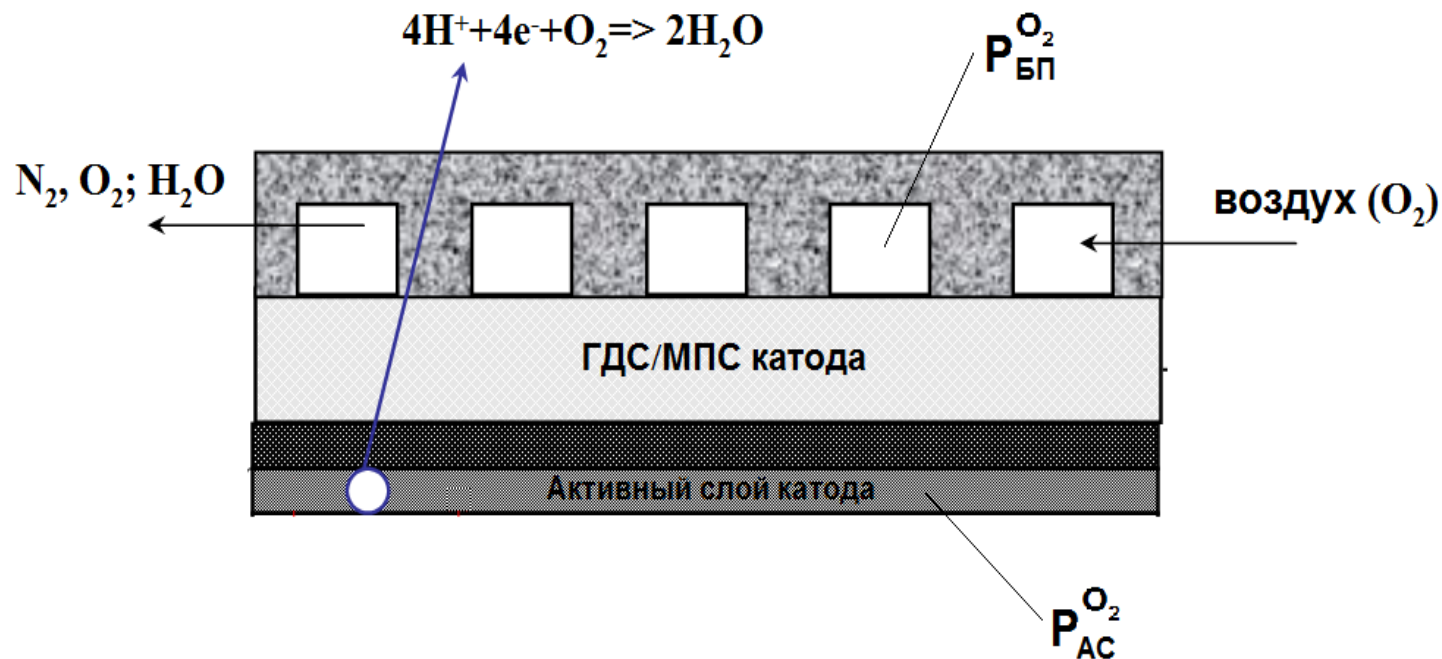


## Устойчивое стресс тестирование методом циклирования МЭБ с NiSPeC 13100 в ТЭ водород-воздух

Для учета транспортных сопротивлений на катоде вводится разграничение между давлением кислорода  $P_{O_2 \text{ БП}}$  в каналах БП и давлением кислорода  $P_{O_2 \text{ АС}}$  в активном слое катода. Приведём принципиальную схему для пояснения:



Основные уравнения для расчета омических, транспортных и активационных потерь в процессе УСТ.

$$U_{ТЭ} = U^{\circ} + RT/nF \ln(P^{1/2}P_{H_2}/P_{H_2O}) - \eta - iR_{ОМ}, \quad (1)$$

перенапряжение  $\eta$  на катоде равно

$$\eta = \eta_{трO_2} + \eta_{O_2}, \quad (2)$$

где  $\eta_{O_2}$  – активационное и  $\eta_{трO_2}$  – транспортное перенапряжение.

В этом случае для тока  $i_{\text{эф}} = i + i_{\text{кросс}}$ , где  $i_{\text{кросс}}$  – ток кроссовера

$$i_{\text{эф}} = i_0 S_{\text{Pt}} g_{\text{Pt}} P_{\text{O}_2}^{\gamma} \exp(\alpha n F / R T \eta_{\text{O}_2}^{\text{БП}}) \quad (4)$$

$$i_{\text{эф}} = i_0 S_{\text{Pt}} g_{\text{Pt}} P_{\text{O}_2}^{\gamma} \exp(\alpha n F / R T \eta_{\text{O}_2}^{\text{АС}}) \quad (3)$$

В этих уравнениях  $S_{\text{Pt}}$  и  $g_{\text{Pt}}$  – удельная поверхность и количество платины на  $1 \text{ см}^2$  АС;  $i_0$  и  $\gamma$  – ток обмена и порядок кислородной реакции. Значение порядка реакции  $\gamma$

$$\gamma = 1 - \left( \frac{2.3 R T}{4 F b_{\text{изм}}} \right) \quad (5),$$

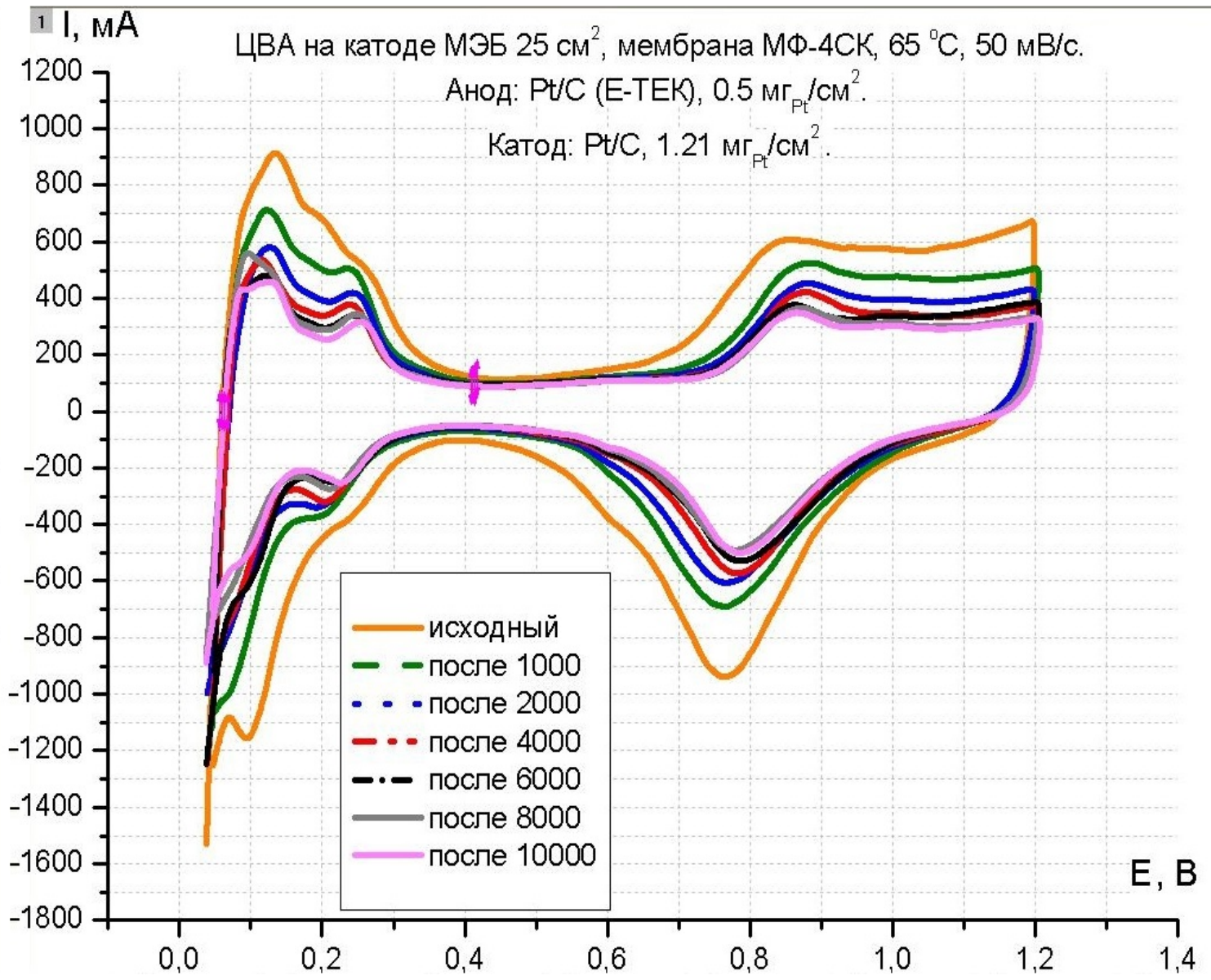
Транспортное сопротивление может быть записано как

$$\eta_{\text{тр}}^{\text{O}_2} = \eta_{\text{O}_2}^{\text{АС}} - \eta_{\text{O}_2}^{\text{БП}} + R T / 2 n F \ln(P_{\text{O}_2}^{\text{БП}} / P_{\text{O}_2}^{\text{АС}}) \quad (6)$$

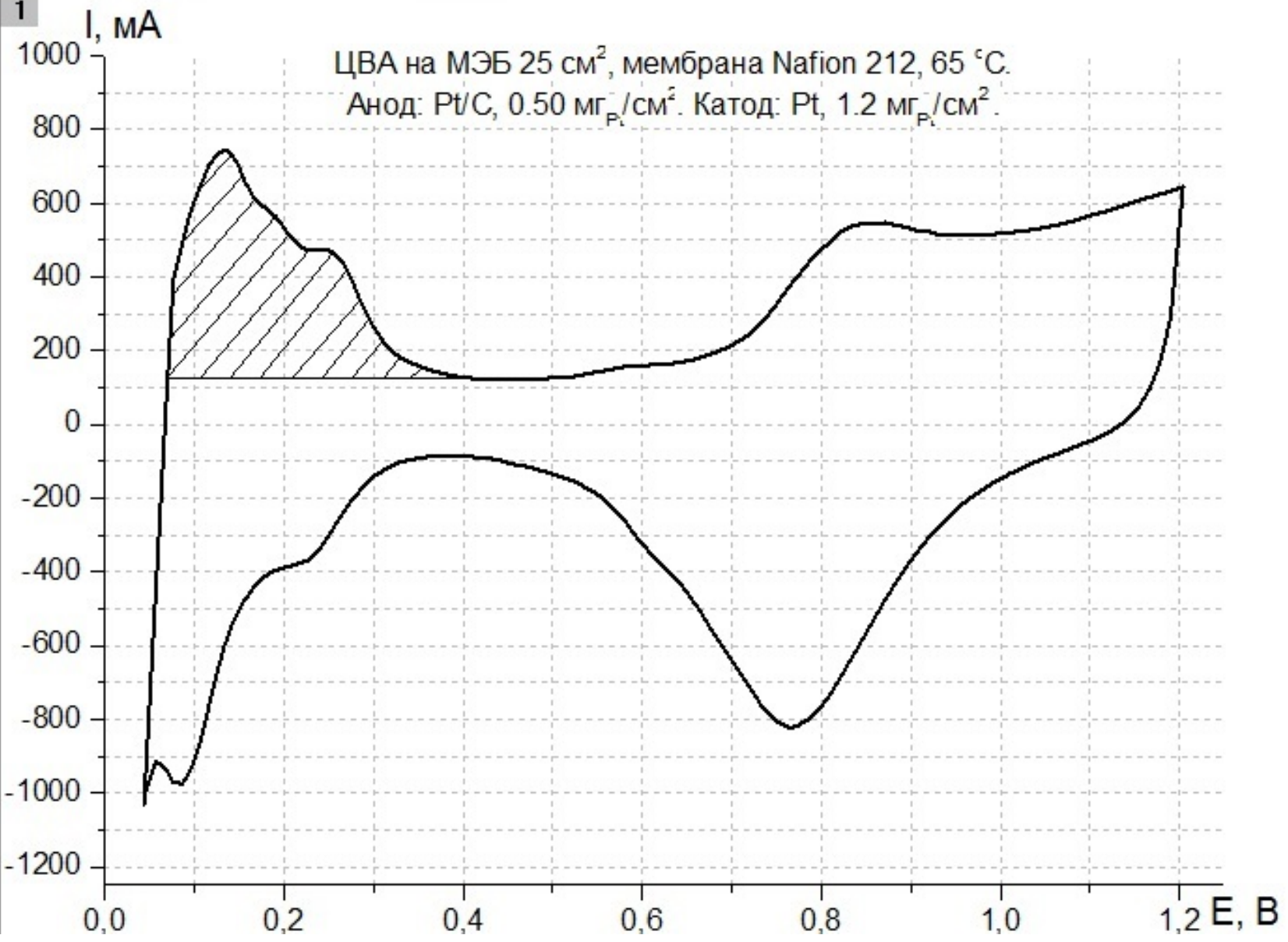
где последний член - потеря напряжения, обусловленная снижением концентрации кислорода от БП до АС.

В области кинетического режима генерации тока  $\eta^{\text{ТР}}_{\text{O}_2}=0$ , а  $P^{\text{БП}}_{\text{O}_2} \approx P^{\text{АС}}_{\text{O}_2}$  и  $\eta^{\text{АС}}_{\text{O}_2} \approx \eta^{\text{БП}}_{\text{O}_2}$ . Проведя обработку данных в координатах  $E_{-iR} - \lg i_{\text{эф}}$ , можно рассчитать  $i_0$  и  $b(2.3RT/\alpha nF)$ . Зная эти значения, можно рассчитать  $P^{\text{АС}}_{\text{O}_2}$  при высоких плотностях тока и определить  $\eta^{\text{ТР}}_{\text{O}_2}$ .

$$P^{\text{АС}}_{\text{O}_2} = \left[ i_{\text{эф}} (P^{\gamma}_{\text{O}_2})^{\alpha/2} / i_0 S_{\text{Pt}} g_{\text{Pt}} \exp(\alpha nF/RT \cdot \eta) \right]^{1/\gamma + \alpha/2} \quad (7)$$



1



	Nafion 212			МФ-4СК		
	Заряд Q, мКл в диапазон е 0,05- 0,4В	S Pt, см2/см2 АС	Площадь катализат ора S Pt, м2/г	Заряд Q, мКл в диапазоне 0,05-0,4В	S Pt, см2/см2 АС	Площадь катализат ора S Pt, м2/г
Перед циклирование м	1940	369	30,8	2662	537	44,8
после 1000 циклов	1512	288	24,0	1984	378	31,5
после 2000 циклов	1211	231	19,2	1489	284	23,6
после 4000 циклов	1069	204	17,0	1350	257	21,4
после 6000 циклов	957	182	15,2	1264	241	20,1
после 8000 циклов	924	176	14,7	1262	240	20,0
после 10000 циклов	848	162	13,5	1133	216	18,0

График снижения электрохимически доступной поверхности платины от количества прошедших циклов

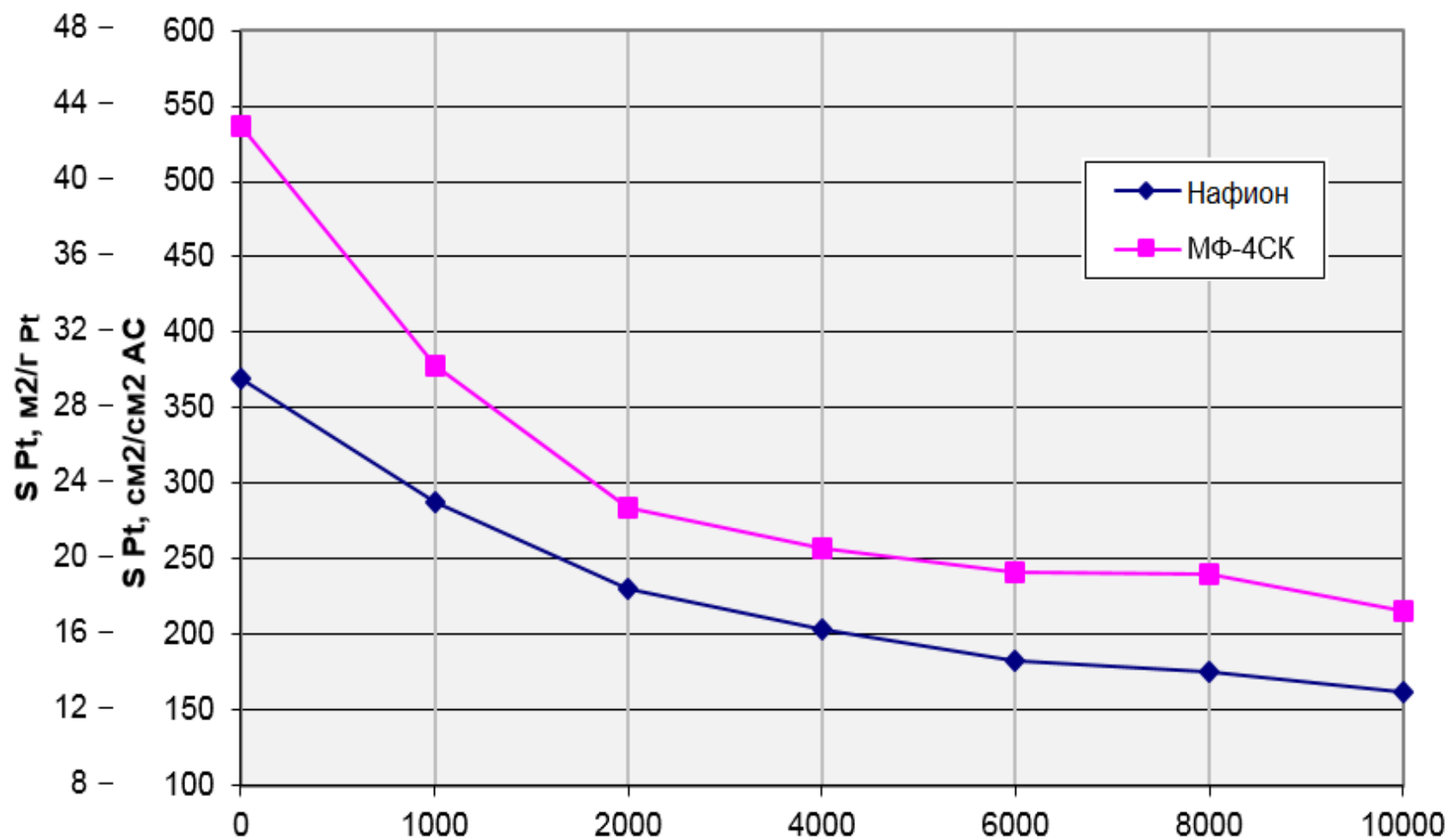
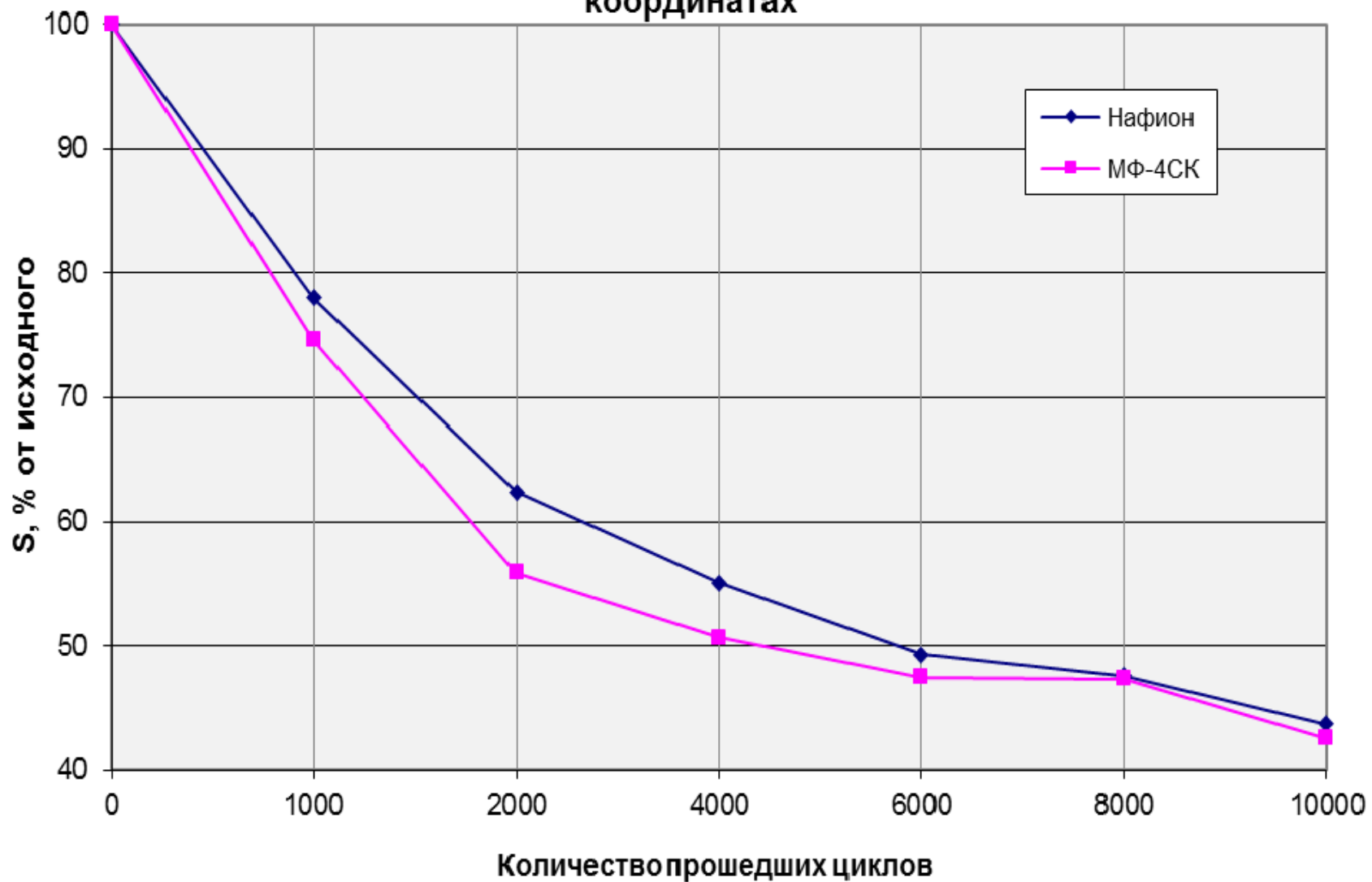
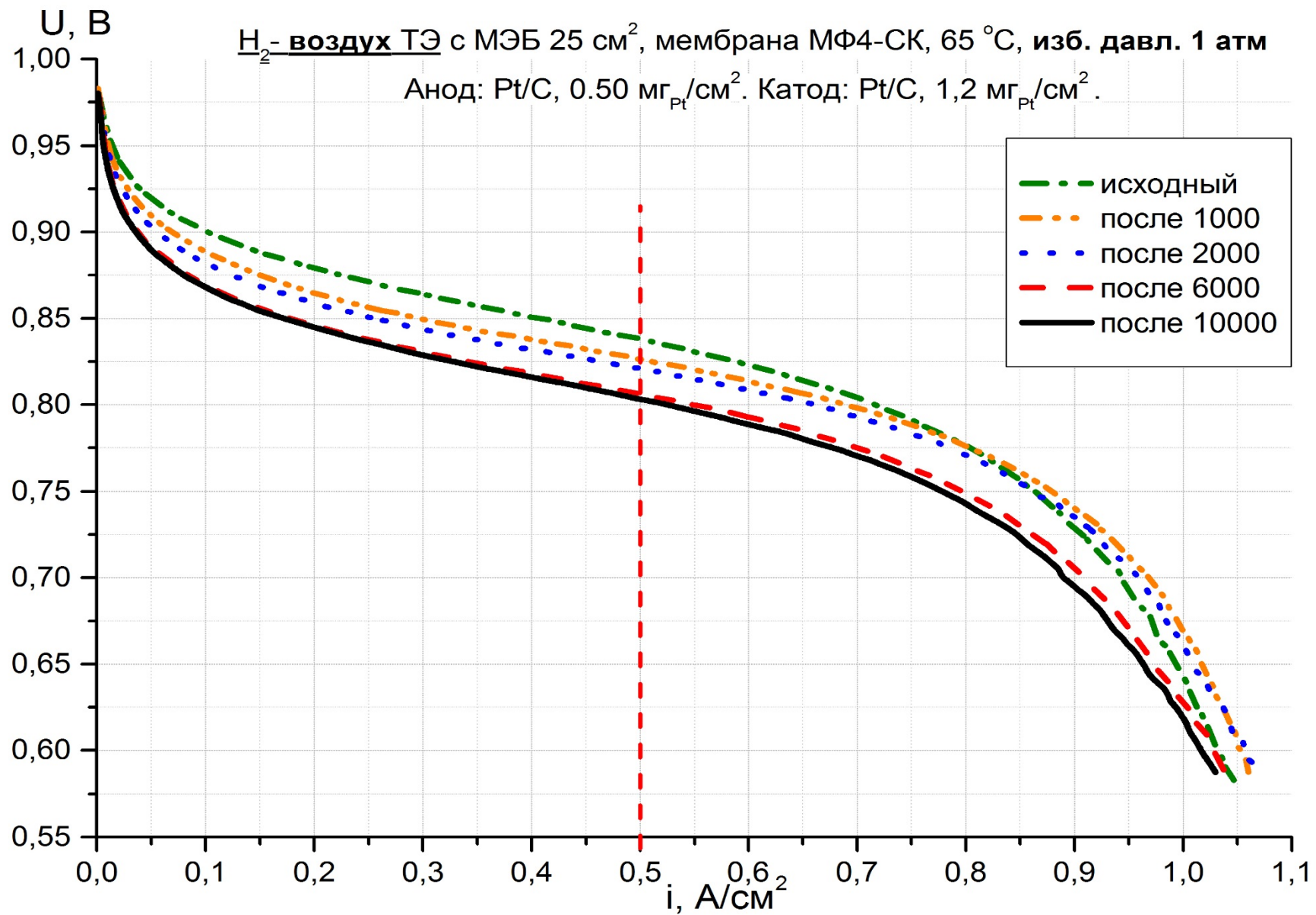
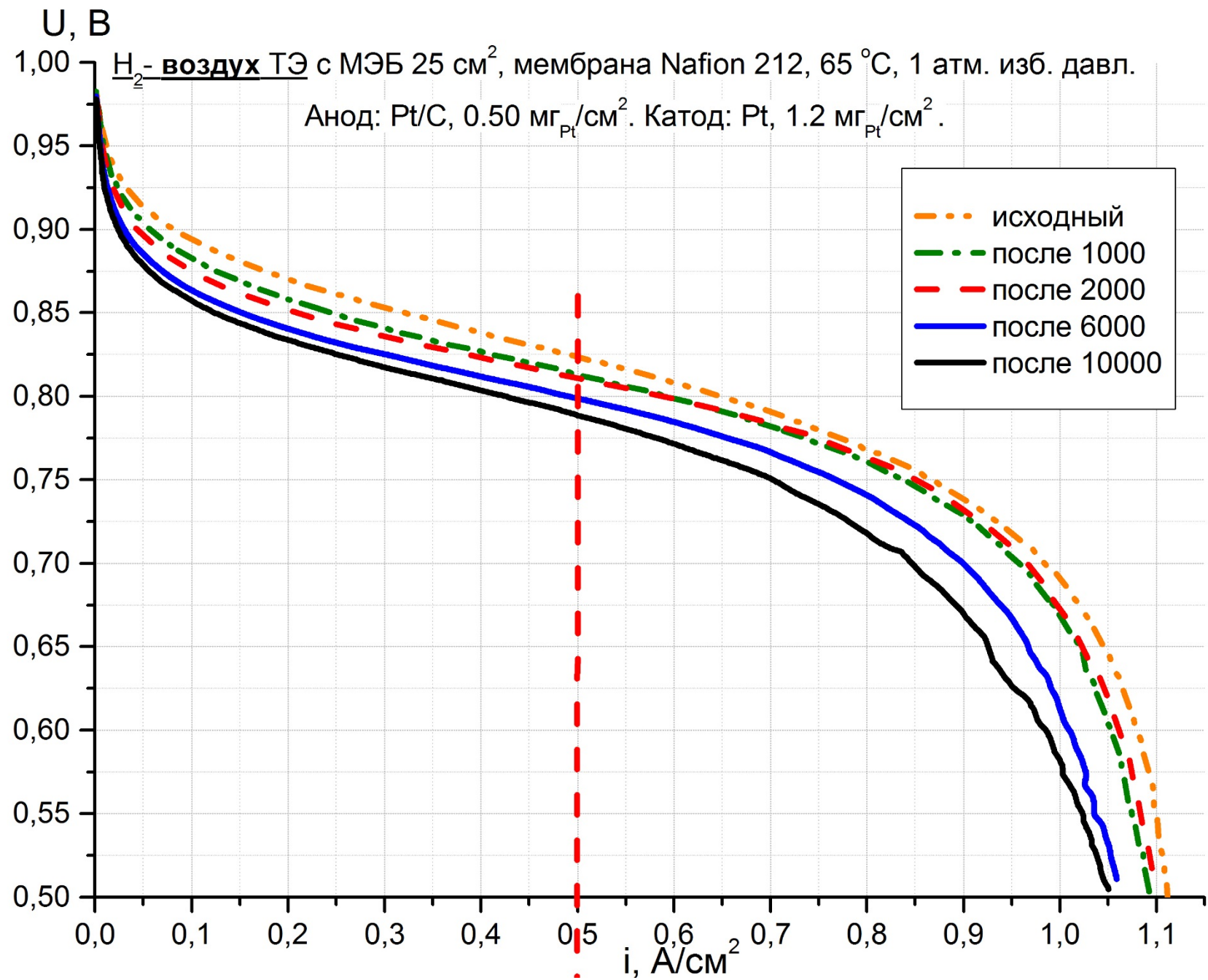




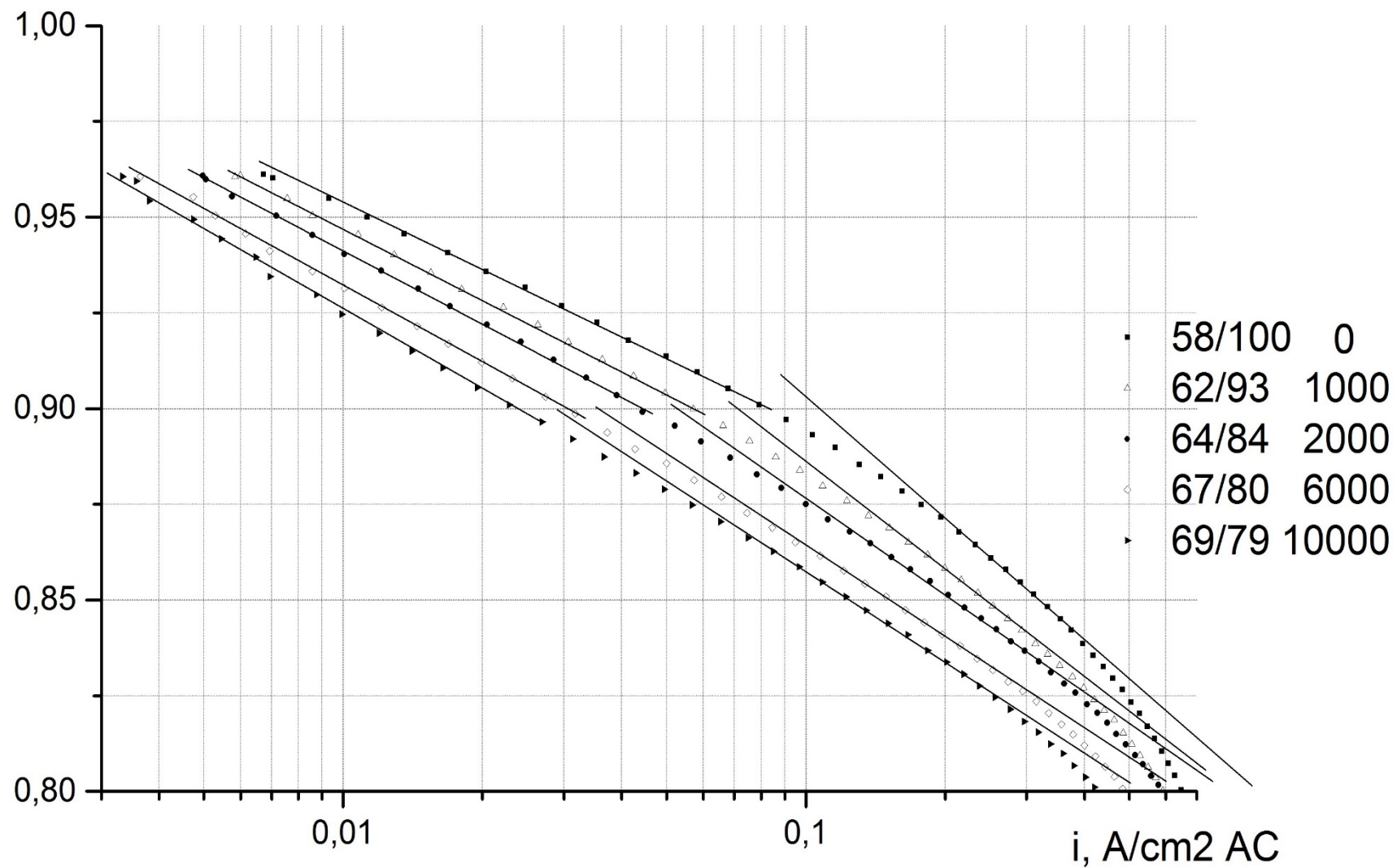
График снижения электрохимически доступной поверхности платины от количества прошедших циклов в обезразмеренных координатах



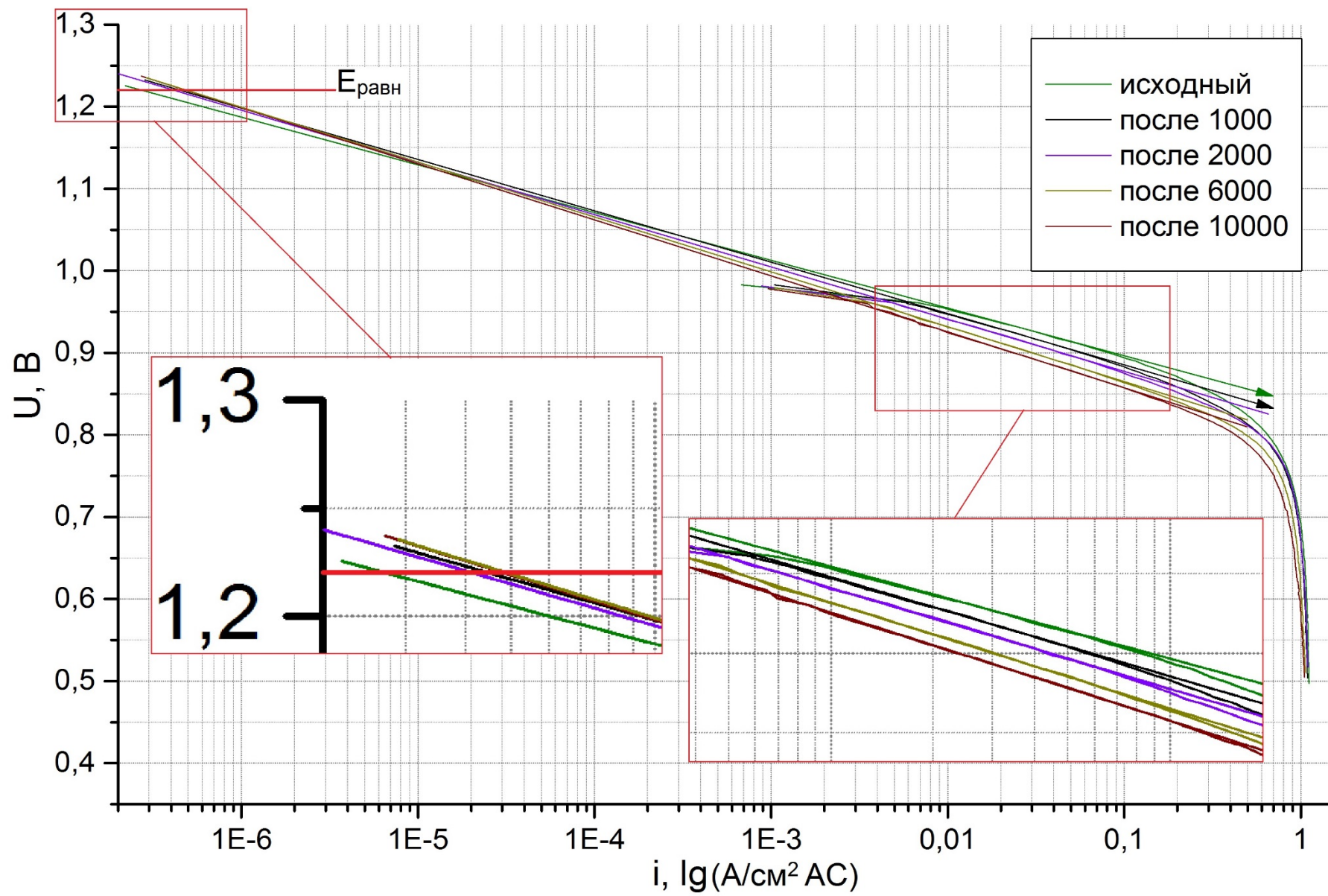




$U_{расч}^{эдс}$ , В Тафелевский наклон с учётом омических потерь и кроссовера  $H_2$  (Нафион)

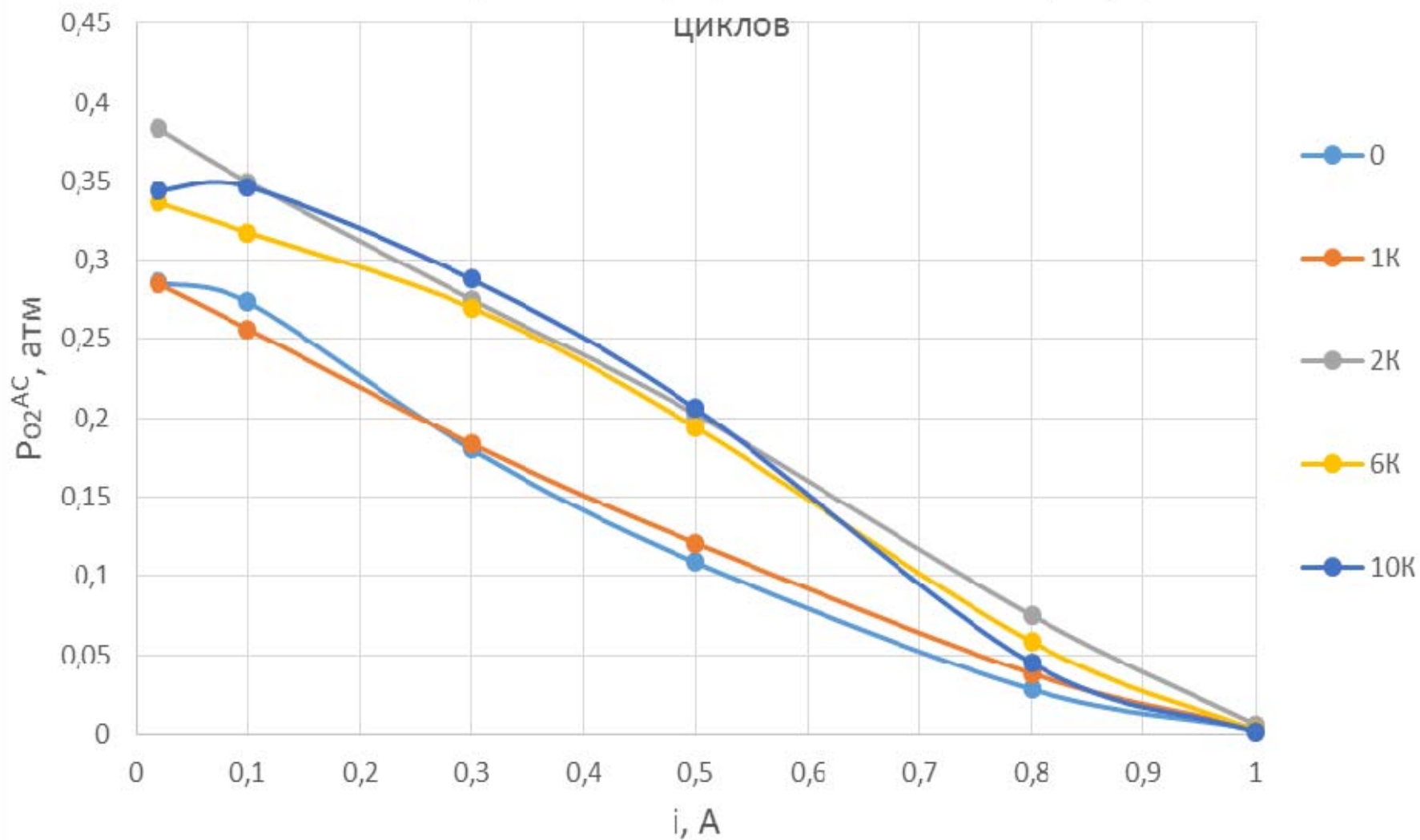




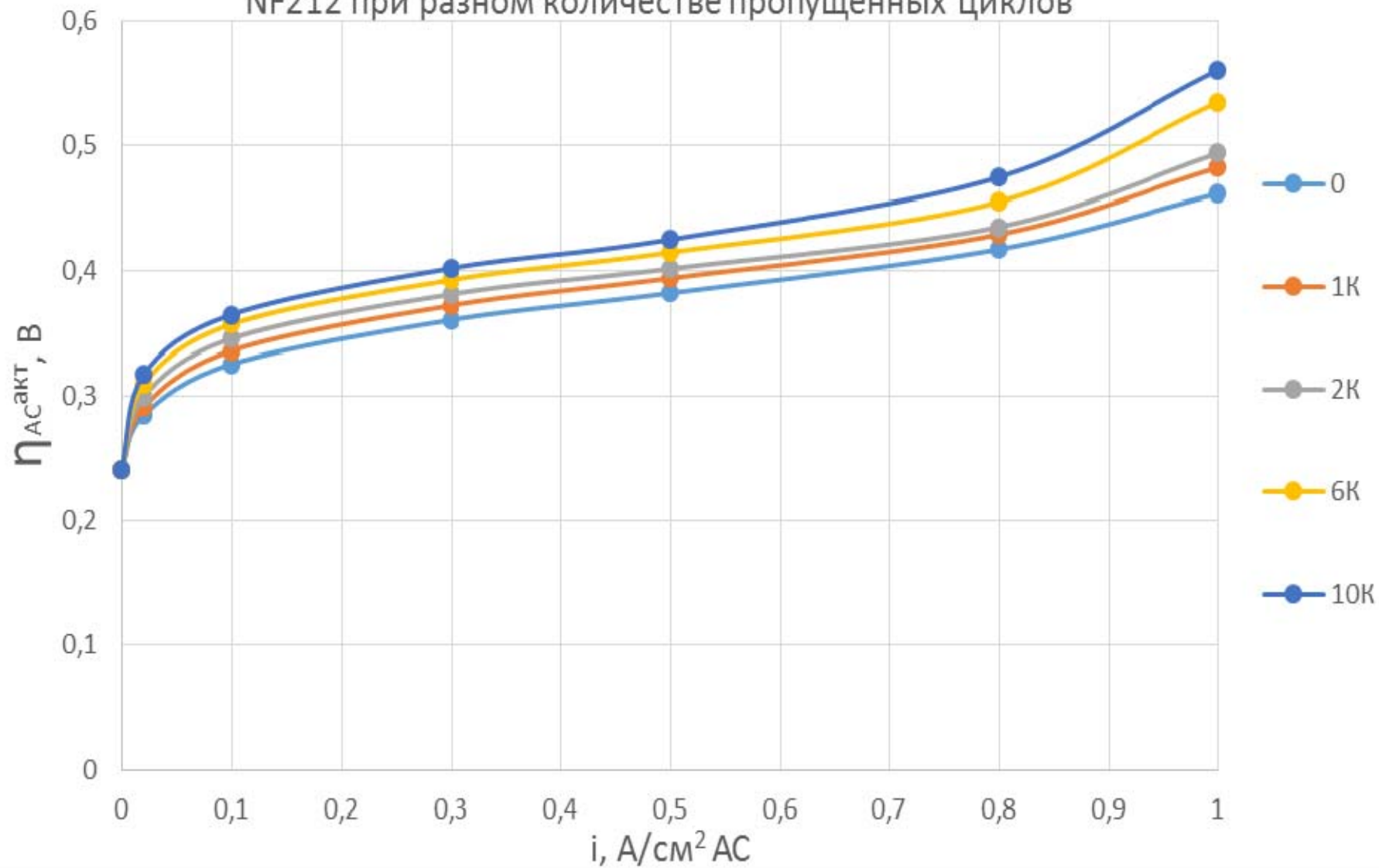


Nafion 212	Плотность тока $i$ , mA/cm <sup>2</sup> AC при 0,9 В	Плотность тока $i$ , A/g Pt при 0,9 В	Плотность тока $i$ , mA/cm <sup>2</sup> Pt при 0,9 В	S Pt, cm <sup>2</sup> /cm <sup>2</sup> AC	Ток обмена $i$ , A/cm <sup>2</sup> AC *10 <sup>7</sup>	Ток обмена $i$ , A/cm <sup>2</sup> Pt *10 <sup>9</sup>	Ток обмена $i$ , A/g Pt *10 <sup>2</sup>
Перед циклированием	82,9	69,1	0,22	369	2,6	0,70	0,78
после 1000 циклов	57,4	47,8	0,20	288	4,37	1,52	1,31
после 2000 циклов	43,8	36,5	0,19	231	4	1,73	1,20
после 6000 циклов	30,8	25,7	0,17	182	4,87	2,39	1,46
после 10000 циклов	24,3	20,3	0,15	162	4,9	2,69	1,47

Зависимость парциального давления кислорода в активном слое от плотности тока для NF212 при разном количестве пропущенных циклов

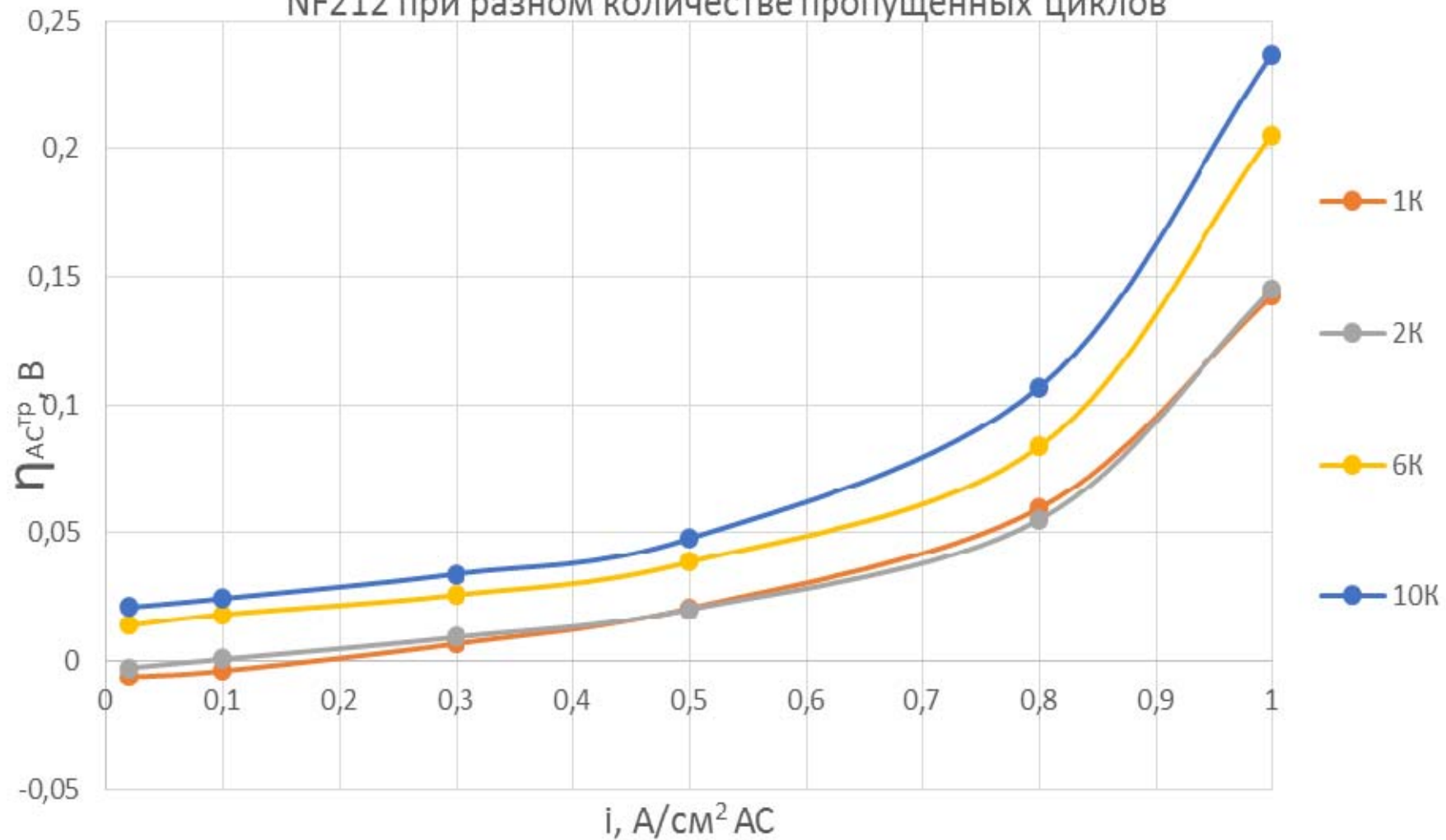


Зависимость активационного перенапряжения от плотности тока для NF212 при разном количестве пропущенных циклов

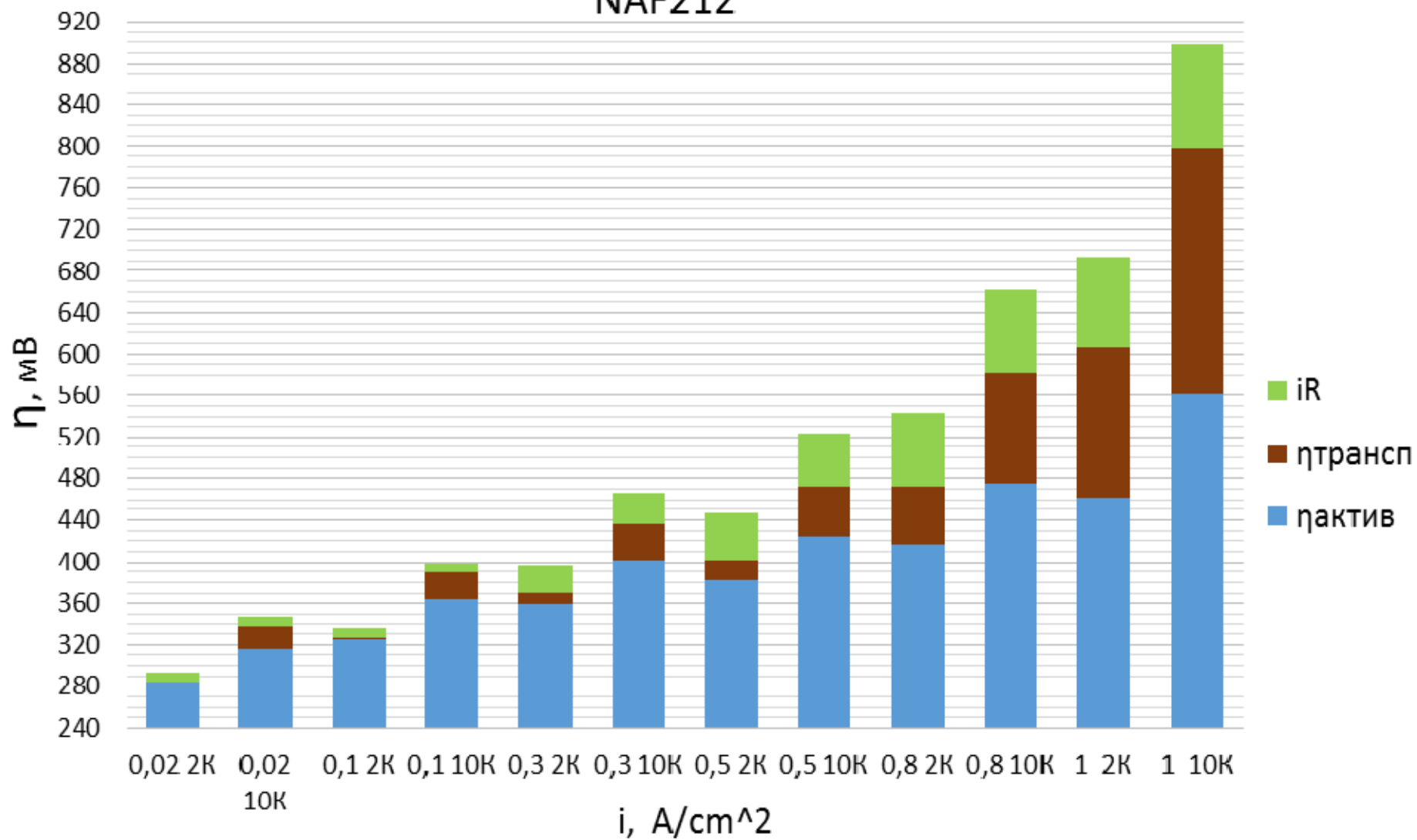




Зависимость транспортного перенапряжения от плотности тока для NF212 при разном количестве пропущенных циклов

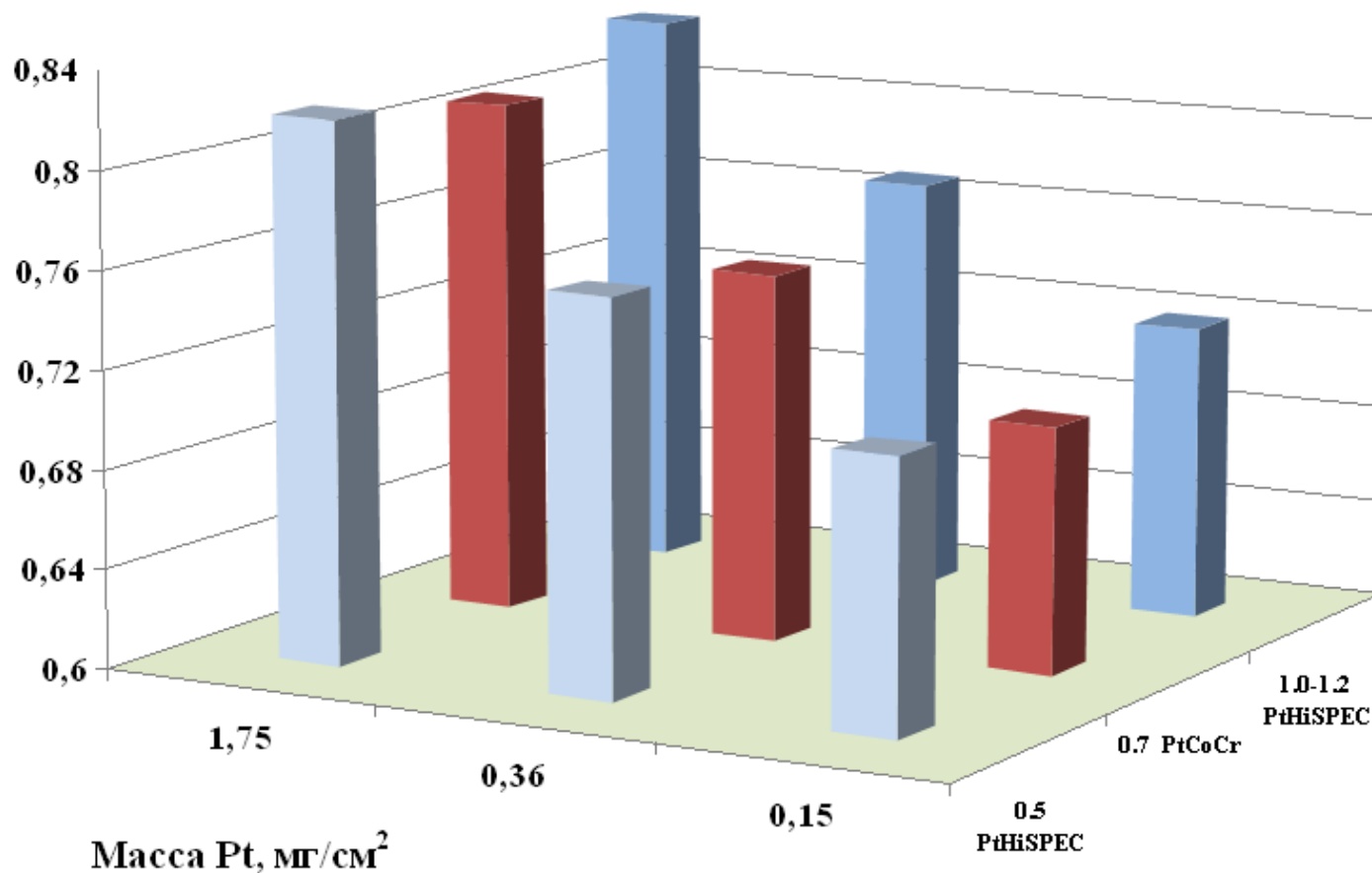


Гистограмма перенапряжений при разных плотностях тока  
NAF212



## Характеристики катодов МЭБ с моноплатиновыми катализаторами NiSPEС и PtCoCr (ИФХЭ)

U, В при  $i = 0,5 \text{ A/cm}^2$



Напряжение на МЭБ (без учета омических потерь) при  $0,5 \text{ A/cm}^2$ .

Испытания проводили на воздухе при 65 °С при давлении 1 атмосфера и на кислороде при давлении 2 атм (1 избыточная). Площадь МЭБ 25см<sup>2</sup>, мембрана Nafion 212. Анод Pt/C 0.5 мг<sub>Pt</sub>/см<sup>2</sup>. Катод 50% PtCoCr, 0.7 мг<sub>Pt</sub>/см<sup>2</sup> и различным соотношением N/C.

отношение N/C	S Pt, м2/г Pt	b, мВ для воздуха при 1 атм/кислорода при 2 атм	ток i, А/см2 АС при U=0,9 В с поправкой, при 1 атм воздуха	ток i, А/см2 АС при U=0,9 В с поправкой, при 2 атм воздуха	ток i, А/см2 АС при U=0,9 В с поправкой при 2 атм O2	ток i, А/см2 АС при U=0,2 В при 1 атм воздуха без поправки	ток i, А/см2 АС при U=0,2 В при 2 атм воздуха без поправки	омические потери, мОм
<b>0,1</b>	17,9	58/70	0,022	0,047	0,117	1,01	1,16	5
<b>0,15</b>	17,0	60/67	0,019	0,043	0,118	1,07	1,22	4,5
<b>0,25</b>	20,5	56/66	0,02	0,052	0,143	1,3	1,47	5
<b>0,4</b>	18,3	54/63	0,017	0,058	0,122	1,25	1,29	4,1
<b>0,5</b>	21,0	57/66	0,019	0,05	0,13	1,1	1,24	4,6
<b>0,6</b>	18,7	54/67	0,02	0,053	0,119	1,12	1,24	5,1
<b>0,8</b>	-	56/65	0,018	0,042	0,128	1,06	1,21	5,4
<b>1</b>	19,5	58/70	0,023	0,068	0,187	1,15	1,2	5,6
<b>1,2</b>	25,4	63/77	0,015	0,03	0,091	0,64	0,7	6,1
<b>1,4</b>	19,1	56/65	0,017	0,036	0,118	0,73	0,83	4,6

Зависимость омического сопротивления от количества N/C

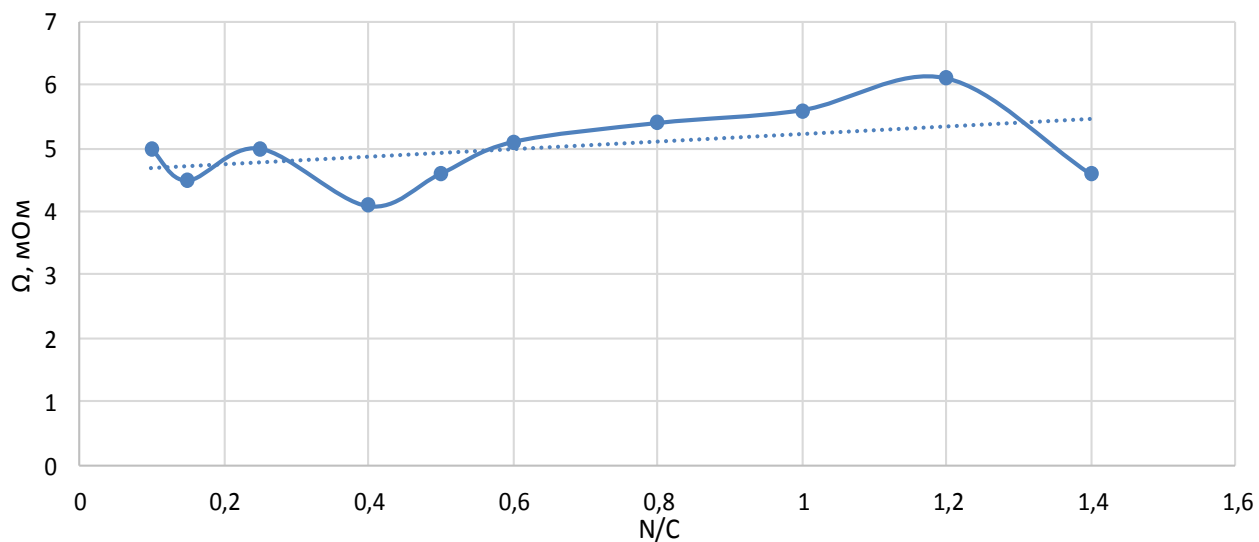
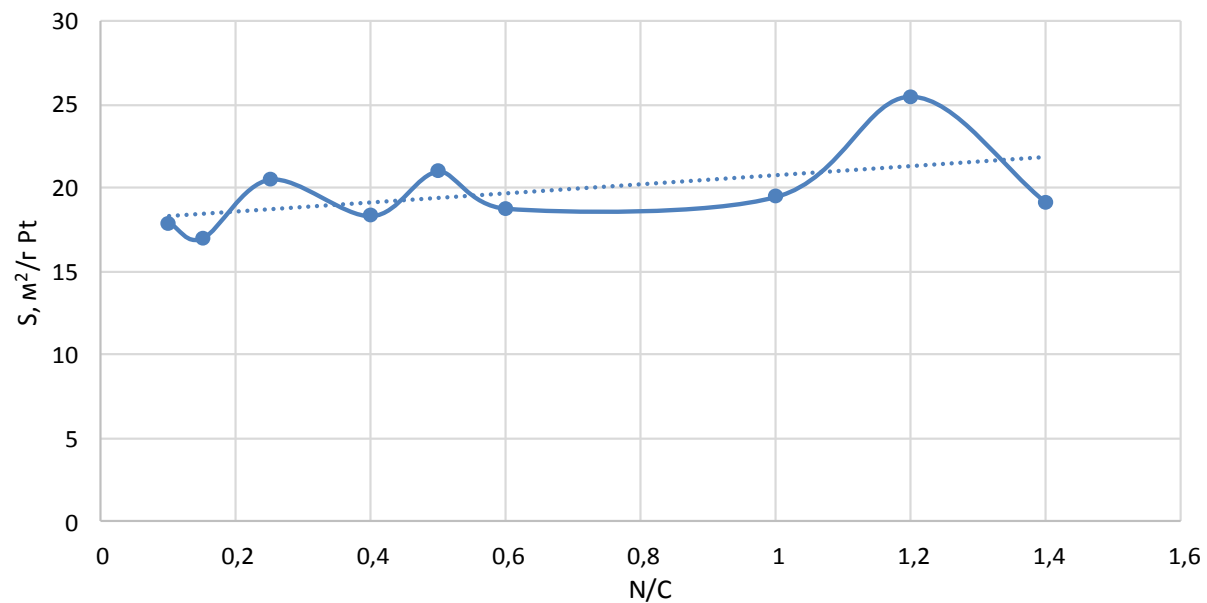
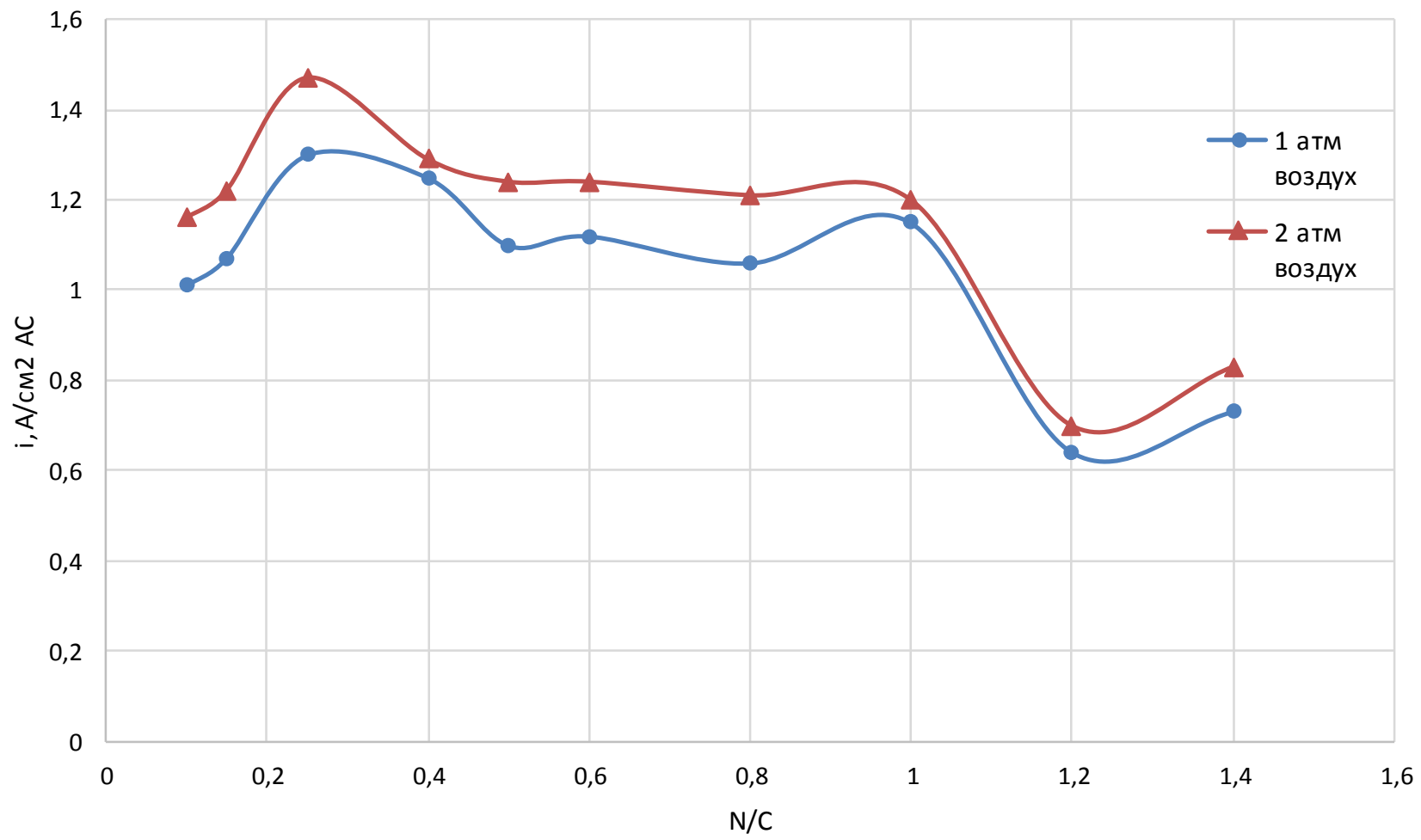


График изменения площади катализатора,  $\text{м}^2/\text{г Pt}$  с изменением отношения N/C



Зависимость плотности тока при  $U=0,2$  В от соотношения  $N/C$



Зависимость плотности тока при  $U=0,9$  В от соотношения  $N/C$

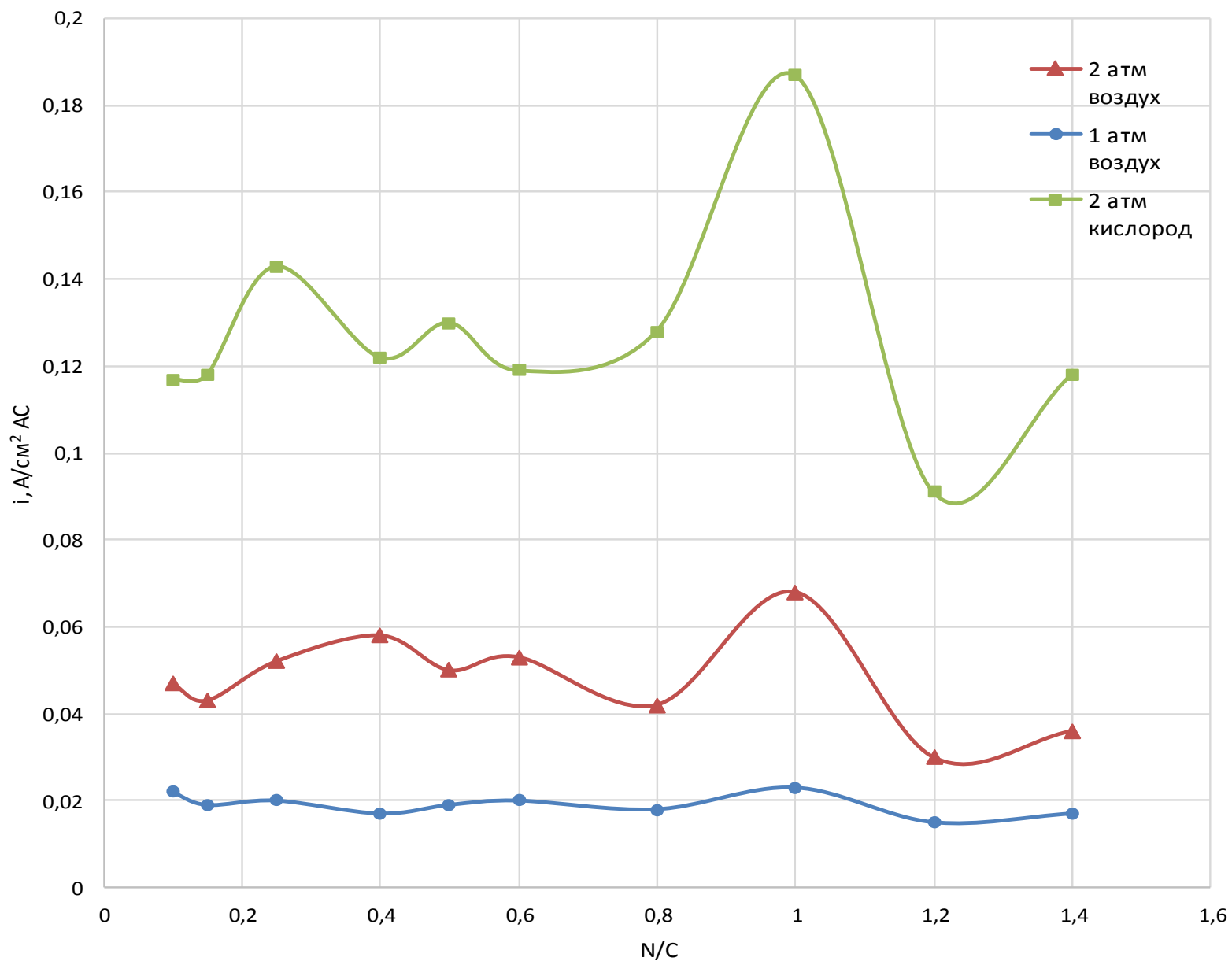


График зависимости U, В от кол-ва циклов при  $i=0,1 \text{ A/cm}^2 \text{ AC}$

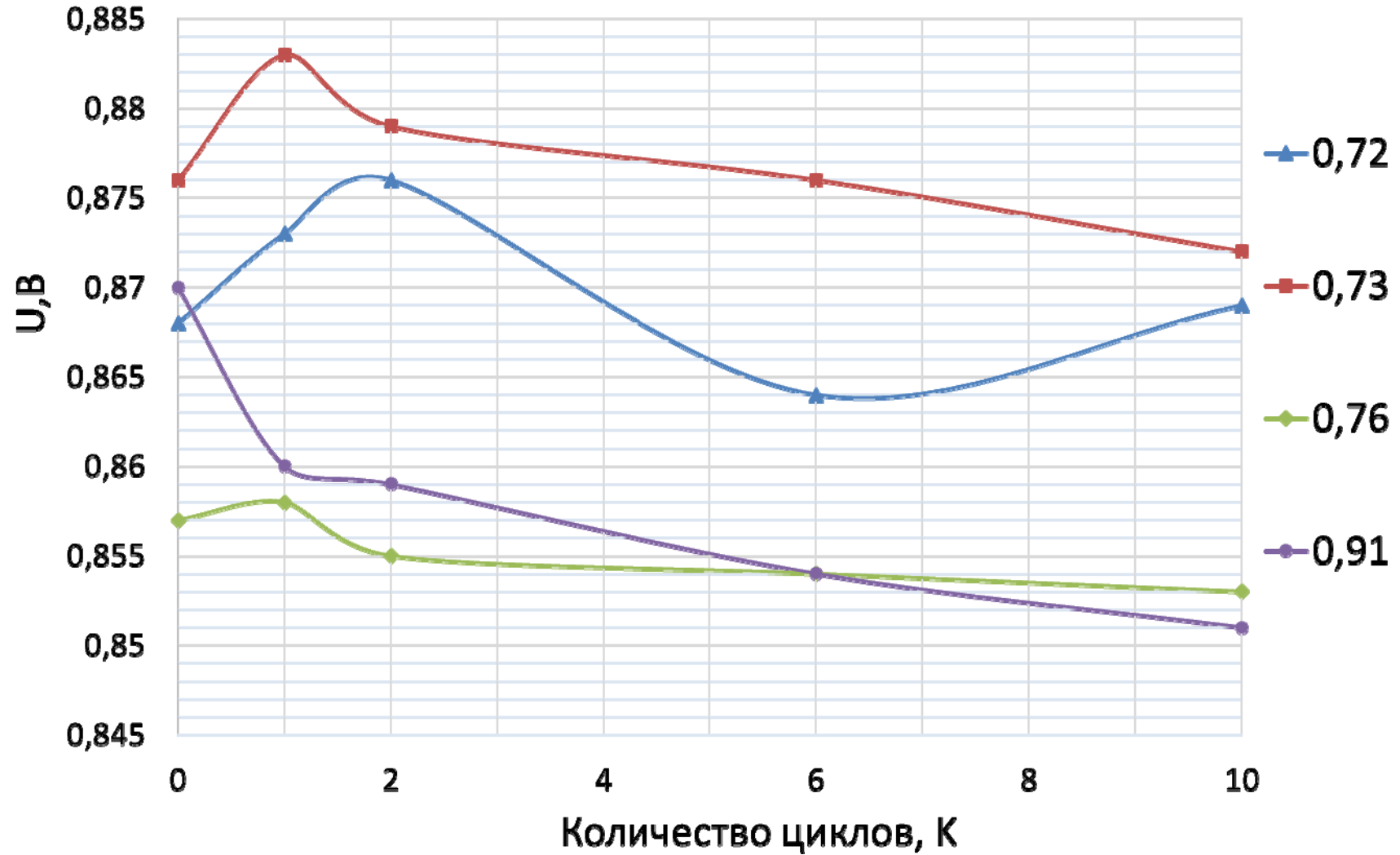




График зависимости U, В от кол-ва циклов при  $i=0,5 \text{ A/cm}^2 \text{ AC}$

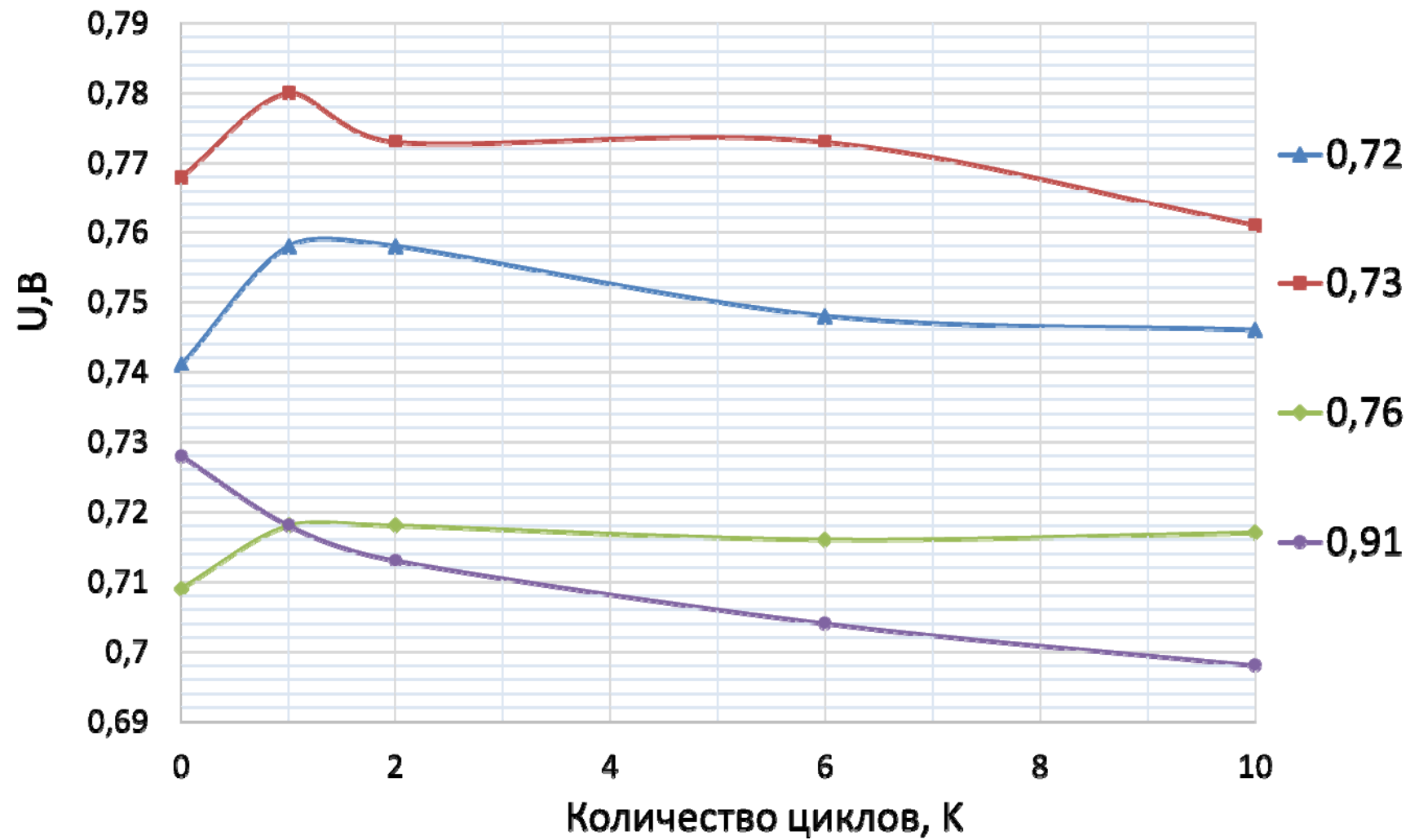
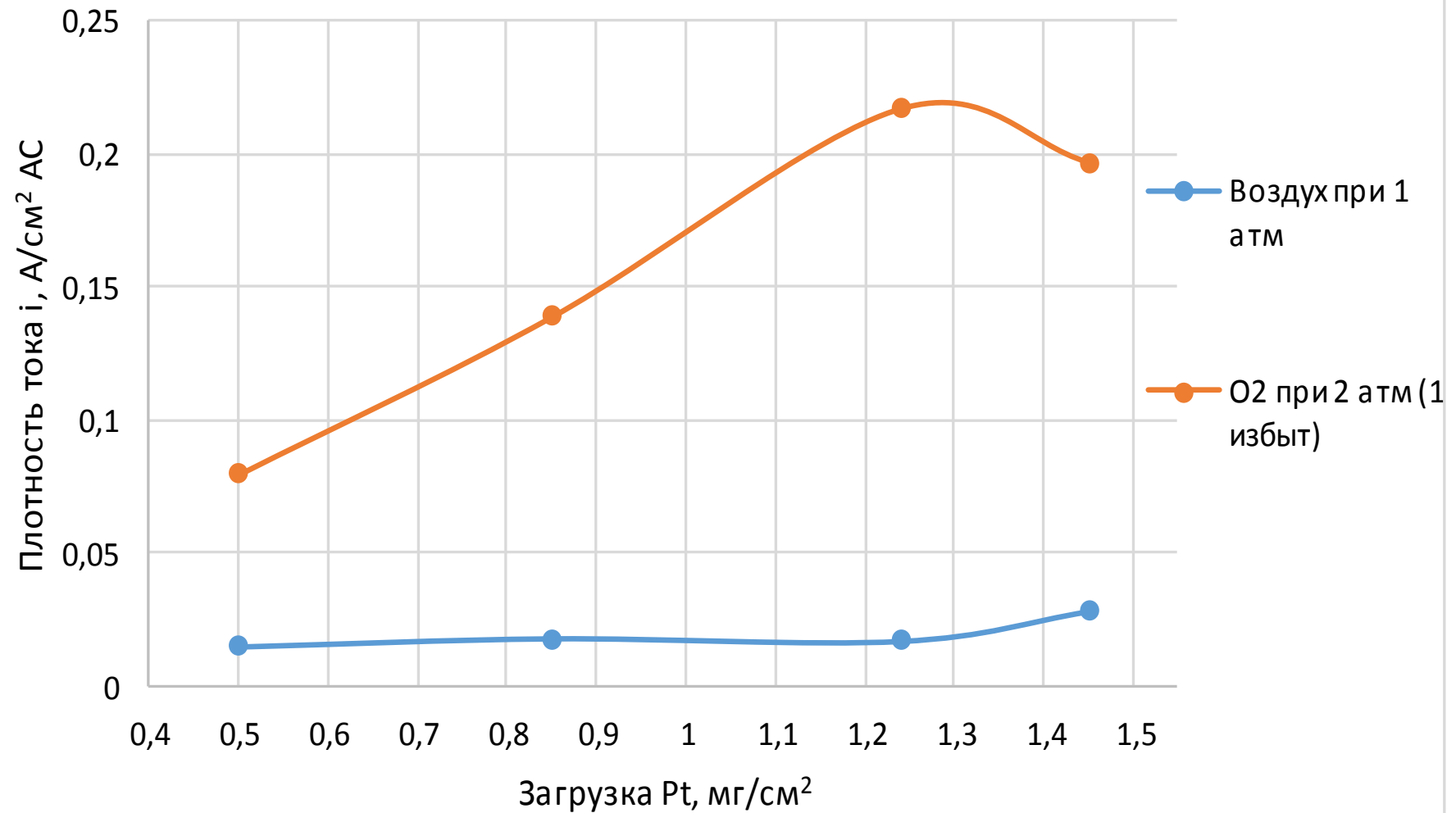


График зависимости плотности тока от загрузки катализатора при напряжении 0,9В



# Пример ЦВА триметаллического катализатора

