

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学号: 19920111152810

UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

微型直接甲醇燃料电池用 Pt 催化剂的制备
研究

Study and Fabrication on the Pt catalyst of Micro Direct
Methanol Fuel Cell

赵祖光

指导教师姓名: 郭航 教授

专 业 名 称: 机械设计及其理论

论文提交日期: 2014 年 月

论文答辩时间: 2014 年 月

学位授予日期: 2014 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2014 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

摘要

微型直接甲醇燃料电池 (Micro Direct Methanol Fuel Cell, 简称 μ -DMFC) 具有发电效率高、体积和重量比能量密度高、燃料补给方便、储存携带方便、环境污染小等优点, 使其成为在便携式电子设备上最具应用前景的新能源之一。燃料电池也是一种通过电化学反应, 持续地将燃料和氧化剂的化学能直接转化成电能的发电装置, 而微型直接甲醇燃料电池 (μ -DMFC) 是直接利用甲醇作为阳极燃料的质子交换膜燃料电池, 它具有工作时间长, 工作温度低, 甲醇来源丰富且存储方便, 易于微型化和集成, 以及产物对环境污染小等优点, 是最有希望替代便携式电子设备中使用的传统电源的新型电源之一。

首先, 本文首先以 μ -DMFC 为研究对象, 结合传统燃料电池的数学理论和微尺度流体力学, 建立了电池的数学模型。介绍了直接甲醇燃料电池的基本理论和内部传输机理。

其次, 根据动量守恒、质量守恒以及电化学、微尺度流体学, 分析了电池温度、甲醇溶液浓度、扩散层和催化层结构参数对 μ -DMFC 性能的影响。我们运用 CFD 软件 COMSOL Multiphysics 对模型进行计算, 得出如下结果: 相对于催化层而言, 电池性能在很大程度上依赖于扩散层的参数。在一定范围内, 扩散层和催化层的孔隙率适当的增大有益于电池性能提高。

最后, 铂族金属纳米材料是燃料电池、石油化工等领域中广泛使用的催化剂, 进一步提高其催化活性、稳定性和利用效率一直是相关领域的重大科学问题和关键工程技术问题。本文提出针对溅射法和电化学沉积法来制备 Pt-C 催化剂, 并对这两种方法制备的 Pt-C 催化剂的催化性能进行了分析和比较。

关键词: μ -DMFC; Pt 催化剂; COMSOL Multiphysics

Abstract

Micro Direct Methanol Fuel Cell (μ -DMFC) with high efficiency, high volume and weight ratio capacity density, convenient fuel supplies, storage easy to carry, small environment pollution, etc. is one of the most application prospect of new energy in portable electronic devices. Fuel cell is a kind of energy power generation devices, by electrochemical reaction which, persistently transforms the chemical energy of the fuel and oxidant directly into electrical energy. While micro direct methanol fuel cell (μ - DMFC) which directly uses methanol as anode fuel is a proton exchange membrane fuel cell, and it has a long working hours, low working temperature, methanol is plentiful and storage is convenient, easy to miniaturization and integration, and small pollution to the environment. It is one of the most promising alternative types of power supply to traditional power supply used in portable electronic devices.

First of all, this article puts μ -DMFC as the research object, combines traditional mathematical theory of fuel cells with micro-scale fluid mechanics, establishes the mathematical model of the battery and introduces the basic theory and the internal transmission mechanism of the direct methanol fuel cell.

Second , according to the conservation of momentum, conservation of mass and electrochemical, micro-scale fluid study, the model analyses the battery temperature, concentration of methanol solution, the performance of μ -DMFC influence from structural parameters of diffusion layers and catalyst layers. We use CFD software COMSOL Multi-physics to calculate the model, and get the following results: relative to the catalyst layer, battery performance is largely dependent on the parameters of the diffusion layer. Within a certain range, appropriate increase of the diffusion layers and catalyst layers' porosity is beneficial to the battery performance improvement.

Finally, platinum group metal nanometer materials is the catalyst, widely used in fuel cell, petrochemical and other fields , to further improve the catalytic activity,

stability and efficiency has been the important scientific problems and key engineering problems of the related areas. This paper uses the sputtering method and electrochemical deposition method for the preparation of Pt-C catalyst, and analyzes and compares the catalytic performance of Pt-C catalyst prepared by the two kinds of methods.

Key words: μ -DMFC; Pt catalyst; COMSOL Multiphysics

厦门大学博硕士论文摘要库

目 录

摘 要.....	1
Abstract.....	11
第一章 绪论	1
1.1 引言.....	1
1.2 微型直接甲醇燃料电池.....	3
1.2.1 燃料电池原理.....	3
1.2.2 燃料电池的分类.....	4
1.2.3 μ -DMFC 的应用.....	5
1.3 μ -DMFC 的研究进展.....	7
1.4 膜电极.....	9
1.4.1 扩散层.....	9
1.4.2 催化层.....	10
1.4.3 质子交换膜.....	11
1.5 论文的研究思路及论文结构.....	12
1.5.1 选题的意义.....	12
1.5.2 主要研究内容.....	13
第二章 直接甲醇燃料电池的基本理论	14
2.1 μ -DMFC 的基本结构和工作原理.....	14
2.1.1 μ -DMFC 的工作原理.....	14
2.1.2 μ -DMFC 的基本结构.....	15
2.1.3 μ -DMFC 的极化现象分析.....	16
2.2 μ -DMFC 电极内的传输.....	18
2.2.1 有效扩散率.....	18
2.2.2 极限电流密度.....	21
2.2.3 浓度对电压的影响.....	22
2.2.4 浓度对反应速率的影响.....	23
2.3 μ -DMFC 流场结构中的传输.....	24
2.3.1 燃料在极板间的流动.....	24
2.3.2 流场沟道中的质量传输.....	25
2.3.3 沟道到电极的质量传输.....	27
2.4 小结.....	27
第三章 直接甲醇燃料电池的数值模拟	27
3.1 序言.....	29
3.2 数值模拟方向的研究现状.....	29

3.3 直接甲醇燃料电池模型的建立	31
3.3.1 原理和模型介绍.....	31
3.3.2 模型的基本假设.....	32
3.4 模型的控制方程	33
3.4.1 动量守恒.....	33
3.4.2 质量守恒.....	36
3.4.3 物质守恒.....	37
3.4.4 电化学反应速率.....	40
3.4.5 电荷守恒.....	41
3.5 边界条件	42
3.5.1 入口边界条件.....	42
3.5.2 出口边界条件.....	42
3.5.3 内部边界条件.....	43
3.6 模型参数	43
3.7 结果及分析	44
3.7.1 反应物和生成物在电池内的分布.....	44
3.7.2 催化层厚度对电池性能的影响.....	47
3.7.3 扩散层厚度对电池性能的影响.....	48
3.7.4 催化层孔隙率对电池性能的影响.....	49
3.7.5 扩散层孔隙率对电池性能的影响.....	50
3.8 模型与实验结果的对比	50
3.9 小结	52
第四章 微型直接甲醇燃料电池用 Pt 催化剂的制备研究.....	53
4.1 序言	53
4.2 燃料电池用 Pt 催化剂的制备技术	53
4.2.1 浸渍还原法.....	53
4.2.2 胶体铂溶胶法.....	54
4.2.3 离子交换法.....	54
4.2.4 H_2PtCl_6 直接还原法	54
4.2.5 真空溅射法.....	55
4.3 溅射法制备 Pt 纳米催化剂	55
4.3.1 碳纸的预处理.....	55
4.3.2 溅射贵金属 Pt	56
4.3.3 物理测试与表征.....	57
4.3.4 电化学表征.....	60
4.4 电化学沉积法制备 Pt 纳米催化剂	62
4.4.1 电化学沉积的优势.....	62
4.4.2 Pt 纳米催化剂的制备	63
4.4.3 XRD 分析	64
4.4.4 电化学表征.....	64
4.5 两种催化剂对甲醇氧化的电催化活性	65
4.6 小结	68
第五章 总结与展望	69

5.1 总结	69
5.2 展望	70
参 考 文 献	71
攻读硕士学位期间的科研成果	77
致 谢	78

厦门大学博硕士论文摘要库

Contents	
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Foreword	1
1.2 Micro direct methanol fuel cells	3
1.2.1 Principle of Fuel Cell.....	3
1.2.2 The Classification of The Fuel Cell.....	4
1.2.3 The Application of μ -DMFC.....	5
1.3 The Research Progress of μ-DMFC	7
1.4 Membrane Electrode	9
1.4.1 Diffusion Layer.....	9
1.4.2 Catalytic Layer.....	10
1.4.3 Proton Exchange Membrane.....	11
1.5 Content and Organizational Structure of The Paper	12
1.5.1 The Meaning of the Topic.....	12
1.5.2 Main Research Contents.....	13
Chapter 2 The basic Theory of Direct Methanol Fuel Cells	14
2.1 The Basic Structure and Working Principle of μ-DMFC	14
2.1.1 The Working Principle of μ -DMFC.....	14
2.1.2 The Basic Structure of μ -DMFC.....	15
2.1.3 The Polarization Analysis of μ -DMFC.....	16
2.2 The Transmission in Electrode of μ-DMFC	18
2.2.1 Effective Diffusivity.....	18
2.2.2 Limiting Current Density.....	21
2.2.3 The Influence of Concentration on The Voltage.....	22
2.2.4 The Influence of Concentration on The Reaction Rate.....	23
2.3 The Transmission in Flow Field Fstructure of μ-DMFC	24
2.3.1 The Fuel Flow between The Plates.....	24
2.3.2 The Mass Transmission of in The Channel.....	25
2.3.3 The Mass Transmission of The Channel to The Electrode.....	27
2.4 Summary	27
Chapter 3 The Numerical Simulation of The Direct Methanol Fuel Cells	27
3.1 Foreword	29
3.2 Research Status	29
3.3 The Establishment of a μ-DMFC Model	31
3.3.1 Introduced of The Principle and Model.....	31

3.3.2 The Basic Assumptions of The Model	32
3.4 Control Equations of The Model	33
3.4.1 Conservation of Momentum	33
3.4.2 Conservation of Mass	36
3.4.3 Conservation of Matter	37
3.4.4 Electrochemical Reaction Rate	40
3.4.5 Conservation of Charge	41
3.5 The Boundary Condition.....	42
3.5.1 Inlet Boundary Condition	42
3.5.2 Outlet Boundary Condition.....	42
3.5.3 The Internal Boundary Condition	43
3.6 Model Parameters	43
3.7 The Results and Analysis.....	44
3.7.1 The Distribution of The Reactants and Products Within The Cell.....	44
3.7.2 The Influence of Catalytic Layer Thickness on The Battery Performance	47
3.7.3 The Influence of Diffusion Layer Thickness on The Battery Performance	48
3.7.4 The Influence of Catalytic Layer Porosity on The Battery Performance	49
3.7.5 The Influence of Diffusion Layer Porosity on The Battery Performance	50
3.8 Compared With The Experimental Results of Model	50
3.9 Summary.....	52
Chapter 4 The preparation of micro direct methanol fuel cell with Pt catalyst research.....	53
4.1 Foreword.....	53
4.2 Fuel Cell Technology With Pt Catalyst Preparation.....	53
4.2.1 Impregnation Reduction Method	53
4.2.2 Colloidal Platinum Sol-gel Method	54
4.2.3 Ion Exchange Method	54
4.2.4 Direct Reduction Process of H ₂ PtCl ₆	54
4.2.5 Vacuum Sputtering Method	55
4.3 Sputtering Prepared Pt Nanometer Catalyst	55
4.3.1 Pretreatment of Carbon Paper	55
4.3.2 Sputtering Pt.....	56
4.3.3 Physical Testing and Characterization	57
4.3.4 Electrochemical Characterization	60
4.4 Electrochemical Deposition of Pt Nanoparticles Catalyst.....	62
4.4.1 The Advantage of Electrochemical Deposition	62
4.4.2 The preparation of Pt Nanometer Catalyst.....	63
4.4.3 XRD Analysis	64

4.4.4 Electrochemical Characterization	64
4.5 Two Kinds of Catalysts for Methanol Oxidation Catalytic Activity.....	65
4.6 Summary.....	68
Chapter 5 Conclusion and Prospect	69
5.1 Conclusion	69
5.2 Prospect.....	70
References	71
Publications	77
Acknowledgements.....	78

厦门大学博硕士论文摘要库

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts 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.

厦门大学博硕士论文摘要库