

抗氢脆-高通量氢分离钒合金膜研究进展

孟野¹, 江鹏^{1,2}, 史晓斌¹, 张世宏¹, 宋广生¹

(1. 安徽工业大学 材料科学与工程学院 先进金属材料绿色制备与表面技术教育部重点实验室, 安徽 马鞍山 243000)

(2. 常州大学 机械工程学院, 江苏 常州 213164)

摘要: 体心立方 (bcc) 结构的第五族金属元素 V 具有高的氢渗透率和力学性能, 且价格比 Pd 金属低。在此基础上开发的 V 基合金膜相比纯 V 有较高的抗氢脆性, 有望成为未来商业应用中代替 Pd-Ag 的合金膜材料。本文对氢分离合金膜的渗透原理、韧性-脆性转变的氢浓度以及 V 基合金膜的渗透性能进行了综述并对未来发展趋势进行了简单的展望。

关键词: 氢分离; 韧性-脆性转变氢浓度; V 基合金膜; 氢脆

中图分类号: TG146.4⁺13

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)03-1107-06

为减少环境污染并实现可持续发展的清洁能源社会, 对氢气的稳定高效供应具有重要意义。氢气的制备和纯化是氢气加工过程中的 2 个关键环节, 其中分离纯化技术决定了氢气的应用标准^[1]。氢分离技术主要有变压吸附法 (PSA)、低温蒸馏法及膜分离法, 膜分离法具有操作简单、节省能源及成本低廉等诸多优点, 被认为是获取高纯氢源的最有效途径, 在高温高压的氢分离中更被看好^[2]。氢分离合金膜是氢纯化技术涉及的重要关键材料, Pd-Ag 和 Pd-Cu 合金膜已被广泛应用于氢气的分离和纯化^[3]。近年来, 为降低材料成本并提高膜的氢渗透率, 人们对研发新型氢分离合金膜材料提出了更高的要求。体心立方 (bcc) 结构金属如钒 (V)、铌 (Nb) 和钽 (Ta) 由于价格较低, 并且具有比 Pd 更高的氢渗透率, 成为目前氢分离膜材料的研究热点。然而, 在氢渗透过程中, 纯 V、纯 Nb 膜中氢的溶解度过高, 易发生氢脆现象^[4,5]。因此, 纯 V、纯 Nb 等在实际应用中仍然存在很大的问题。合金化是解决氢脆的有效途径之一, V、Nb、Ta 可通过合金化降低氢的溶解度, 从而大大提高其抗氢脆化能力^[6-8]。对于 V 基合金膜, 合金元素如 Ni、Al、W 等降低氢在 V 基体中的溶解度, 从而提高氢脆抗力^[9]。同时, 为保证较高的氢通量, 可通过提高膜入口侧压力或添加提高氢在 V 中扩散的合金元素来实现。以下围绕氢分离 V 基合金膜既满足抗氢脆又满足高通量方面的研究进展进行综述。

1 合金膜的氢渗透原理

氢在金属膜中的渗透服从溶解扩散机理, 氢分子经过吸附-解离-溶解-扩散-重组-解吸附过程通过合金膜^[10,11]。可用 Fick 第一定律来描述氢在金属膜中的扩散^[12-14], 即:

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (1)$$

式中, J 是氢渗透通量, D 是氢扩散系数, dc/dx 是氢浓度梯度。假设 D 与氢浓度无关, 并假定氢渗透反应达到稳态条件。在这种情况下, 氢通量 J 在膜的任何一个位置都是恒定的, 因此式 (1) 可表示如下:

$$J = D \frac{\Delta c}{L} \quad (2)$$

式中: Δc 是膜进出口两侧氢浓度的差值, L 是膜厚度。用 Sieverts' 定律将氢浓度 c 和相应的氢压 P 联系起来, 即:

$$c = K \cdot P^{0.5} \quad (3)$$

式中, K 为氢溶解度系数。将 (3) 式代入 (2) 式可得:

$$J = DK \frac{P_{in}^{0.5} - P_{out}^{0.5}}{L} = \phi \frac{\Delta P^{0.5}}{L} \quad (4)$$

式中, P_{in} 、 P_{out} 分别是膜两侧的氢气压力, $\phi = DK$ 是氢渗透率。

然而, 在很多情况下特别是氢浓度过高时, 根据式 (4) 所得的氢通量 J 与实际有较大差距。因此, 氢通量中的氢分压被提高到为“ n ”的指数, 具体表达式为:

$$J = \phi \cdot \frac{P_{in}^n - P_{out}^n}{L} \quad (5)$$

收稿日期: 2020-03-15

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

作者简介: 孟野, 男, 1996 年生, 硕士, 安徽工业大学材料科学与工程学院, 安徽 马鞍山 243000, E-mail:1040681463@qq.com

氢渗透率 ϕ 是由 Sieverts' 定律导出的, 但不能应用于 473 K 下的 Pd-27Ag 合金^[15]。Zhang^[16]等人在研究 Nb 基合金时发现在 773 K 且氢压在 0.003 MPa 以上时, 氢溶解入 Nb 金属也不遵循 Sieverts 定律。Morreale^[17]等人发现, 用 0.62 替代 Sieverts 定律的氢压力指数 0.5 后, Pd 的渗透率才能与实际测量值一致。虽然在一些条件下可通过修正压力指数 n 来确定这些膜的渗透率, 但目前还没有理论基础。对氢浓度较低的理想溶液 (ideal solution) 体系, 通量中的分压指数 $n=0.5$ 。但对于氢浓度较高的非理想溶液 (non-ideal solution) 体系, n 值会发生偏离平方根定律, 表明随着压力的增加, 氢浓度和扩散都跟着变化。因此, 在高压条件下通过氢浓度和扩散对渗透率的作用效果的研究, 建立与压力有关的渗透率理论模型将是未来理论基础发展的方向。

氢的扩散并不总是由氢浓度梯度 dc/dx 驱动, 严格地说, 氢扩散的驱动力是氢化学势的梯度 $d\mu/dx$ 。Suzuki^[18]等人提出了一种基于氢化学势的金属膜透氢方法, 基于化学势的扩散方程式表示如下:

$$J = -cB \frac{d\mu}{dx} \quad (6)$$

式中, B 是氢原子的迁移率。假设: (1) 氢气渗透反应达到稳态条件; (2) 金属膜表面气态氢与溶解氢原子之间的建立了平衡条件; (3) 迁移率 B 与氢浓度无关。则式 (5) 可变为:

$$J = \frac{RTB}{2L} \int_{c_2}^{c_1} c \frac{\ln(P/P^0)}{dc} dc = \frac{RTB}{2L} f_{PCT} \quad (7)$$

式中, R 是气体常数, T 是绝对温度, L 是膜的厚度, c_1 和 c_2 分别是膜的入口侧和渗透侧的氢浓度。 P 是施加氢气压力, P^0 为标准氢气压力 (即 101 325 Pa)。其中 $d\ln(P/P^0)/dc$ 反映了压力-成分-等温曲线 (PCT 曲线) 的梯度, 意味着氢通量 J 与材料 PCT 曲线的形状直接相关。式中的积分项 f_{PCT} 定义为 PCT 因子, 可通过分析合金在给定压力条件下的 PCT 曲线来确定, 用纯 Nb、Nb 基、V 基和 Pd 基合金膜进行的各种氢渗透试验证实了该方程的有效性^[15,18,19]。因此, 通过金属膜的氢通量可用该方程解释。

2 韧性-脆性转变氢浓度

根据 $\phi = D \cdot K$, 高的氢渗透率需要高的氢扩散系数和高的氢溶解度系数。然而, 过高氢溶解度会提高氢脆的概率。一般来说, 温度的升高会降低膜中的氢溶解度, 氢压的增加会提高膜中的氢溶解度。Gahr^[20]等人研究了无催化层纯 Nb 的氢脆, 提出了韧性-脆性转变边界这一概念。由于催化层的加速解离氢分子的作用,

具有 Pd 催化层的 Nb 金属中氢溶解度更高, 比无催化层纯 Nb 在相同温度下更易发生脆性断裂。为定量研究第五族金属膜的韧性-脆性转变条件, 引入一种原位小冲击 (in-situ small punch) 方法^[21,22]。其原理图如图 1 所示^[20], 金属膜与模具固定在下法兰盘上, 上下法兰之间用波纹管密封, 用陶瓷加热电阻和热电偶精确控制试样的温度。工作条件下用直径为 2.4 mm 的钢球对试样进行冲击, 测量出载荷-挠度曲线。在该系统中, 入口侧与渗透侧引入的氢气压力可独立控制, 在氢压逐渐增大时, 挠度越大, 说明膜的韧性越好。

Nambu^[23]、Yukawa^[24]等人用原位小冲击 (SP) 的试验方法研究了铌 (Nb) 和钒 (V) 膜在高温氢气气氛中的力学性能。研究发现, Nb 和 V 膜的氢浓度 (H/M) 均在 0.2~0.25 时, 脆性到韧性的转变急剧发生, 这种临界氢浓度被称为韧性-脆性转变氢浓度 (DBTC)。因此, 为防止 Nb 和 V 膜发生脆性断裂, 在氢渗透过程中必须控制膜中的氢浓度 (H/M) 并保持在 0.2 以下。Yukawa^[25]等人在 773 K 下, 0.01、0.1、0.2、0.3 和 0.5 MPa 的氢气气氛中, 对 V-5W 合金膜进行了 SP 试验。结果显示 V-5W 合金膜具有较好的韧性, 即使在入口侧施加 0.5 MPa 的氢气压力进行氢气渗透试验时, 也没有检测到氢脆现象。同时, 氢浓度 (H/M) 在 0.22 附近, 随着氢溶解度的增加, 纯 V 膜的 SP 吸收能急剧下降, 由此确定纯钒的 DBTC 氢浓度 (H/M) 为 0.22 左右。

3 高氢通量与抗氢脆合金膜的设计

3.1 基于 PCT 因子设计氢分离合金膜

图 2 为氢的 PCT 曲线示意图^[15], 可用来解释运用 PCT 曲线设计合金的方法。温度 T 下有 3 条 PCT 曲线, 入口侧和渗透侧的氢压分别固定为 P_1 和 P_2 。很明显, 曲线 (i) 在 P_1 压力条件下的氢浓度超过了韧性-脆性转变的边界, 膜极易发生氢脆。为使氢浓度在 DBTC

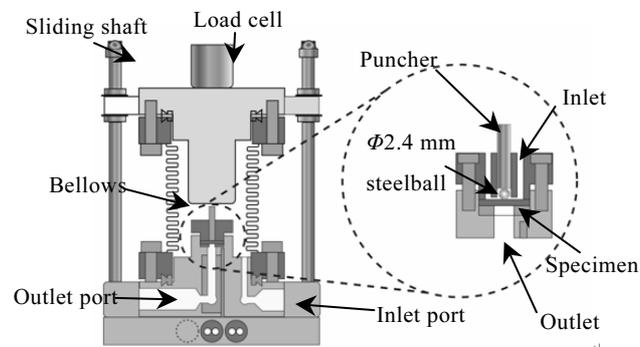


图 1 装有气体流动系统的 SP 测试仪的原理图

Fig.1 Schematic illustration of in-situ small punch test apparatus equipped with gas flow system^[20]

之内, 可通过降低入口侧氢压至 P_1' 或合金化氢亲和力低于基体金属的元素, 从而将 PCT 曲线向上和左区域移。然而, 当 PCT 曲线过度移动到上、左区域时, 如 PCT 曲线 (iii), 氢浓度 c 和积分区间 ($c_1'-c_2'$) 变小, f_{PCT} 在固定的 P_1 压力下会变小, 所得氢通量也较小。为最大化利用 DBTC, 可通过增加入口侧氢压从而增大积分区间以及提高氢浓度, 从而在高氢脆抗性下得到最大化氢通量。

Suzuki^[15,18,19]等人根据推导出的式 (7) 研究了一系列的金属膜如 Pd-27Ag、纯 Nb、V-Al、V-Fe 等, 他们发现氢通量 J 与 PCT 因子成正比, 这意味着 f_{PCT} 越大氢通量就越大。因此, 可通过增大积分区间 (c_1-c_2)、提高氢浓度 c 以及提高 PCT 曲线的梯度 ($d\ln(P/P^0)/dc$) 等方法来增加氢通量。同时还要注意韧性-脆性转变氢浓度, 在氢渗透过程中必须控制和保持膜中的氢浓度 (H/M) 小于 0.2。根据 DBTC 和 f_{PCT} 这 2 个要素设计出的 V-Al、V-Fe 合金膜具有最佳的氢渗透性能和氢脆抗力, 其中在 623 K, 入口侧氢压 600 kPa, 渗透侧氢压 100 kPa 下, V-11Fe 的氢通量 (J) 值为 $53 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{H} \cdot (\text{m} \cdot \text{s})^{-1}$, 是纯 Pd 膜的 5 倍; 在 773 K, 入口侧氢压 550 kPa, 渗透侧氢压 100 kPa 下, V-9Al 的氢通量 (J) 值为 $90 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{H} \cdot (\text{m} \cdot \text{s})^{-1}$, 约为纯 Pd 膜的 4.5 倍, 而且最终合金膜都没有显示氢脆的迹象。

Yukawa^[26,27]等人在 DBTC 的理论基础上研究了 W 对 V 基与 Nb 基合金膜氢溶解度、抗氢脆性和氢透性的影响。结果表明, 设计的 V-5W 合金膜比 Nb 基合金膜具有更高的氢渗透性和更强的抗氢脆性能。例如, 在 773 K 条件下, Nb-5W-5Mo 合金膜在氢压大于 0.1 MPa 时易发生开裂; 而 V-5W 合金膜在 0.3 MPa

氢气压力下, 氢气渗透过程仍然保持正常。与 V-5W 合金膜相比, V-5W-5Mo 合金中, PCT 曲线向左和上区域移动, 表明在给定的氢压下溶解氢的量随着 Mo 的加入而减少。V-5W-5Mo 合金膜在 773 K 下的氢压最大能达到 600 kPa 而不发生开裂, 是 Nb-5W-5Mo 的 6 倍。与 Nb 基合金膜相比, V-5W-5Mo 合金膜拥有更大的压力选择区间, 在保证不发生氢脆的前提下可最大限度的提高氢通量, 其在 773K 条件下最大氢通量为 $101 \text{ mol} \cdot \text{H} \cdot (\text{m} \cdot \text{s})^{-1}$ 。本研究所涉及的其他合金膜氢通量列于表 1。

3.2 基于元素特性和组织功能设计氢分离合金膜

3.2.1 二元合金膜

钒可通过合金化降低氢的溶解度, 从而大大提高其抗氢脆能力。其中 V 与 Ni 的合金化一直广受关注, Pd 包覆的 V-15Ni 合金膜具有良好的抗氢脆性能, 且氢渗透率大于钯膜。V-15Ni 在室温下的屈服强度为 500 MPa, 是纯 V 的 4 倍, 其韧性相对较好, 20% 的总延伸率使得冷轧成为可能^[28,29]。在 473 K 的抗氢脆试验中, 即使在氢气入口侧 0.2 MPa 的氢气压力下, V-Ni 合金膜也没有出现任何裂纹^[30-32]。Nishimura^[33]研究发现 V-15Ni 合金膜在 573 K 工作 336 h 后, 渗透率降低了 5%; 在 473 K 工作 168 h 后, 渗透率降低了 30%, 导致其渗透率降低的原因是催化层受到了污染。

表 1 V-Al、V-Fe、纯 Pd 等合金膜氢通量

Table 1 Hydrogen flux of V-Al, V-Fe, pure Pd and other alloy membranes

Alloy	Hydrogen pressure, P/kPa		Temperature /K	Hydrogen flux, $J/ \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{H} \cdot (\text{m} \cdot \text{s})^{-1}$	Ref.
	Inlet	Outlet			
V-9Al	550	100	773	90	[15]
V-8Fe	187	100	623	24	[19]
V-10Fe	400	100	623	45	[19]
V-11Fe	600	100	623	53	[19]
V-5W	300	10	773	73	[25]
	600	10	773	101	[27]
V-5W-5Mo	300	10	723	73	[27]
	187	100	623	2.4	[19]
Pure Pd	400	100	623	5.6	[19]
	600	100	623	10.6	[19]
Pd-27Ag	550	100	623	20	[15]

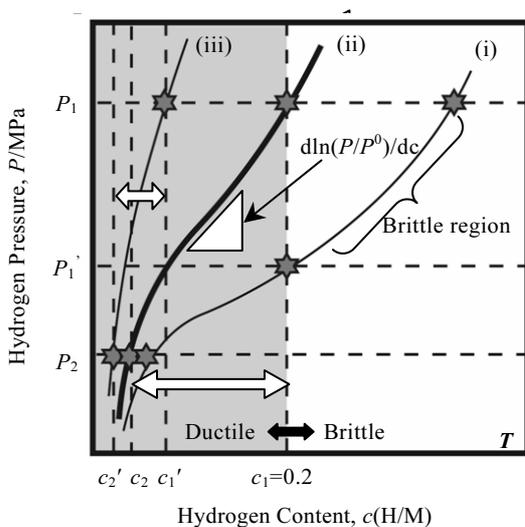


图 2 PCT 曲线示意图

Fig.2 Schematic diagram curve of PCT^[15]

位错、晶界都是 H 陷阱，能吸引并捕获扩散中的 H 原子，从而降低了 H 在合金中的扩散系数，使氢渗透率下降^[34,35]。合金轧制变形后的高温退火处理，一方面能有效降低变形产生的高密度位错，提高合金的 H 渗透率；另一方面也使合金变形组织的各向异性消除，枝晶间相的连接打断，提高了氢渗透率^[36]。Song^[37]等人研究加工条件对 V₈₅Ni₁₅合金膜的影响时，发现轧制后大量的位错和晶界面积使得合金膜的氢渗透率降低，再结晶与随后的退火处理又重新恢复了晶粒尺寸，减少了孔隙、位错和晶界面积，从而提高了氢的渗透率。此外，V₈₅Ni₁₅轧制后退火 1 min 氢渗透率的上升就比较明显，表明位错比晶界更能捕获氢，即位错的影响更大。

Lu^[38]等人采用第一性原理的方法，研究了合金化原子 Al、Ti、Cr、Fe、Ni 和 Nb 对钒基中 H 原子溶解度、扩散系数的影响。由于合金化元素的原子尺寸与 V 基体不同使其产生晶格畸变造成弹性应力场的变化，进而影响氢原子的溶解程度。氢溶解能随合金膜晶格常数的增加而逐渐减小（V-Nb 由于晶格常数过大导致有效间隙位置较小除外）。合金化元素 Cr、Fe、Ni 加入后溶解能相对纯 V 升高，这降低了氢在 V 中的溶解度，提高了抗氢脆能力。V-Al 则是由于 Al 对 H 的特殊排斥作用使得合金膜溶解度降低。H 在 V 合金中的扩散是从一个四面体间隙中跳跃到相邻的四面体间隙中，此路径所需扩散势垒最小。对于不同 V 合金，H 原子扩散势垒不同，V-Al、V-Ti、V-Nb 所需扩散势垒低于纯 V；而 V-Cr、V-Fe、V-Ni 所需扩散势垒高于纯 V。根据 Arrhenius 扩散方程，计算得氢在 V-Al、V-Ti 和 V-Nb 合金中的扩散系数高于纯钒，而氢在 V-Cr、V-Fe 和 V-Ni 中的扩散系数低于纯钒。这表明加入合金元素 Al、Ti 和 Nb 可提高 H 在 V 中的扩散系数，进而提高 V 中的氢渗透率。Zhang^[39]等人的实验表明，随着 Al 含量的增加，V-Al 合金膜的扩散系数降低，氢渗透率降低。但与合金化元素 Ni 比，V-20Al 在 673 K 条件下的渗透率约为 $3.6 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot (\text{m} \cdot \text{s})^{-1} \cdot \text{Pa}^{-0.5}$ ，与 V-20Mo 的渗透率几乎相等并且大于 V-15Ni 合金膜的渗透率。为更好地展示合金化元素对氢扩散能垒和扩散系数的影响，本研究引用了上述文献报道的相关数据，如表 2 所示。

3.2.2 三元合金膜

V-Ni-Ti 合金膜是目前研究较多的三元氢分离膜，其成分主要是 V 基固溶体、形状记忆合金 NiTi 以及少量的脆性相 NiTi₂^[40]。V 基固溶体相、NiTi 相、NiTi₂ 相的显微组织如图 3 所示。

Hashi^[41]、Garay^[42]等人发现，随着 V 含量的增加，

V-Ni-Ti 合金组织中初生相（bcc-V 基固溶体）的体积分数增大，合金膜的氢渗透率也随之增大。Song^[43]等人在 0%~30% 的 Ti 含量范围内对 V-Ni-Ti 合金进行了研究，研究发现 Ti 的添加会逐渐降低 V 基固溶体中 Ni 的含量，大部分的 Ti 会保留在 bcc-V 基固溶体中，但 V 的体积分数仍在 96% 以上。Ti 含量在 5% 及以上时会出现金属间化合物 NiTi 相，虽然 NiTi 相不是透氢通道，但可抑制 V 基固溶体氢脆。Ti 含量 $\geq 15\%$ 时，NiTi 可形成连接的树枝状结构从而抑制 H 的扩散，V₅₅Ni₁₅Ti₃₀合金在 400 °C 时氢渗透率最高可达 $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot (\text{m} \cdot \text{s})^{-1} \cdot \text{Pa}^{-0.5}$ 。Dolan^[44]等人研究发现 Ti 含量 $\leq 6\%$ 时会出现一种 σ 相 (V_{66.7}Ni_{27.5}Ti_{5.8})，其结构类似于 NiTi₂ 相。Ti 含量增加，NiTi₂ 相逐渐变多。同时，Ti 的增加使得 V(Ti, Ni) 固溶体中的 O 被清除，使 NiTi₂ 相中的 O 含量最高。由于 O 的存在能够加速合金的脆化，而将 O 从 V(Ti, Ni) 固溶体中去除可增加氢的扩散率，因此 Ti 的增加是有利的^[30]。

与 V-Ni-Ti 合金膜类似，V-Cr-Cu 合金膜也是基于“多相共存，功能分担”^[45]的设计理念。bcc-(V) 用于氢的渗透，fcc-(Cu) 提高膜的韧性，少量的 Cr 存在于 V 基固溶体中控制膜的氢浓度，由此形成的两相合金表现出良好的氢脆抗性、延展性以及高的渗透率。经轧制退火后得到 100 μm 厚的透氢膜，其在 673 K、700 kPa 条件下的氢通量可达到 $34 \text{ mL} \cdot (\text{cm}^2 \cdot \text{min})^{-1}$ ^[46]。

表 2 673 K 下 H 在纯 V 及 V 合金中的扩散势垒和扩散系数
Table 2 Diffusion energy barrier (E_a) and diffusion coefficient (D) of H in V and its alloys at the temperature of 673 K^[38]

Metal	E_a/eV	$D/\times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
Pure V	0.165	1.25
V-Al	0.150	1.54
V-Ti	0.127	2.10
V-Cr	0.192	0.85
V-Fe	0.211	0.65
V-Ni	0.198	0.78
V-Nb	0.146	1.66

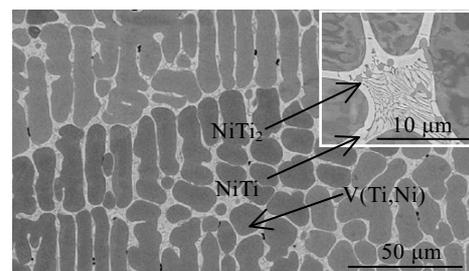


图 3 V₇₀Ti₁₅Ni₁₅ 的 SEM 照片

Fig.3 SEM image of V₇₀Ti₁₅Ni₁₅^[43]

Dolan^[47]等人在先前研究的 V-15Ni 的基础上用 5%M (M=Si, Mn, Fe, Co, Cu, Pd, Ag, Al) 代替 Ni 设计了一系列三元合金 V₈₅Ni₁₀M₅。研究表明, V-Ni 合金中加入 Ag、Al、Co、Cu、Fe、Mn 和 Pd 后仍然保持单相合金, 5%Fe 的加入进一步降低的氢溶解度, 其渗透率也降低, 其余元素均增加氢溶解度。在所检测的合金中, V₈₅Ni₁₀Ti₅ 表现出最大的氢渗透率。遗憾的是, 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, 针对其断裂机理还需要进行深入研究。

研究发现, 二元 V-10Al 合金表现出的良好延展性可与纯 V 相当, 由于晶格膨胀的缘故, 氢溶解度并没有明显降低^[48]。因此, Kwang^[49]等人将晶格常数考虑到合金膜的设计当中, 选择了疏氢元素 Fe、Al 与纯 V 合金化。V_{100-2x}Fe_xAl_x 合金体系中, Fe 原子收缩 V 晶格, 而 Al 原子扩展 V 晶格。5%Fe 和 5%Al 的合金化降低了氢的溶解度, 且合金的晶格常数基本保持不变。最终实验结果表明, 在 Fe 和 Al 的共同作用下, 合金的扩散系数相比 V 略有降低, 但却明显高于 V-10Fe 和 V-10Al。V-5Fe-5Al 有着较低的氢溶解度同时保持较高的扩散系数, 在氢渗透实验中表现良好。

4 结 语

基于 V 基合金的高渗透率、高氢脆抗力以及较低的应用成本, V 基二元、三元甚至四元合金在将来很有可能取代目前所使用的 Pd-Ag 合金。本文对氢分离 V 基合金膜的氢渗透原理、韧性-脆性转变氢浓度以及各种多元 V 基合金膜的渗透性能进行了综述。通过合金化元素、控制氢压等方法, V 基合金膜的氢通量得到了提高。例如, Fe 的添加可降低 H 在 V 中的固溶度从而提升氢压, 进而使 V-Fe 合金膜在一定条件下提高氢通量甚至超过了目前工业使用的 Pd-Ag 合金膜, 但 V 基合金膜的耐氢脆性能还迫切需要加强。因此, 未来开发高性能钒合金膜的一个策略就是: 在控制氢浓度(H/M)在 0.2 左右的条件下, 尽可能提高氢扩散系数, 从而通过多组元在溶解-扩散方面的协同作用, 实现抗氢脆和高通量的理想使用目标。

参考文献 References

- [1] Muradov N Z, Veziroğlu T N. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2005, 30(3): 225
- [2] Run Erhu(闫二虎), Sun Lixian(孙立贤), Xu Fen(徐芬) *et al. Materials Reports(材料导报)*[J], 2015, 29(9): 89
- [3] Cheng Y S, Peña M A, Fierro J L *et al. Journal of Membrane Science*[J], 2002, 204(1): 329
- [4] Dolan M D, Viano D M, Langley M J *et al. Journal of Membrane Science*[J], 2018, 549: 306
- [5] Zhang G X, Yukawa H, Watanabe N *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2008, 33(16): 4419
- [6] Yukawa H, Takagi M, Teshima A *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2002, 330: 105
- [7] Yukawa H, Teshima A, Yamashita D *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2002, 337(1-2): 268
- [8] Yukawa H, Yamashita D, Ito S *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2003, 356-357: 49
- [9] Kim K H, Shim J H, Lee B J. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2012, 37(9): 7836
- [10] Kerry F G. *Industrial Gas Handbook: Gas Separation and Purification*[M]. Boca Raton: CRC Press, 2007
- [11] Koros W J, Fleming G K. *Journal of Membrane Science*[J], 1993, 83(1): 1
- [12] Yukawa H, Zhang G X, Watanabe N *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 476(1-2): 106
- [13] Dolan M D. *Journal of Membrane Science*[J], 2010, 362(1-2): 12
- [14] Vadrucci M, Borgognoni F, Moriani A *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2013, 38(10): 4144
- [15] Suzuki A, Yukawa H, Nambu T *et al. Journal of Membrane Science*[J], 2016, 503: 110
- [16] Yukawa H, Zhang G X, Watanabe N *et al. Defect and Diffusion Forum*[J], 2009, 283-286: 225
- [17] Morreale B D, Buxbaum R E. *Journal of Membrane Science*[J], 2003, 212: 87
- [18] Suzuki A, Yukawa H, Nambu T *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2014, 39(15): 7919
- [19] Suzuki A, Yukawa H, Nambu T *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2017, 42(35): 22325
- [20] Gahr S, Birnbaum H K. *Acta Metallurgica*[J], 1978, 26(11): 1781
- [21] Matsumoto Y, Yukawa H, Nambu T. *Advances in Hydrogen Production Storage & Distribution*[M]. Britain: Woodhead Publishing, 2014: 317
- [22] Baik J M, Kameda J, Buck O. *ASTM International*[J], 1986, 92: 20
- [23] Nambu T, Shimizu K, Matsumoto Y *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2007, 446-447: 592
- [24] Yukawa H, Morinaga M, Nambu T *et al. Materials Science Forum*[J], 2010, 654-656: 2827
- [25] Yukawa H, Nambu T, Matsumoto K *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2011, 509: S881

- [26] Awakura Y, Nambu T, Matsumoto Y *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2011, 509: S877
- [27] Yukawa H, Tsukada C, Nambu T *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2013, 580: S386
- [28] Amano M, Komaki M, Nishimura C *et al.* *Materia Japan*[J], 1995, 34(2): 168
- [29] Nishimura C, Komaki M, Amano M *et al.* *Ecomaterials*[J], 1994, 31(4): 1273
- [30] Amano M, Kamaki M, Nishimura C *et al.* *Journal of the Less Common Metals*[J], 1991, 172-174: 727
- [31] Voyt A, Sidorov N, Sipatov I *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2017, 42(5): 3058
- [32] Tosti S, Santucci A, Pietropaolo A *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2018, 43(5): 2817
- [33] Nishimura C, Komaki M, Hwang S *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2002, 330-332: 902
- [34] Yurioka N, Suzuki H. *International Materials Reviews*[J], 1990, 35(1): 217
- [35] Pundt A, Kirchheim R. *Annual Review of Materials Research*[J], 2006, 36(1): 555
- [36] Jiang Peng(江 鹏), Yuan Tongxin(袁同心), Yu Yandong(于彦东). *Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 2017, 53(4): 51
- [37] Song G, Kellam M E, Dolan M D *et al.* *Journal of Membrane Science*[J], 2010, 363: 309
- [38] Lu Y L, Gou M M, Bai G R *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2017, 42(36): 22 925
- [39] Zhang Y, Ozaki T, Komaki M *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2002, 47(9): 601
- [40] Humbeeck J V. *Advanced Engineering Materials*[J], 2001, 3(11): 837
- [41] Hashi K, Ishikawa K, Matsuda T *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2005, 404-406: 278
- [42] Garay J E, Anselmi-Tamburini U, Munir Z A *et al.* *Acta Materialia*[J], 2003, 51(15): 4487
- [43] Song G, Dolan M D, Kellam M E *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2011, 509(38): 9328
- [44] Dolan M D, Song G, McLennan K G *et al.* *Journal of Membrane Science*[J], 2012, s 415-416: 320
- [45] Hashi K, Ishikawa K, Matsuda T *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2004, 368(1-2): 220
- [46] Li X Z, Huang F F, Liu D M *et al.* *Journal of Membrane Science*[J], 2017, 524: 354
- [47] Dolan M D, Song G, Liang D *et al.* *Journal of Membrane Science*[J], 2011, 373(1-2): 14
- [48] Ozaki T, Zhang Y, Komaki M *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2003, 28(11): 1229
- [49] Kwang H K, Hyeon C P, Jaeho L *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2013, 11(68): 905

Research Progress on Hydrogen Separation Vanadium Alloy Membranes with High Flux and Hydrogen Embrittlement Resistance

Meng Ye¹, Jiang Peng^{1,2}, Shi Xiaobin¹, Zhang Shihong¹, Song Guangsheng¹

(1. Key Laboratory of Green Fabrication and Surface Technology of Advanced Metal Materials, Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Technology, Maanshan 243000, China)

(2. School of Mechanical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: The fifth group metal element V with the body-centered cubic (bcc) structure has higher permeability, better mechanical properties and lower price than Pd metal. Due to these merits, various vanadium alloy membranes have been developed to show greater resistance to embrittlement than pure V, which are a promising alternative for existing commercial Pd-Ag alloy membranes. In this research, we presented a review for the hydrogen permeation principle, ductile-to-brittle transition hydrogen concentration and the permeability of vanadium alloy membranes and gave some perspectives about the future development.

Key words: hydrogen separation; ductile-to-brittle transition hydrogen concentration; V-based alloy membrane; hydrogen embrittlement

Corresponding author: Song Guangsheng, Ph. D., Professor, Key Laboratory of Green Fabrication and Surface Technology of Advanced Metal Materials, Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Technology, Maanshan 243000, P. R. China, E-mail: song_ahut@163.com