



**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ И ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ  
ЭКСПЕРИМЕНТОВ ПО ИЗУЧЕНИЮ НЕСТАЦИОНАРНОЙ  
ВОДОДОПРОНИЦАЕМОСТИ МЕМБРАН,  
ИСПОЛЪЗУЕМЫХ В МЕМБРАННЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРАХ  
И ВОДОРОДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ**

*И.Н. Бекман<sup>1</sup>, Д.Г. Бессарабов<sup>2</sup>, И.М. Бунцева<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет  
119991 Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3  
Тел.: (495) 939-16-71, факс: (495) 932-88-46

<sup>2</sup>Национальный центр «Водород ЮАР» при Северо-Западном университете, Потchefструм, ЮАР  
E-mail: Dmitri.Bessarabov@nwu.ac.za

Заключение совета рецензентов: 18.10.15 Заключение совета экспертов: 23.10.15 Принято к публикации: 28.10.15

В рамках создания методологии управления процессами проницаемости функциональных материалов рассмотрен математический аппарат диффузии через пластину при граничных условиях 1-го и 2-го рода и предложены способы оценки параметров диффузии методами особых точек, функциональных масштабов и статистических моментов. Разработан комплекс компьютерных программ HPRON, обеспечивающий возможность математического моделирования, планирования, обработки и интерпретации результатов различных вариантов метода газопроницаемости. Полученные результаты использованы для оптимизации работы мембранного электродного блока автомобильного топливного элемента и электролизера с протонпроводящей перфорированной мембраной типа нафiona.

Ключевые слова: топливный элемент, водород, проницаемость, селективность, мембрана, нафion, уравнения диффузии, комплекс компьютерных программ.

**MATHEMATICAL METHODOLOGY AND SOFTWARE PACKAGE FOR  
EXPERIMENTS TO STUDY THE TRANSIENT HYDROGEN PERMEATION IN  
MEMBRANES USED IN ELECTROLYSERS AND HYDROGEN FUEL CELL**

*I.N. Beckman<sup>1</sup>, D.G. Bessarabov<sup>2</sup>, I.M. Buntseva<sup>1</sup>*

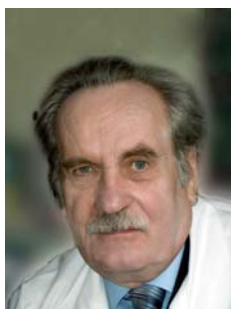
<sup>1</sup>M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry  
1/3 Lenin Hills, Moscow, 119991, GSP-1, Russia  
Tel.: (495) 939-16-71, fax: (495) 932-88-46

<sup>2</sup>DST Center of Competence: HySA Infrastructure, North-West University (NWU) and Council for Scientific and Industrial Research (CSIR)  
E-mail: Dmitri.Bessarabov@nwu.ac.za

Referred: 18.10.15 Expertise: 23.10.15 Accepted: 28.10.15

As part of the methodology to control gas permeability of functional materials, a mathematical approach is considered that takes into account a diffusion process through a plate with the boundary conditions of the 1st and 2nd order. The methodology under discussion provides methods for estimating parameters of the diffusion by using methods of singular points, functional scale and the statistical moments. A computer software packages HPRON was developed that provides mathematical modeling, planning, processing and interpretation of the results of different variants of the method of gas permeability. The results are used to optimize the performance of the membrane electrode assembly (MEA) for the automotive fuel cell and electrolyser applications with a perfluorinated proton-conducting membrane such as Nafion.

Keywords: fuel cell, hydrogen, permeability, selectivity, membrane, Nafion, diffusion, software.



Игорь Николаевич  
Бекман  
Igor N. Beckman

**Сведения об авторе:** д-р хим. наук, профессор, профессор МГУ им. М.В. Ломоносова.  
**Образование:** МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет (1965).  
**Область научных интересов:** радиохимия, диффузия, мембранная технология.  
**Публикации:** 307.

**Information about the author:** Ph.D., D.Sc., Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Professor.

**Education:** Lomonosov Moscow State University (1965).  
**Research area:** radiochemistry, diffusion, membranes.  
**Publications:** 307.



Дмитрий Георгиевич  
Бессарабов  
Dmitri G. Bessarabov

**Сведения об авторе:** канд. хим. наук. Директор национального центра «Водород ЮАР» при Северо-Западном университете, Потчеструм, ЮАР.

**Образование:** МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет (1991), университет Стеленбоша, Южная Африка (1996).

**Область научных интересов:** мембраны, топливные элементы, водород, диффузия.  
**Публикации:** более 100, индекс Хирша 13 (2015).

**Information about the author:** Ph.D., DST National Center: HySA Infrastructure: Director, North-West University, Potchefstroom, South Africa.

**Education:** Moscow State University (1991), M. Sc; University of Stellenbosch, South Africa (1996).

**Research area:** membranes, fuel cells, hydrogen, diffusion.  
**Publications:** 100 plus, *h*-index: 13 (2015).



Ираида Михайловна  
Бунцева  
Iraida M. Buntseva

**Сведения об авторе:** канд. хим. наук, старший научный сотрудник кафедры радиохимии химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

**Образование:** Ленинградский политехнический институт им. М.И. Калинина (1966).  
**Область научных интересов:** радиохимия, диффузия, мембранная технология.  
**Публикации:** 68.

**Information about the author:** Ph.D., Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Senior Researcher.

**Education:** Leningrad Polytechnic Institute (1966).  
**Research area:** radiochemistry, diffusion, membranes.  
**Publications:** 68.

В настоящее время в водородной энергетике все шире применяются генераторы водорода (электролизеры) и топливные элементы. Важным компонентом любого такого устройства является селективная протонпроводящая мембрана. Такие параметры, как величина водородопроницаемости, определяющая производительность системы, и фактор селективности мембраны, определяющий чистоту целевого компонента, а также неизменность этих параметров при длительной эксплуатации обуславливают эффективность функционирования всей системы. Поэтому актуальным представляется определение транспортных свойств мембран, обеспечивающих разделение и конверсию водорода в аппаратах водородной энергетике.

Цель настоящей работы – развитие математического аппарата нестационарной диффузии водорода сквозь мембраны (твердые электролиты на полимерной основе, например нафийон, или металлы) и рассмотрение перспектив применения комплекса компьютерных программ HPRON для обработки результатов экспериментов, осуществляемых электрохимическим вариантом метода проницаемости.

### Газопроницаемость компонентов мембранного электродного блока

Важным компонентом как топливного элемента, так и электролизера, в котором происходят процессы газопроницаемости, является мембранный электродный блок (МЭБ), включающий протонпроводящую мембрану (ППМ), анод и катод, покрытый слоями катализатора (СК), газодиффузионные слои (ГДС). Процессы проницаемости газов и паров в МЭБ определяют эффективность функционирования всего топливного элемента. Они сложны и многостадийны и потому, несмотря на их важность, плохо изучены.

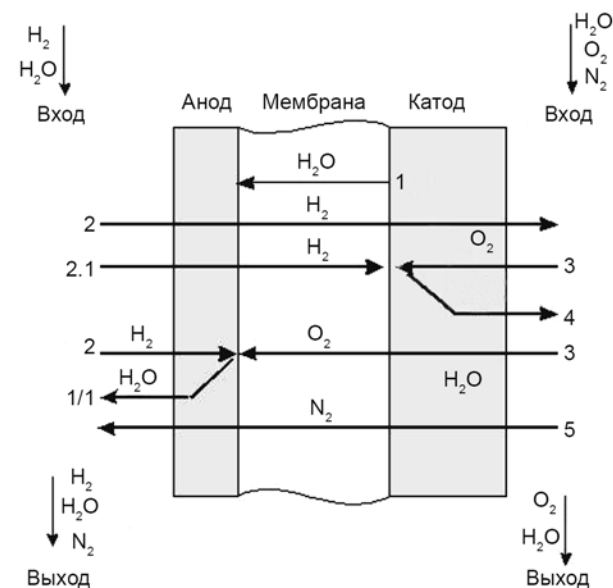


Рис. 1. Принципиальная схема процессов массопереноса в мембранном электродном узле  
Fig. 1. The concept of mass transfer processes in the membrane electrode assembly

На рис. 1 представлена схема процессов миграции газов и паров в водородном топливном элементе, включающем мембранный катализатор. Здесь процесс 1 – обратная диффузия воды в ППМ от катода к аноду; процесс 2 – проникновение водорода от анода к катоду без электрохимического окисления; процесс 2.1 – проникновение водорода от анода к катоду с электрохимическим окислением, с одновременным проникновением кислорода (процесс 3) и вызванной им генерацией воды (процесс 4), процесс 1.1 – проникновение кислорода в ППМ (процесс 3), сопровождающееся реакцией с водородом с образованием воды (процесс 1.1), процесс 5 – проницаемость азота. Другие присутствующие в атмосфере и топливе газы, такие как He, CO, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>S, также существуют в топливном элементе.

Проницаемость воды и водяного пара сквозь протонпроводящие мембраны изучена в работе [1], а водородопроницаемость композитных биполярных пластин – в работе [2], в которой показано, что проникновение водорода сквозь анодную пластину в охлаждающую жидкость приводит к накоплению пузырьков водорода до опасных уровней. Эти пузырьки снижают эффективность отвода тепла и приводят к локальным перегревам и к преждевременным отказам МЭБ.

Описание диффузии в микропористых средах, как правило, проводят на основе газотранспортных моделей, позволяющих установить механизмы проникновения в ГДС [3-6].

Газопроницаемость КС топливной ячейки МЭБ обсуждалась в работе [7] с точки зрения интенсивности проницаемости кислорода. Было показано, что тип используемого иономера в КС влияет на холодный запуск топливных элементов с протонпроводящей мембраной [8].

На начальной стадии развития топливных элементов использовали относительно толстые протонпроводящие мембраны (толщиной ~0,175 мм). Затем было показано, что перспективным путем повышения энергетической эффективности топливных элементов является применение тонких мембран аналогичного типа. При использовании в автомобильных топливных элементах тонких мембран (порядка 25 мкм и менее) интенсивность газопереноса в мембране становится критерияльным параметром, ограничивающим толщину мембраны и непосредственно влияющим на экономию топлива. Увеличение скорости проникновения газа в мембранах топливных элементов приводит к неэффективному использованию топлива и смешению электрохимических потенциалов [9]. Водород и кислород в газообразной форме, проникающие через мембрану, снижают эффективность топлива. Напряжение на ячейке, достигаемое при низких плотностях тока, сильно зависит (снижается) от интенсивности газопереноса. Поток кислорода от катода к аноду приводит к образованию перекиси водорода, присутствие которой существенно сокращает срок службы мембраны, а увеличение концен-

трации азота в топливном баке в процессе проницаемости приводит к существенному ухудшению эффективности работы топливных элементов, особенно если водородное топливо рециклируется во время работы батареи топливных элементов, а скорость диффузии газообразного азота в мембранах высока.

Внедрение в автомобильные топливные элементы новых полимерных материалов (например перфторированных) требует детального изучения процессов их газопроницаемости. Безопасность электролизеров с протонпроницаемыми мембранами зависит от чистоты водорода и кислорода и регулируется требованиями к предельно допустимым взрывобезопасным концентрациям. Диффузия водорода от катода к аноду может привести к чрезмерному загрязнению кислорода водородом с образованием взрывоопасных смесей.

Помимо газопроницаемости важными требованиями к протонпроводящей мембране являются ее стабильность и возможность контроля осаждения платины как внутри мембраны, так и снаружи. Влияние проницаемости водорода и кислорода на поляризацию ячейки, а также совместная роль этих газов в разрушении мембраны хорошо известны [10, 11].

Обычно считается, что равновесное расположение обогащенной платиной зоны внутри мембраны и определяется проницаемостью кислорода и водорода сквозь иономерную мембрану, причем в месте локализации Pt-зоны происходит реакция водорода с кислородом с образованием воды. Местонахождение Pt-зоны оценивается путем расчета области, в которой полностью расходуется и водород (поступающий от анода), и кислород (поступающий от катода), так что концентрации этих газов становятся равными нулю [12].

Локализацию Pt-зоны вычисляют по формуле

$$\frac{1}{x} = 1 + \frac{\alpha_{\text{H}_2/\text{O}_2}}{2} \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{O}_2}}, \quad (1)$$

где  $p$  – парциальное давление газа;  $x$  – безразмерное расстояние в мембране ( $x = 0$  – координата расположения границы раздела катод мембраны/слой катализатора, а  $x = 1$  – координата границы раздела анод мембраны/слой катализатора);  $\alpha_{\text{H}_2/\text{O}_2}$  – селективность мембраны.

Селективность мембраны по паре газов водород–кислород определяется формулой

$$\alpha_{\text{H}_2/\text{O}_2} = \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{O}_2}} = \frac{D_{\text{H}_2} \Gamma_{\text{H}_2}}{D_{\text{O}_2} \Gamma_{\text{O}_2}}, \quad (2)$$

где  $P$  – константа проницаемости газа;  $D$  – коэффициент диффузии газа в мембране;  $\Gamma$  – константа растворимости Генри.

Из этих уравнений следует, что локализация Pt-зоны в мембране зависит не только от условий ее эксплуатации (влажность и парциальное давление), но и от диффузионных свойств иономера.

При исследовании проницаемости мембраны из нафциона, установленной непосредственно в автомобильной топливной ячейке, по кислороду и водороду было установлено, что селективное разделение этой пары газов при условиях (влажность, температура), аналогичных работе [13], варьируется в интервале 2–2,3 [14]. Основываясь на такой величине селективности, можно ожидать, что Pt-зона локализована на расстоянии 3,6–4 мкм от катода, что согласуется с местоположением этой зоны, представленной на фото среза протонпроводящей мембраны (рис. 2), полученной на сканирующем электронном микроскопе.

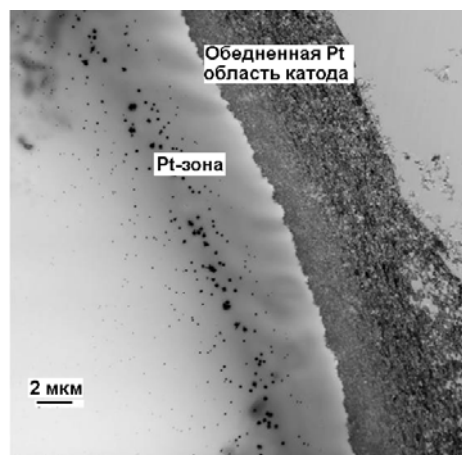


Рис. 2. Поперечный разрез протонпроводящей мембраны с локализацией Pt-зоны

Fig. 2. Cross-section of proton-conducting membrane with localization of Pt-zone

Таким образом, нами показано, что изучение газопроницаемости мембран для водородных энергетических систем является принципиально важным.

#### Классический и электрохимический варианты метода водородопроницаемости

Метод проницаемости основан на изучении диффузии водорода сквозь твердое тело. Согласно традиционной методике, для изучения кинетики водородопроницаемости используется ячейка, разделенная тонкой мембраной из исследуемого вещества на две камеры: резервуар и приемник. В начальный момент времени в резервуар запускается газообразный водород, и изучается процесс его перехода в приемник. В ходе эксперимента регистрируется зависимость от времени потока водорода на выходе из мембраны либо количество водорода, накапливающееся в приемнике. На первой стадии перенос через мембрану представляет собой нестационарный процесс, и лишь спустя некоторое время достигается стационарное течение газа. При реализации классического механизма растворения и диффузии (законы Фика и закон Генри) метод позволяет в одном эксперименте определить коэффициенты диффузии, проницаемости и растворимости.

Математический аппарат подобного эксперимента хорошо известен: при реализации классического механизма диффузии (однородная мембрана, отсутствие каких-либо химических реакций или структурных превращений) записывается уравнение для 2-го закона Фика, которое решается при граничных условиях 1-го рода на обеих поверхностях мембраны (задача I-I). Именно на таком подходе строится обработка экспериментальных данных по изучению диффузии в полимерах и пористых материалах. Стационарный поток через мембрану прямо пропорционален разности парциальных давлений водорода на входной и выходной поверхностях мембраны, константе растворимости и коэффициенту диффузии и обратно пропорционален толщине мембраны.

В электрохимическом варианте метода проницаемости методика эксперимента существенно изменяется. Здесь мембрана находится в водном растворе коррозионно-активной жидкости, причем составы растворов по обе стороны мембраны различны. Поверхности мембраны покрыты рыхлыми слоями катализатора диссоциации и ассоциации водорода. На мембране создается разность электрического потенциала, так что речь идет не столько о водородопроницаемости мембраны, сколько о водородной проводимости.

Наиболее распространены два типа эксперимента:

1. Через раствор пропускается газообразный водород, который на катализаторе атомизируется и поступает внутрь мембраны в виде протонов. Граничные условия здесь I-I (постоянные концентрации водорода на поверхностях мембраны), как и в классическом варианте, но вместо константы растворимости вводится число Фарадея, а вместо парциального давления – концентрация водорода.

2. На входе в мембрану осуществляется электролиз раствора, приводящий к образованию атомарного водорода, который непосредственно входит в мембрану. В этом случае на входной поверхности мембраны в течение всего эксперимента поддерживается не постоянная концентрация, а постоянный поток водорода. Это означает, что на входной поверхности имеют место граничные условия 2-го рода (диффузионная задача II-I). Эта задача имеет аналитическое решение, но его практическое использование недостаточно хорошо отработано.

В методе водородопроницаемости используются различные режимы эксперимента, связанные с поддержанием различных граничных условий на входной поверхности мембраны: постоянная концентрация или поток, импульс тока, гармоническое колебание, серия прямоугольных импульсов (меандр) и др.

«Электрохимический вариант» метода проницаемости обычно используется для диффузионной диагностики металлических мембран. Так, в случае палладия мембрана толщиной 0,05–0,20 мм находится в контакте с раствором электролита (КОН при концентрации 0,1 М). Экспериментальная аппаратура включает два потенциостата, один из которых предназна-

чен для потенциостатического выделения водорода (он подключен к поляризованной стороне ячейки). Для выделения водорода импульсным методом используют импульсный источник тока.

В устройствах водородной энергетики применяются мембраны из различных материалов, но в последнее время чаще всего используются твердые электролиты на полимерной основе. Среди них наиболее известен нафион (сополимер тетрафторэтилена и перфторированного сульфосодержащего винилового эфира), который обладает множеством уникальных свойств, важнейшим из которых является свойство протонной проводимости, используемое при производстве топливных элементов. Основной функцией протонпроводящей мембраны из нафиона является пропуск ионов водорода и задержание электронов. За счет ярко выраженных гидрофобных свойств перфторированного скелета и наличия полярных сульфогрупп (гидрофильная часть) в мембране происходит самоорганизация, в процессе которой образуются транспортные каналы, богатые водой. Именно в них образуются различные гидратированные формы протона, способные свободно перемещаться. Гидрофобная же часть полимера содержит алифатические, ароматические, фторированные или нефторированные фрагменты и образует прочный каркас, обеспечивающий механическую прочность мембраны. Такая структура обеспечивает мембранам высокую протонную проводимость, механическую прочность, чрезвычайно высокую химическую стойкость (как к гидролизу, так и к окислению) и высокую термостойкость.

Наибольшее распространение в настоящее время получили перфторированные полимерные мембраны типа Nafion, разработанные компанией DuPont. В России подобные мембраны выпускаются под названием МФ-4СК.

Особенности структуры полимерных твердых электролитов требуют существенной модификации математического аппарата, используемого для описания нестационарного переноса водорода через такие системы, в частности, дальнейшего развития диссоциативной модели диффузии.

### Феноменологическая теория нестационарного переноса через плоские мембраны

Сначала рассмотрим диффузию одноатомного газа через однородную пластину толщиной  $L$  и площадью  $A$  при условии выполнения законов диффузии Фика и закона растворения Генри. Будем считать, что на обеих поверхностях мембраны в течение всего эксперимента поддерживаются постоянные (но различные) концентрации водорода, т.е. выполняются граничные условия 1-го рода (граничная задача I-I). В наиболее часто используемом варианте проницаемости реализуются краевые условия  $C(0, t) = C_0$  и  $C(L, t) = 0$  и начальное условие  $C(x, 0) = 0$ .





**Нестационарная проницаемость при граничных условиях I-I («классический» вариант метода проницаемости)**

В этом случае зависимость потока водорода от времени на выходе из мембраны описывается выражением [15]

$$J(t) = J_{\infty} \frac{4}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{L^2}{4Dt}} \sum_{m=0}^{\infty} \left\{ -\frac{(2m+1)^2 L^2}{4Dt} \right\} = J_{\infty} \left[ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp \left\{ -\left( n\pi/L \right)^2 Dt \right\} \right]. \quad (3)$$

Здесь ряды в левой части быстро сходятся при малых временах, в правой – при больших.

При больших временах ( $t \rightarrow \infty$ ) устанавливается стационарное течение пенетранта через мембрану. Величина стационарного потока

$$J_{\infty} = \frac{DC_0 A}{L}. \quad (4)$$

Если изучается диффузия одноатомного газа, то реализуется изотерма адсорбции Генри:

$$C_0 = \Gamma p_0, \quad (5)$$

где  $\Gamma$  – константа растворимости Генри, а  $p_0$  – парциальное давление газа на входе в мембрану.

Тогда

$$J_{\infty} = \frac{D\Gamma A p_0}{L} = \frac{P A p_0}{L}, \quad (6)$$

где  $P$  – константа проницаемости

$$P = D\Gamma. \quad (7)$$

В условиях электрохимического эксперимента выражение для стационарного потока приобретает вид

$$J_{\infty} = \frac{2FAC_0}{L}, \quad (8)$$

где  $F = N_A e = 96484,56$  Кл·моль<sup>-1</sup> – число Фарадея;  $N_A$  – число Авогадро;  $e$  – заряд электрона.

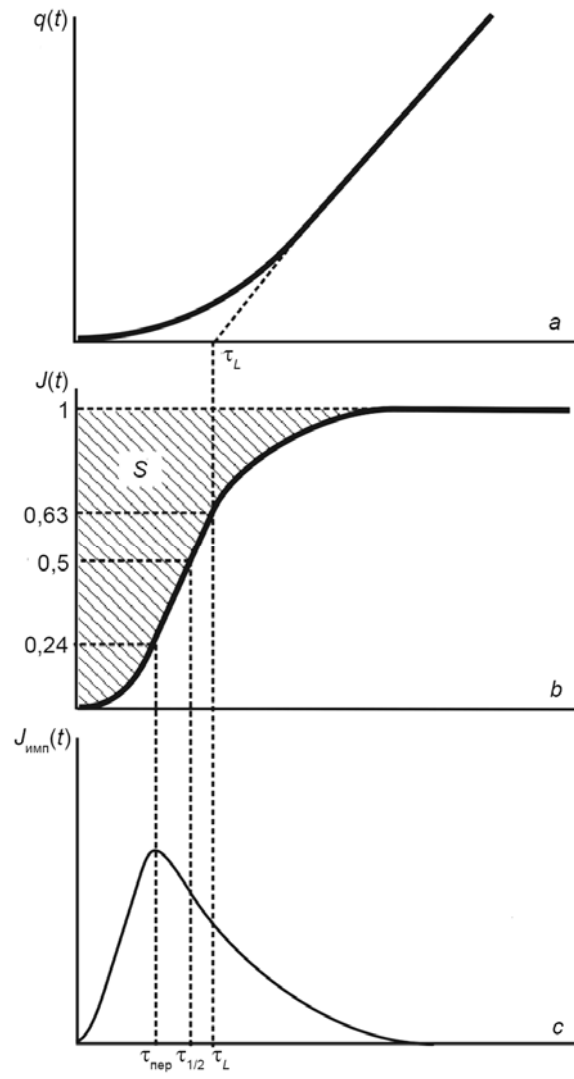
При проведении эксперимента по изучению газопроницаемости мембраны чаще всего используют три методики:

- *интегральный вариант* – измерение изменения во времени количества газа,  $q(t)$ , прошедшего через мембрану;

- *дифференциальный вариант* – измерение изменения во времени потока газа через мембрану,  $J(t)$ ;

- *импульсный вариант* – изучение искажения формы импульса концентрации пенетранта при его прохождении через мембрану,  $J_{имп}(t)$ .

Разнообразие кинетических кривых (рис. 3) позволяет различными способами рассчитывать коэффициент диффузии  $D$ .



**Рис. 3.** Кинетические кривые в различных вариантах метода проницаемости: а – количество газа, прошедшее через мембрану ко времени  $t$ ; б – поток газа на выходе из мембраны (нормирован на стационарное значение); с – импульсный вариант (поток газа на выходе из мембраны при подаче на вход мембраны короткого импульса концентрации газа)  
**Fig. 3.** Kinetic curves in different options of the method of permeability: a – the amount of gas passed through the membrane to the time  $t$ ; b – the gas stream exiting the membrane (normalized to the steady-state value); c – a pulse variant (gas flow at the outlet of the membrane when the membrane is applied to the input of a short pulse of gas concentration)

Наиболее распространенный способ оценки времени коэффицента диффузии основан на использовании времени запаздывания:

$$D = L^2 / 6\tau_L. \quad (9)$$

Время запаздывания можно определить как пересечение прямолинейной асимптоты к кривой  $q(t)$  с осью времен (рис. 3, а), как время, при котором поток  $J = 0,627J_{\infty}$ , и как площадь  $S$  между прямой  $J_{\infty}$  и кривой  $J(t)$  (рис. 3, б).

На кинетических кривых проницаемости можно выделить 8 особых точек (некоторые из них приведены на рис. 3):

- 1)  $\tau_1$  – время первого максимума на второй производной от  $J(t)$ ;
- 2)  $\tau_k$  – время касательной, т.е. время, при котором касательная, проведенная к кривой  $J(t)$  в точке перегиба, пересекает ось абсцисс;
- 3)  $\tau_{пр}$  – «время прорыва» (время, когда поток достигает 10% от стационара);
- 4)  $\tau_b = \tau_L - \tau_{пр}$  – время постоянной скорости роста потока (время, в течение которого поток возрастает от 10% до 63% от стационара);
- 5)  $\tau_{пер}$  – время точки перегиба на кривой  $J(t)$ , нулевая точка на второй производной от  $J(t)$ ;
- 6)  $\tau_3$  – время минимума на второй производной от  $J(t)$ ;
- 7)  $\tau_{1/2}$  – время достижения половинного значения стационарного потока;
- 8)  $\tau_L$  – время запаздывания (первый начальный момент от  $J(t)$ ).

Любой из особых точек можно воспользоваться для определения коэффициента диффузии:

$$D = \frac{H^2}{22,1} = \frac{H^2}{19,8\tau_k} = \frac{H^2}{15,3\tau_{пр}} = \frac{H^2}{10,9\tau_{пер}} = \frac{H^2}{9,86\tau_b} = \frac{H^2}{4,14\tau_3} = \frac{H^2}{7,2\tau_{1/2}} = \frac{H^2}{6\tau_L}, \quad (10)$$

причем

$$J_\infty = \frac{J(\tau_1)}{0,0211} = \frac{J(\tau_k)}{0,0357} = \frac{J(\tau_{пр})}{0,0962} = \frac{J(\tau_{пер})}{0,2442} = \frac{J(\tau_{1/2})}{0,5} = \frac{J(\tau_3)}{0,506} = \frac{J(\tau_L)}{0,6266}. \quad (11)$$

Напомним, что с точки зрения математической статистики особые точки имеют четкий физический смысл:  $\tau_m$  – мода статистического распределения;  $\tau_{1/2}$  – медиана распределения;  $\tau_L$  – математическое ожидание (1-й начальный момент от кривой  $J(t)$ ).

Особые точки могут быть использованы в качестве критерия однородности диффузионной среды. Действительно, в однородной мембране коэффициенты диффузии, рассчитанные по любой из формул (10), будут одинаковыми, но при наличии облегченных диффузионных путей (микротрещины, границы зерен, газовые пузырьки и т.п.) расчеты по ранне-временным формулам дают завышенные значения.

Помимо особых точек для оценки диффузионных параметров может быть использован метод моментов, в котором рассчитываются статистические моменты от кривой нестационарной проницаемости.

В методе моментов поток  $J(t)$  нормируют на стационарное значение  $J_\infty$ . Тогда функцию

$$F = \frac{J(t)}{J_\infty} = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left\{-\left(n\pi/L\right)^2 Dt\right\}, \quad (12)$$

изменяющуюся от 0 до 1, со статистической точки зрения можно рассматривать как интегральное распределение проницаемости, а производную по времени от нее

$$f = \frac{dF}{dt} = 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{n^2 \pi^2 D}{L^2} \exp\left\{-\left(n\pi/L\right)^2 Dt\right\} \quad (13)$$

– как плотность статистического распределения.

Параметрические моменты от кривой проницаемости рассчитываются по стандартным формулам математической статистики. Начальный  $k$ -й момент находится по формуле

$$\mu_k = \int_{-\infty}^{\infty} t^k f(t) dt, \quad (14)$$

центральные моменты:

$$M_k = \int_{-\infty}^{\infty} (t - \mu_1)^k f(t) dt. \quad (15)$$

Основные моменты включают нормированные показатели асимметрии

$$\beta_1 = r_3^2 = \frac{M_3^2}{M_2^3} = \frac{M_3^2}{\sigma^6}, \quad (16)$$

и эксцесса

$$\beta_2 = r_4 = \frac{M_4}{M_2^2} = \frac{M_4}{\sigma^4}. \quad (17)$$

Статистические моменты для традиционного варианта метода проницаемости приведены в табл. 1.

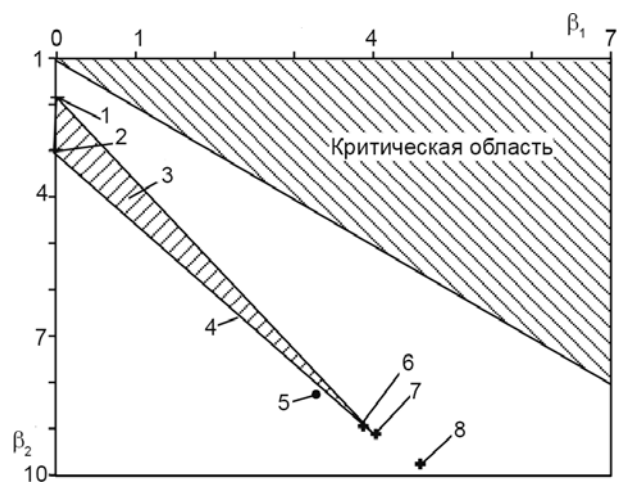
Таблица 1  
Моменты в методе газопроницаемости (граничные условия I-I)

Table 1  
Moments in the method of gas permeability (boundary conditions I-I)

Начальные моменты	Центральные моменты	Основные моменты
$\mu_1 = \frac{1}{6u}$	$M_1 = 0$	$\beta_1 = \frac{160}{49} = 3,2653$
$\mu_2 = \frac{7}{180u^2}$	$M_2 = \frac{1}{90u^2}$	$\beta_2 = \frac{57}{7} = 8,1429$
$\mu_3 = \frac{31}{2520u^3}$	$M_3 = \frac{2}{945u^3}$	
$\mu_4 = \frac{127}{25200u^4}$	$M_4 = \frac{19}{18900u^4}$	

где  $u = D/L^2$ .





**Рис. 4.** Фрагмент диффузионной карты Пирсона-Бекмана, построенной на основных моментах от кинетической кривой проницаемости (для сравнения приведены значения моментов от некоторых известных статистических распределений): 1 – равномерное распределение; 2 – нормальное распределение; 3 – область бета-распределения; 4 – гамма-распределение; 5 – «классическая» проницаемость; 6 – электрохимический вариант проницаемости; 7 – экспоненциальное распределение (кинетический режим диффузии); 8 – сорбция цилиндром; 9 – сорбция сферой

**Fig. 4.** A fragment diffusion map Pearson-Beckmann, built on the main points of the kinetic curve of permeability (for comparison are presented the values of moments from some well-known statistical distributions): 1 – a uniform distribution; 2 – the normal distribution; 3 – the beta-distribution; 4 – gamma-distribution; 5 – “classic” permeability; 6 – electrochemical embodiment of permeability; 7 – exponential distribution (diffusion kinetic regime); 8 – sorption by cylinder; 9 – sorption by sphere

Расчет основных моментов показывает, что при классическом механизме диффузии все возможные кривые прорыва и откачки в методе моментов будут изображаться на диффузионной карте Пирсона-Бекмана (рис. 4) в виде одной точки с координатами (3,27; 8,14). Близость экспериментальных данных к этой точке определяет ошибку аппроксимации результатов эксперимента уравнениями классической диффузии.

Преимущество метода моментов по сравнению с методом особых точек – использование для оценки

диффузионных параметров всех точек кинетической кривой, что существенно повышает точность расчетов. Попутно реализуется возможность выделения собственно физического процесса на фоне сопровождающих его побочных явлений (например, отделить кинетику проницаемости водорода через мембрану от процессов диффузии в подводящих трубках, сорбции на стенках и т.п.). Еще одно преимущество – осуществление свертки информации, необходимое для сравнения форм различных кривых путем представления информации о распределении случайной величины через несколько описывающих его параметров. Благодаря этому метод моментов позволяет описывать основные особенности экспериментальной кривой четырьмя начальными моментами, тремя центральными и двумя основными.

Параметры  $\beta_1$  и  $\beta_2$  могут быть использованы для определения типа распределения случайной величины. С этой целью Пирсон установил область применения показателей асимметрии и эксцесса различных стандартных и эмпирических распределений. Для тех распределений, у которых нет параметра формы, равномерное, нормальное, экспоненциальное и др. область изменения этих показателей вырождена в точку, остальное представлены кривыми или двумерными областями. Верхняя граница всех распределений представлена прямой  $\beta_2 - \beta_1 - 1 = 0$ , т.к. не существуют распределения, для которых  $\beta_2 - \beta_1 - 1 < 0$ . Уравнение  $\beta_2 - \beta_1 - 1$  является условием вырождения в пределе случайной переменной, имеющей U-образное распределение, на два значения, сосредоточенные по краям размаха распределения.

При выборе распределения, описывающего генеральную совокупность по результатам выборки, из нее вычисляются оценки показателей  $\beta_1$  и  $\beta_2$  и соответствующая точка наносится на карту Пирсона. В зависимости от того, к какой области ближе лежит эта точка, кривые на рис. 4 соответствуют переходным типам распределений, представляемым двумерными областями.

Функциональные масштабы для двух вариантов метода проницаемости приведены в табл. 2 и 3 и представлены на рис. 5.

Таблица 2

Функциональный масштаб метода проницаемости для граничных условий I-I рода ((уравнение 18))

Table 2

Functional scale of permeability method for the boundary conditions I-I type ((equation 18))

$F(u)$	$u$	$F(u)$	$u$	$F(u)$	$u$	$F(u)$	$u$	$F(u)$	$u$
0,01	0,039414673	0,21	0,085958557	0,41	0,120827	0,61	0,164864	0,81	0,23841
0,02	0,044753723	0,22	0,087655182	0,42	0,122716	0,62	0,167555	0,82	0,243901
0,03	0,048648376	0,23	0,089347229	0,43	0,124628	0,63	0,170313	0,83	0,249705
0,04	0,051876831	0,24	0,091036682	0,44	0,126566	0,64	0,173142	0,84	0,255858
0,05	0,054712219	0,25	0,092725372	0,45	0,128528	0,65	0,176046	0,85	0,262406
0,06	0,057286377	0,26	0,094415	0,46	0,130519	0,66	0,17903	0,86	0,269404



Продолжение табл. 2

$F(u)$	$u$	$F(u)$	$u$	$F(u)$	$u$	$F(u)$	$u$	$F(u)$	$u$
0,07	0,059673157	0,27	0,096107	0,47	0,132538	0,67	0,182099	0,87	0,27692
0,08	0,061919861	0,28	0,097803	0,48	0,134588	0,68	0,185258	0,88	0,285035
0,09	0,064057922	0,29	0,099505	0,49	0,13667	0,69	0,188514	0,89	0,293857
0,1	0,066109772	0,3	0,101214	0,5	0,138785	0,7	0,191872	0,9	0,303518
0,11	0,068091888	0,31	0,102931	0,51	0,140936	0,71	0,195341	0,91	0,314197
0,12	0,07001709	0,32	0,104657	0,52	0,143125	0,72	0,198928	0,92	0,326133
0,13	0,071895294	0,33	0,106394	0,53	0,145352	0,73	0,202642	0,93	0,339664
0,14	0,073734589	0,34	0,108144	0,54	0,147621	0,74	0,206493	0,94	0,355286
0,15	0,075541382	0,35	0,109906	0,55	0,149934	0,75	0,210492	0,95	0,37376
0,16	0,07732132	0,36	0,111683	0,56	0,152292	0,76	0,214651	0,96	0,39637
0,17	0,079078979	0,37	0,113475	0,57	0,154699	0,77	0,218985	0,97	0,425518
0,18	0,080818329	0,38	0,115285	0,58	0,157157	0,78	0,223508	0,98	0,466597
0,19	0,082542725	0,39	0,117112	0,59	0,159668	0,79	0,228239	0,99	0,536826
0,2	0,084255219	0,4	0,118959	0,6	0,162236	0,8	0,233199		

Таблица 3

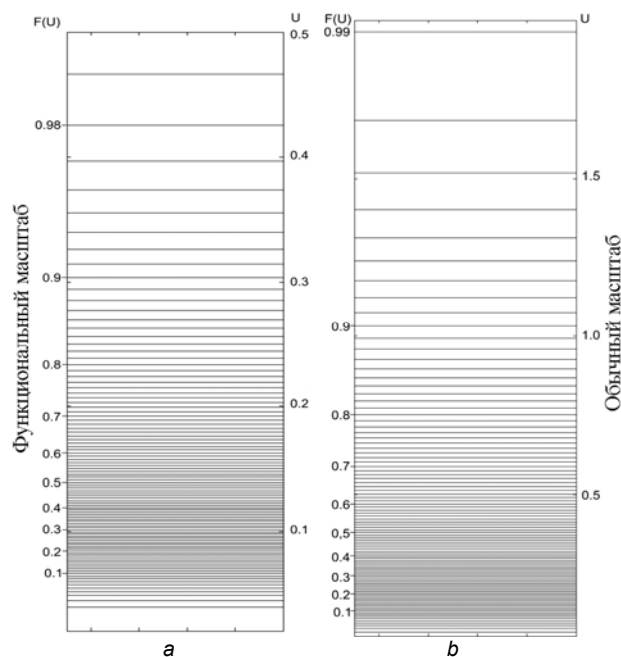
Функциональный масштаб метода проницаемости для граничных условий 2-го рода ((19))

Table 3

Functional scale of the method of permeability for the boundary conditions of the 2nd type ((19))

$F(u)$	$u$	$F(u)$	$u$	$F(u)$	$u$	$F(u)$	$u$	$F(u)$	$u$
0,01	0,063455811	0,21	0,190266418	0,41	0,311454	0,61	0,47951	0,81	0,770969
0,02	0,075358887	0,22	0,19575592	0,42	0,31842	0,62	0,49004	0,82	0,792883
0,03	0,084509277	0,23	0,201279907	0,43	0,325501	0,63	0,50085	0,83	0,816047
0,04	0,092388916	0,24	0,206843872	0,44	0,332704	0,64	0,511956	0,84	0,840618
0,05	0,099523926	0,25	0,212451782	0,45	0,340032	0,65	0,523374	0,85	0,866775
0,06	0,106172485	0,26	0,218108	0,46	0,347491	0,66	0,535123	0,86	0,894736
0,07	0,112481079	0,27	0,223817	0,47	0,355087	0,67	0,547223	0,87	0,924771
0,08	0,11854248	0,28	0,229584	0,48	0,362823	0,68	0,559695	0,88	0,957212
0,09	0,124420166	0,29	0,23541	0,49	0,370709	0,69	0,572562	0,89	0,992476
0,1	0,130158691	0,3	0,241302	0,5	0,378748	0,7	0,585852	0,9	1,031104
0,11	0,135792236	0,31	0,247262	0,51	0,386947	0,71	0,599592	0,91	1,073804
0,12	0,141347046	0,32	0,253294	0,52	0,395313	0,72	0,613815	0,92	1,121538
0,13	0,146843872	0,33	0,259402	0,53	0,403854	0,73	0,628553	0,93	1,175654
0,14	0,152298584	0,34	0,26559	0,54	0,412578	0,74	0,64385	0,94	1,238135
0,15	0,15772583	0,35	0,27186	0,55	0,421492	0,75	0,659745	0,95	1,312021
0,16	0,163137207	0,36	0,278218	0,56	0,430605	0,76	0,676289	0,96	1,402461
0,17	0,16854248	0,37	0,284667	0,57	0,439927	0,77	0,693539	0,97	1,519053
0,18	0,173951111	0,38	0,291212	0,58	0,449468	0,78	0,711554	0,98	1,683379
0,19	0,179370117	0,39	0,297855	0,59	0,459237	0,79	0,730408	0,99	1,964297
0,2	0,184806519	0,4	0,304601	0,6	0,469248	0,8	0,750182		





**Рис. 5.** Диффузионные бумаги (функциональные масштабы):  
 а – для классического (граничные условия I-I)  
 и б – электрохимического (граничные условия II-I)  
 вариантов метода проницаемости  
**Fig. 5.** Diffusion papers (functional scale) for the classic (a)  
 (the boundary conditions I-I) and electrochemical (b) (boundary  
 conditions II-I) variant of the method of permeability

Все возможные кривые нестационарной водородопроницаемости, измеренные в классическом варианте, изображаются на диффузионной карте (карта Пирсона-Бекмана [16]) в виде одной точки с координатами:  $\beta_1 = 3,27$ ;  $\beta_2 = 8,14$ . Близость экспериментальных данных к этой точке определяет ошибку аппроксимации эксперимента уравнением классической диффузии.

Еще один способ начальной оценки диффузионных параметров основан на использовании функциональных масштабов (метод линеаризации).

Сведение сложной зависимости между исследуемыми величинами к линейной позволяет значительно облегчить обработку результатов ряда физико-химических экспериментов. Преимущества метода спрямленных диаграмм: представление экспериментальных данных в виде прямолинейной зависимости, простота и наглядность, возможность использования линейного метода наименьших квадратов, а также возможность проверки (по величине коэффициента корреляции адекватности используемой математической модели).

При построении функционального масштаба для классического варианта метода проницаемости используют выражение

$$\frac{J(t)}{J_\infty} = F(u) = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\{-n^2 \pi^2 u\}, \quad (18)$$

где  $u = Dt/L^2$ .

Сначала по этому уравнению рассчитывают зависимость  $F(u)$ . Затем, разбив  $F(u)$  на равномерные интервалы, вычисляют  $u$ , при которых достигаются эти значения  $F(u)$ . Для создания функционального масштаба с правой стороны оси ординат наносят значения  $u$  в обычном масштабе, затем с левой стороны приписывают соответствующие им значения  $F(u)$ . Полученный масштаб и является функциональным масштабом (ось абсцисс является обычной осью времен).

При обработке результатов экспериментальные данные нормируют на  $J_\infty$  и в функциональных координатах строят зависимость от  $J(t)/J(\infty) = F(u)$ . Каждая точка на полученном графике (рис. 5) имеет координаты  $(t, u)$ , построенная зависимость описывается прямой

$$u = \frac{D(t-t_0)}{L^2}, \quad (19)$$

где  $t_0$  – отрезок, отсекаемый на оси абсцисс, который отражает время начала диффузии и может быть использован для определения инерционности аппаратуры.

Коэффициент диффузии найдем по формуле

$$D = L^2 \text{tg} \alpha. \quad (20)$$

В данном методе для оценки  $D$  используются все точки экспериментальной кривой, и имеется единая реперная точка – точка «старта» (в идеальном случае прямая должна выходить из нуля).

Реальные диффузионные кривые далеко не всегда целиком спрямляются в каком-либо функциональном масштабе. Однако метод линеаризации и в этом случае является полезным, поскольку характер отклонения экспериментальной зависимости от линейной позволяет уверенно относить наблюдаемую аномалию к стандартной диффузионной ситуации, а из прямолинейного участка оценить параметры диффузии.

### **Нестационарная проницаемость при граничных условиях II-I («электрохимический» вариант метода проницаемости)**

Перейдем теперь к электрохимическому варианту метода проницаемости. В этом методе используется металлическая мембрана (например палладий), а водород генерируется электролизом воды. В этом случае на входной поверхности мембраны поддерживается постоянный поток водорода, а на выходной поверхности – постоянная концентрация водорода – граничные условия II-I. В типичной ситуации крайние условия имеют вид:  $J(0, t) = J_0$ ,  $C(L, t) = 0$ ,  $C(x, 0) = 0$ . Отметим, что в электрохимическом варианте обычно регистрируют не поток водорода, а электрический ток через мембрану. Переход от одного способа регистрации к другому осуществляют путем введения числа Фарадея.

Нормированный поток водорода через мембрану:

$$f = \frac{J(t)}{J_\infty} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{m=0}^{\infty} \left\{ \frac{(-1)^m}{2m+1} \exp \left[ -\frac{(2m+1)^2 \pi^2 ut}{4} \right] \right\}, \quad (21)$$

$$u = D/L^2.$$

Время запаздывания  $\mu_1 = \tau_L = L^2/2D$  и остальные статистические моменты от кривой  $J(t)$  в электрохимическом варианте метода проницаемости (граничная задача II-I) собраны в табл. 4.

Таблица 4  
Статистические моменты в электрохимическом варианте метода проницаемости

Table 4  
Statistical moments in electrochemical variant of the method of permeability

Начальные моменты	Центральные моменты	Основные моменты
$\mu_1 = \frac{1}{2u} = \tau_L$	$M_1 = 0$	$\beta_1 = \frac{96}{25} = 3,84$
$\mu_2 = \frac{5}{3} \tau_L^2$	$\mu_2 = \frac{2}{3} \tau_L^2$	$\beta_2 = \frac{309}{35} = 8,83$
$\mu_3 = \frac{61}{15} \tau_L^3$	$\mu_3 = \frac{16}{15} \tau_L^3$	
$\mu_4 = \frac{277}{21} \tau_L^4$	$\mu_4 = \frac{412}{105} \tau_L^4$	

где  $u = D/L^2$ .

Любой из особых точек можно воспользоваться для определения коэффициента диффузии водорода:

$$D = \frac{H^2}{22,1} = \frac{H^2}{19,8\tau_k} = \frac{H^2}{15,3\tau_{пр}} = \frac{H^2}{10,9\tau_{пер}} = \frac{H^2}{9,86\tau_b} = \frac{H^2}{4,14\tau_3} = \frac{H^2}{7,2\tau_{1/2}} = \frac{H^2}{6\tau_L}, \quad (22)$$

причем

$$J_\infty = \frac{J(\tau_1)}{0,0211} = \frac{J(\tau_k)}{0,0357} = \frac{J(\tau_{пр})}{0,0962} = \frac{J(\tau_{пер})}{0,2442} = \frac{J(\tau_{1/2})}{0,5} = \frac{J(\tau_3)}{0,506} = \frac{J(\tau_L)}{0,6266}, \quad (23)$$

где  $J(\tau_i)$  – величина потока в особой точке на кривой потока (рис. 3).

На диффузионной карте электрохимический вариант проницаемости изображается точкой с координатами  $\beta_1 = 3,84$  и  $\beta_2 = 8,83$  (у классического варианта 3,27; 8,14).

Функциональный масштаб для электрохимического варианта метода проницаемости представлен на рис. 5, b.

При изучении диффузии водорода в реальных системах далеко не всегда удается установить вид процессов, происходящих на поверхностях. Между тем, для адекватного использования математического аппарата необходимо использовать четко определенные краевые условия 1-го, 2-го, 3-го рода или более сложного вида. Наиболее просто осуществить подбор граничных условий для экспериментальной зависимости – использовать реакцию системы на импульсное воздействие. Например, для выбора между граничными условиями I-I и II-I рода можно воспользоваться импульсным режимом (подача «бесконечно тонкого» импульса концентрации водорода на вход мембраны) с последующим анализом формы импульса на выходе мембраны (рис. 6). Для облегчения этой процедуры можно воспользоваться данными табл. 5, в которой представлены ширины и асимметрии импульса на различных высотах пика.

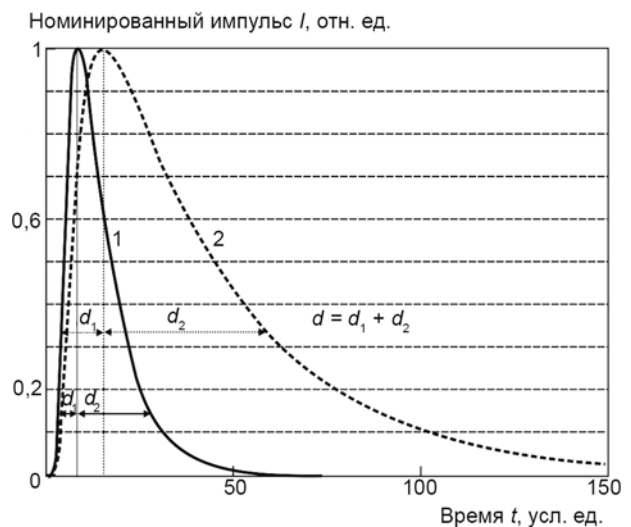


Рис. 6. Нормированный на максимальное значение поток на выходе из мембраны при прохождении бесконечно тонкого импульса для граничных условий 1-го рода (кривая 1) и 2-го рода (кривая 2)

Fig. 6. Normalized to a maximum value the flow at the outlet of the membrane when passing an infinitely thin pulse for the boundary conditions of the 1st kind (curve 1) and the 2nd kind (curve 2)

**Замечание.** Если экспериментально метод тонкого импульса реализовать трудно, то можно воспользоваться результатами традиционных режимов проницаемости (постоянная концентрация или поток водорода в ходе диффузионного эксперимента) и продифференцировать зависимость потока от времени на выходе мембраны  $J(t)$  по времени  $t$ .

Таблица 5

Параметры искажения бесконечно тонкого пика при прохождении пенетранта через мембрану

Table 5

Options distortion infinitely thin peak of penetrant when passing through the membrane

I	Граничные условия							
	1-го рода				2-го рода			
	$d_1$	$d_2$	$d$	$d_2/d$	$d_1$	$d_2$	$d$	$d_2/d$
0,1	5,37	23,72	29,09	0,8154	11,15	88,30	99,45	0,8879
0,2	4,91	17,39	22,30	0,7799	10,39	63,02	73,41	0,8585
0,3	4,53	13,67	18,20	0,7512	9,74	48,23	57,97	0,8321
0,4	4,17	11,01	15,18	0,7252	9,10	37,74	46,84	0,8056
0,5	3,82	8,91	12,73	0,7000	8,45	29,59	38,04	0,7779
0,6	3,45	7,15	10,59	0,6747	7,74	22,92	30,66	0,7476
0,7	3,03	5,58	8,61	0,6482	6,92	17,23	24,15	0,7135
0,8	2,53	4,11	6,65	0,6187	5,90	12,17	18,07	0,6735
0,9	1,87	2,60	4,47	0,5824	4,46	7,33	11,79	0,6219

### Комплекс программ для обработки результатов диффузионных экспериментов

Пакет прикладных программ HPRON базируется на системе компьютерной алгебры Mathcad. Он предназначен для проведения математического моделирования процессов растворения и диффузии водорода в различных твердых телах, функциональных и конструкционных материалах и для обработки результатов диффузионных экспериментов, осуществляемых различными вариантами метода проницаемости. Этот пакет программ обеспечивает расчет диффузионных параметров (и параметров сопутствующих процессов) и их ошибок, а также проверку адекватности выбранной модели транспорта водорода. Он включает банк моделей диффузии, сформированный на базе аналитических и численных решений соответствующих дифференциальных уравнений, банк экспериментальных данных и банк стандартных диффузионных ситуаций (содержащий, в частности, критериальные признаки различных моделей массопереноса). Обработка данных проводится по стандартным алгоритмам статистического анализа, результаты представляются в графическом и табулированном виде.

Система HPRON включает комплект программ для предварительной обработки результатов: фильтрацию сигнала от шума; учет систематических ошибок (например, коррекция кинетических кривых, искаженных проточным детектором, и др.); начальная оценка параметров диффузии, осуществляемая методом особых точек, функциональных масштабов или

методом моментов; окончательная подгонка результатов нелинейным вариантом метода наименьших квадратов (МНК). Специальный раздел пакета программ предназначен для проведения исследований зависимостей эффективных параметров диффузии от входных параметров: температуры, парциального давления водорода, степени дефектности материала и т.п. и от интенсивности внешних воздействий (термических, механических, радиационных и химических).

Входными параметрами являются: количество водорода, прошедшее через мембрану ко времени  $t$ , и зависимость потока водорода от времени (при постоянном, импульсном или колебательном задании концентрации или потока водорода на входной поверхности мембраны). Форма мембраны может быть плоской, сферической или цилиндрической. Система допускает использование граничных условий 1–3-го родов, нестационарных неравновесных условий, а также широкого класса начальных условий.

Обработку нестационарных кривых водородопроницаемости проводят нелинейным вариантом МНК. При этом осуществляют минимизацию функционала:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \varphi_i \frac{(y_{ie} - y_{iT})^2}{s_i^2}, \quad (24)$$

где  $\varphi_i$  – вес  $i$ -й точки (обычно принимаемый обратно пропорциональным ее дисперсии);  $y_{ie}$  – экспериментально измеренные значения функции;  $y_{iT}$  – теоретически рассчитанные значения функции;  $s_i$  – дисперсия в точке;  $\chi^2$  – критерий Пирсона, используемый

для проверки гипотезы адекватности выбранной модели экспериментальным данным.

Выбор оптимальных феноменологических моделей диффузии проводится по стандартным статистическим критериям, например, критерию Фишера (сравнение дисперсии в точке с остаточной суммой квадратов отклонений). К сожалению, этот критерий слишком мягок и некоторые неверные модели отвергнуть не удастся. При выборе моделей обычно стремятся к минимальному значению квадратов отклонений при минимальном числе параметров. Дополнительным критерием адекватности модели служит подчинение разности между экспериментальной и подгоночной кривой нормальному распределению.

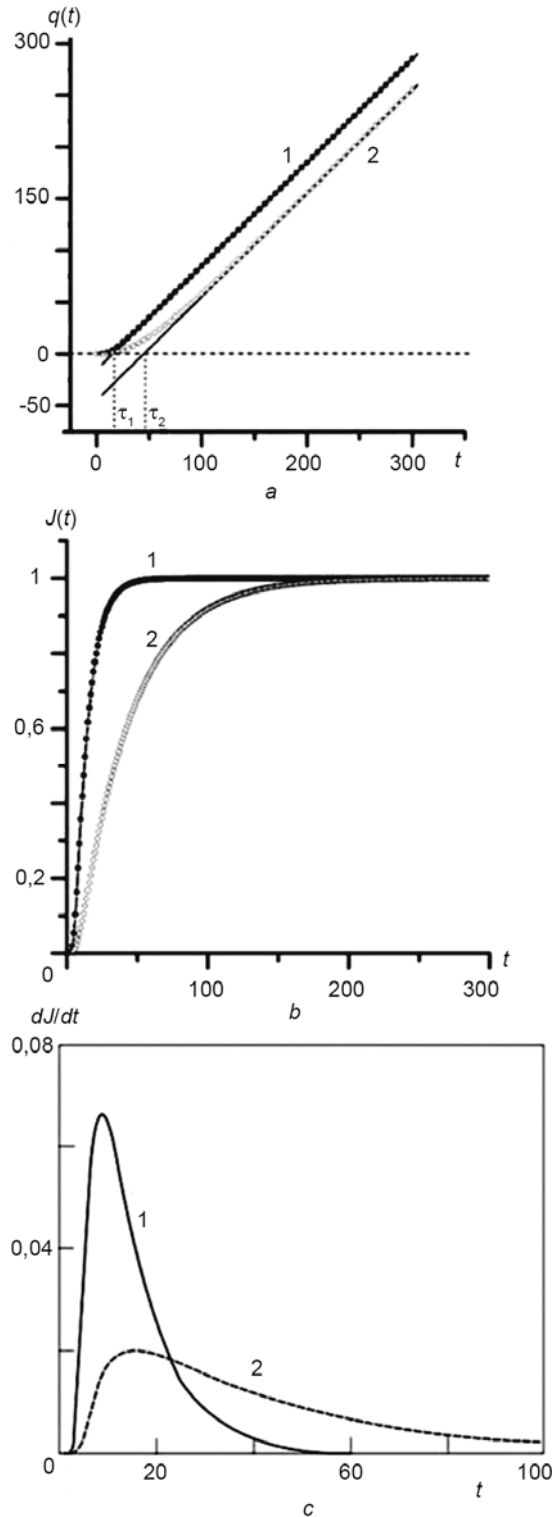
### Математическое моделирование диффузионных процессов

Проверку надежности предложенных алгоритмов и программ проводили методом математического эксперимента. С этой целью на теоретические кривые зависимости потока водорода сквозь мембрану  $J(t)$ , рассчитанные по уравнениям нестационарной диффузии в различных вариантах метода водородопроницаемости, накладывали шумы, сгенерированные как псевдослучайный процесс по распределению Гаусса (нормальное распределение) и с заданным среднеквадратичным отклонением  $\delta$ . Моделирование проводили для двух вариантов метода проницаемости: классический вариант (граничная задача I-I) – модель 1 и электрохимический вариант проницаемости (граничная задача II-I) – модель 2. Параметры расчета:  $\delta = 0,02$ ;  $D = 1 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ ; толщина мембраны  $L = 3 \cdot 10^{-3} \text{ см}$ .

Результаты представлены на рис. 7 (точное решение), рис. 8 и 9 (наложение шумов). По полученной «экспериментальной» кривой различными способами вычисляли коэффициент диффузии:  $D_{\text{пер}}$  – по точке перегиба кривой  $J(t)$ ;  $\tau_m$ ,  $D_{0,5}$  – по медиане;  $\tau_{1/2}$ ,  $D_{\text{зап}}$  – по времени запаздывания;  $\tau_L$ ,  $D_{\text{ф.м}}$  – по методу функциональных масштабов и  $D_{\text{МНК}}$  – по нелинейному варианту метода МНК. Дрейф остатков (разность между экспериментальной и теоретической кривыми) свидетельствует об адекватной подгонке теоретической модели к эксперименту.

Рассчитанные разными методиками и для разных моделей коэффициенты диффузии представлены в табл. 6. Как следует из табл. 6, все методы расчета дают удовлетворительные оценки коэффициента диффузии. Как и следовало ожидать, наилучшие результаты получены нелинейным вариантом метода наименьших квадратов.

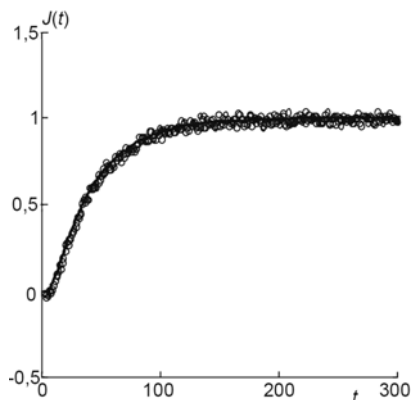
При обработке результатов электрохимического варианта метода проницаемости некоторые авторы используют математический аппарат не диффузионной граничной задачи II-I, как этого требует физика процесса, а более известный и хорошо отработанный аппарат задачи I-I («классическая диффузия»). Представляет интерес выяснить, какая при этом возможна ошибка в определении величины коэффициента диффузии.



**Рис. 7.** Кинетические кривые диффузии водорода в различных вариантах метода проницаемости: кривая 1 – классический вариант проницаемости (условия I-I); кривая 2 – электрохимический вариант проницаемости (II-I).   
 а – интегральный режим; б – дифференциальный режим;   
 с – импульсный режим проницаемости

**Fig. 7.** Kinetic curves of hydrogen diffusion in different variants of the method of permeability: curve 1 – the classic version of permeability (conditions I-I); curve 2 – electrochemical variant of permeability (conditions II-I).   
 a – an integral mode;   
 b – differential mode; c – the pulse mode of permeability

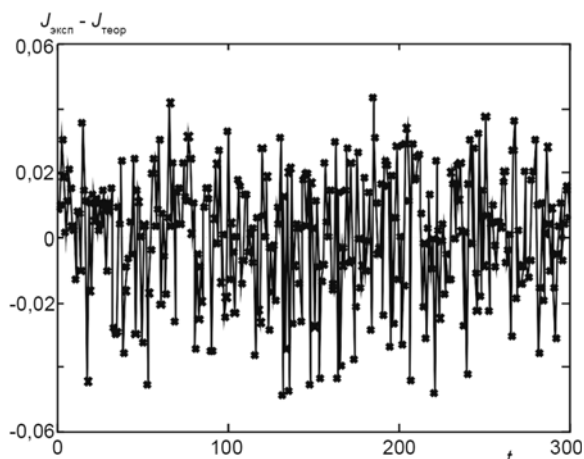




**Рис. 8.** Модельная кривая нестационарной диффузии в электрохимическом варианте метода проницаемости с наложением псевдослучайной ошибки по типу нормального распределения со среднеквадратичным отклонением  $\delta = 0,02$ . Кривая смоделирована для параметров: коэффициент диффузии  $D = 1 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ , толщина мембраны  $L = 3 \cdot 10^{-3} \text{ см}$

**Fig. 8.** The model curve of nonstationary diffusion in the electrochemical variant of the method of permeability with the imposition of a pseudo-random error on the type of the normal distribution with a standard deviation  $\delta = 0.02$ .

Curve is modeled for parameters: diffusion coefficient  $D = 1 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ , the membrane thickness  $L = 3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$



**Рис. 9.** График дрейфа остатка (разность между экспериментальной и теоретической кривой, построенных в линеаризованном масштабе)

**Fig. 9.** Schedule of drift of the residue (the difference between the experimental and theoretical curves plotted in linearized scale)

На рис. 10 в линеаризованном масштабе классического варианта представлены проницаемости, рассчитанные при одном и том же коэффициенте диффузии водорода, но в рамках моделей 1 и 2. Видно, что кривая для модели 1 спрямляется идеально, выходит точно из начала координат, а тангенс угла ее наклона точно соответствует коэффициенту диффузии (деленному на квадрат толщины мембраны). Кривая для модели 2 в начале процесса диффузии имеет выпуклую форму и лишь при сравнительно больших временах переходит в прямую, причем продолжение этой прямой в сторону малых времен не попадает в начало координат, а отсекает на оси ординат заметный отрезок.

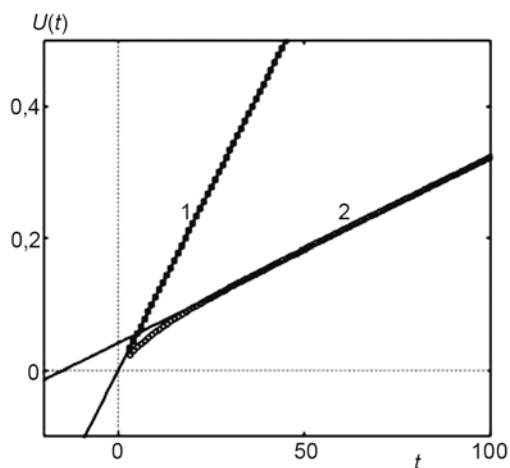
Таблица 6

Коэффициенты диффузии  $D$  [ $\text{см}^2/\text{с}$ ], рассчитанные различными способами из кривых нестационарной проницаемости, характерных для двух вариантов метода проницаемости

Table 6

The diffusion coefficients  $D$  [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ], calculated in various ways from the curves of nonstationary permeability characteristic for the two variants of the method of permeability

1 модель					
$\delta$	$D_{\text{зап}}$	$D_{\text{пер}}$	$D_{0,5}$	$D_{\text{ф.м.}}$	$D_{\text{МНК}}$
0,02	$1,023 \cdot 10^{-7}$	$1,01 \cdot 10^{-7}$	$0,98 \cdot 10^{-7}$	$1,01 \cdot 10^{-7}$	$0,99 \cdot 10^{-7}$
0,04	$0,96 \cdot 10^{-7}$	$0,98 \cdot 10^{-7}$	$0,98 \cdot 10^{-7}$	$1,01 \cdot 10^{-7}$	$0,99 \cdot 10^{-7}$
2 модель					
0,02	$1,01 \cdot 10^{-7}$	$0,95 \cdot 10^{-7}$	$1,04 \cdot 10^{-7}$	$1,00 \cdot 10^{-7}$	$1,00 \cdot 10^{-7}$
0,04	$0,98 \cdot 10^{-7}$	$1,04 \cdot 10^{-7}$	$1,00 \cdot 10^{-7}$	$1,12 \cdot 10^{-7}$	$1,00 \cdot 10^{-7}$



**Рис. 10.** Кривые проницаемости для модели 1 (высокотемпературная проницаемость, кривая 1) и для модели 2 (электрохимический вариант проницаемости, кривая 2), построенные в функциональном масштабе для классического варианта метода проницаемости

**Fig. 10.** Curves of permeability for model 1 (high temperature permeability, curve 1) and model 2 (electrochemical variant of permeability, curve 2), built in a functional scale, for the classical variant of the method of permeability

Такое поведение напоминает параллельную диффузию по двум независимым каналам. Это обстоятельство может привести к неверной трактовке результатов эксперимента и к неправильному выбору механизма диффузии. Еще более важным обстоятельством является тот факт, что рассчитанный по тангенсу угла наклона прямолинейного участка коэффициент диффузии оказывается почти в два раза меньше истинного коэффициента диффузии. Построение той же кривой в функциональном масштабе для электрохимического варианта метода проницаемости приводит к спрямлению всей кривой и к использованному при моделировании значению коэффициента диффузии.





Таким образом, использование двух функциональных масштабов позволяет обнаружить ошибку в выборе математического аппарата модели и установить адекватную модель диффузии водорода в исследуемом материале.

Проведенное в настоящей работе математическое моделирование демонстрирует возможности комплекса программ HPRON с точки зрения обработки результатов и интерпретации экспериментов по изучению процессов водородопроницаемости полимеров, пористых тел и металлов, осуществляемых как при высоких температурах («классическая» диффузия), так и при комнатной температуре (электрохимический вариант). Детальная разработка математического обеспечения используемых методик позволило дать выражения для оценки коэффициентов диффузии по трем «особым» точкам, рассчитать таблицы для функциональных масштабов и обеспечить возможность обработки результатов методом МНК и для граничной задачи I–I, и для задачи II–I. Показано, что использование функциональных масштабов позволяет избежать ошибок, связанных с неправильным выбором диффузионных моделей.

Представляется возможным рекомендовать комплекс компьютерных программ HPRON для обработки результатов тестирования по параметрам диффузии, растворимости и проницаемости мембранных материалов, предлагающихся к использованию в водородных генераторах и в топливных элементах.

### Заключение

Опыт использования мембранного электродного блока с протонообменной мембраной в топливной ячейке и электролизере показал, что интенсивность процессов проницаемости газов в полимерах типа нафiona существенно влияет на производительность и эксплуатационные характеристики подобных систем. Кроме того, проницаемость химически активных газов вызывает разрушение нафiona и определяет локализацию Pt-зоны.

Для оптимизации мембранных устройств необходимо определение коэффициента диффузии газа как в стационарных, так и нестационарных условиях. Предлагаемый в работе математический аппарат диффузии и комплекс компьютерных программ позволяет проводить обработку и интерпретацию результатов диффузионных экспериментов, осуществляемых различными вариантами метода проницаемости. Реализация нелинейного варианта метода наименьших квадратов с предварительной оценкой параметров диффузии методами функциональных масштабов и методом статистических моментов позволяет надежно определять все необходимые транспортные параметры и их ошибки. В настоящее время предлагаемый комплекс программ адаптируется к описанию процессов диффузии реакционно-способных газов в химически и адсорбционно активных сильно неоднородных средах.

### Список литературы /References

1. Majsztrik P.W., Satterfield M.B., Bocarsly A.B., Benziger J.B. Water sorption, desorption and transport in Nafion membranes // *J. Membr. Sci.* 2007. 301: 93–106.
2. Blunk R., Zhong F., Owens J. Automotive composite fuel cell bipolar plates: Hydrogen permeation concerns // *J. Power Sources.* 2006. 159: 533–542.
3. Mathias M., Roth J., Fleming J., Lehnert W. Diffusion media materials and characterization, Chapter 46, Vol 3. In: *Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications.* Edited by Wolf Vielstich, Hubert A. Gasteiger, ArnoldLamm. 2003. John Wiley & Sons: 517–537.
4. Yu Z. and Carter R.N. Measurement of effective oxygen diffusivity in electrodes for proton exchange membrane fuel cells // *J. Power Sources.* 2010. 195: 1079–1084.
5. Pharoah J.G. On the permeability of gas diffusion media used in PEM fuel cells // *J. Power Sources.* 2005. 144: 77–82.
6. Astrath N.G.C., Shen J., Astrath F.B.G., Zhou J., Huang C. and Yuan X.Z. et al. Determination of effective gas diffusion coefficients of stainless steel films with differently shaped holes using a Loschmidt diffusion cell // *Rev. Sci. Instrum.* 2010. 81: 046104-046104-3.
7. Hiramitsu Y., Mitsuzawa N., Okada K., Hori M. Effects of ionomer content and oxygen permeation of the catalyst layer on proton exchange membrane fuel cell cold start-up // *J. Power Sources.* 2010. 195: 1038–1045.
8. Shen J., Zhou J., Astrath N.G.C., Navessin T., Liu Z.-S., et al. Measurement of Effective Gas Diffusion Coefficients of Catalyst Layers of PEM Fuel Cells with a Loschmidt Diffusion Cell // *J. Power Sources.* 2011. 196: 674–678.
9. Bessarabov D. and Kozak P. Measurement of gas permeability in SPE membranes for use in fuel cells // *Membr. Techn.* 2007 (a). December: 6–9.
10. Zhang J., Tang Y., Song C., Zhang J., Wang H. PEM fuel cell open circuit voltage (OCV) in the temperature range of 23 °C to 120 °C // *J. Power Sources.* 2006. 163: 532–537.
11. Mittelsteadt C.K. and Liu H. Conductivity, permeability, and ohmic shorting of ionomeric membranes, Chapter 23, vol. 5. In: *Handbook of fuel cells.* Eds: W.Vielstich, H.A. Gasteiger, A. Lamm, 2009 John Wiley and Sons: 345–358.
12. Bi W., Gray G.E., Fuller T.F. PEM fuel cell Pt/C dissolution and deposition in Nafion electrolyte // *Electrochem. Solid-State Letters.* 2007. 10: B101–B104.
13. Kundu S., Cimenti M., Lee S., Bessarabov D. Fingerprint of the automotive fuel cell cathode catalyst degradation: Pt band in the proton-exchange membranes // *Membr. Techn.* 2009. 10: 7–10.
14. Bessarabov D and Kozak P. Steady-state gas permeability measurements in proton-exchange membranes for fuel cell application using the GC method. Paper presented at Annual Meeting of North American Membrane Society (NAMS2007), Orlando, FL. 2007 (b).
15. Crank J. *Mathematics of diffusion.* Oxford University Press. 1956.
16. Beckman I.N. Unusual membrane processes: non-steady state regims, nonhomogeneous and moving membranes / In: *Polymeric gas separation membranes* (Eds. D.R. Paul, Y.P. Yampol'ski): CRC Press, Boca Raton-London-Tokyo, 1994.

