

О.М. Любименко¹, канд. ф.-м. наук, доцент,
Е.П. Фельдман², д-р.ф.-м. наук, ст. науч. сотр.,

О.А. Штепа¹, канд. техн. наук, доцент

¹Донецький національний технічний університет, м Покровськ, Україна,

²Інститут фізики гірських процесів НАН України, м Дніпро,

lyubimenko@inbox.ru

Математичний опис поведінки мембрани з паладію в водневих паливних елементах, дослідженої в лабораторних умовах

Для знаходження просторово-часової залежності концентрації атомарного водню в паладії з відповідними початковими і граничними умовами отримано рівняння і проведено математичний розрахунок в програмі LabVIEW. Проведено порівняльний аналіз теоретичних і експериментальних залежностей формозмінення паладієвої пластини при насиченні воднем. Показано, що розрахунок різниці концентрацій дозволяє розрахувати величину вигину мембрани, результат розрахунку практично повністю збігається з експериментом.

Ключові слова: система паладій-водень, паладієва мембрана, формозмінення, дифузія, концентрація.

Вступ

Інтенсивний розвиток «водневого» транспорту в деяких країнах стимулює розвиток водневої енергетики. На відміну від складних двигунів внутрішнього згоряння, паливні елементи складаються з декількох нерухомих частин: двох електродів і мембрани покритої платиною або паладієм. Щоб забезпечити потужність необхідну для руху автомобіля, сотні таких елементів об'єднуються в стеки паливних елементів. Проблемаю автомобілів на водні залишаються системи, які б зберігали ще більше водню і були вибухобезпечними. Для досліджень проблем, що виникають при взаємодії водню з металами, служить класична система Pd-H. В умовах експлуатації, коли паладій багаторазово піддається водневого впливу, і якщо водневі концентраційні напруги [1], які виникають, не перевищують межі пропорційності металу, то в цій системі має місце зворотне формозмінення мембрани, тобто явище водневопружності.

Мета дослідження – визначення експериментальних та теоретичних залежностей формозмінення паладієвої мембрани під впливом водню та їх математичний опис і розрахунок в програмі LabVIEW.

Опис

В якості матеріалу для дослідження використувалась паладієва мембрана, товщиною h та довжиною l , яку при насиченні воднем умовно можна поділити на два шари, шар, що наситився воднем та шар що насичується воднем. При відносно невеликій концентрації (C) водню в паладії,

вимірюваної як відношення числа атомів водню до числа атомів паладію, можна вважати, що подовження (ε) пропорційна концентрації. Результати експериментів [2-3] показують, що справедлива емпірична форма зв'язку подовження вільної паладієвої пластини з концентрацією водню в паладії

$$\alpha \cdot C = \varepsilon_c = 0.0068 \cdot C, \quad 0 \leq C \leq 1 \quad (1)$$

Формула (1) справедлива для однорідної концентрації водню. Якщо ж концентрація неоднорідна, то деформації напруження мембрані перерозподіляється, а характер перерозподілу залежить від умов закріплення зразка.

У простій моделі регулярного твердого розчину впровадження з використанням наближення середнього поля і взаємодії найближчих сусідів однорідне рівняння дифузії має такий вигляд:

$$\frac{dc(x,t)}{dt} = D_{\text{eff}}(C) \frac{d^2c(x,t)}{dx^2}, \quad 0 \leq x \leq h \text{ и } 0 \leq t \leq h \quad (2)$$

$$\text{где } D_{\text{eff}} = D_0 \left[1 - \frac{4T_c}{T} c (1-c) \right] \quad (3)$$

T_c – критична температура для водню в паладії,

$D_0 = M \cdot T$, M – рухливість атомів водню, яка не залежить від концентрації.

Гранична умова на нижній (відкритій) стороні пластини, полягає в тому, що щільність потоку атомарного водню через цей кордон пропорційна різниці на межі, оскільки в рівновазі ця різниця дорівнює нулю (закон Сівертса), тоді граничні умови на поверхні $x = 0$:

$$J(o,t) = -D_{\text{eff}} \frac{dC(x,t)}{dx} \Big|_{x=0} = \gamma [C_e(P,T) - C(o,t)] \quad (4)$$

де γ - кінетичний коефіцієнт розмірності швидкості.

Верхня сторона пластини заблокована, через неї водень не проходить. Тому при $x = H$ маємо:

$$\frac{dC(x,t)}{dx} \Big|_{x=H} = 0 \quad (5)$$

приходимо до інтегрально-диференціальних рівнянь для середньої концентрації $C_m(t)$:

$$C_m(t) = \sqrt{p} \int_0^t \frac{C_e - \frac{dC_m(\tau)}{d\tau} - C_m(\tau)}{\sqrt{t-\tau}} d\tau \quad (6)$$

Після знаходження $C_m(t)$ знаходимо концентрацію на поверхні $C_s(t)$ і далі, різниця концентрацій $C_s(t) - C_m(t)$. З (6) видно, що на всіх часах концентрація $C_m(t)$ пропорційна рівноважній концентрації водню в паладії $C_e(P,T)$.

Заздалегідь з фізичних міркувань, можна сказати, що це різниця позитивна для будь-якого моменту часу. Отримаємо:

$$C_e - \frac{a}{\sqrt{t}} = \sqrt{p} \int_0^t \frac{\frac{a}{\sqrt{\tau}} - \frac{a}{2\tau\sqrt{\tau}}}{\sqrt{t-\tau}} d\tau \quad (7)$$

де a - це константа;

p - основний параметр задачі:

$$p \equiv \frac{t_s}{t_a} \equiv \frac{D_{\text{eff}}}{\pi \gamma h} \quad (8)$$

Визначимо, тривалість процесу насичення мембрани воднем. Ясно, що, коли середня концентрація водню C_m близька до рівноважної, процес близький до завершення тобто при $pt \geq 1$, коли

$$C_m(t) \approx C_e - \frac{a}{\sqrt{t}} \quad (9)$$

Час процесу насичення і вигину мембрани визначається більшим з двох часів - t_d (дифузійний час) або t_s (час проникнення через межу) при загальній тривалості процесу $t_{e,p}$. Тоді різниця $C_s(t) - C_m(t)$, пропорційна експериментальній стрілі вигину «у», згідно [2] вона наростає швидко з «нескінченною» швидкістю, а на великих часах убуває за законом зворотного кореня.

У свою чергу, знання цих величин дозволяє визначити радіус кривизни мембрани

$$R = \frac{h}{2\alpha(C_s - C_m)} \quad (10)$$

і стрілу її вигину «у», тому маємо:

$$y = 2R \sin^2 \frac{l}{2R} \approx \frac{l^2}{2R} = \frac{\alpha(C_s - C_m) l^2}{h} \quad (11)$$

Ці викладки цілком відповідають нашим експериментальним даними, коли стріла - вигину спочатку швидко збільшується, а потім уповільнено зменшується майже до нуля рис. 1

Відповідно до поставленого завдання вплив початково розчиненого водню на формозміна паладієвої мембрани було вивчено при температурі 240°C. На рис.1 представлена характерна часова залежність формозміни пластини. За описаною методикою [3] насичували сплав $\alpha\text{-PdH}_{0,0072}$ до складу сплаву $\alpha\text{-PdH}_{0,0144}$, коли тиск водню в робочій камері установки ВВУ-4 було збільшено від 0,02 МПа до 0,057 МПа

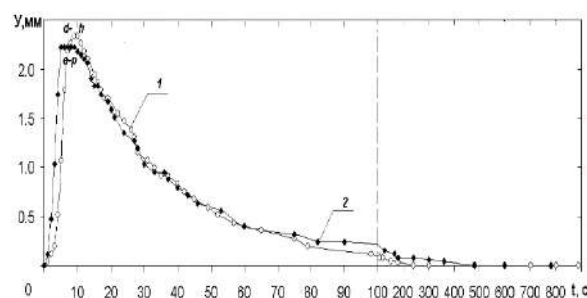


Рисунок 1 – Часова залежність формозмінення мембрани при збільшенні концентрації водню на $\Delta p = 0,007$ Н / Pd при насиченні зразка: $\alpha\text{-PdH}_{0,0077}$ (крива 1) та зразка $\alpha\text{-PdH}_{0,0147}$ (крива 2).

Як бачимо, формозмінення пластини здійснюється в два часових етапи. На першому етапі пластина швидко згинається і досягає максимального вигину. Безпосередньо вже в процесі відкриття вентиля на установці при швидкості подачі водню 0,006 МПа / с в робочу камеру пластина починає згинатися. При цьому в момент досягнення заданого тиску $P_{H_2} = 0,057$ МПа ($t = 6$ с) вигин мембрани вже досягає помітної величини. В подальшому при постійному тиску водню P_{H_2} , зразок продовжував насичуватися воднем і інтенсивно згинатися, і стріла вигину досягла максимуму $y_{\text{max}} = 2,34$ мм через проміжок часу $\Delta t_{\text{max}} = 9$ с від початку подачі водню. Після досягнення максимального вигину (точка d), тобто на початку другого етапу мембрана спочатку протягом 2 с (рис. 1, крива 1, інтервал d-h) «утримувала» максимальний вигин. На другому, більш тривалому етапі, ніж перший етап, зразок став повільно поступово розпрямлятися, що свідчило про поступове зменшення напружень в зразку в результаті вирівнювання градієнта концентрації водню по перетину зразка. Через 240 с від початку експерименту зразок повернувся у вихідний стаціонарний стан, який склав $y_{\text{min}} = 0,0$ мм і в подальшому на протязі 1020 с до завершення експерименту залишалося незмінним.

Результати другої частини експерименту, коли насичували зразок складом $\alpha\text{-PdH}_{0,0147}$ до складу $\alpha\text{-PdH}_{0,0217}$ і тиск водню в робочій камері

установки ВВУ-4 збільшували від 0,057 МПа до 0,112 МПа за 4 с, представлені на рис. 1, крива 2. Швидкість зростання тиску водню в цьому експерименті становила 0,0138 МПа/с. Збільшення тиску водню не привело до істотної зміни кінетики формозмінення мембрани, як на першому, так і на другому етапі її насичення воднем. Перший етап насичення воднем, коли мембрана досягає максимального вигину $y_{\max} = 2,22$ мм (відмічений крапкою е), склав 5 с, і виявився менш довгим, ніж в першому експерименті (рис. 1, крива 2). Однак на початку другого етапу час «утримання» максимального вигину збільшилася (рис. 1, крива 2, інтервал е-р) і склав 5, а через 480 с після початку напуску водню зразок досяг вихідного стаціонарного стану ($y_{\min} = 0,0$ мм). Після витримки протягом 300 с зразок знаходився в одному положенні.

Для зіставлення отриманих теоретичних схематичних графіків провели математичний розрахунок в програмі LabVIEW системи рівнянь (рис.2) і отримали функції $C_m(t)$ на різних часах, де задавали кількість вихідних точок для асимптотики на малих часах (k), кількість кінцевих точок (tk), крок (dt) з яким вважати точки при великих часах, C_e - рівноважна концентрація і p - відносний час (див. формулу 8).

Різниця $C_s(t) - C_m(t)$, пропорційна експериментально спостережуваній стрілі вигину «y» на рис.1. Особливі зміни різниці $C_s - C_m$ в програмі LabVIEW вдається простежити в двох граничних випадках $p \ll 1$ і $p \gg 1$ (рис.3):

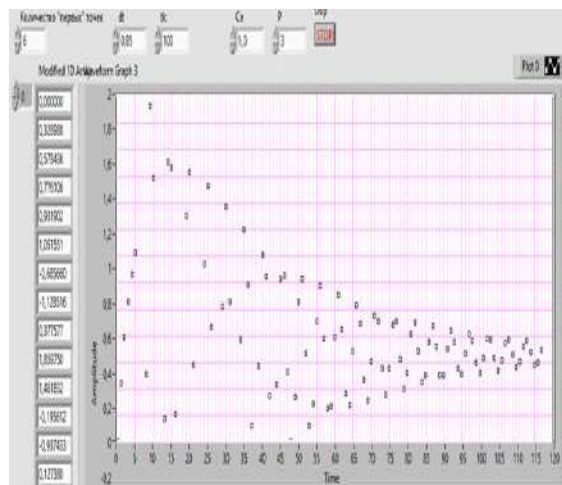


Рисунок 2- Результати розрахунку в програмі LabVIEW $C_s(t)$ при $p \gg 1$, та. $t_s \gg t_d$, де $k=6$, $dt = 0.85$, $dk = 100$, $C_e=1$, $p=3$.

1. Якщо $p \ll 1$, коли $t_s \ll t_d$. Величина максимуму велика, близько $\frac{2}{\pi} C_e$. Але, шукана різниця не може перевершити C_e за визначенням.

2. На великих часах при $p \gg 1$, коли $t \gg t_d$ відбувається зменшення цієї різниці до нуля. Під час насичення наша різниця, убуває, за грубою оцінкою від $\frac{2}{\pi} C_e$ до $\frac{1}{\pi} C_e$.

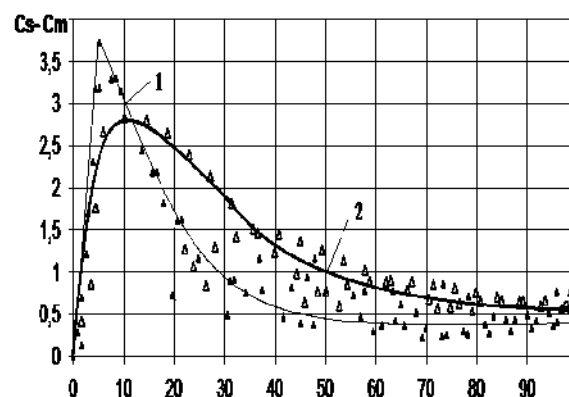


Рисунок 3 - Схема графіку $C_s(t) - C_e(t)$ при $p \gg 1$, де $k=6$, $dt = 0.85$, $dk = 100$, $C_e=1$, $p=3$ для зразка: $\alpha\text{-PdH}_{0,0077}$ (крива 1) та зразка $\alpha\text{-PdH}_{0,0147}$ (крива 2).

Як бачимо отримані експериментальні криві рис.1 і розраховані в програмі LabVIEW (рис.3) дають непогану якісну характеристику про тимчасову залежності досягнення максимального вигину і розпрямлення пластини при малих і великих часах насичення пластини.

Висновки

В результаті дослідження отримано систему рівнянь для знаходження просторово-часової залежності концентрації атомарного водню в паладії з відповідними початковими і граничними умовами. Проведено математичне моделювання в програмі LabVIEW системи рівнянь для знаходження середньої різниці $C_s(t) - C_m(t)$, що пропорційна експериментальній стрілі вигину мембрани в часі. Підтверджені, що теоретичні і експериментальні залежності описуються якісно однаково.

Наукова новизна за отриманими теоретичними кривими можна визначити час досягнення максимуму і розрахувати швидкість проникнення водню через паладієві мембрани.

Практична значущість роботи полягає в використанні експериментальних даних, порівнюючи теоретичну залежність і експериментальні дані, з роботи для розрахунку проникності водню крізь паладієві мембрани і паладієві покриття при виготовленні мембран для очищення водню і приготуванні суцільного цільно-металевого газодифузійного водневого електрода для водень-повітряного паливного елемента.

Список літератури

1. Гольцов В.А. Установка, методика и результаты исследований водооупругого деформирования палладиевой пластины. Физико- химическая механика материалов, 2009, No. 45, с. 55–61.
2. Гольцова М.В. Влияние температуры на формоизменение палладиевой пластины при одностороннем насыщении водородом. Физика металлов и металловедение, 2012, №. 113, с. 162–169.
3. Гольцова М.В. Модуль упругости и нанотвердости ненаклепанного гидрида. Металлофизика и новейшие технологии, 2015, № 37, с. 1135 –1146.
4. Бурханов Г.С. Сплавы палладия для водородной энергетики. Российский химический журнал, 2006, № 4, с. 36–40.
5. Krajnikov, A.V. Impurity segregation in thin films: effect of lateral interaction and site competition. Surface Science, 2002, No. 515, pp. 36–44.

Надійшла до редакції 12.03.2017

Е.Н. ЛЮБИМЕНКО¹, Э.П. ФЕЛЬДМАН², А.А. ШТЕПА¹

¹Донецкий национальный технический университет, г. Покровск, Украина

²Институт физики горных процессов НАН Украины, г. Днепр, Украина

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ МЕМБРАНЫ С ПАЛЛАДИЕМ В ВОДОРОДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ, ИССЛЕДОВАННОГО В ЛАБОРАТОРНЫХ УСЛОВИЯХ

Для нахождения пространственно–временной зависимости концентрации атомарного водорода в палладии с соответствующими начальными и граничными условиями написаны уравнения и осуществлен математический расчет в программе LabVIEW. Проведен сравнительный анализ теоретических и экспериментальных закономерностей формоизменения палладиевой пластины при насыщении водородом. Показано, что расчет разности концентраций позволяет рассчитать величину изгиба мембраны и результат расчета практически полностью совпадает с экспериментом.

Ключевые слова: *система палладий–водород, палладиевая мембрана, формоизменение, диффузия, концентрация.*

E.N. LYUBIMENKO¹, E.P. FELDMAN², A.A. SHTEPA¹

¹Donetsk National Technical University

²Institute of Mining Processes, National Academy of Sciences of Ukraine

THE MATHEMATICAL DESCRIPTION OF THE PALLADIUM MEMBRANE BEHAVIOR IN HYDROGEN FUEL CELL IN THE LABORATORY

This research looks for a system of equations to find the spatial temporal dependence of the atomic hydrogen concentration in palladium with the appropriate initial and boundary conditions and mathematical modeling in the environment of LabVIEW. The obtained experimental curves and calculated in the LabVIEW program, also give a good qualitative characterization of the time dependence of the maximum bending and straightening of the plate with hydrogen saturation. This data can be used to calculate the permeability of palladium membranes and palladium coatings in the manufacture of membranes for hydrogen purification and preparation of solid full metal hydrogen gas-diffusion electrode for hydrogen-air fuel cell. The obtained curves it is possible to determine the time to reach maximum and to calculate the rate of penetration through the border of the palladium plate. A comparative analysis of the theoretical and experimental dependences of the deformation of the palladium plate with large and small time of hydrogen saturation was performed. It is confirmed that the theoretical and experimental dependencies are described qualitatively the same.

Keywords: *the system palladium–hydrogen, palladium plate, diffusion, form-changing, concentration.*

REFERENCES

1. Goltsov, V. A. (2009), *Installation, procedure and results of the investigation of hydrogen-elastic deformation of a palladium plate [Ustanovka, metodika i rezultaty issledovaniya vodorodouprugoy deformatsii palladievoy plastiny]*, Fiziko-himicheskaya mehanika materialov, No. 45, pp. 55–61.
2. Goltsova, M. V (2012), *The influence of temperature on the formation of a palladium plate with its one-sided hydrogen saturation [Vliyaniye temperatury na formoizmeneniye palladievoy plastiny pri eYgo odnostonnem nasyischenii vodorodom]*, Fizika metallov i metallovedeniye, No. 113, pp. 162–169.
3. Goltsova, M. V (2015), *Modulus of elasticity and nanohardness of non-peaked hydride [Modul uprugosti i nanotverdest nenaklepannogo gidrida]*, Metallofizika i noveyshie tehnologii, No. 37, pp. 1135 –1146.
4. Burhanov, G.S. (2006), *Palladium alloys for hydrogen energy [Splavyi palladiya dlya vodorodnoy energetiki]*, Rossiyskiy himicheskiy zhurnal, No. 4. – pp. 36–40.
5. Krajnikov, A.V. (2002), *Impurity segregation in thin films: effect of lateral interaction and site competition*, Surface Science, No. 515, pp. 36–44.