

氢分离用单相 V 基合金膜研究进展

江 鹏^{1,2}, 黄焕超¹, 宋广生², 张 屹¹, 吴王平¹, 王知鸷¹, 王 琦¹

(1. 常州大学 常州市模具先进制造高技术重点实验室, 江苏 常州 213164)

(2. 安徽工业大学, 安徽 马鞍山 243002)

摘 要: Pd-Ag 合金膜作为分离高纯 H₂ 的金属膜目前已经商业化应用, 但由于 Pd-Ag 合金膜的材料成本高, 限制了其大规模应用。单相 V 基合金膜拥有比 Pd-Ag 合金膜更高的 H 渗透率、机械强度和较低的成本, 且氢脆抗力较纯 V 有很大提高, 塑性和 H 渗透率也比多相 V 基合金膜高, 因此成为替代 Pd-Ag 合金膜的潜在材料之一。本文综述了氢分离用单相 V 基合金膜的研究进展, 包括 V 基合金膜种类及 H 渗透性能、微观结构对 H 渗透性能的影响、合金膜失效机制等, 并对氢分离用单相 V 基合金膜未来的发展趋势进行了简单的展望。

关键词: 单相; V 基合金膜; 氢分离; 氢脆

中图分类号: TG146.4⁺13

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)06-2182-07

化石燃料作为不可再生能源, 燃烧的同时产生大量污染气体, 使空气质量和人们的健康受到极大损伤。氢能由于其可再生性和环境友好性被认为是未来最重要的新能源之一, H₂ 的制备和纯化是将其应用于工业生产的重要环节^[1-4]。膜分离 H₂ 技术因其具有成本和能耗低, 分离的 H₂ 纯度高等优点被认为是最具前景的分离技术之一^[5-7]。在 20 世纪 60 年代 Pd-Ag 合金膜实现了在 H 分离领域的商业化应用, 但由于 Pd 的稀缺和价格限制了其在膜分离方面的大规模应用。

对于非钯基合金膜, 具有体心立方(bcc)结构的 VB 族金属(V、Nb、Ta 等)其 H 渗透率是面心立方(fcc)结构金属(Pd、Cu、Ni 等)的 20~100 倍^[8,9], 其中金属 V 相比 Nb、Ta 能在固溶更多金属元素后依然可以保持 bcc 固溶体结构而引起更多的关注。然而, 纯 V 由于其固有的高 H 溶解度导致晶格膨胀和氢化物形成最终引起氢脆。合金化是解决氢脆最有效的方法之一^[10]。通过合金化来降低 H 溶解度, 从而提高抗氢脆性。典型的 V 基合金代表有单相 V-15Ni 合金和多相的 V-Ti-Ni 合金^[11]。由于多相 V 基合金有除 V 固溶体外其他相存在, 使得塑性和 H 渗透性能较单相 V 基合金大幅下降, 无法实现大规模制备成形。单相 V 基合金膜拥有比 Pd-Ag 合金膜更高的 H 渗透率、机械强度和较低的成本, 且氢脆抗力较纯 V 有很大提高, 塑性和 H 渗透率也比多相 V 基合金膜高, 因此成为替代 Pd-Ag

合金膜的潜在材料之一。本文将针对氢分离用单相 V 基合金膜的研究进展进行综述。

1 金属膜 H 渗透的工作原理

合金膜的 H 渗透原理可以通过溶解-扩散机理很好地描述^[12], 其过程如下(图 1):

- (1) 混合气体中的 H 分子吸附在上游侧表面并离解成 H 原子;
- (2) H 原子溶解到金属中并在浓度梯度下扩散穿过金属膜;
- (3) H 原子在下游侧表面解吸并重新组合成 H 分子离开金属膜。

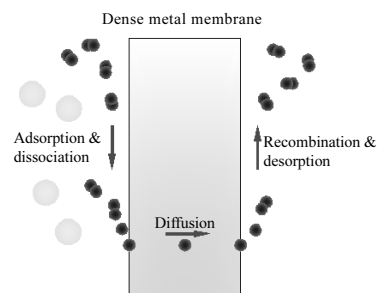


图 1 H 透过金属膜机理示意图

Fig.1 Schematic diagram of hydrogen permeation through metal membrane

收稿日期: 2019-06-08

基金项目: 国家自然科学基金(51705038, 51875002, 51875053); 中国博士后科学基金(2019M652158); 江苏省自然科学基金(BK20150268)

作者简介: 江 鹏, 男, 1986 年生, 博士, 副教授, 常州大学机械工程学院, 江苏 常州 213164, 电话: 0519-81169812, E-mail: peng.jiang@cczu.edu.cn

根据该机理, H 渗透率是扩散率和溶解度的乘积, 用 Φ 表示。合金膜的 H 渗透特性一般用渗透通量和选择性来描述, H 的渗透通量指 H 在单位时间内通过单位膜面积的物质的量或质量。H 在金属膜中的扩散机理符合 Fick's 和 Sievens' 定律, 稳态扩散下, H 渗透通量可以表示为:

$$\Phi = DK \quad (1)$$

$$J = \Phi \frac{(P_{\text{up}}^{0.5} - P_{\text{down}}^{0.5})}{L} \quad (2)$$

其中, D 、 K 分别为 H 的扩散系数和溶解系数, Φ 为 H 渗透率。 J 为 H 渗透通量, P_{up} 和 P_{down} 分别为上游侧和下游侧的 H 压力, L 为膜厚度。因此减小膜厚度和增加上下游侧压力差可以提高 H 渗透通量, 但是上下游侧压力差过大会对膜造成损伤, 影响渗透效果, 所以应选择合适的压力值。

2 单相 V 基合金膜研究现状

2.1 单相 V-Al 系合金膜

目前, 纯 V 的生产主要是通过 V_2O_5 的铝热还原, 得到的 V 金属中仍然含有少量的 Al, 必须反复使用电子束蒸发 Al 来净化, 因此 Al 元素是 V 金属的主要杂质之一。Lee 等人^[13]使用第一性原理计算研究了 V 合金中金属(Fe、Ni、Al、Ti 和 Nb)与 H 的相互作用, 在低合金化浓度下, 电子对 H 亲和力的总体顺序是: Ti>Nb>Fe>Ni>Al。Al 在其中表现出最强的斥 H 能力, 并且观察到 H 无法在 Al 附近的间隙位置中存储。可以推测出, Al 的掺杂可以降低 V 的 H 溶解度, 从而提高抗氢脆能力。Zhang^[14]和 Nishimura 等人^[15]研究了 V-Al 二元合金的 H 渗透性能。当 Al 含量在 20 at% 以下时, V-Al 合金的 H 渗透率随着 Al 含量的增加成线性降低, 而当 Al 的含量达到 30 at% 时, 渗透率迅速下降。可能的原因有两个: Al 作为强烈的斥 H 元素加入到 V 中, 降低了 V 的 H 溶解度。另一方面由于 Al 对 O_2 的高亲和力, 非常容易在镀催化层之前就在 V 基表面形成氧化层, 使得有效渗透面积减少。Nishimura 等人^[15]尝试用 SEM 和 AFM 手段来观察分析析出相以解释 H 渗透性显著降低的原因, 然而无法从析出相中找出原因, 最后推测出原因在于 bcc 基体上。上述文献中, V-Al 合金的 H 渗透性能随温度的升高线性下降^[14,15], 原因在于合金中溶解 H 的 V 基固溶体, V 中 H 的溶解度随着温度的升高而降低^[16], 这与 V 在高 H 浓度下形成有序的氢化物有关。对于 bcc-V, 溶解度是渗透量的主要贡献因素, 而对于 Pd 合金, 主要贡献因素是扩散速率^[17], 所以温度的升高会降低单相 V-Al 合金中 H 的渗透率。 $V_{90}Al_{10}$ 和 $V_{80}Al_{20}$ 合金膜均具有

比 $V_{85}Ni_{15}$ 更高的渗透率, $V_{90}Al_{10}$ 合金膜具有较好的耐久性, 但在 573 K/136 h 处理后渗透率降低到初始值的 87%, 下降率比要比 $V_{85}Ni_{15}$ 合金膜快很多。

添加的合金元素对 H 的排斥性几乎都是通过阻止 H 在 V 的间隙位置的传输来实现, 合金化后晶格的收缩或膨胀改变了晶格常数的平均值, 而晶格常数变化越小, H 扩散率越高, 因此可以通过添加与纯 V 的晶格常数匹配的合金元素来保持高的 H 扩散率。在此基础上, Kim 等人^[18]研究了 V-Fe-Al 合金系统, 加入的 Fe 原子收缩 V 晶格, 而 Al 原子扩展 V 晶格, 因此 $V_{90}Fe_5Al_5$ 的 H 渗透率与 V-Al 合金的相当, 并且 Fe 的加入降低了形成脆性氢化物的温度, 使其在低温下不容易发生断裂。Fleury 等人^[19]使用原子半径较小的 Co 元素来置换 V-Al 合金膜中的 V, 在 H 渗透实验中, $V_{85}Al_{10}Co_5$ 合金膜表现出优异的渗透性能, 高出纯 Pd 膜几个数量级。

非金属 B 也被作为合金元素添加到 Pd 膜中用来提高 H 渗透性能, 但结果不如预期那样, Pd-B 合金膜表现出的渗透性能反而比纯 Pd 低^[20,21]。而 Magnone 等人^[22]在 V-10Al 中添加了微量 B, 在 673 K 下, $V_{89.8}Al_{10}B_{0.2}$ 合金膜的最大 H 渗透通量为 14 (mL/min)·cm⁻², 在含有 CO_2 气氛下 H 的渗透通量为 9 (mL/min)·cm⁻², 并且渗透实验后观察到 $V_{89.8}Al_{10}B_{0.2}$ 的主峰位置完全没有变化也没有其他相生成, 表明添加 B 的 V-10Al 合金膜具有更高的稳定性。

尽管 V 基合金膜在 H 渗透方面具有良好的发展前景, 但是 H 分子的解离和重组需要在膜 2 个表面镀上催化层, 以促进渗透过程。目前, 几乎所有的催化剂都是 Pd 或 Pd 合金, 但是, 杂质气体可以显著降低 Pd 层的活性, 所以 Kim 等人^[23]研究了 Nb 和 Ta 作为催化层在 V-Al-Ta 合金膜两侧的催化潜力。Nb 和 Ta 镀层的 $V_{85}Al_{10}Ta_5$ 合金膜的 H 渗透率比镀 Pd 层的合金分别低约 48% 和 44%。在 673 K, 90 min 的渗透实验后在 X 射线衍射图谱上发现, Nb 和 Ta 镀层显著变化, 原 Nb 和 Ta 的衍射峰消失, 出现氢化物, 而镀 Pd 的 $V_{85}Al_{10}Ta_5$ 合金膜没有变化, 由此看来, 非 Pd 催化层的研究还需要进一步改善。本节提及的单相 V-Al 系合金膜的 H 渗透率或渗透通量在表 1 中列出, 并加入了 $Pd_{77}Ag_{23}$ ^[24]合金膜作为对比。

2.2 单相 V-Ni 系合金膜

另一具有代表性的二元合金膜是 V-Ni 合金膜, Nishimura^[25]和 Amano 等人^[26]研究了电镀 Pd 催化层 V-Ni 合金膜上 H 渗透性能, 发现 $V_{85}Ni_{15}$ 表现出良好的综合性能, 并且具有很强的抗氢脆性, 在 2×10^5 Pa 的 H_2 压差下, 膜依然保持完好没有裂纹。少量的 Ti

表 1 单相 V-Al 系合金膜的 H 渗透率或渗透通量

Table 1 Hydrogen permeability Φ or flux J of single-phase V-Al alloy membranes

Alloy	H permeability and H flux	T/K	Ref.
Pd ₇₇ Ag ₂₃	$\Phi=2.52 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2}$	623	[24]
V ₉₀ Al ₁₀	$\Phi=1.3 \sim 2.0 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2}$	523~673	[14]
V ₉₀ Fe ₅ Al ₅	$\Phi=8.0 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2}$	473~673	[18]
V ₈₅ Al ₁₀ Co ₅	$\Phi=9.5 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2}$	673	[19]
V _{89.8} Al ₁₀ B _{0.2}	$J=14 \text{ (mL/min)} \cdot \text{cm}^{-2}$	673	[22]
V ₈₅ Al ₁₀ Ta ₅	$\Phi=1.6 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2}$	673	[23]

和 Y(0.05 mol%) 作为脱氧剂加入到 V₈₅Ni₁₅ 合金膜中^[27], 在不同温度的耐久性实验中, 573 K 下的试样几乎没有降低 H 渗透率, 并且 H 渗透通量是相同厚度的 Pd-25Ag 合金膜的 2 倍, 而 473 K 下的试样, 渗透率 1 周就降低了约 30%。但是烘烤处理可以恢复渗透性能, 所以渗透性能的降低归因于 Pd 催化层表面受到了杂质气体的污染而不是膜的损坏。电镀的催化层避免了氧化物的形成, 而氧化物层是阻碍 H 渗透的一道屏障。为了减少氧化层的影响, Ozaki 等人^[28]提出了用化学镀的方法在 V-Ni 膜上镀 Pd, 在化学镀中 Pd 层是在液体中形成的, 减小了氧化物形成的可能性。实验表明, 表面化学镀 Pd 层的膜的 H 渗透性能高于电镀 Pd 层的。

由于纯 Pd 催化层会发生氢脆^[29,30], 因此研究者开发出了 Pd-Ag 合金和 Pd-Cu 合金的催化层^[31-36]。Pd-Ag 合金催化层的抗氢脆能力和抗氧化性相对于纯 Pd 催化层显著提高。Pd-Cu 合金催化层对 H₂S 的耐腐蚀性更强, 但是在低于 573 K 时, 随 H₂S 气体的增加, 渗透性能迅速下降。推测可能是低温下极化的 H₂S 分子更强地吸附到膜表面, 减少了 H₂ 的吸附位点。高温下, 分子热运行变快, H₂S 杂质逐渐失去对膜的吸附优势, 因此高于 573 K 时, H₂S 杂质对 H 透性没有明显影响。

合适的催化层材料也可以改善合金膜 H 渗透率并产生更高的 H 渗透通量。Zhang 等人^[37]在 V-15Ni 膜的两面镀上不同组成的涂层: Pd/V-15Ni/Pd、Pd-25Ag/V-15Ni/Pd-25Ag 和 Pd-25Ag/V-15Ni/Pd, 其中对 Pd-25Ag/V-15Ni/Pd 膜进行了两侧双向氢渗透测试, 其显示出了最佳的 H 渗透性能, 且与渗透方向无关。

目前对单相 V-Ni 基三元合金膜的开发主要通过添加 Mn、Fe、Co、Cu、Pd、Ag 或 Al 来置换 Ni, 形成单相组织来提高 H 渗透率和抗氢脆性。而且由合金化引起电子结构的变化对于 H 溶解度的影响要大于晶格常数导致的结构变化^[38]。Ozaki 等人^[39]研究了 V-Ni-Al 合金膜的 H 渗透性能, 发现渗透率随着 Al 含量的增加而增加, 原因在于 Al 的添加增加了 H 在 V-Ni 合金中的溶解度, 而 H 的扩散系数并未明显降

低。Dolan 等人^[40]通过用 5 at% 的 Al、Mn、Cu、Pd、Ag、Co、Fe 替代 V₈₅Ni₁₅ 中的 Ni, 发现均形成单相合金, 而所有合金中, 只有 Fe 元素的添加降低了渗透性能。本节提及的单相 V-Ni 系合金膜的 H 渗透率在表 2 中列出。

2.3 单相 V-M-N 合金膜(M, N: Pd, Cr, Co, Ti, Fe, Y, Mo, Nb)

目前, 单相 V 基合金膜的开发方向主要是依照美国能源部 (US DOE) 最新制定的氢分离膜材料性能指标, 其关键的挑战是要消除氢脆和催化剂的降解给渗透膜造成的影响。合金成分优化是目前最有效的解决氢脆方法。

Pd 与 V 合金化对于降低纯 V 中固有高 H 溶解度有很好的效果, 并且 V-Pd 合金具有良好的塑性可以用于制造实际应用的合金膜^[41]。V-10Pd 膜在 673 K, 1400 h 测试后仍具有稳定的渗透性能, 合金膜与 Pd 层之间的金属扩散速率很慢, 但是在测试结束时, 膜在 118 °C 下因为氢脆而破裂。Alimov 等人^[42]在低温下对 V-Pd 合金(Pd 含量 ≤ 13.3 at%) 进行研究, 发现 Pd 含量在 5.2 at% 时满足 623~643 K 的实验温度, 并且在水煤气变换反应(WGS)混合物中提纯 H₂ 超过 8000 h, 提纯的 H₂ 持续为 1 kW 质子交换膜燃料电池(PEMFC)电源的多燃料处理器维持运行。为了进一步降低贵金属含量, 可以将致密金属膜沉积在多孔基材上, 但是这样的方式不能满足长期运行的稳定性和选择性。Fasolin 等人^[43]在多孔氧化铝基体上进行 Pd/V-7Pd/Pd 多层沉积, 用氧化铝作为基底还具有防止高温下相互扩散的优点, 在 2 周渗透实验中表现出良好的抗氢脆性。

持久保持高 H 渗透性能的最实际方法之一是降低渗透温度, 但是低温会带来氢脆问题。对于 V 合金膜, 固溶体中 H 浓度为 0.2(H/M) 是韧性-脆性转变的临界

表 2 单相 V-Ni 系合金膜的 H 渗透率

Table 2 Hydrogen permeability of single-phase V-Ni alloy membrane

Alloy	H permeability, $\Phi/\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2}$	T/K	Ref.
V ₈₅ Ni ₁₅	$2 \sim 3 \times 10^{-8}$	473~673	[25]
Pd/V ₈₅ Ni ₁₅ Y _{0.05} , Ti _{0.05}	5.2×10^{-8}	423~673	[27]
Electroless plating Pd/V ₈₅ Ni ₁₅	3.4×10^{-8}	623	[28]
Pd-30Ag/V ₈₅ Ni ₁₅	2.53×10^{-8}	473	[32]
Pd ₆₀ Cu ₄₀ /V ₈₅ Ni ₁₅	3.72×10^{-8}	473~673	[34]
V ₈₅ Ni _{10.5} Al _{4.5}	$5 \sim 7 \times 10^{-8}$	473~673	[39]
V ₈₅ Ni ₁₀ Mn ₅	$4.2 \sim 4.8 \times 10^{-8}$	573~673	[40]
V ₈₅ Ni ₁₀ Co ₅	$\sim 3.6 \times 10^{-8}$	573~673	[40]
V ₈₅ Ni ₁₀ Pd ₅	$\sim 4.8 \times 10^{-8}$	573~673	[40]
V ₈₅ Ni ₁₀ Fe ₅	$\sim 1.6 \times 10^{-8}$	573~673	[40]

点, 并且 H 浓度随着温度降低而增加。Fe 是通过降低合金中 H 浓度来改善脆性的合金元素^[44], V-10Fe 在 573 K 下表现出稳定的渗透性能且持续超过 1000 h 没有发生脆性断裂。Suzuki 等人^[45]研究了在给定温度和压力下 V-Fe 合金成分的设计, 发现在 623 K 下, V-10Fe 比 V-8Fe 合金膜可以增加 H₂ 压差约 200 kPa, V-11Fe 比 V-10Fe 合金膜可以增加 H₂ 压差亦约为 200 kPa, 因此可以通过提升单相 V 基合金膜对 H₂ 压差的承受力来增加 H 渗透通量。

还有一些合金元素(Ti、Mo、Cr、W、Co、Y 和 Nb)的微量添加, 也不同程度地提高了单相 V 基合金膜的抗氢脆性能。V₉₀Ti₁₀^[46,47]具有较小的晶粒尺寸和较好的延展性, 但其大面积的晶界和大尺寸缩孔导致了杂质(H、O 和 C 等)累积, 使机械性能降低。添加 Fe 或 Co 比添加 Cr、Mo 和 W 更能增加单相 V 基合金膜的 H₂ 平衡压力^[48,49], 并且 V-Fe 合金膜比 V-W 和 V-Mo 合金膜有更高的 H 渗透通量。在 V-Nb 合金中^[50], 体现出了 H 扩散系数与合金元素浓度的不对称行为, V 原子在 Nb 基体中作为 H 的捕获中心, Nb 原子在 V 基体中作为 H 的反捕获中心。1 at%Y 添加到 V 中形成 V₉₉Y₁ 合金膜能够改善在混合气体条件下工作的稳定性^[51]。在 V-W 合金中添加 Mo 降低了 H 溶解度, 提高了抗氢脆性^[52]。V-Cr^[53,54]合金中添加 Al 或 Y, Al 起到了降低 H 溶解度的作用, Y 具有提高耐腐蚀性和高温机械性能的特性。可以看出, 近年来为提高合金膜的 H 渗透性能对单相 V 基合金膜的成分优化越来越复杂繁多。本节提及的单相 V 基合金膜 H 渗透率或渗透通量在表 3 中列出。

3 微观结构对单相 V 基合金膜 H 渗透性能的影响

微观结构对合金膜的 H 渗透性能有很大影响。目

前研究的单相 V 基合金膜主要是片状膜, 制备片状膜的一般方式是轧制和铸锭切片。轧制中冷轧应用最为广泛, 但是冷轧的过程增加了晶体缺陷, 如晶界和位错等。由于 H 原子是通过在金属原子间隙之间跳跃来通过金属膜, 所以当金属膜中存在晶体缺陷时, 捕获的 H 原子就会增加^[55], 从而降低合金膜的 H 渗透性能。热处理可以减少冷轧形成的缺陷, 从而能够恢复 H 渗透性能, 所以轧制后的热处理是必不可少的步骤。Song 等人^[56]对轧制后的 V-15Ni 合金膜在 1523 K 下进行退火处理, 发现退火使冷轧后变形的晶粒再结晶, 晶粒发生生长, 减少了位错密度和孔隙, 提高了合金膜的 H 渗透性能。Fleury 等人^[19]对轧制的 V₈₅Al₁₀Co₅ 合金膜 H 渗透性进行研究, 得出了不同于上述结果的结论。他们将铸锭先热轧然后冷轧, 并在 1373 K 下退火 3 min 后分别进行空冷和水冷, 发现进行水冷处理的合金膜 H 渗透率可以达到铸态的 81.6%, 远远高于空冷样品, 而水冷的样品具有较小的晶粒尺寸。分析表明, 水冷样品保持了退火处理引起的再结晶的晶界特征和最优晶粒取向, 它具有更多的低角度晶界和较小的相邻晶粒取向差。低角度晶界将具有更低的晶界能, 有利于 H 原子的扩散, 较小的相邻晶粒取向差意味着合金内部的缺陷较少, 有利于 H 渗透率的增加。

4 合金膜的失效机制

V 金属高的 H 溶解度必然会引起氢脆问题, 严重的会导致金属膜出现裂纹, 失去对 H 独特的选择性, 并且这些裂纹可以导致膜的完全粉碎。

目前, 认为 V 合金膜失效的原因可能有以下几种:

(1) H 与 V 会形成 2 种类型的氢化物^[9]: α 相, H 原子随机分散在金属晶格的空隙中; β 相, H 原子进入晶胞内的特定位置。首先, α 相和 β 相因为具有不同的晶格常数, 在相变过程中会产生应力; 其次,

表 3 V-M-N 合金膜的 H 渗透率或渗透通量

Table 3 Hydrogen permeability or flux of single-phase V-M-N alloy membrane

Alloy	H permeability, $\Phi/\text{mol}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1/2}$	H flux, $J/(\text{mL}/\text{min})\cdot\text{cm}^{-2}$	T/K	Ref.
V ₉₀ Pd ₁₀	3.86×10^{-8}	-	673	[41]
Al ₂ O ₃ /Pd/V ₉₃ Pd ₇	6.3×10^{-12}	-	573~673	[43]
V ₉₀ Fe ₁₀	-	60	623	[44]
V ₉₂ Fe ₈	-	32	623	[45]
V ₈₉ Fe ₁₁	-	71	623	[45]
V ₉₀ Ti ₁₀	$1.9\sim 2.5\times 10^{-8}$	-	723~783	[46]
V ₇₀ Mo ₃₀	2.6×10^{-8}	-	473~673	[49]
V _{0.5} Nb _{0.5}	1.4×10^{-8}	-	673	[50]
V ₉₉ Y ₁	1.48×10^{-8}	-	673	[51]
V ₉₅ W ₅ Mo ₅	$\sim 0.9\times 10^{-7}$	-	673	[52]
V _{89.8} Cr ₁₀ Y _{0.2}	-	6.26	673	[53]
V ₈₅ Cr ₁₀ Al ₅	$\sim 1.5\times 10^{-7}$	/	673	[54]

氢化物作为第二相会降低其母相的延展性；再者，由于裂纹主要在 β 相上形成，应力主要集中在裂纹尖端，裂纹可以一直沿着氢化物中最密集的(110)晶面扩展，造成金属膜的断裂。

(2) H 原子正常的重组过程发生在低压膜表面上，但是如果金属中带有气孔或者其他缺陷时，重组就会发生在膜内^[57]，产生局部应力，导致合金膜失效。可以通过定期退火来减少吸收 H 导致的晶体缺陷^[58]或微裂纹^[59]，同时减少 H 原子在膜内部重组的可能^[60]。

(3) 由于 H 含量的增加，金属的晶格常数会增加，所以对 H 的吸收会迫使金属原子分开^[61]，特别是在晶间区域。例如，图 2 显示的 V-15Ni 合金膜 H 渗透实验后的穿晶裂纹^[62]。

(4) 对于单相 V 基合金膜，在特定的环境条件下会有一个临界的 H 浓度梯度，一旦超过临界 H 浓度，金属原本表现出的韧性将转化为脆性破坏^[9]。

通过特定的轧制和退火处理来减少晶界偏析，可以减少 H 致晶界脆化的影响^[63]。金属中不可避免地会带有一些非金属杂质如 O、N、C 等，虽然降低了 H 的扩散率和渗透率，但是也抑制了氢化物的沉淀，降低了断裂发生的可能。合金化能够降低 H 在 V 中的溶解度，因此成为目前提高氢分离膜抗氢脆性能的主要手段。

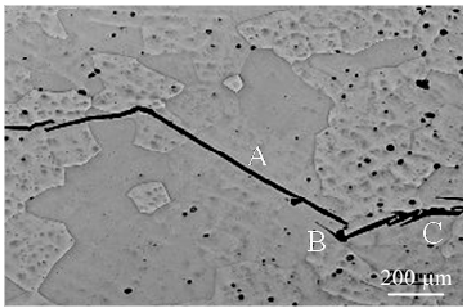


图 2 铸态 V-15Ni 合金膜中 H 致穿晶裂纹

Fig.2 Hydrogen induced transgranular cracks in the as-cast V-15Ni alloy membrane^[62]

5 结 语

1) 单相 V 基合金膜拥有比 Pd-Ag 合金膜更高的 H 渗透率、机械强度和较低的成本，且氢脆抗力较纯 V 有很大提高，塑性成形性能和 H 渗透率也比多相 V 基合金膜高，因此成为氢分离用合金膜领域的研究热点。

2) 目前单相 V 基合金膜的成分组合越来越复杂繁多，以提高合金膜氢脆抗力和氢渗透性能，并且不

断尝试使用新型催化剂来改善合金膜的 H 渗透性能和耐久性。

3) 未来研究的重点仍然是提高合金膜的耐久性，同时提高单相 V 基合金膜的塑性成形性能以适应大规模制备的需求。

参考文献 References

- [1] Yan E H, Huang H R, Sun S H *et al.* *Journal of Membrane Science*[J], 2018, 565: 411
- [2] Lu Y L, Gou M M, Bai R M *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2017, 42(36): 22 925
- [3] Hardian R, Pistidda C, Capurso G *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2018, 43(34): 16 738
- [4] Robina A, Bechthold P, Juan A *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2018, 43(33): 16 085
- [5] Phair J W, Donelson R. *Industrial & Engineering Chemistry Research*[J], 2006, 45(16): 5657
- [6] Ockwig N W, Nenoff T M. *Chemical Reviews*[J], 2007, 107(10): 4078
- [7] Bredesen R, Jordal K, Bollard O. *Chemical Engineering & Processing*[J], 2004, 43(9): 1129
- [8] Liu L C, Wang J W, He Y H *et al.* *Journal of Membrane Science*[J], 2017, 542(15): 24
- [9] Dolan M D. *Journal of Membrane Science*[J], 2010, 362(1-2): 12
- [10] Dolan M D, Kellam M E, McLennan K G *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2013, 38(23): 9794
- [11] Jiang P, Liang D, Kellam M *et al.* *Journal of Alloy and Compounds*[J], 2017, 728: 63
- [12] Dolan M D, McLennan K G, Douglas W J. *The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2011, 116(1): 1512
- [13] Lee Y S, Ouyang C Y, Suh J Y *et al.* *Journal of Membrane Science*[J], 2012, 423-424: 332
- [14] Zhang Y, Ozaki T, Komaki M *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2002, 47(9): 601
- [15] Nishimura C, Ozaki T, Komaki M *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2003, 356-357: 295
- [16] Cotterill P. *Progress in Materials Science*[J], 1961, 9 (4): 205
- [17] Steward S A. *Review of Hydrogen Isotope Permeability Through Materials*, UCRL-53441[R]. Livermore: Lawrence Livermore National Laboratory, 1983
- [18] Kim K H, Park H C, Lee J *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2013, 68(11): 905
- [19] Fleury E, Suh J Y, Kim D I *et al.* *Current Applied Physics*[J], 2012, 12(4): 1131

- [20] Allard K D, Flanagan T B, Wicke E. *The Journal of Physical Chemistry*[J], 1970, 74(2): 298
- [21] Rundqvist S, Tellgren R, Andersson Y. *Journal of Less Common Metals*[J], 1984, 101: 145
- [22] Magnone E, Jeon S I, Park J H *et al. Materials Letters*[J], 2012, 73(15): 47
- [23] Kim C Y, Chin H S, Park K W *et al. Materials Science Forum* [J], 2010, 654-656: 2831
- [24] Paglieri S N, Wermer J R, Ciocco M V *et al. Energy Materials* [J], 2008, 3(3): 169
- [25] Nishimura C, Komaki M, Amano M. *Materials Transactions, JIM*[J], 1991, 32: 501
- [26] Amano M, Komaki M, Nishimura C. *Journal of Less Common Metals*[J], 1991, 172-174: 727
- [27] Nishimura C, Komaki M, Hwang S *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2002, 330-332(17): 902
- [28] Ozaki T, Zhang Y, Komaki M *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2003, 28 (3): 297
- [29] Amandusson H, Ekedahl L G, Dannetun H. *Journal of Membrane Science*[J], 2001, 193(1): 35
- [30] Moss T S, Peachey N M, Snow R C *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 1998, 23(2): 99
- [31] Zhang Y, Ozaki T, Komaki M *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2003, 356-357: 553
- [32] Zhang Y, Ozaki T, Komaki M *et al. Journal of Membrane Science*[J], 2003, 224(1-2): 81
- [33] Hulme J, Komaki M, Nishimura C *et al. Current Applied Physics*[J], 2011, 11(4): 972
- [34] Yang J Y, Nishimura C, Komaki M. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2007, 431(1-2): 180
- [35] Yang J Y, Nishimura C, Komaki M. *Journal of Membrane Science*[J], 2006, 282(1-2): 337
- [36] Yang J Y, Nishimura C, Komaki M. *Journal of Membrane Science*[J], 2008, 309(1-2): 246
- [37] Zhang Y, Maeda R, Komaki M *et al. Journal of Membrane Science*[J], 2006, 269 (1-2): 60
- [38] Ke X Z, Kramer G J, Løvvik O M. *Journal of Physics: Condensed Matter*[J], 2004, 16(34): 6267
- [39] Ozaki T, Zhang Y, Komaki M *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2003, 28(11): 1229
- [40] Dolan M D, Song G, Liang D *et al. Journal of Membrane Science*[J], 2011, 373(1-2): 14
- [41] Paglieri S N, Wermer J R, Buxbaum R E *et al. Energy Mater* [J], 2013(3): 169
- [42] Alimov V N, Bobylev I V, Busnyuk A O *et al. Journal of Membrane Science*[J], 2018, 549(1): 428
- [43] Fasolin S, Barison S, Boldrini S *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2018, 43(6): 3235
- [44] Suzuki A, Yukawa H, Nambu T *et al. Materials Transactions* [J], 2016, 57(10): 1823
- [45] Suzuki A, Yukawa H, Nambu T *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2017, 42(35): 22 325
- [46] Sipatov I, Sidorov N, Pryanichnikov S *et al. Physics, Technologies and Innovation, PTI-2016*[C]. New York: American Institute of Physics Publishing, 2016: 20031-1
- [47] Sipatov I S, Sidorov N I, Pastukhov E A *et al. Petroleum Chemistry*[J], 2017, 57(6): 483
- [48] Suzuki A, Yukawa H, Nambu T *et al. Materials Transactions* [J], 2015, 56(10): 1688
- [49] Verbetsky V N, Zotov T A, Novlaev E A. *Inorganic Materials: Applied Research*[J], 2014, 5(1): 70
- [50] Yoshinari O, Yamada M, Iwata N. *Solid State Phenomena*[J], 2007, 127: 97
- [51] Magnone E, Jeon S I, Park J H *et al. Chemical Engineering Technology*[J], 2011, 35(3): 469
- [52] Yukawa H, Tsukada C, Nambu T *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2013, 580(1): 386
- [53] Jeon S I, Park J H. *International Journal of Hydrogen Energy* [J], 2013, 38: 6085
- [54] Bellini S, Liang X, Li X Z *et al. Journal of Membrane Science*[J], 2018, 564(15): 456
- [55] Yan E H, Huang H R, Min R N *et al. Materials Chemistry and Physics*[J], 2018, 212(15): 282
- [56] Song G, Kellam M, Liang D *et al. Journal of Membrane Science*[J], 2010, 363: 309
- [57] Wipf H. *Physica Scripta*[J], 2001, T94(1): 43
- [58] Lee J L, Lee J Y. *Journal of Materials Science*[J], 1987, 22(11): 3939
- [59] Ren X C, Zhou Q J, Chu W Y *et al. Chinese Science Bulletin* [J], 2007, 52(14): 2000
- [60] Song G, Kellam M E, Liang D *et al. Journal of Membrane Science*[J], 2010, 363(1-2): 309
- [61] Schroeder H W, Köster U. *Journal of Non-Crystalline Solids* [J], 1983, 56(1-3): 213
- [62] Song G, Dolan M, Liang D *et al. Materials Science Forum*[J], 2010, 654-656: 2422
- [63] Bechtle S, Kumar M, Somerday B P *et al. Acta Materialia*[J], 2009, 57(14): 4148

Research Progress in Single-phase V-based Alloy Membranes for Hydrogen Separation

Jiang Peng^{1,2}, Huang Huanchao¹, Song Guangsheng², Zhang Yi¹, Wu Wangping¹, Wang Zhizhi¹, Wang Qi¹

(1. Changzhou High Technology Research Key Laboratory of Mould Advanced Manufacturing,

Changzhou University, Changzhou 213164, China)

(2. Anhui University of Technology, Maanshan 243002, China)

Abstract: The Pd-Ag alloy membrane has been commercially used as a metal membrane for separating high-purity H₂, but the material cost of the Pd-Ag alloy membrane is high, and its large-scale application is limited. The single-phase V-based alloy membranes have higher hydrogen permeability and mechanical strength and lower cost than the Pd-Ag alloy membrane, and the hydrogen embrittlement resistance is greatly improved compared with the pure V, and the plasticity and hydrogen permeability are also higher than those of multi-phase V-based alloy membranes, and thus become one of the potential materials to replace the Pd-Ag alloy membrane. In this paper, the research progress of single-phase V-based alloy membranes for hydrogen separation was reviewed, including the types of single-phase V-based alloy membranes and hydrogen permeability, the influence of microstructure on hydrogen permeability, and the failure mechanism of alloy membranes, etc. The future development trend of single-phase V-based alloy membranes for hydrogen separation was also prospected.

Key words: single-phase; V-based alloy membrane; hydrogen separation; hydrogen embrittlement

Corresponding author: Jiang Peng, Ph. D., Associated Professor, School of Mechanical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, P. R. China, Tel: 0086-519-81169812, E-mail: peng.jiang@cczu.edu.cn