

透氢钒基合金膜

江 鹏¹, Guangsheng Song², Daniel Liang², 吴王平¹, 华同曙¹

(1. 常州大学, 江苏 常州 213164)

(2. Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization, Process Science and Engineering, Clayton, VIC 3168, Australia)

摘 要: 目前工业上分离高纯氢气应用最多的是致密金属膜, 尤其是钯银合金膜。钯、银属于贵金属, 大规模应用成本高。钒基合金膜拥有比钯银合金膜更高的透氢率、机械强度和较低的成本, 且氢脆抗力较纯钒得到很大提高, 成为潜在的替代钯银合金膜的材料之一。本文综述了钒基合金膜材料的研究现状, 催化层对透氢性能的影响以及钒基合金膜的制备方法, 并对未来的发展趋势进行了展望。

关键词: 透氢; 金属膜; 钒基合金膜; 钯合金膜; 催化层

中图分类号: TG146.4⁺13

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)03-0857-07

氢气目前主要用于冶金、化工、制药、纺织等行业。然而, 氢气在生产过程中会伴随许多副产品, 如 CO、CO₂、N₂、H₂S、NH₃ 和 H₂O, 因此将氢气从这些混合气体中分离出来是制取纯氢的一个重要步骤^[1]。氢气的分离方法主要有变压吸附法 (PSA)、深冷分离法和膜分离法。其中膜分离法具有投资成本低、高效、节能、便于操作等优点, 被认为最具发展前景的氢气分离法之一^[2,3]。可用于氢气分离的膜从大的方面上可分为 4 种类型: 有机聚合物膜、金属膜、碳膜、陶瓷膜^[4]。致密金属膜, 尤其是钯及其合金膜目前已商业化应用, 分离出高纯氢气。钯合金膜主要缺点是钯的价格高, 导致钯合金膜的使用成本非常高。解决这个问题有 2 种途径: 一种方法是减小钯膜厚度, 以减少钯的使用量。主要是在多孔支撑体上镀上一层钯或其合金膜。但是这种膜的渗透通量仍然不能很好地满足生产需要, 主要是多孔基体的开孔率和孔径大小问题。基体孔径大、开孔率高、透氢阻力会小, 但镀层厚度无法做得太薄, 否则膜上易出现针孔导致膜的氢选择性失效, 影响氢气纯度。基体孔径小、开孔率低、透氢阻力会大, 影响透氢率。另一方法是发展包含非常少量的钯或无钯的合金膜^[5]。

第五族元素 V、Nb、Ta 具有 bcc (体心立方) 结构, 对氢表现出非常高的渗透率^[6,7], 机械强度高, 且价格比 Pd 金属低。Nb、Ta、V 比 Pd 具有更好的氢渗透性和更低的扩散激活能, 但它们比 Pd 金属更可能形成稳定的氢化物^[8-12]。氢化物是一种脆性相, 在外力

作用下往往成为断裂源, 从而导致脆性断裂。因此, Nb、Ta、V 在高的氢气分压下更容易形成氢化物而导致膜的机械性能下降^[13]。合金化仍然是解决氢脆危害的途径之一, 金属 V 比 Nb、Ta 能在更广的合金成分范围内保持 bcc 结构固溶体, 因此受到广泛关注。1991 年, C. Nishimura 等人^[14]在 V 中添加不同含量的 Ni 元素, 发现 V₈₅Ni₁₅ 这一合金成分对氢脆有很好的抑制作用, 且透氢率是纯钒透氢率的 5 倍。自此之后, 钒基合金膜的研究越来越多。钒基合金膜以高透氢率、低成本及机械强度高为优势, 被认为是最具发展应用前景的氢气分离材料之一。国内关于钒基膜的研究已有相关的综述性报道^[15,16], 而关于透氢钒基合金膜的研究却鲜有报道。本工作将对国内透氢合金膜, 尤其是对钒基合金膜的研究与发展具有一定的指导意义和参考价值。

1 钒基合金膜研究现状

尽管金属钒拥有高的透氢率, 且相比于金属钯有成本优势, 但其在应用于氢气分离方面还有 3 大弱势: 对氢气的解离和缔合的催化作用缓慢^[17]; 抗氧化性差, 易在其表面形成非常稳定的氧化物 (钝化层), 这可能会阻碍氢气的解离以及随后的氢原子在金属内的吸收与扩散, 大大限制钒基膜的透氢效果; 氢脆。V 具有高的氢溶解度, 因此具有高氢脆敏感性。氢脆严重影响膜的机械稳定性, 是所有透氢金属膜都必须面对的问题。氢脆机理比较复杂, 目前主要有以下几种^[5]: 第 1 种认为 α 相 (V₂H 或 VH) 和 β 相 (VH₂) 晶格常数

收稿日期: 2016-03-16

基金项目: 常州大学科研启动项目基金 (ZMF14020068)

作者简介: 江 鹏, 男, 1986 年生, 博士, 讲师, 常州大学机械工程学院, 江苏 常州 213164, E-mail: peng.jiang@cczu.edu.cn

不同,相变过程中会产生应力;第 2 种是母相上析出的第二相如氢化物,甚至是空洞降低了母相的韧性;第 3 种认为氢脆的裂纹是产生于 β 相的钒氢化合物^[18-21],而且由于裂纹尖端应力集中,裂纹将穿过氢化物沿着平行于密排的(110)面扩展,最终会引起金属膜的断裂。G. Song 等人^[22]研究 V-Ni 合金膜时提出一种新的氢脆机理,即 V-Ni 合金膜在熔炼过程中内部形成微孔,而氢原子会在这些微孔处结合成氢气,引起此处的压力累积。当这种局部的内压达到一定程度时,裂纹开始出现。另外,微孔处集中的应力还有来自氢溶于金属中引起的晶格膨胀产生的应力。

1967 年, A. C. Makrides 及其合作者^[23]在专利中指出,在难熔金属 V、Nb 和 Ta 金属膜的两面用气相沉积的方法镀上一层极薄的钌膜,能极大地降低膜的表面阻力。这种方法既解决了钒膜对氢气解离和缔合的催化作用缓慢的问题,又解决了钒膜表面氧化问题。后来关于透氢钒基膜的研究都是基于这一方法,即在钒基膜 2 个表面镀上 100~200 nm 厚的钌或钌合金催化层。催化层对钒基膜的透氢性的影响将在后面阐述。对于氢脆问题,钒基合金膜是利用合金化控制氢在钒中的溶解度来抑制氢脆的出现。因此,目前发展钒基合金膜的策略是通过优化合金成分和微观结构来控制氢在合金膜的溶解度来抑制氢脆的出现,同时需要提高氢的扩散系数以拥有高的透氢率。

1.1 二元合金膜

金属钒能通过选择性的合金化极大地降低氢在其中的溶解度,从而使其氢脆抗力得到很大提高^[24-26],且能提高膜的强度。金属钒与第 4 周期的过渡元素合金化时,达到给定的 H/M 的值(H/M 表示氢对合金元素的原子比)所需氢压随着合金元素所属族数 N 的增加而增大^[24]。也就是说氢在这些合金中溶解度大小顺序依次是(合金元素含量相同): V-Ti>V-Cr>V-Mn>V-Fe>V-Co>V-Ni,如图 1 所示。钒合金的这种现象在文献[27-30]中也有所报道。因此在这些合金中,V-Ni 合金拥有最低的氢溶解度,是目前研究透氢钒基膜最多的二元合金系。

C. Nishimura、M. Amano 和 C. Nishimura 等^[14,31,32]在研究不同成分的镀有钌层的 V-Ni 合金膜的氢渗透性特征时,发现 V₈₅Ni₁₅ 这一成分合金在 473~673 K 温度范围内不仅拥有高的透氢率(钌膜的 2~5 倍),而且对氢脆有很强的抑制作用,甚至在 2×10⁵ Pa 的氢压下都没有出现裂纹。但温度在 473 K 以下时,认为是出现氢陷阱现象,透氢率下降很快。一些非常少量(0.05 at%)作为去氧剂的元素(如 Ti、Y 等)的添加,在 473 K 以上能提高合金膜的透氢率,而在 473 K 以下

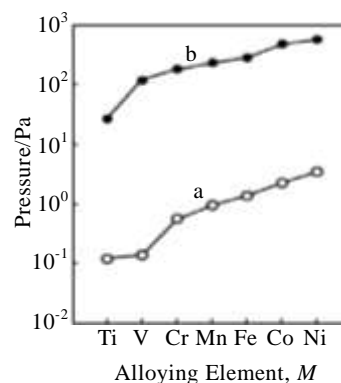


图 1 V-3mol%M 合金在 H/M=0.25 和 H/M=0.6 时氢压随合金元素变化的曲线

Fig.1 Changes in the equilibrium hydrogen pressures of V-3mol% M alloys at H/M=0.25 (a) and H/M=0.6 (b) with alloying element^[24]

却不明显。V₈₅Ni₁₅ 在 473 和 573 K 进行 2 周时间的膜耐久性测试,573 K 下透氢率大约降低 5%,而在 473 K 下进行 1 周内透氢率下降大约 30%,不过经过烘烤处理(将空气引入渗透系统)能完全恢复到初始的渗透率,说明这种下降并非膜的损坏所致,而是与膜表面的原料气中杂质气体浓度有关。C. Nishimura^[32]等人研究还发现未经变形的 V-Ni 合金膜会比冷轧态的透氢率高,这一现象与 G. Song 等人的研究结果一致。G. Song 等人^[33]在研究微观结构对 V-15%Ni 合金膜的氢渗透性的影响时发现位错和晶界区域对氢的渗透率有很大影响。变形后的高密度位错和大的晶界区域严重降低膜的渗透率。这就能够解释为什么冷轧后的 V-Ni 合金膜透氢率会下降。合金膜经冷轧变形后会出现非常高的密度及许多新的晶界和亚晶界,而这些都是氢陷阱位置^[34-37]能捕捉住扩散中的氢原子,从而增加了氢在膜中的溶解度和扩散激活能^[38-41],导致透氢率降低。

另一合金系 V-Al 系也拥有较好的透氢性能。工业上一般利用铝热还原法生产钒,除 Al 杂质^[42]。若 Al 对钒基膜透氢性有正面影响,则有可能利用含铝的钒作为原料制备钒基膜,来降低生产成本。Y. Zhang 和 C. Nishimura 等人^[43,44]研究了 V-Al 合金中 Al 元素含量对氢渗透性的影响。Al 的含量在 20% (原子分数,下同)以下时,V-Al 合金膜的透氢率随着 Al 含量的增加而线性下降;而当 Al 的含量超过 20%时,透氢率急剧下降。氢的扩散系数随着 Al 含量的增加而保持线性下降,但氢的溶解度在 Al 的含量超过 20%时急剧下降,说明透氢率的急剧下降归因于氢的溶解度急剧下降。Y. Zhang 等人^[43]认为出现这种现象的原因可能是以下 2 种:随着钒中 Al 含量的增加,大量的 Al 原子

会阻碍氢在钒中的溶解; 由于 Al 元素对 O₂ 有很高的亲和性, 随着 Al 含量的增加, V-Al 合金膜基体与催化层之间的界面在镀钯之前已氧化, 形成氢渗透的障碍层。C. Nishimura 及其合作者^[44]试图从 V-Al 合金的析出相对透氢性的影响来解释这一现象, 然而通过透射电镜 (TEM) 和原子力显微镜 (AFM) 观察只发现非常少量的析出相, 不足以解释上述现象, 其认为可能的原因存在于基体 bcc 相上。V₉₀Al₁₀ 和 V₈₀Al₂₀ 合金膜均表现出比 V₈₅Ni₁₅ 合金膜高的透氢率, 然而 V₈₀Al₂₀ 合金膜在 573 K、1.1×10⁵ Pa 的条件下破裂, V₉₀Al₁₀ 合金膜在 573 K、136 h 后透氢率比初始值下降 22%, 这比 V-15Ni 合金膜透氢率下降的要快很多^[44]。

除了 V-Ni、V-Al 合金膜, V-Pd、V-Ti、V-Co 和 V-Cu 等合金膜也被用于氢分离研究^[45-47]。钯也被作为合金元素尝试添加到钒中用于研究钒基膜的透氢性能。S. N. Paglieri 等人^[45]对 V₉₀Pd₁₀ 合金膜的透氢性研究表明, Pd 元素的添加使钒膜的氢脆抗力提高, 且在高温下 (>648 K) 展现出比 Pd₇₅Ag₂₅ 合金膜更高的透氢率, 但其在氢压下机械耐久性差, 在温度低于 423 K、1×10⁵ Pa 左右氢压下断裂。Ti 的添加虽能保持较高的透氢率, 但对提高氢脆抗力作用不明显, 还可能会促进合金膜基体与催化层之间的原子相互扩散^[46,47]。Cu (12%, 原子分数) 的添加能够使合金膜在 673 K 保持氢渗透通量稳定, 但超过 723 K 急速下降^[47]。S. E. Roark 等人^[46]在专利中对 V₉₀Ti₁₀、V₈₅Ti₁₅、V₈₅Ni₁₅、V₉₀Co₁₀ 和 V₈₅Al₁₅ 等合金膜进行了透氢率测试, 以上合金均表现出比钯及其合金膜的透氢率高, 但至于其他性能如抗氢脆性、耐久性并未介绍。

1.2 三元合金膜

目前研究的钒基三元合金膜主要在 V-Ni 基体合金上添加 Al、Ti、Si、Mn、Cu、Pd、Ag、Co、Fe 等元素以形成单相或多相组织来提高 V-Ni 基合金膜的透氢率和氢脆抗力。由合金化引起金属的电子结构变化比晶格常数改变对氢的溶解度影响更大^[48]。Ni 的添加极大地降低了 V 的氢溶解度^[14,24], 而 Al、Ti、Si、Mn、Cu、Pd、Ag、Co 的添加能极大提高氢在 V-Ni 合金中的溶解度, 且氢的扩散系数独立于氢的浓度^[49,50]。T. Ozaki 及其合作者用 Al 元素 (<5%) 部分代替 V₈₅Ni₁₅ 合金中 Ni^[49], 研究发现随 Al 含量增加, V-Ni-Al 合金膜的透氢率随之增加。究其原因是, Al 的添加提高氢在 V-Ni 合金中的溶解度且氢扩散系数并未明显降低, 从而提高了合金膜的透氢率。同样地, M. Dolan 等人^[50]用少量 (5%, 原子分数) 的 Al、Ti、Si、Mn、Cu、Pd、Ag、Co、Fe 部分代替 V₈₅Ni₁₅ 合金中 Ni 后研究发现, 除了 Fe 元素进一步降低氢溶解度之外, 其余元

素均提高氢在合金中的溶解度, 而氢扩散系数只有轻微降低, 因此除 V₈₅Ni₁₀Fe₅ 合金膜外, 其余合金膜的氢渗透率均高于 V₈₅Ni₁₅ 合金膜。其他的三元合金膜如 V-Cr-Ti 和 V-Al-Ta 的氢脆抗力相比于纯钒有所提高, 同时拥有较高的透氢率^[51-53]。不过以上所有钒基膜均出现低温脆性, 除了 V₈₅Ni₁₀Ti₅ 合金膜在 613 K 断裂, 其余在 573 K 以下断裂。

微观结构也对氢在合金膜中的传输有很大影响。在添加上述元素的合金, 除 V₈₅Ni₁₀Ti₅ 和 V₈₅Ni₁₀Si₅ 合金形成多相组织之外, 其余均形成 bcc 单相^[50]。不过在 Al 元素含量很低 (<1%) 的 V-Ni-Al 合金膜中也出现少量的 δ 相^[49]。多相的 V₈₅Ni₁₀Ti₅ 和 V₈₅Ni₁₀Si₅ 合金膜在有较多非 bcc 相出现时还能展现出较高的透氢率, 尤其是 V₈₅Ni₁₀Ti₅ 合金膜^[49]。V-Ni-Ti 合金系是目前研究较多的钒基三元合金膜, V-Ni-Ti 合金的多相组织主要包括 bcc 结构的钒基固溶体以及其他非 bcc 相如 NiTi 相、NiTi₂ 相和 V₂Ni 相等。NiTi 是拥有高机械强度和延展性的形状记忆合金^[54,55], 同时也是储氢材料。氢在 NiTi 中的溶解度和扩散系数远小于 V, 因此钒基 bcc 结构合金膜包含 NiTi 相将会极大降低透氢率。NiTi₂ 和 V₂Ni 相是脆性相, 且 NiTi₂ 相能吸收大量氢。多相的 V-Ni-Ti 合金膜的整体性能取决于这些相的百分比, 最适合用于氢分离的多相 V-Ni-Ti 合金膜应该包含初生的 bcc 相和 bcc 固溶体与 NiTi 的共晶组织, bcc 相能保持高的透氢率, 而共晶组织则能抑制氢脆, 提高机械强度和延展性。bcc 相的体积分数是合金膜透氢性能的一个控制因素^[56-58], 太高会导致氢脆, 太低导致非常低的渗透率, 太多脆性金属间化合物和吸氢相会引起铸态脆性和氢脆^[56]。另外, Ni-Ti 基化合物会在 bcc 相枝晶间形成枝晶间相^[57,58], 若这些相连接起来会阻碍氢的扩散。例如, G. Song 等人^[58]研究发现, 用 Ti 去替代 V₈₅Ni₁₅ 中的部分 V 元素, 氢溶解度随 Ti 含量增加而增加, 而当 Ti 含量>10% (原子分数, 下同) 时, 氢在合金膜中的扩散系数却急剧下降。原因是少量 Ti 添加到 V-Ni 固溶体中, 在枝晶间析出几种 Ni-Ti 基化合物, 降低了 bcc 相中的 Ni 含量, 使 bcc 相中 V 含量增加, 反过来增加 bcc 相的氢溶解度, 从而增加合金膜的氢渗透率。而当 Ti 含量>10% 时, 这些枝晶间相连接起来, 形成了氢扩散的障碍层, 导致扩散系数下降。

具有代表性的钒基合金膜及其透氢率已在表 1 中给出。为了比较, 已商业化应用的 Pd-Ag 合金膜的透氢率也在表中给出。Pd-Ag 合金膜由 J. B. Hunter^[62]在 1956 年发现, Ag 添加到钯膜中避免了氢脆的发生, 27% (质量分数) 的 Ag 添加达到最大透氢率, 在 723 K 时

表 1 钯银合金膜和典型的钒基合金膜及其透氢率

Table 1 Pd-Ag and typical vanadium-based alloy membranes and their hydrogen permeabilities

Year	Alloy	H ₂ permeability, $\Phi/\text{mol}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1/2}$	T/K	Ref.
1969	Pd ₇₅ Ag ₂₅	$\sim 1.9 \times 10^{-8}$	623	[59]
1991	V ₈₅ Ni ₁₅	$2 \sim 3 \times 10^{-8}$	673~473	[14][31]
2002	V ₉₀ Al ₁₀	$(1.3 \sim 2) \times 10^{-7}$	673~523	[44]
2003	V ₈₅ Ni _{10.5} Al _{4.5}	$5 \sim 7 \times 10^{-8}$	673~473	[49]
2005	V ₄₁ Ti ₃₀ Ni ₃₉	$(\sim 0.75 \sim 1.1) \times 10^{-8}$	523~673	[56]
2010	V ₈₅ Ni ₁₅ (wt%)	$(\sim 2.57 \sim 3.1) \times 10^{-8}$	573~723	[33]
2010	V ₈₅ Al ₁₀ Ta ₅	$\sim 1.6 \times 10^{-7}$	673	[53]
2011	V ₈₅ Ni ₁₀ Ti ₅	9.3×10^{-8}	673	[50]
2011	V ₅₅ Ti ₃₀ Ni ₁₅	1.05×10^{-7}	673	[58]
2012	V ₈₅ Al ₁₀ Co ₅	$\sim 1.0 \times 10^{-7}$	673	[60]
2013	V-5W-5Mo	$\sim 0.9 \times 10^{-7}$	673	[61]

透氢率高出纯钯 50% 以上。1962 年 Johnson Matthey 公司开始 Pd₇₇Ag₂₃ 合金膜的商业化应用^[63]。目前商业化应用的 Pd-Ag 合金膜的 Ag 含量在 23%~25% (原子分数) 之间。

2 催化层对钒基合金膜透氢性的影响

钒基合金膜由于对氢气的解离和缔合催化效率低, 且易氧化, 因此需要在其 2 个表面镀上极薄的钯或钯合金催化层, 因此催化层对钒基合金膜的透氢性有着重要的影响。下面就催化层影响钒基合金膜的透氢性能的主要因素进行阐述。

2.1 催化层的成分

钯薄膜一直作为催化层用于透氢钒基合金膜的研究。事实上, 钯在这些研究中的负面影响被忽略。钯膜易遭受氢脆以及中毒, 降低或抑制了其氢渗透性^[64,65]。而钯合金如 Pd-Ag、Pd-Cu 有更高的透氢率和氢脆抗力^[66,61], 且 Pd-Cu 合金膜对 H₂S 有很好的耐毒性^[67]。因此催化层的成分将会对钒基合金膜的透氢性能有很大影响, 控制催化层的钯合金成分将会有利于提高透氢率。Y. Zhang 等人^[68,69]研究不同成分的 Pd-Ag 合金的催化层对 V-15Ni 合金膜的透氢性能的影响, 发现合金膜的透氢率随着 Pd-Ag 催化层的 Ag 含量的增加而增加直至达到 30% (原子分数)。J. Y. Yang^[70]等人对 Pd-Cu 催化层进行了同样的研究, 透氢率随着 Cu 含量的增加而增加直至达到 40% (原子分数)。且镀有 Pd-Ag 和 Pd-Cu 催化层的膜比镀有 Pd 催化层的膜拥有更高的透氢率和氢脆抗力^[68-70]。另外, 钯合金催化层比钯催化层在低温下甚至在渗透通量饱和的情况下仍能提高钒基合金膜整体的透氢率^[68-70]。

Nb、Ta 也有被研究用于钒基合金膜的催化层, 虽然 Nb、Ta 能对氢分子起到解离和缔合作用, 但这种

镀 Nb 或 Ta 催化层的钒基合金膜透氢率要比 Pd 作为催化层的膜低将近 50%^[54]。

2.2 催化层的厚度

一般来说, 致密复合膜的透氢率可用 Barrie 等人研究的气体渗透模型来表示 (忽略表面和界面的影响)^[71]:

$$\frac{L_1 + L_2 + L_3}{\Phi} = \frac{L_1}{\Phi_1} + \frac{L_2}{\Phi_2} + \frac{L_3}{\Phi_3} \quad (1)$$

式中, L_i 表示第 i 层的厚度, Φ_i 表示第 i 层的透氢率, Φ 表示致密复合膜的透氢率。从上式可以看出, 除非钒合金膜基体足够厚, 否则催化层的厚度将会对膜的整体透氢率有重要影响。在实际应用中透氢膜会尽可能的薄以获得高的渗透通量。J. Y. Yang^[72]等人研究不同厚度 (100~400 nm) 的 Pd-Cu 催化层对钒基合金膜透氢率的影响, 结果发现透氢率随着催化层厚度的增加先随之增大后随之减小, 在 200 nm 厚度达到最大值。催化层在非常薄 (100 nm) 时, 可能由于技术原因并不能完全覆盖膜基体, 因此透氢率较低; 而催化层在比较厚时, 由于膜基体比催化层透氢率高, 根据等式 (1) 可知, 透氢率会随着厚度增加而减小。

2.3 催化层与钒合金基体膜的金属间相互扩散

钒基合金膜在长时间的氢渗透测试过程中, 尤其在高温下, 会出现渗透通量随时间下降的现象, 其中部分原因源于催化层与膜基体金属间的相互扩散。不过金属间相互扩散需要在较高温度下长时间才会出现。D. J. Edlund 和 J. McCarthy^[73]发现镀有钯层的钒膜的氢渗透通量在 973 K 快速下降, 同时钯与钒之间有明显相互扩散, 且钒向钯中的扩散比钯向钒中扩散速度快。另外, 氢渗透通量下降程度与金属间相互扩散程度有关。同样的现象在钒合金膜的氢渗透测试亦被发现。S. N. Paglieri 等人^[74]发现镀有钯层的 V-Cu 合金膜的氢渗透通量由于金属间相互扩散, 在 723 K 随时间延长而下降。Y. Yang 等人^[75]研究了镀有 Pd-25Ag 的 V-15Ni 合金膜的透氢性能。结果显示, 在 673 K 时 Pd-Ag 催化层与 V-15Ni 膜基体随时间延长金属间相互扩散明显, 严重影响氢渗透通量, 同样的现象在 M. Dolan 的研究中也有出现^[50]。

2.4 催化层表面的毒化

目前应用于钒基合金膜的催化层是钯及其合金, 早期很多研究表明杂质气体对钯及其合金膜的透氢性能有很大影响 (如膜中毒)^[76-80], 因此杂质气体会使催化层中毒从而对钒基合金膜整体的透氢性能。CO、CO₂ 和 H₂S 是氢气分离中的主要杂质气体, 在低温下氢渗透通量会随着杂质气体浓度增加而降低。其中 H₂S 气体对渗透性影响最严重, CO 次之, CO₂ 最弱^[81,82]。J. Hulme 以及 J. Y. Yang 等人^[81, 83, 84]研究了 H₂S、CO₂ 杂质气体对镀有钯合金催化层的 V-15Ni 合金膜透氢性能影响。发现

温度高于 573 K 时,合金膜对杂质气体有很好的免疫力;而温度低于 573 K,合金膜氢渗透通量随 H_2S 气体的增加明显降低,原因在于极性的杂质气体 H_2S 、 CO_2 分子比非极性的 H_2 分子与催化层有更好的亲和性,在低温下由于竞争吸附占据了原本吸附氢的位置,随着杂质气体浓度增加使吸附氢的有效膜面积逐步减少,从而降低了氢在合金膜中的溶解度,导致透氢率降低。但是随着温度升高,竞争吸附效果减弱,且系统内分子热动力变得更快更强,杂质气体在膜表面的吸附逐渐减弱。因此,此时杂质气体对透氢率影响不大^[81,84]。

3 钒基合金膜制备方法

目前制备钒基合金膜主要是铸锭切片法和机械轧制法。铸锭切片法是将均匀化处理后的铸锭切成薄片后,直接作为氢气分离膜试样,可以用于研究成分和微观组织对氢气分离的影响^[50,56-58]。目前实验室研究钒合金膜的透氢性主要将电弧熔炼后的铸锭用线切割的方法切成薄片,进行氢渗透性测试。但是此种方法的缺点是制成的膜大小有限制,只是用于实验室规模,厚度达到几百微米。因此,铸锭切片法对于大规模应用并不是一个可行的方法,但是它可以作为轧制法的前期准备。

轧制工艺广泛应用于金属薄膜的制造,通过 2 个轧辊的挤压使其之间的金属板料的厚度减薄,板材厚度随着每一道次逐步减小。轧制分为冷轧和热轧。冷轧比较简单,但是由于加工硬化增加了材料硬度,需要在冷轧过程中间进行多次退火处理,以减少制成的金属膜中的缺陷。冷轧是被认为最适合金属膜的大规模制造^[69]。一般来说,将合金电弧熔炼后形成铸锭,首先要进行热轧、退火,然后进行冷轧。透氢合金膜要达到所要求厚度,必须进行多道次的冷轧和退火处理,这也必然导致加工成本的增加。热轧虽然能够增加合金的延展性,能制造出更薄的金属膜,但是需要在惰性气体中进行或轧制后进行抛光,才能减少氧化物的形成。P. Jiang 等^[85,86]对多相 $V_{55}Ti_{30}Ni_{15}$ 合金的热处理温度和时间进行优化,成功在较低温度下轧制合金,解决了电弧熔炼 $V_{55}Ti_{30}Ni_{15}$ 合金硬度高不易轧制成形的缺点,同时无需进行在惰性气体保护,节约成本。

一些研究探讨了冷轧对晶态非钌合金膜的微观组织和性能的影响。晶态合金在冷轧过程中,晶面之间的滑移导致晶粒择优取向^[87]、晶界以及空洞等缺陷^[33,88]能导致膜的渗透性降低。轧制后的退火处理能有效降低这些缺陷的密度,提高膜的渗透性。G. Song 等人^[33]将轧制后的 V-Ni 合金膜在 1523 K 左右退火处理,认为退火再结晶使晶粒长大,减少了晶界区域面积和晶

体缺陷如空洞、位错等,提高合金膜的氢气渗透性。退火处理要在惰性气体中进行,以阻止合金膜表面氧化。然而, E. Fleury 等^[60]对 $V_{85}Al_{10}Co_5$ 合金膜的透氢性能研究得出了不同于上述的实验结果。他们将 3~4 mm 厚的铸锭在 1100 °C 热轧至 1 mm 后冷轧到 0.2 mm。在 1100 °C 退火 3 min 后分别进行空冷和水冷。水冷后合金的晶粒尺寸小于空冷后的晶粒尺寸,但水冷后的合金膜透氢率却高于空冷后的合金膜透氢率。其研究表明,水冷后的合金膜保留了退火导致的再结晶的最优晶粒取向和晶界特征,更有利于氢的渗透。

4 结束语

钒基合金膜比钌合金膜拥有更高的透氢率和机械强度,成本低,且氢脆抗力较纯钌得到很大提高,因此成为研究的热点。本工作对钒基合金膜的透氢机理、膜材料、催化层对透氢性的影响及合金膜制备方法进行了综述。目前已对钒基二元和三元合金膜进行了氢渗透性研究,未来的研究将会向四元或更多元合金系发展。微观结构也已由单相的固溶体向多相发展,多相的钒基合金膜也表现出非常好透氢性。氢气分离膜最重要的 3 个方面是高透氢率、低成本和耐久性。前两者钒基合金膜已基本达到,而提高耐久性是日前钒基合金膜需要克服的困难。氢脆、催化层和基体膜界面的氧化性、金属间的相互扩散以及杂质气体对催化层的影响等是钒基合金膜耐久性难以提高的主要原因。未来研究重点主要会在合金成分和微观结构的优化、催化层的稳定性,改进制备工艺阻止界面层氧化等方面,以提高钒基合金膜的耐久性,同时维持高的透氢率。

参考文献 References

- [1] Adhikari S, Fernando S. *Ind Eng Chem Res*[J], 2006, 45(3): 875
- [2] Sircar S, Golden T C. *Sep Sci Technol*[J], 2000, 35: 667
- [3] Cheng Y S, Peña M A, Fierro J L et al. *J Membr Sci*[J], 2002, 204: 329
- [4] Kluiters S C A. *Status Review on Membrane Systems for Hydrogen Separation* [R]. Patten: Energy Center of the Netherlands, 2004
- [5] Dolan M D. *J Membr Sci*[J], 2010, 362(1): 12
- [6] Buxbaum R E, Kinney A B. *Ind Eng Chem Res*[J], 1996, 35(2): 530
- [7] Wipf H. *Phys Scr*[J], 2001, T94: 43
- [8] Phair J W, Donelson R. *Ind Eng Chem Res*[J], 2006, 45(16): 5657
- [9] Steward S A. *Review of Hydrogen Isotope Permeability*

- Through Materials*[R]. Livermore: Lawrence Livermore National Laboratory, 1983
- [10] Buschow K H J, Bouten P C P, Miedema A R. *Rep Prog Phys* [J], 1982, 45(45): 937
- [11] Birnbaum H K. *Environmental Sensitive Fracture of Engineering Materials, Proceedings of Symposium on Environmental Effects on Fracture*[M]. Warrendale, PA: Metallurgical Society of AIME, 1978: 326
- [12] Beshers D N. *Diffusion*[M]. OH: American Society for Metals, 1973: 209
- [13] Birnbaum H K. *J Less Common Met*[J], 1984, 104: 31
- [14] Nishimura C, Komaki M, Amano M. *Mater Trans JIM*[J], 1991, 32: 501
- [15] Huang Y, Li X, Fan Y Q *et al. Progress in Chemistry*[J], 2006, 18(2): 230
- [16] Liu W, Zhang B Q, Liu X F. *Progress in Chemistry*[J], 2006, 18(11): 1468
- [17] Buxbaum R E, Marker T L. *J Membr Sci*[J], 1993, 85: 29
- [18] Westlake D G. *Philosophical Magazine*[J], 1967, 16(143): 905
- [19] Takano S, Suzuki T. *Acta Metallurgica*[J], 1974, 22(3): 265
- [20] Koike S, Suzuki T. *Acta Metallurgica*[J], 1981, 29(2): 553
- [21] Owen C V, Rowland T J, Buck O. *Metall Mater Trans A*[J], 1985, 16A: 59
- [22] Song G, Dolan M, Liang D *et al. Mater Sc Forum*[J], 2010, 654-656: 2422
- [23] Makrides A C, Wright M A, Jewett D N. *US Patent*, 3350846 [P]. 1967
- [24] Yukawa H, Teshima A, Yamashita D *et al. J Alloy Compd*[J], 2002, 37: 264
- [25] Yukawa H, Yamashita D, Ito S *et al. J Alloy Compd*[J], 2003, 356-357: 45
- [26] Yukawa H, Takagi M, Teshima A *et al. J Alloy Compd*[J], 2002, 330-332: 105
- [27] Toyooki E, Shotaro M. *J Jpn Inst Metals*[J], 1974, 38: 1025
- [28] Buxbaum R E, Smith D L, Park J. *J Nucl Mater*[J], 2002, 307-31: 576
- [29] Lynch J F, Reilly J J, Millot F. *J Phys Chem Solids*[J], 1978, 39: 883
- [30] Kagawa A, Ono E, Kusakabe T, Sakamoto Y. *J Less Common Met*[J], 1991, 172-174: 64
- [31] Amano M, Komaki M, Nishimura C. *J Less Common Met*[J], 1991, 172-174: 727
- [32] Nishimura C, Komaki M, Hwang S *et al. J Alloy Compd*[J], 2002, 330-332: 902
- [33] Song G, Kellam M, Liang D *et al. J Membr Sci*[J], 2010, 363: 309
- [34] Myers S M, Richards P M, Wampler W R *et al. J Nucl Mater* [J], 1989, 165(1): 9
- [35] Hirth J P. *Metall Mater Trans A*[J], 1980, 11(6): 861
- [36] Parvathavarthini N, Saroja S, Dayal R K *et al. J Nucl Mater* [J], 2001, 288(2-3): 187
- [37] Oriani R A. *Acta Metall*[J], 1970, 18(1): 147
- [38] Pundt A, Kirchheim R. *Annu Rev Mater Res*[J], 2006, 36: 555
- [39] Flanagan T B, Lynch J F. *J Less Common Met*[J], 1976, 49: 25
- [40] Brass A M. *Mater Sci Eng A*[J], 1998, 242(1-2): 210
- [41] Heuser B J, King J S. *Metall Mater Trans A*[J], 1998, 29(6): 1593
- [42] Souza D A P, Nunes C A, Sandim H R Z. *Int J Refract Met Hard Mater*[J], 2000, 18(1): 55
- [43] Zhang Y, Ozaki T, Komaki M *et al. Scr Mater*[J], 2002, 47(9): 601
- [44] Nishimura C, Ozaki T, Komaki M *et al. J Alloy Compd*[J], 2003, 356-357: 295
- [45] Paglieri S N, Wermer J R, Buxbaum R E *et al. Energy Materials Science & Engineering*[J], 2008, 3(3): 169
- [46] Roark S E, Mackay R, Mundschaum M V. *US Patent*, 7001446 [P]. 2006
- [47] Paglieri S N, Pesiri D R, Dye R C *et al. 19th Annual Conference on Fossil Energy Materials*[C]. Knoxville, Tennessee: Los Alamos National Laboratory, 2005
- [48] Ke X, Kramer G J, Løvvik O M. *J Phys: Condens Matter*[J], 2004, 16(34): 6267
- [49] Ozaki T, Zhang Y, Komaki M *et al. Int J Hydrogen Energy*[J], 2003, 28(11): 1229
- [50] Dolan M, Song G, Kellam M *et al. J Membr Sci*[J], 2011, 373: 14
- [51] Buxbaum R E, Subramanian R, Park J H *et al. J Nucl Mater* [J], 1996, 233-237: 510
- [52] Shkolnik I V, Kulsartov T V, Tazhibaeva I L *et al. Fusion Technol*[J], 1998, 34(3): 868
- [53] Kim C Y, Chin H S, Yoo G *et al. Mater Sci Forum*[J], 2010, 654-656: 2831
- [54] Fukuda T, Kakeshita T, Houjoh H *et al. Mater Sci Eng A*[J], 1999, 273-275: 166
- [55] Humbeeck J V. *Adv Eng Mater*[J], 2001, 3(11): 837
- [56] Hashi K, Ishikawa K, Matsuda T *et al. J Alloy Compd*[J], 2005, 404-406: 273
- [57] Adams T M, Mickalonis J. *Mater Lett*[J], 2007, 61: 817
- [58] Song G, Dolan M, Kellam M *et al. J Alloy Compd*[J], 2011, 509: 9322

- [59] McKinley D L. *US Patent*, 3439474[P]. 1969
- [60] Fleury E, Suh J, Kim D *et al. Curr Appl Phys*[J], 2012, 12: 1131
- [61] Yukawa H, Tsukada C, Nambu T *et al. J Alloy Compd*[J], 2013, 580: S386
- [62] Hunter J B. *US Patent*, 2773561[P]. 1956
- [63] Connor H. *Platinum Metals Rev*[J], 1962, 6(4): 130
- [64] Moss T S, Peachey N M, Snow R C *et al. Int J Hydrogen Energy*[J], 1998, 23(2): 99
- [65] Amandusson H, Ekedahl L G, Dannelun H. *J Membr Sci*[J], 2001, 193: 35
- [66] O'Brien J, Hughes R, Hisek J. *Surf Coat Technol*[J], 2001, 142-144: 253
- [67] Morreale B D, Ciocco M V, Howard B H *et al. J Membr Sci* [J], 2004, 241: 219
- [68] Zhang Y, Ozaki T, Komaki M *et al. J Alloy Compd*[J], 2003, 356-357: 553
- [69] Zhang Y, Ozaki T, Komaki M *et al. J Membr Sci*[J], 2003, 224: 81
- [70] Yang J Y, Nishimura C, Komaki M. *J Membr Sci*[J], 2006, 282: 337
- [71] Barrie J A, Levine J D, Michaels A S *et al. Trans Faraday Soc*[J], 1963, 59: 869
- [72] Yang J Y, Komaki M, Nishimura C. *Int J Hydrogen Energy*[J], 2007, 32: 1820
- [73] Edlund D J, McCarthy J. *J Membr Sci*[J], 1995, 107: 147
- [74] Paglieri S N, Pesiri D R, Dye R C *et al. 8th International Conference on Inorganic Membranes*[C]. Cincinnati, Ohio : Los Alamos National Laboratory, 2004
- [75] Zhang Y, Komaki M, Nishimura C. *J Membr Sci*[J], 2005, 246: 173
- [76] Amano M, Nishimura C, Komaki M. *Mater Trans JIM*[J], 1990, 31: 404
- [77] Hara S, Sakaki K, Itoh N. *Ind Eng Chem Res*[J], 1999, 39: 4913
- [78] Li A, Liang W, Hughes R. *J Membr Sci*[J], 2000, 165: 135
- [79] Jung S H, Kusakabe K, Morooka S *et al. J Membr Sci*[J], 2000, 170: 53
- [80] Hou K, Hughes R. *J Membr Sci*[J], 2002, 206: 119
- [81] Hulme J, Komaki M, Nishimura C *et al. Curr Appl Phys*[J], 2011, 11: 972
- [82] Jeon S I, Magnone E, Park J H *et al. Mater Lett*[J], 2011, 65: 2495
- [83] Yang J Y, Komaki M, Nishimura C. *J Alloy Compd*[J], 2007, 446-447: 575
- [84] Yang J Y, Komaki M, Nishimura C. *J Membr Sci*[J], 2008, 309: 246
- [85] Jiang P, Yu Y, Song G *et al. Mater Des*[J], 2014, 63: 136
- [86] Yu Y, Jiang P. *Intermetallics*[J], 2014, 53: 56
- [87] Dillamore I L, Roberts W T. *Acta Metall*[J], 1964, 12(3): 281
- [88] Ishikawa K, Tokui S, Aokia K. *Intermetallics*[J], 2009, 17(3): 109

Vanadium-Based Alloy Membranes for Hydrogen Purification

Jiang Peng¹, Guangsheng Song², Daniel Liang², Wu Wangping¹, Hua Tongshu¹

(1. Changzhou University, Changzhou 213164, China)

(2. Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization, Process Science and Engineering, Clayton, VIC 3168, Australia)

Abstract: Dense metallic membranes are primarily used for high-purity hydrogen separation from a mixture of gases, especially hydrogen-permeable metallic membranes made of palladium-silver alloys being used for industrial application. However, palladium-silver alloy membranes have limited industrial application due to their high cost, and alternative to these and less expensive are non-palladium alloys. Vanadium-based alloy membranes are considered to be one of the most promising metallic membranes due to their higher permeabilities than palladium-silver and greater resistance to embrittlement as compared to pure vanadium. This paper will review metallic membranes permeation mechanism, V-based alloy membrane research status, the effect of catalyst layer on hydrogen-permeability, and vanadium-based alloy membrane fabrication.

Key words: hydrogen permeation; metallic membranes; vanadium-based alloy membranes; palladium alloy membranes; catalyst layer

Corresponding author: Jiang Peng, Ph. D., Lecturer, School of Mechanical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, P. R. China, E-mail: Peng.jiang@cczu.edu.cn