

УДК 541.136

## ТРАНСФОРМАЦИЯ ТОПЛИВА ПРИ РАЗРЯДЕ БОРОГИДРИДНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА

А. В. Чуриков, А. В. Иванищев, В. О. Сычева, М. А. Чуриков

*Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, Россия*

E-mail: churikovav@inbox.ru

Поступила в редакцию 11.04.11 г.

В настоящей работе представлена модель, связывающая объёмно-массовые и химические изменения гетерогенного борогидридного топлива, происходящие при разряде борогидридного топливного элемента. Показано хорошее соответствие экспериментальных данных, полученных при разряде топливной композиции на основе водно-щелочного раствора борогидрида калия  $\text{KBH}_4$  при температуре  $25^\circ\text{C}$ , рассчитанным теоретически в предположении полного восьмизлектронного окисления борогидрид-иона.

*Ключевые слова:* борогидрид, борат, материальный баланс, водородная энергетика, топливный элемент.

A model connecting the weight, volume, and chemical changes of heterogeneous borohydride fuel occurring at discharge of the direct borohydride fuel cell is presented. The experimental data measured with a fuel on the basis of water-alkaline solution of potassium borohydride  $\text{KBH}_4$  at temperature  $25^\circ\text{C}$  are compared with theoretically calculated curves. Good conformity is acknowledgement of the 8-electron mechanism of borohydride ion oxidation.

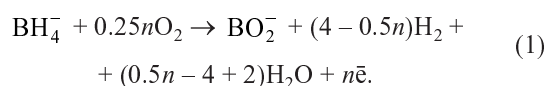
*Key words:* borohydride, borate, material balance, hydrogen energetic, fuel cell.

### ВВЕДЕНИЕ

Одним из перспективных направлений водородной энергетики является разработка низкотемпературных топливных элементов (ТЭ), использующих прямое электрохимическое окисление борогидридных соединений, так называемых прямых борогидридных ТЭ (DBFC). В таких устройствах борогидриды находятся в форме концентрированных водных растворов или суспензий, дополнительно содержащих растворённые гидроксиды. Последние стабилизируют раствор, предотвращая гидролиз борогидрид-иона  $\text{BH}_4^-$ , определяя и регулируя его химическую и электрохимическую активность. В процессе функционирования ТЭ борогидриды постепенно окисляются, отдавая содержащийся водород и переходя в растворимые соли борной кислоты, т.е. метабораты.

Теоретический коэффициент эффективности преобразования энергии для таких систем составляет 0.9 [1]. Необратимость процессов в DBFC связана с энергетическими, омическими и концентрационными потерями, кроссовером топлива, токами утечки и т.д.

Согласно [2], процесс окисления борогидрида может протекать с разной степенью завершённости, что зависит от природы применяемого катализатора. Всего возможны 14 различных вариантов окисления борогидрида, сопровождающихся переносом от 1 до 8 электронов [2–5], записывается общим уравнением:



При этом конечными продуктами окисления являются вода и гидратированный ион  $\text{BO}_2^-$  (который записывают также  $\text{BO}_2^- \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{B}(\text{OH})_4^-$ ). Варианты разряда различаются не только энергетикой. Поскольку при этом образуется или расходуется вода (при  $n < 4$ ), фазовое состояние топлива, концентрации компонентов и физико-химические свойства топлива также оказываются различными.

Согласно нашим исследованиям [6–9], DBFC с борогидридом натрия  $\text{NaBH}_4$  труднореализуемы из-за низкой растворимости продуктов окисления в щелочной среде. Напротив, продукты окисления борогидрида калия имеют высокую растворимость в щелочной среде, поэтому DBFC с  $\text{KBH}_4$  не должны иметь проблем с осаждением труднорастворимых продуктов разряда в пористой структуре электродов.

Удельные характеристики DBFC напрямую зависят от соотношения компонентов  $\text{BH}_4^-/\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}$ , потому установление оптимального состава топлива является важной задачей. Отправной точкой такого исследования может служить проведение теоретического расчёта изменения химического состава при разряде DBFC, использующего в качестве топлив раствор  $\text{KBH}_4 + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$ , а также сравнение теоретических расчетов с экспериментальными данными, полученными при температуре  $25^\circ\text{C}$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реактивов для изготовления топливных смесей использовались:  $\text{KBH}_4$  квалификации «ч» (ОАО «Авиабор», Россия),

КОН квалификации «хч» (ЗАО «НПО ЭКРОС», Россия); дистиллированная вода, не содержащая растворённого углекислого газа. Приготовление сухих смесей исходных реактивов проводилось в мельнице-активаторе АГО-2 и ультразвуковом измельчителе СТBRAND. Измельчение и смешивание реактивов проводилось в боксе с осушенной атмосферой. Взвешивание проводилось на лабораторных электронных цифровых весах AND GF-600 (точность взвешивания  $\pm 1$  мг). Все последующие измерения проводились при фиксированной температуре в программируемом термостате PolySciens «AlexRedCTD» (точность поддержания температуры  $\pm 0.01^\circ\text{C}$ ).

Состав растворов и твёрдых осадков количественно определялся методами кислотно-основного и йодометрического титрования, методики которых подробно описаны в [6, 7]. Содержание гидроксид-иона определялось методом кислотно-основного титрования путём отбора точной массы пробы жидкого раствора 0.2–0.5 г в мензурку для титрования с последующим разбавлением дистиллированной водой до 250 см<sup>3</sup>. Титрование проводилось 1 М раствором HCl. Кривые титрования обрабатывались путём моделирования экспериментальных и теоретически рассчитанных кривых титрования.

Для определения борогидрид-иона в исследуемой смеси использовался метод йодометрического окислительно-восстановительного титрования. Массу пробы (0.2–0.5 г) переносили в мерную колбу ёмкостью 100 мл, разбавляли до метки 1 М раствором NaOH и тщательно перемешивали. Затем из мерной колбы отбирали аликвоту объёмом 5 см<sup>3</sup> и переносили в мензурку для титрования, разбавляли 1 М раствором NaOH до 50 см<sup>3</sup> и титровали стандартным 0.1 М раствором иода.

Для титрования использовался автоматический титратор АТП-02 («НПКФ Аквилон», Россия). Скорость непрерывной и дискретной подачи титранта автоматически менялась от 36 до 0.1 мл/мин по мере приближения к точке эквивалентности. Для кислотно-основного титрования использовался индикаторный стеклянный электрод и хлоридсеребряный электрод сравнения. Для йодометрического титрования применялся индикаторный платиновый электрод и стеклянный электрод сравнения.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### Расчет химического баланса топлива

В случае  $n$ -электронной токообразующей реакции (1) масса топлива изменяется за счёт связы-

вания  $0.25n$  моль кислорода и удаления  $(4 - 0.5n)$  моль водорода на каждый 1 моль прореагировавшего борогидрида, что соответствует уравнению (2) и (3):

$$\frac{\Delta m(x)}{m_{\text{ВН}_4}^0} = x \frac{0.25n \cdot M_{\text{O}_2} - (4 - 0.5n) \cdot M_{\text{H}_2}}{100 \cdot M_{\text{ВН}_4}} =$$

$$= x(0.0060687n - 0.0054326), \quad (2)$$

$$m(x) = (0.000060687n - 0.000054326)g^0 x m^0 + m^0, \quad (3)$$

где  $x$  – степень разряда, т.е. массовая доля использованного (прореагировавшего) борогидрида;  $\Delta m(x)$  – изменение массы топлива в процессе разряда;  $m^0$  – исходная масса топлива до начала разряда;  $M$  – молярные массы;  $m(x)$  – текущая масса топлива;  $g^0 = 100 \frac{m_{\text{ВН}_4}^0}{m^0}$  – исходная концентрация  $\text{ВН}_4^-$ -иона в топливной смеси, мас. %.

Согласно [9], концентрированные растворы  $\text{КВН}_4 + \text{КОН} + \text{H}_2\text{O}$  содержат в качестве твердой донной фазы только безводный  $\text{КВН}_4$ , что позволяет определить соотношения между массой и объёмом жидкой фазы топлива ( $m_l = \rho_l V_l$ ) и массой и объёмом твёрдой фазы топлива ( $m_s = \rho_s V_s$ ) по изменению концентрации  $\text{ВН}_4^-$  иона в растворе в соответствии с уравнениями:

$$m_s = m(g - h) \frac{M_{\text{КВН}_4}}{100 \cdot M_{\text{ВН}_4}} = 0.0363417m(g - h), \quad (4)$$

$$m_l = m - m_s = m[1 - 0.0363417(g - h)], \quad (5)$$

где  $g(x)$  – общая (тотальная) концентрация  $\text{ВН}_4^-$  иона в топливной смеси в произвольной точке  $x$ , мас.%;  $h(x)$  – концентрация растворённого  $\text{ВН}_4^-$  иона при той же степени разряда  $x$ , мас.%;  $(g - h)$  – убыль концентрации иона  $\text{ВН}_4^-$  в топливном растворе, связанная с процессом выделения в отдельную фазу твёрдого осадка  $\text{КВН}_4$ ;  $\rho$  – плотность;  $V$  – объём.

Комбинируя вышеприведенные уравнения, получаем формулы изменения объёмно-весовых соотношений топлива при разряде DBFC:

$$m_s = 0.0363417(g - h)[(0.000060687n - 0.000054326)g^0 x m^0 + m^0], \quad (6)$$

$$m_s^0 = 0.0363417m^0 (g^0 - h^0), \quad (6a)$$

$$m_l = [1 - 0.0363417(g - h)][(0.000060687n - 0.000054326)g^0 x m^0 + m^0], \quad (7)$$

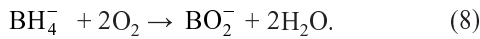
$$m_l^0 = m^0 \left[ 1 - 0.0363417 (g^0 - h^0) \right], \quad (7a)$$

где верхний индекс «0» указывает на начальное значение параметра при  $x = 0$ .

*Сравнение расчета и эксперимента*

В качестве  $x$ -координаты на всех графиках используется степень разряда, представляющая собой долю прореагировавшего борогидрида. Степень разряда меняется от 0 в исходном топливе до 1 в полностью отработанном топливе, не содержащем ионов  $\text{BH}_4^-$ . При переходе к электрическим единицам степень разряда можно отождествить со снятой электрической ёмкостью в долях от теоретически возможной ёмкости по реакции (3) при условии 100%-ного выхода по току.

Наиболее важна 8-электронная (8ē) схема окисления, соответствующая полному использованию гидрида и максимальной генерации энергии:



Представляет значительный теоретический и практический интерес проверка соответствия реального изменения химического содержания DBFC теоретическому расчету, основанному на вышеприведенных уравнениях при заданном исходном состоянии топливной смеси и предполагаемой величине  $n$ .

Мы использовали в качестве исходного топлива смесь, содержащую 14.37 мас. %  $\text{KBH}_4$  + 14.92 мас. %  $\text{KOH}$  + 70.71 мас. %  $\text{H}_2\text{O}$ ; такой состав был выбран нами на основе предварительного изучения диаграммы растворимости системы  $\text{KBH}_4 + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$  [9]. Смесь характеризуется параметрами  $g^0 = 3.95$  мас. % и  $h^0 = 1.58$  мас. % при  $25^\circ\text{C}$  и теоретической электрической ёмкостью  $C^0 = 571$  мА·ч/г, если  $n = 8$ .

Эксперимент проводился в малогабаритном топливном элементе «Power Pack» (производитель Medis Corp., США) путем его разряда на постоянную нагрузку. Степень разряда  $x$  вычисляли из разрядной ёмкости  $C$  как долю от  $C^0$ , используя разбивку траектории разряда на 10 точек через равные интервалы. Если 8ē-схема окисления реализуется в DBFC, следует ожидать не только качественного, но и количественного совпадения расчётного и экспериментального изменения химического состава топливной смеси.

На рис. 1 представлены результаты расчёта массы и объёма твёрдой и жидкой составляющих

топливной смеси при 8ē разряде, выполненные в соответствии с уравнениями (6)–(7a). Согласно рис. 1, твёрдая фракция топлива составляет относительно небольшую долю, поэтому определяющую роль играет жидкая фракция. Масса и объём твердой составляющей топлива закономерно уменьшается при разряде, а масса и объём жидкой составляющей топлива закономерно возрастает. Согласно расчёту по уравнению (3), полное окисление борогидрида в используемой смеси должно сопровождаться увеличением её массы на 17%.

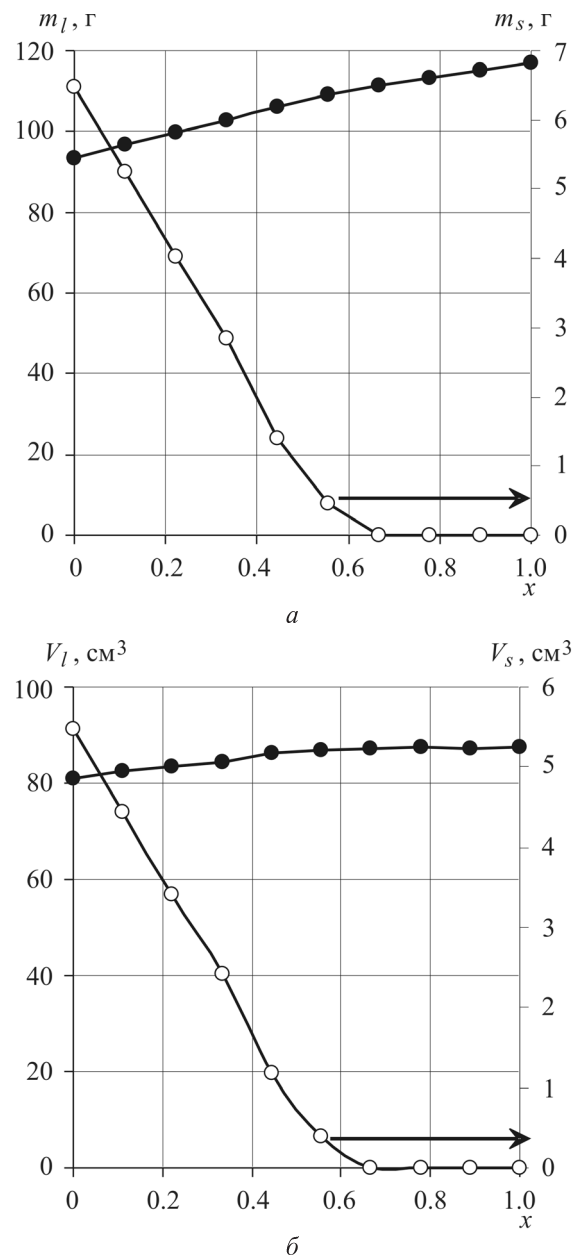


Рис.1. Изменение массы (а) и объёма (б) твёрдой и жидкой составляющих топлива при 8ē разряде при  $25^\circ\text{C}$  (начальная масса топлива  $m^0$  равна 100 г)

На рис. 2 сопоставляются расчётные кривые и результаты химического анализа топливного раствора в процессе разряда. Как сказано выше, рассчитывается общее (тотальное) содержание каждого компонента в топливной смеси, а аналитически определяются концентрации растворенных компонентов. При температуре 25°C исходное топливо представляет собой гетерогенную смесь «твёрдый  $\text{KBH}_4$  + жидкий раствор», поэтому растворенные концентрации в большей или меньшей степени отличаются от суммарных концентраций. Содержание  $\text{BH}_4^-$  иона в смеси  $g(x)$  закономерно уменьшается по мере разряда как результат расхода по реакции (8); аналогичный параметр метаборат-иона  $\text{BO}_2^-$  при этом закономерно возрастает. Массовые

доли ионов  $\text{K}^+$  и  $\text{OH}^-$ , не участвующих в токообразующей реакции (8), тоже уменьшаются из-за образования относительно тяжёлых метаборатов. По этой же причине уменьшается массовая доля воды в топливе, даже несмотря на ее непрерывное генерирование по реакции (8).

При разряде, по мере протекания процесса, доля твердого  $\text{KBH}_4$  постепенно уменьшается, в определенный момент разряда DBFC твёрдая фаза исчезает полностью, при этом топливо становится гомогенным раствором. Аналитическая концентрация  $\text{KBO}_2$  (рис. 2, в), который на всех степенях разряда находится в растворенном состоянии, близка к расчётной концентрации, обычно несколько превышая последнюю. Аналитическая концентрация

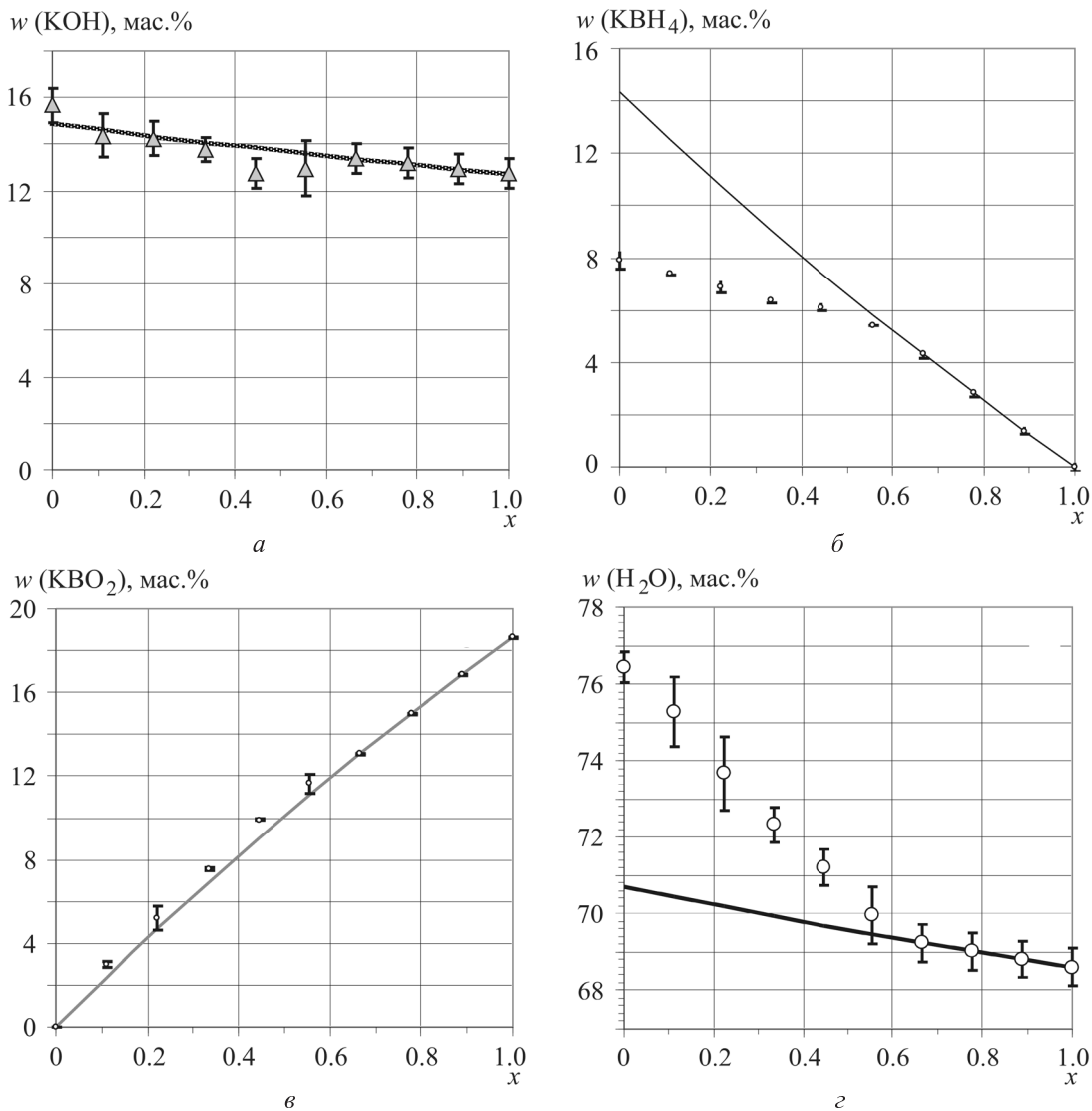
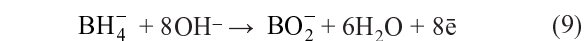


Рис. 2. Эволюция химического состава борогидридного топлива в процессе разряда: концентрация  $\text{KOH}$  (а), концентрация  $\text{KBH}_4$  (б), концентрация  $\text{KBO}_2$  (в), концентрация воды (г). Точки соответствуют аналитической концентрации компонентов в жидком растворе по сравнению с рассчитанными кривыми (сплошные линии), соответствующими общей концентрации компонентов при 88 разряде при 25°C

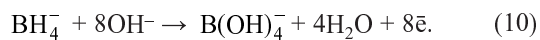
КОН в топливном растворе также очень близка к расчётной и медленно уменьшается при разряде из-за увеличения общей массы топлива (рис. 2, а). Хорошее совпадение модельного расчёта с результатами химического анализа надёжно подтверждает 8ē схему разряда.

Концентрация растворённого борогидрида  $h$  сравнительно невелика и медленно уменьшается при разряде. Медленное изменение концентрации  $\text{ВН}_4^-$  при разряде является положительным фактором, стабилизирующим работу DBFC. Момент достижения концентрацией растворённого борогидрида теоретической кривой соответствует переходу топлива в гомогенное состояние; соответственно исчезает разница между аналитической концентрацией  $h$  и общей концентрацией  $g$ . После этой точки темп снижения концентрации борогидрида резко увеличивается, так как теперь нет буферирующего воздействия твёрдого осадка  $\text{КВН}_4$ . По этой же причине (из-за существования твёрдой фазы) обратная картина наблюдается для содержания воды в растворе (рис. 2, з). Вначале аналитическая концентрация воды значительно больше расчётной общей концентрации и быстро уменьшается, т.е. раствор концентрируется при разряде. После перехода топлива в гомогенное состояние темп снижения концентрации воды резко замедляется.

Для характеристики свойств топлива с позиции электрохимической кинетики важны молярные концентрации растворённых компонентов – участников анодной токообразующей реакции. В нашем случае анодная реакция соответствует схеме



или



Увеличение молярных концентраций электроактивных ионов способствует более легкому протеканию электроокисления  $\text{ВН}_4^-$  иона (рис. 3). Исключение составляет интервал  $x > 0.9$ , в котором молярная концентрация метабората многократно превышает молярность борогидрида. Низкая концентрация  $\text{ВН}_4^-$  иона приводит к торможению реакций (9), (10). Дополнительным ингибирующим фактором является увеличение вязкости раствора с ростом  $x$  (соответствующий график представлен на рис. 4). Как результат, по мере истощения борогидридно-щелочного топлива происходит снижение мощности ТЭ, а полное использование борогидрида (достижение  $x = 1$ ) становится невозможным в DBFC.

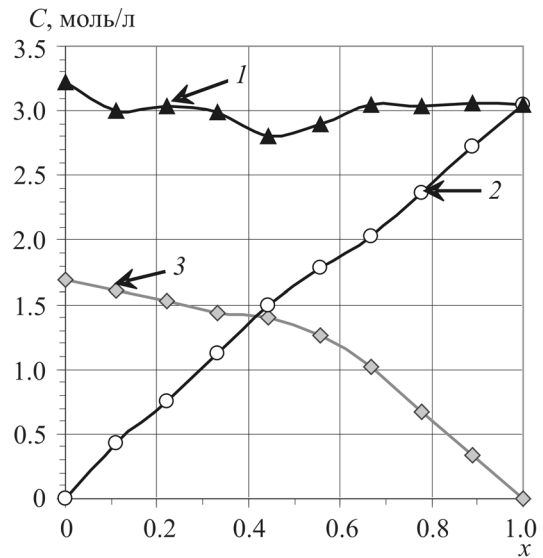


Рис.3. Изменение молярной концентрации растворённых компонентов в борогидридном топливе при 8ē разряде при 25°C: 1 –  $\text{КВН}_4$ ; 2 –  $\text{КВО}_2$ ; 3 –  $\text{КОН}$

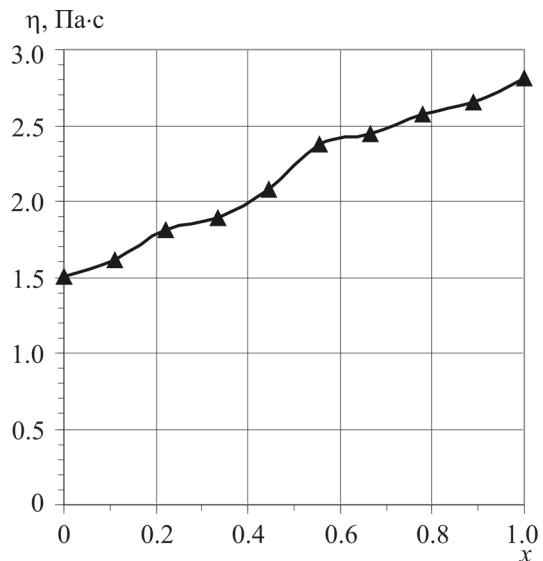


Рис.4. Эволюция вязкости борогидридного топливного раствора при 8ē разряде при 25°C

## ВЫВОДЫ

В настоящей работе представлена модель, связывающая объёмно-массовые и химические изменения гетерогенного борогидридного топлива, происходящие при разряде прямого борогидридного топливного элемента. Проведено сопоставление теоретически рассчитанных и экспериментальных данных, полученных при использовании топливной композиции на основе водно-щелочного раствора борогидрида калия  $\text{КВН}_4$  при температуре

25°C. Доля твердого  $\text{KВH}_4$  постепенно уменьшается в процессе разряда, в определенный момент разряда DBFC твёрдая фаза исчезает полностью, при этом топливо становится гомогенным раствором. Аналитическая концентрация метабората калия  $\text{КВO}_2$ , который на всех степенях разряда находится в растворенном состоянии, близка к расчётной концентрации. Аналитическая концентрация гидроксида калия  $\text{КОH}$  в топливном растворе также близка к расчётной и медленно уменьшается при разряде из-за увеличения общей массы топлива. Хорошее совпадение модельного расчёта с результатами химического анализа надежно подтверждает 8е механизм окисления борогидрида.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 годы», государственный контракт № П1477).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li Z. P., Liu B. H., Arai K., Suda S. // J. Alloys and Comp. 2005. Vol. 404–406. P. 648–652.
2. Wang K., Lu J., Zhuang L. // J. Phys. Chem. C. 2007. Vol. 111. P. 7456–7462.
3. Li Z. P., Liu B. H., Arai K., Asaba K., Suda S. // J. Power Sources. 2004. Vol. 126. P. 28–33.
4. Hong J., Fang B., Wang Ch., Currie K. // J. Power Sources. 2006. Vol. 161. P. 753–760.
5. Lakeman J. B., Rose A., Pointon K. D., Browning D. J., Lovell K. V., Waring S. C., Horsfall J. A. // J. Power Sources. 2006. Vol. 162. P. 765–772.
6. Чуриков А. В., Зансис К. В., Сычева В. О., Иванищев А. В., Храмов В. В., Чуриков М. А. // Заводская лаборатория. 2011. Т. 77, № 3. С. 3–10.
7. Churikov A. V., Zapsis K. V., Khramkov V. V., Churikov M. A., Smotrov M. P., Kazarinov I. A. // J. Chem. and Eng. Data. 2011. Vol. 56, № 10. P. 9–13.
8. Churikov A. V., Zapsis K. V., Khramkov V. V., Churikov M. A., Gamayunova I. M. // J. Chem. and Eng. Data. 2011. Vol. 56, № 3. P. 383–389.
9. Churikov A. V., Zapsis K. V., Ivanishchev A. V., Sychova V. O. // J. Chem. and Eng. Data. 2011. Vol. 56, № 5. P. 2543–2552.