (MEMS)-based micro-scale direct methanol full cell development [J]. *Energy*, 2006, 31: 636-649.
- [4] Kamitani A, Morishita S, Kotaki H, et al. Improved fuel use efficiency in microchannel based DMFC using a hydrophilic macroporous layer [J]. *J Power Sources*, 2009, 187: 148-155.
- [5] Lu G Q, Wang C Y. Development of micro direct methanol fuel cells for high power applications[J]. *J Power Sources*, 2005, 144: 141-145.
- [6] Kamarudin S K, Daud W R W, Ho S L, et al. Overview on the challenges and developments of micro-direct methanol fuel cells (DMFC)[J]. *J Power Sources*, 2007, 163: 743-754.
- [7] 汤小川, 张宇峰, 张博, 等. 基于 MEMS 技术的微型直接甲醇燃料电池的设计与制作[J]. *纳米技术与精密工程*, 2009, 7(1): 76-80. Tang Xiaochuan, Zhang Yufeng, Zhang Bo, et al. *Nanotechnology and Precision Engineering*, 2009, 7(1): 76-80.
- [8] 杨来侠, 黄韬. 直接甲醇燃料电池双极板的研究进展 [J]. *电子设计工程*, 2009, 17(4): 118-120. Yang Laixia, Huang Tao. *Electronic Design Engineering*, 2009, 17(4): 118-120.
- [9] 尹本浩, 何雅玲, 李相霖, 等. 直接液体甲醇燃料电池流场组织行为研究(II)双极板交错布置新方案[J]. *太阳能学报*, 2008, 29(10): 1247-1251. Yin Benhao, He Yaling, Li Xianglin, et al. *Acta Energiæ Solaris Sinica*, 2008, 29(10): 1247-1251.
- [10] Tuber K, Oedegaard A, Hermann M, et al. Investigation of fractal flow-field in portable proton exchange membrane and direct methanol fuel cell[J]. *J Power Sources*, 2004, 131: 175-181.

(责任编辑 齐志红)