

氢分离非钯合金膜表面处理研究进展

唐柏林^{a,b}, 陈修^{a,b}, 杨波^{a,b}, 孟野^{a,b}, 顾亦诚^{a,b},
陆羽^c, 史晓斌^{a,b}, 张世宏^{a,b}, 宋广生^{a,b}

(安徽工业大学 a.先进金属材料绿色制备与表面技术教育部重点实验室
b.材料科学与工程学院 c.数理科学与工程学院, 安徽 马鞍山, 243032)

摘要: 镀有 Pd 层的氢分离纯化用 5B 族金属膜具有较高的氢选择性和渗透率, 但 Pd 与基底在高温下易发生热扩散, 致使氢的解离效率变差, 影响合金膜在氢分离时的连续性和稳定性。目前, 在合金膜与 Pd 之间添加中间层或在合金膜表面直接使用非 Pd 催化材料是防止氢分离合金膜因金属间扩散而失效的主要方法。介绍了金属催化氢解离与合金膜渗氢机理, 并从中间层材料、非 Pd 催化材料及影响这 2 种材料效果的内外因素等方面综述了近年来在氢分离合金膜表面处理方面的研究进展。中间层材料的类型以金属化合物为主, 还包括氧化物及稀土金属 Y, 针对这些材料防金属间扩散的效果采用高温下渗氢稳定时间和渗透率进行评价分析; 非 Pd 催化材料主要分为金属碳化物和钒氧化物 2 类, 重点分析了材料的解离效率和通用性, 其解离效率与晶体结构和实验温度有关。在通用性方面, 氧化物能够与不同基底合金结合, 并获得较高的氢渗透率, 表现出更好的适应性。影响中间层和非 Pd 催化材料发挥效用的因素主要包括材料内在因素和工艺外部因素, 分析了涂层结构和厚度的材料因素, 举例说明了制备工艺和制备参数选择等外部因素对材料发挥效用的影响。最后指出了现有涂层研究中, 加入中间层材料或直接使用非 Pd 催化材料时的不足及相应的改进措施, 并对氢分离 5B 族合金膜表面处理的未来发展进行了展望。

关键词: 氢分离; 表面处理; 非 Pd 催化材料; 中间层; 复合膜; 金属膜

中图分类号: TG146.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)07-0080-12

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.07.006

Research Progress on Surface Treatment of Non-palladium Alloy Membranes for Hydrogen Separation

TANG Bo-lin^{a,b}, CHEN Xiu^{a,b}, YANG Bo^{a,b}, MENG Ye^{a,b}, GU Yi-cheng^{a,b},
LU Yu^c, SHI Xiao-bin^{a,b}, ZHANG Shi-hong^{a,b}, SONG Guang-sheng^{a,b}

(a. Key Laboratory of Green Fabrication and Surface Technology of Advanced Metal Materials, Ministry of Education, b. School of Materials Science and Engineering, c. School of Mathematics and Physics,
Anhui University of Technology, Anhui Maanshan 243032, China)

收稿日期: 2022-03-18; 修订日期: 2022-09-19

Received: 2022-03-18; Revised: 2022-09-19

基金项目: 国家自然科学基金 (51875002)

Fund: National Natural Science Foundation of China (51875002)

作者简介: 唐柏林 (1996—), 男, 硕士生, 主要研究方向为氢分离合金薄膜材料技术。

Biography: TANG Bo-lin (1996-), Male, Postgraduate, Research focus: hydrogen separation alloy membrane technology.

通讯作者: 宋广生 (1963—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为氢分离合金薄膜材料技术。

Corresponding author: SONG Guang-sheng (1963-), Male, Doctor, Professor, Research focus: hydrogen separation alloy membrane technology.

引文格式: 唐柏林, 陈修, 杨波, 等. 氢分离非钯合金膜表面处理研究进展[J]. 表面技术, 2023, 52(7): 80-91.

TANG Bo-lin, CHEN Xiu, YANG Bo, et al. Research Progress on Surface Treatment of Non-palladium Alloy Membranes for Hydrogen Separation[J]. Surface Technology, 2023, 52(7): 80-91.

ABSTRACT: The group 5B metals used for hydrogen separation and purification have high hydrogen selectivity and permeability, but these metals lack the ability of dissociating hydrogen into hydrogen atoms. Therefore, metal Pd that can catalyze hydrogen dissociation needs to be plated on the surface of these membranes to achieve the purpose of Pd-assisted dissociation of hydrogen into hydrogen atoms. However, Pd and 5B base alloy membranes are prone to intermetallic interdiffusion at high temperature, which deteriorates the hydrogen dissociation efficiency on the membrane surface and affects the continuity and stability during hydrogen separation. Adding an intermediate layer between hydrogen separation alloy membrane and Pd layer or directly using a non-Pd catalytic material on the surface of the alloy membrane is the main method to prevent the failure of the hydrogen separation alloy membrane due to intermetallic interdiffusion. Catalytic hydrogen dissociation mechanism of Pd and other metals were briefly introduced together with hydrogen transport mechanism of hydrogen separation alloy membrane. The research progress on surface treatment of hydrogen separation alloy membranes reported in recent years was reviewed from the following three aspects: 1) intermediate layer materials and its function as a barrier against thermal diffusion between metals; 2) non-Pd catalytic materials and their catalytic effects on hydrogen dissociation; and 3) the effects of internal and external factors on the effectiveness of materials. The types of intermediate layer materials to prevent high-temperature intermetallic diffusion were mainly intermetallic compounds, and also included some oxides (the oxides were obtained from group 5B metal substrates) and rare earth metal Y. The effect of these intermediate layer materials to prevent thermal diffusion between metals was evaluated and analyzed in terms of hydrogen permeation stability time and hydrogen permeability at high temperature. The non-Pd catalyzed hydrogen dissociation materials were mainly divided into metal carbides and vanadium oxides. The hydrogen dissociation efficiency and compatibility of these materials were emphatically analyzed. The dissociation efficiency of non-Pd catalytic materials for hydrogen was related to the crystal structure and experimental temperature. Non-palladium-catalyzed materials did not appear metal thermal diffusion, so they could work at temperature higher than 400 °C. High temperature also helped increase hydrogen permeability. In terms of compatibility, vanadium oxides showed better adaptability because they could be stably combined with different alloy membranes and obtained higher hydrogen permeability. The factors that affected the effect of the interlayer and the non-Pd catalytic materials to prevent metal thermal diffusion or catalyze hydrogen dissociation mainly included the internal factors like material and the external factors like process. The effects of the internal factors of these materials, such as coating structure and thickness were analyzed. The effects of external factors such as the preparation process and the selection of preparation parameters on the anti diffusion or catalytic hydrogen dissociation effect were illustrated with examples. Finally, the shortcomings and corresponding improvement measures of adding interlayer materials or using non-Pd catalytic materials in the existing research were pointed out, and the future surface treatment development was prospected for hydrogen separation 5B group alloy membranes.

KEY WORDS: hydrogen separation; surface treatment; non-Pd catalytic materials; intermediate layer; composite membrane; alloy membrane

随着地球上不可再生能源的日益减少和气候环境的变化, 能源正成为大国竞争的主要领域。其中, 氢能具有理想的发热值、燃烧性能好、无污染等诸多优点, 引起了广泛关注^[1]。为了获得满足行业(如氢燃料电池汽车等)要求的高纯度氢气, 研究人员开发出了所需设备简单且可连续生产的膜分离技术^[2]。由于金属膜具有热稳定性好、耐压性能优越、得到的氢气纯度高等优点, 因此它成为重要的研究对象^[3]。

目前, 已经商业化的氢分离合金膜主要有 Pd 及其合金膜^[4], 但 Pd 的价格较昂贵, 严重制约了它的规模化应用。5B 族部分金属及其合金具有比 Pd 更高的氢渗透性能^[4-7], 且得到的氢纯度(99.999 99%)更高, 同时这些金属价格相对较低, 有利于广泛使用。5B 族金属不具备对氢分子的解离和重整, 需要在膜的两

侧镀上 Pd 来催化氢分子。在现有氢渗透研究中, 大多将实验温度设置为 400 °C 左右, 高温(>350 °C)会使 Pd 与 5B 族合金之间产生互扩散现象, 膜表面的这种金属间迁移导致的最终结果就是 Pd 层失效, 从而影响合金膜的氢解离能力和渗氢稳定性。Cooney 等^[8]利用 EDS 测试了 Pd/V 膜经 500 °C 氢渗透后 Pd/V 含量的变化, 实验结果表明, 当加速电压从 10 kV 增至 15 kV 时, 在电子穿透 V 基底更深处仍然存在 Pd, 表明 Pd 已扩散到 V 基底, 丧失了表面催化作用。由此可见, 膜表面的高温稳定性能对氢气分离效果起到了至关重要的作用。

目前, 越来越多的氢分离领域学者开始将研究目光聚焦到提升合金膜表面材料的高温稳定性方面。为了防止高温下的金属间扩散, 提高渗氢合金膜的高温稳定性, 研究人员在膜表面进行了相应改进, 即在

Pd 层与 5B 族基底合金之间加入防扩散中间层,或研发耐高温的新型催化材料来完全替代 Pd。添加中间层技术路线,能缓解高温时因金属互扩散导致的氢解离效率下降问题,提升合金膜的使用效率和寿命。取代纯 Pd,使用非 Pd 催化剂的技术路线则是一种创新思路。现有文献大多是独立的研究性报道,目前这方面的综述性文章少见报道。笔者对前人在非 Pd 合金膜表面处理上所做的研究进行了论述和比较,归纳出中间层和非 Pd 催化剂材料的类型,总结了这些材料的使用效果及影响材料效用的主要因素,指出有氢分离合金膜表面处理研究存在的一些问题,并给出了现阶段可以实施的改进措施和未来的研究重点,以期推动 5B 族合金膜在氢分离提纯领域发挥更大的作用。

1 涂层材料催化氢解离与合金膜透氢机理

1.1 金属 Pd 涂层催化氢解离机理

Pd 催化氢解离的能力与电子结构有关。Pd 的 4d 电子层中缺少 2 个电子,它能与氢生成不稳定的化学键。在 Pd 的作用下,氢被电离为质子,其半径小于 Pd 的晶格间隙,可从 Pd 晶格中穿过,并重新形成氢分子^[9]。由此可见,金属 Pd 不仅是氢解离的有效催化剂,而且是常用的透氢材料。

1.2 非 Pd 涂层材料催化氢解离机理

与 Pd 的催化机理类似,多数研究人员认为某些非 Pd 材料对氢的催化解离在很大程度上取决于 H 分子轨道和基底材料 d 层电子之间的相互作用,因此解离取决于表面原子的电子构型和排列^[10]。对于氢气的选择透过性,则被认为是因氢原子可沿这些材料的晶界或是小尺寸缺陷到达基底金属^[11]。这些理论为后续研究奠定了基础。

1.3 合金膜的透氢机理

2013 年, Hao 等^[12]通过第一性原理计算出非 Pd 催化复合膜的氢传输通用模型,步骤如下。

- 1) 含有杂质的氢气到达复合膜表面。
- 2) 氢气在催化层表面解离成 H 原子,并被吸收。
- 3) H 原子经催化材料晶界扩散,到达催化层与合金膜的界面。
- 4) H 原子穿过合金膜。
- 5) H 原子扩散到催化层和金属膜界面。
- 6) H 原子穿过催化材料晶界,并在催化层表面重新结合为氢气。
- 7) 得到纯净氢气。

衡量金属膜最基本的性能是氢渗透通量(J),即单位时间通过单位膜面积上的 H 的物质的量。氢渗

透通量与膜厚和压差之间的关系用式(1)表示^[6]。

$$J = \frac{\varphi \times \Delta p}{d} \quad (1)$$

式中: d 为合金膜厚度; φ 为氢渗透率, $\varphi=D \cdot K$, D 为氢的扩散系数, K 为氢的溶解系数; $\Delta p=p_1^n-p_2^n$, p_1 为进气侧的气体压力, p_2 为出气侧的氢气压力, n 为与压力相关的指数,它取决于限速步骤,可以在 0.5~1 之间变化。

对于非 Pd 催化或是含有中间层的合金膜,限制氢渗透传输速率的并非是基底材料,此时 $n > 0.5$ 。通过提高实验温度,可以降低 n ^[11]。

2 非 Pd 合金膜表面处理研究现状

2.1 5B 族金属合金表面镀 Pd 复合膜引入中间层

为了抑制高温情况下金属间的扩散,最初的方法是在合金基膜与 Pd 金属之间插入可耐高温的中间层。中间层的作用既可阻碍表层 Pd 的扩散,也能保留 Pd 对氢的高效催化能力。早在 1992 年,关于在 5B 金属-Pd 复合膜之间加入中间层,以抑制金属间扩散的三层结构就有报道^[13]。此后随着研究的深入,中间层材料的类型从单一物质转向多种物质,后续又开发了其他材料。这种三层结构膜的氢渗透机理示意图如图 1 所示。

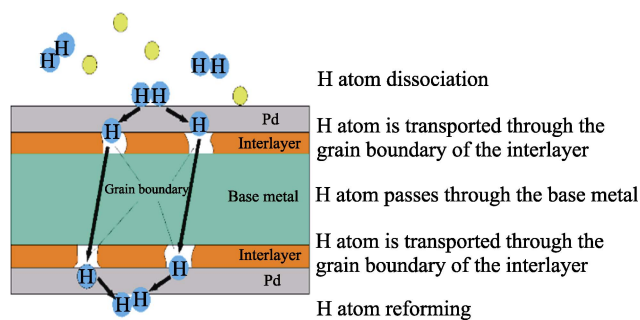


图 1 非钯合金-中间层-Pd 三层结构

复合膜氢渗透机理示意图^[13]

Fig.1 Schematic diagram of hydrogen permeation mechanism of three-layer structure membrane consisting of non-Pd alloy-intermediate layer-Pd^[13]

2.1.1 以单一物质为中间层

选择中间层材料的要求较简单,在高温下可保持结构稳定且允许氢传输的物质都是潜在的中间层候选材料。比如,4B 族金属(Ti、Zr、Hf)的氮化物拥有不错的热力学稳定性和良好的电子特性,且 TiN 已被证明可以允许氢通过。根据同族金属性质相近的原则,HfN 可作为中间层材料^[14-15]。Nozaki 等^[14,16]在 Pd-Ta 复合膜之间加入 HfN 进行实验,相较于无中间层的金属膜,更容易产生氢流量衰减,具有 HfN

层的复合膜可在 35 h 内保持氢渗透率的相对稳定。在稳定状态下, 合金膜的氢渗透率较差, 比 Ta 小 1 个数量级。由此可见, 虽然氢在 HfN 中拥有与 Ta 相当的溶解度, 但是 HfN 会明显降低氢渗透性^[14,16]。

金属 Nb 比 Ta 具有更高的氢渗透率, 因此 Nb 合金膜也被人们广泛关注。Nb-Ti-Co 系列合金膜在氢气分离提纯方面具有很大的应用潜力^[17-20], 但在实验温度大于 400 °C 时, 合金膜的氢流量很快衰减^[21]。当 HfN 作为中间层被加入后, 在温度为 500 °C 时合金膜的氢流量虽有所降低, 却可以在 100 h 内保持稳定。此外, 不同厚度的 HfN 层抑制 Pd 退化的效果也不同。如果继续升高温度, 则无论 HfN 的厚度为多少都无法阻止氢通量的退化^[22]。这一研究表明, 适宜的中间层可以阻碍金属高温扩散, 从而有效提升合金膜的使用温度, 但这种温度提升有一定限度。

相较于 HfN, Mo₂N 本身具有一定的催化能力^[23], 且 Nb-Ti-Ni 系列合金的综合性能较好^[24-28]。刘冰^[23]通过实验对比 Mo₂N-Nb₅₆Ti₂₃Ni₂₁-Mo₂N 与 Pd-Mo₂N-Nb₅₆Ti₂₃Ni₂₁-Mo₂N-Pd 2 类合金膜发现, 仅有 Mo₂N 的复合膜可在 6 h 内保持稳定, 但它的氢渗透率远不及镀钌合金。兼有 Pd 和 Mo₂N 的金属膜的渗透率最大, 也只有镀 Pd 合金的 1/1.6, 且在 6 h 后氢流量仍会下降。除了 HfN、Mo₂N 外, 还有针对 NbN 的研究^[29], NbN 同样会降低氢渗透率, 因此并不适合作为中间层材料。

虽然上述几种材料有效延长了氢渗透稳定性时间, 但多数都会使氢渗透率大幅度降低, 因而并不适合作为中间层材料。在选择中间层材料时, 应当首先考虑对氢渗透性的影响, 其次是能否适应更高的实验温度。采用部分合金膜制备单一中间层, 实验温度和氢渗透率的情况见表 1。

2.1.2 以多种物质作为中间层

单一物质中间层影响了氢渗透率, 且会因含量的变化或更高的温度导致其防扩散效果不佳, 因此值得

探究具有不同物质的中间层。Hatano 等^[30-31]尝试将 NbC 和 Nb₂C 混合中间层置于 Pd-Nb 之间, 并与仅有 Nb₂C 的复合膜进行对照, 氢气经过解离进入合金膜, 结果如图 2—3 所示。可以看出, 混合中间层可以使 Pd 层更稳定, 使得复合膜在一定时间内吸收更多氢气, 而单一的 Nb₂C 中间层无法完全防止 Pd 与基底之间的互扩散, 故所吸收的氢气相较于混合层有所减少。尽管该作者并未进一步阐述 Nb₂C 和 NbC 在防扩散中分别所起的作用, 但仍是富有启发意义的研究。在氢分离膜成分设计中, 有着“多相共存, 功能分担”的理念^[27], 对于中间层材料, 是否能以“在多物质中间层中, 所有物质都有防扩散作用且大部分物质都能允许氢渗透”的思想进行制备。这样就避免了中间层量少而无法完全抑制金属间扩散, 量多可能会影响氢渗透等问题, 这是未来研究的一部分。

2.1.3 其他类型中间层材料

除了上述金属化合物外, 一些学者还考虑用其他材料来改善复合膜的稳定性。比如, 石墨烯具有很好的性能, 受到各行业的关注。Guo 等^[32]尝试了将石墨烯插入 Pd-Nb 之间。由于石墨烯薄膜只能在短时间内阻挡高温下的互扩散, 且会因 Nb 的变形和 Pd 的迁移而断裂, 同时复合膜的渗透率也较低, 因此以石墨烯作为防扩散中间层不是一个好选择。为了开发高性能的中间层材料, 人们又进行了新的尝试。

Ishikawa 等^[33]和 Yan 等^[34-35]分别采用热处理和电化学腐蚀的方式在基底材料上得到相应的氧化物, 并作为 Pd 与基底热扩散的阻挡层, 实验中氧化层延缓了氢流量的衰退。特别是经电化学腐蚀的合金膜^[34], 在 773 K 高温下其腐蚀后的氢渗透率相较于未腐蚀的成倍增长, 渗氢持久性也可达到 1 053 min。由此可见, 氧化物在长时间氢渗透中发挥了防止金属扩散的作用。氧化物的获得方式相对简单, 利用电化学方法制得的氧化物还有助于提升氢渗透率, 故可将基底的氧化物作为中间层的候选材料。后续需要在其他

表 1 在合金膜加入单一中间层后不同实验温度下的氢渗透率(氢流量)和稳定性情况
Tab.1 Hydrogen permeability (hydrogen flux) and stability of alloy membrane with single intermediate layer at different experimental temperature

Base alloy	Intermediate layer material and thickness	Temperature/ K	Hydrogen permeability Φ / Hydrogen flux J	Stabilization time/h	Ref.
Ta	HfN, 50 nm	873	$\Phi=4.0\times10^{-9}$ mol/(m ² ·Pa ^{0.5})	35	[14,16]
	50 nm		$J=7.5\times10^{-3}$ mol/(m ² ·s)		
Nb-Ti-Co	HfN 100 nm	773	$J=5.8\times10^{-3}$ mol/(m ² ·s)	100	[22]
	200 nm		$J=2.8\times10^{-3}$ mol/(m ² ·s)		
	50 nm		$\Phi\approx5.2\times10^{-8}$ mol/(m ² ·Pa ^{0.5})		
Nb-Ti-Ni	Mo ₂ N 150 nm	773	$\Phi\approx3.9\times10^{-8}$ mol/(m ² ·Pa ^{0.5})	6	[23]
	300 nm		$\Phi\approx0.8\times10^{-8}$ mol/(m ² ·Pa ^{0.5})		
Nb	NbN (high amount)	573	Almost no permeation of hydrogen partial permeation of hydrogen	None	[29]
	NbN (low amount)				

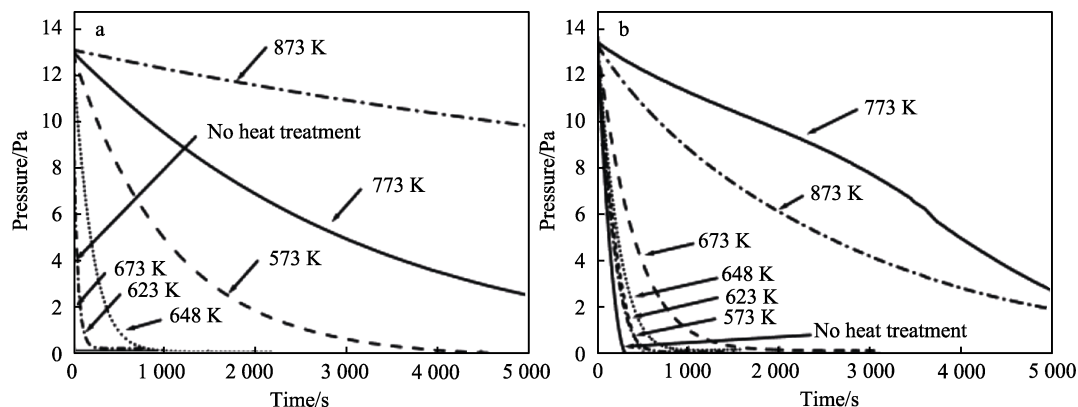


图2 在 573 K 下 Pd/Nb₂C-Nb (a) 和 Pd/Nb₂C & NbC-Nb (b) 合金膜的氢吸收曲线
(箭头所示为样品进行真空热处理时的温度)^[30]

Fig.2 Hydrogen absorption curves obtained for Pd/Nb₂C-Nb (a) and Pd/Nb₂C & NbC-Nb (b) alloy membranes at 573 K (temperature of heat treatments in vacuum is marked by arrow)^[30]

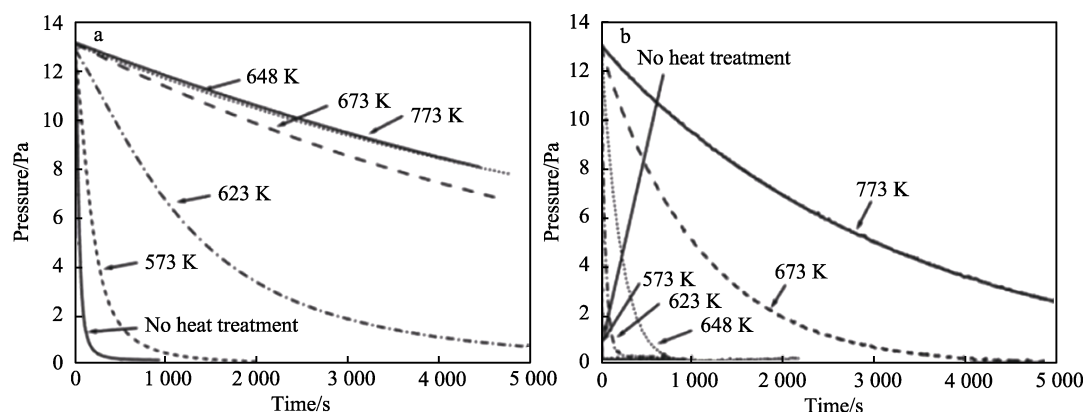


图3 在 573 K 下 Pd/bare-Nb (a) 和 Pd/Nb₂C-Nb (b) 2 种合金膜的氢吸收曲线
(箭头所示为样品进行真空热处理时的温度)^[31]

Fig.3 Hydrogen absorption curves obtained for two alloy membranes Pd/bare-Nb (a) and Pd/Nb₂C-Nb (b) at 573 K (temperature of heat treatments in vacuum is marked by arrow)^[31]

已报道的基底合金上制得相应的氧化物,以确定氧化物中间层是否值得推广。

Chotirach 等^[36]以 316L 不锈钢 (PSS) 为载体,制备了 Zr 及其化合物 (ZrO₂、ZrN),将其作为中间层。最终的实验结果表明,有扩散阻挡层的氢渗透通量比无扩散阻挡层的高,对增大氢渗透通量的贡献顺序为 Zr<ZrN<ZrO₂,即将 Zr 及其化合物作为中间层,不仅能有效防止金属间扩散,还能促进氢渗透。Gao 等^[37]、Huang 等^[38]也利用 Zr 的化合物进行了类似工作,但这些实验并非以 5B 族金属及其合金为基底,还应进行拓展实验研究,以验证此类中间层在 5B 族金属合金膜上的应用普适性。

还有一种方法是利用某些特殊性质的金属。例如,稀土元素 Y 起初被认为是一种可以提高合金力学性能的元素,因而被加入 V-10Cr 中^[39]。虽然此合金膜的氢通量相较于其他钒基膜有所降低,但具有较好的稳定性和耐久性,连续运行 7 d 后合金膜也未出现破裂迹象。有学者认为 Y 的添加之所以能够改善氢渗透稳定性,是因为 Y 是一种强晶界偏析元素,

易堆积在晶界处,可以抑制 Pd 与基底合金之间的高温扩散^[40-41]。其中,Oh 等^[40]用实验证明了该理论,结果表明,不加 Y 的氢分离膜的渗透性会随时间急剧下降,含 Y 的合金膜在 480 °C 条件下可以在 12 d 里保持良好的氢渗透性能。这种元素添加法的优点在于无须再制备中间层,免去了部分工艺程序。需要注意的是,过多的 Y 会难融于其他合金,它对金属间扩散的阻碍作用并非与数量呈正相关(如图 4a—d 所示),因此应适量选择 Y 元素。为了尽可能使 Y 移动到晶界处,可通过退火方式帮助 Y 扩散,从而延缓金属间的高温扩散,减少表面孔洞的形成,提高氢解离效率和氢渗透稳定性^[41]。

总之,当利用中间层来阻止 Pd 与基底合金之间高温互扩散时,中间层的含量或厚度是影响中间层发挥作用的重要因素。虽然有些材料能够作为中间层提高氢分离膜的渗氢稳定性,但得到的氢流量较低是一个亟待解决的问题。在选择已有材料作为中间层时,最重要的原则是不影响氢的透过。在设计中间层新材料时,“功能分担”是个很好的理念。即使以氢

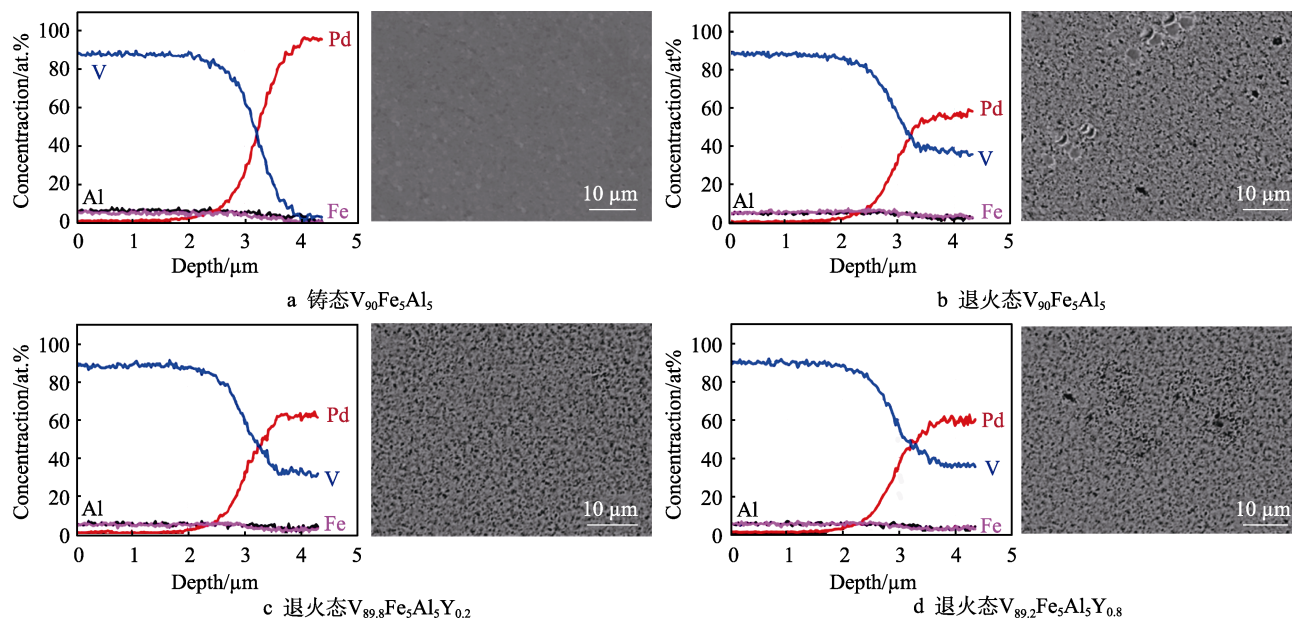


图 4 $V_{90-x}Fe_5Al_5Y_x$ ($x=0, 0.2, 0.8$) 铸态和退火态合金表层 Pd 的横截面元素分布测试结果 (左) 及相应的 SEM 形貌 (右) [41]

Fig.4 Cross section element distribution test results (left) and SEM images (right) of as-cast $V_{90-x}Fe_5Al_5Y_x$ ($x=0, 0.2, 0.8$) and annealed alloy surface layer Pd^[41]: a) as-cast $V_{90}Fe_5Al_5$; b) annealed $V_{90}Fe_5Al_5$; c) annealed $V_{89.8}Fe_5Al_5Y_{0.2}$; d) annealed $V_{89.2}Fe_5Al_5Y_{0.8}$

渗透率较高的合金为基底, 也无法发挥复合膜最佳的氢分离能力。此外, 利用特殊元素 (如 Y) 或由基底衍生出来的物质 (如氧化物), 也是防止金属扩散的好策略。

2.2 5B 族金属合金表面非 Pd 催化层

基于加入中间层材料后会影响到氢渗透率的问题, 研究人员又将目光投向了非 Pd 催化材料。相较于有中间层的复合膜, 如果开发出合适的非 Pd 催化材料, 直接包覆在 5B 族金属合金膜表面, 无中间层就可避免其对氢传输的阻碍, 且有望进一步提升成本效益、氢渗透效率及高温服役寿命。5B 族金属膜表面包覆非 Pd 催化层的双层结构氢渗透机理示意图如图 5 所示, 这里针对目前报道的非 Pd 催化材料研究进行了归纳和分析, 下面按非 Pd 催化材料的类型展开。

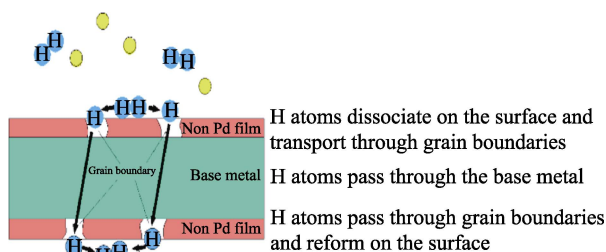


图 5 5B 族金属合金表面包覆非钯催化剂的氢渗透机理示意图^[13]

Fig.5 Schematic diagram of hydrogen permeation mechanism for 5B group metal surface coated by non-Pd catalyst^[13]

2.2.1 金属碳化物

1987 年, 有研究表明过渡金属碳化物有一定的

催化作用^[42]。Gade 等^[11]率先对沉积了 Mo_2C 的 V 金属膜的氢渗透性能进行了研究, 结果表明, 氢气不能通过无催化层的金属膜, 但能在有 Mo_2C 层的 V 膜中传输。另外, 在所有金属膜中均未检测到氦气, 表明气体不可能在 Mo_2C 的微孔中传输, 进而证明 H_2 只能由 Mo_2C 先催化解离成原子, 再在 V 合金中传输。这些实验说明 Mo_2C 能够催化和选择性透过氢, 有替代 Pd 的潜力, 为后续研究奠定了基础。

以非 Pd 材料进行氢催化时, 其解离效率非常重要。有学者指出, 在 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 以下, 氢传输可能会因氢解离效率受到限制^[43]。Fuerst 等^[13]通过实验观察到, 因催化材料的解离能力较弱, 使得在温度小于 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 甚至更低 ($450\text{ }^\circ\text{C}$) 的情况下, Mo_2C/V 膜可在远高于韧性-脆性转变氢浓度的限定值下工作, 且不发生氢致破碎, 表明此类复合膜的氢渗透性显著减弱。当在膜表面同时添加 Pd 和 Mo_2C 时, H_2 的渗透率在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 时与纯 Pd 相当, 比相同条件下的 Mo_2C/V 膜高出 1 个数量级, 氢渗透的稳定时间也能超过 90 h。一旦温度超过 $500\text{ }^\circ\text{C}$, 其稳定性就消失。作为催化材料, Mo_2C 的效率在较高温度下才能发挥出来。作为防扩散的中间层, 可以有效防止金属间扩散, 且不会对 H_2 渗透造成显著影响。在合适的温度区间内, Mo_2C 在 V 膜上既可当作防扩散中间层, 也可以作为替代 Pd 的催化材料。

Zhu 等^[44]利用第一性原理, 系统地研究了其他过渡金属碳化物 (TiC 、 ZrC 、 HfC 、 VC 、 NbC 和 TaC) 对氢的催化解离能力。计算结果表明, H_2 在 VC 、 NbC 和 TaC 上并不容易解离, 其余 3 种成分的催化活性顺

序为 $\text{TiC} > \text{ZrC} > \text{HfC}$ 。对于 TiC/V 膜, TiC 控制着复合膜的氢气传输速率, 它的氢流量最大可达 $0.71 \text{ mol}/(\text{m} \cdot \text{s})$ 。催化材料的厚度也会影响复合膜的渗氢稳定性。当 TiC 的厚度为 23 nm 时, 氢渗透率减小, 但膜的氢通量可以在 30 h 内保持稳定^[45]。说明适宜厚度的 TiC 可以像 Mo_2C 那样, 成为 Pd 的替代材料。

VC 较低的解离活性在其他报道中也得到解释。Liu 等^[46]认为, 在 VC 解离 H_2 时, 主要是催化剂的活化能垒限制了 H_2 的解离速率。温度是影响能量的重要因素, 单星润^[47]通过实验可知, VC/V 复合膜在温度 873 K 下的氢渗透率最大值是 Pd 的 5 倍多。可见, 虽然 VC 解离氢的能力较弱, 但在高温下还是被激发出较好的催化性能。Liu 等^[48]使用 NbC 镀层来取代 Pd 层, 这些金属膜的渗氢表现与温度相关。其中, 综合性能最佳的是 650°C 时的样品, 其渗透率是 Pd 的 1.9 倍。总结了以金属碳化物为催化材料的氢分离膜的透氢性能, 如表 2 所示。

表 2 以金属碳化物为催化材料的氢分离膜的氢渗透性
Tab.2 Hydrogen permeability of hydrogen separation membrane with metal carbide as catalytic material

Content	Plating Thickness/ nm	T/K	$\Delta P/\text{MPa}$	$\Phi/$ ($10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-0.5}$)	Ref.
$\text{Mo}_2\text{C}/\text{V}$	20	1 023	0.69	5.9	[43]
$\text{Mo}_2\text{C}/\text{V}$	20	973	0.79	6.1	[13]
$\text{Pd}/\text{Mo}_2\text{C}/\text{V}$	100/20	773	0.21	2.0	
TiC/V	6	923	1	9.0	[45]
VC/V	90	873	0.7	10.3	[47]
NbC/V		923	0.7	5.9	[48]

综上所述, 部分金属碳化物的氢解离效率高、热稳定性好, 有望取代 Pd 。这些材料的应用可以减少对贵金属的需求, 降低研发成本, 有助于提高实验温度, 进一步提高材料的氢解离效率, 促进氢流量的提升。碳化物非 Pd 催化材料作为影响氢气传输效率的重要因素, 它对氢的解离能力将是重点关注的地方。另外还应注意, 以上碳化物材料都在 V 膜上进行实验, 尚缺少证明这些材料在其他基底上的效果, 因此验证此类材料的通用性也是后续研究的内容。

2.2.2 金属氧化物

金属氧化物在氢分离合金中一般认为是无益的, 较少人注意到它可在氢分离研究领域发挥作用。近年来, 氧化物作为催化材料受到了关注, 尽管尚无文献能够揭示其深层次机理, 但仍有一些实验证明了它的应用潜力。比如, Nakamura 等^[49]在 V-M (M 表示 W 、 Cr 、 Mo) 合金膜上得到了 V 的氧化物, 将其作为催化剂。在实验中, 这些合金膜的氢通量高且稳定性较好, 持续渗氢的时间超过 8 h 。为了便于比较, 选取了表面镀 Pd 的 V-W ^[50]、 V-Cr ^[51] 的数据, 如表 3 所示。

表 3 氧化物 (V-O) 和 Pd 催化 V-M (M 表示 W 、 Cr 、 Mo) 合金膜的氢通量比较

Tab.3 Comparison of hydrogen flux in V-M ($\text{M}=\text{W}$, Cr , Mo) alloy membrane with vanadium oxide (V-O) and Pd V-M (M indicates W , Cr and Mo) as catalytic materials

Content	T/K	P (inlet/outlet)/ MPa	H_2 flux $J \cdot d/$ ($10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	Ref.
$\text{V-O}/\text{V-8Cr}$		0.9/0.2	≈ 120	[49]
$\text{V-O}/\text{V-10Mo}$		0.95/0.2	≈ 120	
$\text{V-O}/\text{V-5W}$	823	0.6/0.2	≈ 100	
$\text{V-O}/\text{V-4Cr}$		0.6/0.2	≈ 100	
$\text{V-O}/\text{V-5Mo}$		0.6/0.2	≈ 100	
$\text{V-O}/\text{V}$		0.4/0.2	≈ 70	
$\text{Pd}/\text{V-5W}$	773	0.3/0.01	70~75	[50]
$\text{Pd}/\text{V-5Cr}$	673	0.6/0.1	≈ 120	[51]
$\text{Pd}/\text{V-10 Cr}$		1.0/0.1	120	

Fuerst 等^[52]研究了在 823 K 下经过不同处理的 $\text{V-O}/\text{V}$ 金属膜的氢渗透表现。虽然所有合金膜的氢渗透率在初始 2 h 内都经历了氢流量的迅速衰减过程, 但最后仍稳定在 $2.05 \times 10^{-8} \text{ mol}/(\text{m}^1 \cdot \text{s}^1 \cdot \text{Pa}^{0.5})$ 附近, 这与 Pd 的氢渗透率相当。同时, 这些 $\text{V-O}/\text{V}$ 膜中稳定性最佳的可超过 120 h 。分析认为, 初始的 H_2 通量下降可能与表面结构重组有关。稳定的 H_2 渗透源于表面上的 H 阻止了氧化物的溶解, 使氧化物与 H 原子之间形成了独特的热力学关系。Yan 等^[53]以 V 为靶材镀在 Nb-Ti-Fe 氢分离膜上, 实验中自然形成的 V 氧化物起到了催化氢解离作用, 并获得了不错的氢渗透率 ($6.07 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-0.5}$)。说明 V 氧化物还能在除 V 以外的 5B 族合金膜表面发挥氢解离作用。

上述研究表明, V 氧化物可以作为很好的氢催化剂, 且具有良好的普适性。目前, 此类材料的研究也仅限于 V 氧化物, 其他 5B 族金属氧化物是否有类似的解离能力还有待验证。相较于金属碳化物, 如果能直接以基底金属氧化物进行催化氢解离, 就可免去额外的材料需求, 进一步降低成本。同时也扩大了学者们对基底和催化材料的选择, 有助于开发更多类型的复合膜。

3 影响中间层材料或非 Pd 催化剂效用的因素

不同材料对金属扩散的抑制或是氢催化的能力不同, 即便对于同一种物质, 不论是作为中间层还是氢催化剂, 在不同因素影响下也会产生不同的使用效果。给出了影响这些材料功能发挥的内外因素(图 6), 从内外因相结合的观点出发, 综述它们的作用。

3.1 材料组成及结构的影响

材料的组成及其结构(包括原子排列、微观形貌)

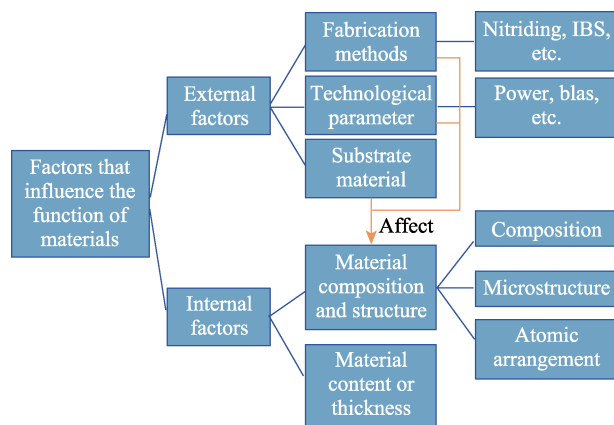


图 6 影响中间层材料或非 Pd 催化剂效用的因素
Fig.6 Factors affecting the effectiveness of intermediate layer materials or non-Pd catalysts

对材料的功能有着重要影响。比如, 由 NbC 和 Nb₂C 这 2 种结构不同的化合物共同组成的中间层比单一物质的防护性能好^[30-31]。将这 2 种物质作为催化材料时, 有着更高 NbC 百分比的样品 S3 具有更好的催化活性, 它的氢渗透率仅次于 Pd、V^[48], 如图 7 所示。可见, 材料组成在设置中间层和非 Pd 材料氢催化这 2 种技术路线中都具有非常重要的作用。即便是同种材料, 也可能因组成而对 2 种技术路线所得到的最终渗氢效果产生影响。

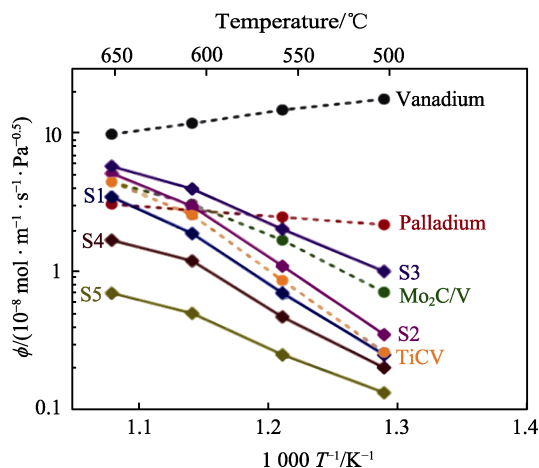


图 7 纯 V、纯 Pd、TiC/V、Mo₂C/V 和 S1-S5 合金膜氢渗透率 (Φ) 与温度的 Arrhenius 曲线^[48]

Fig.7 Temperature dependence of hydrogen permeability (Φ) in the form of an Arrhenius plot for pure V, pure Pd, TiC/V, Mo₂C/V and S1-S5 alloy membranes^[48]

Liu 等^[48]指出, 催化活性会随着费米能级附近态密度的增加而增强。由于 NbC (111) 具有接近费米能级的高态密度, 因此该晶面为催化活性表面。也因 S3 具有最强的 (111) 排列 (图 8), 使得 NbC 的催化能力大大增加。其他学者同样证实, 原子排列对氢催化效果具有一定影响。Fuerst 等^[52]通过 DFT 计算可知, V₂O₃ 的 (0001) 面上有着与 Mo₂C、TiC、Pd

等相近的氢离解吸附能, 因而有着不错的氢解离能力^[52]。另有研究表明, 微观形貌在氢气解离中同样具有重要作用, 高的结晶度和表面粗糙度能够为氢气吸附提供更多的表面积, 使更多的氢气催化解离, 从而提高氢渗透率^[11]。由此可见, 在选择材料时可以首先通过研究它们的成分组成和组织结构, 来排除不合适的材料类型, 以提高研究效率。

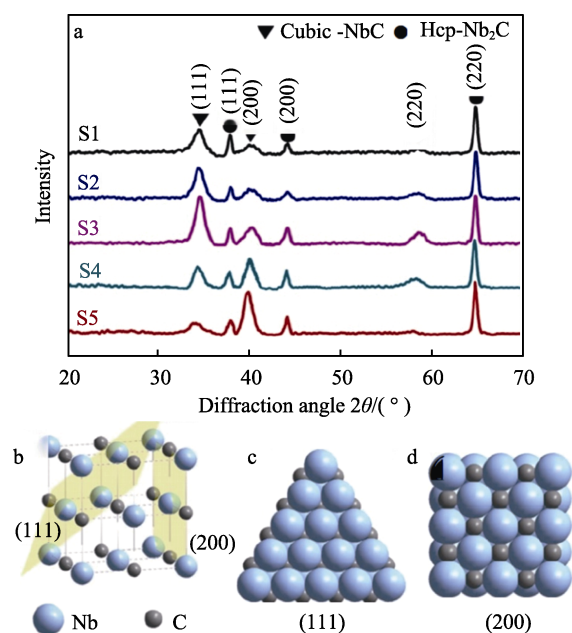


图 8 S1—S5 样品的 GIXRD 图谱 (a)、立方 NbC 相的晶胞结构 (b)、立方 Nb 相的 Nb 和 C 原子在 (111) 面 (c) 和 (200) 面 (d) 上的排列^[48]

Fig.8 GIXRD patterns of S1-S5 samples (a), unit cell structure of the cubic NbC phase (b) and arrangement of Nb and C atoms on the (111) plane (c) and (200) plane (d) for the cubic Nb phase^[48]

上述材料的组成和结构是内部因素, 外部条件 (如工艺参数或基底材料) 也是重要的影响因素。比如, 由于 C 原子的电离速率低于 Nb 原子, NbC 靶材在不同溅射条件下都会在氢分离膜表面形成由 NbC 和 Nb₂C 2 种物质组成的催化剂。其中的 Nb₂C 难以催化氢解离, 因此就需要合适的溅射参数来提高 NbC 的含量, 以获得最佳氢解离效果^[48]。另外, 单星润^[47]通过提高基底温度和溅射功率 2 种方式, 使得 VC 催化剂的结晶度增强, 进而增加了表面催化位点, 提高了氢气解离效率。由此可见, 选择材料只是第 1 步, 还应搭配合适的工艺参数, 促进材料的组成、微观结构或原子排列向有利于氢催化的方向发展, 提高工作效率。

Fuerst 等^[13]给出了基底影响镀层材料构型的实例。在理论上 Nb 的氢渗透能力大于 V^[8], 但在以 Mo₂C 为催化剂的实验中, 尽管实验条件相同, 但得到的 Nb 氢渗透能力弱于 V, 不能像 Pd 一样, 对所有基底材料都有很好的普适性。分析认为是基底材料导致

Nb 上的 Mo_2C 形态与 V 不同,即使该作者未给出更深层次的原因,即基底如何影响催化层的形态,但这项研究仍具有很好的借鉴意义。在后续非 Pd 催化材料的开发中,研究者们需要考虑此类材料与基底氢渗透材料之间的匹配度问题。

3.2 镀层厚度 (含量) 的影响

针对中间层材料厚度的作用效果也有报道,如 Ohtsu 等^[29]证明 NbN 不适宜作为中间层,主要原因就是中间层含量的影响。虽然高含量的 NbN 中间层能有效抑制 Pd-Nb 之间的扩散,但同时会阻碍氢气的渗透。低含量的中间层难以完全抵挡金属间的高温扩散。高含量中间层的影响也并非总是消极的, Liang 等^[22]研究发现,中间层对 Pd 退化的抑制会随着其含量的增加而提升 (图 9)。也就是说,材料抑制金属热扩散的能力还依靠其厚度的改变。厚度的变化对金属扩散的影响无统一认识,根本原因在于材料的不同。由此可见,在设置中间层时,其厚度或含量应当根据具体情况不断调控,以获得最佳的防扩散效果。

3.3 制备方法的影响

上述报道中合金基膜与镀层物质存在的差异现象^[48],提醒研究者们不只在材料开发上下功夫,也要注意制备方法的选择和研发。在现有报道中,常采用磁控溅射镀层方法, Habib 等^[54]对溅射沉积技术做了总结。也有学者根据制备方法的独特优势及材料的特性进行了尝试,有些取得了不错的结果。

Nozaki 等^[14,16]、Ohtsu 等^[29]采取不同于沉积的方法,分别通过电弧等离子体枪和直流辉光放电氮等离子体对基底表面进行了氮化,得到了氮化物中间层材料。这种等离子体表面处理技术在文献报道中较少见。控制氧化物的形成,既可通过加热-退火方式^[33],也可利用电化学腐蚀方法^[34-35]。氧化物的效果在上文已提及。最近 Yin 等^[55]采用离子束溅射法 (IBS) 制备了 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{V}$ 复合膜,同样获得了优于磁控溅射法的氢渗透率,这源于 IBS 比磁控溅射有着更好的镀层成形条件。这些技术是除了常规镀层方法外,能够促进材料发挥效用的新方式,可在后续研究中应用。这里总结了这些制备方式及其特点,见表 4。

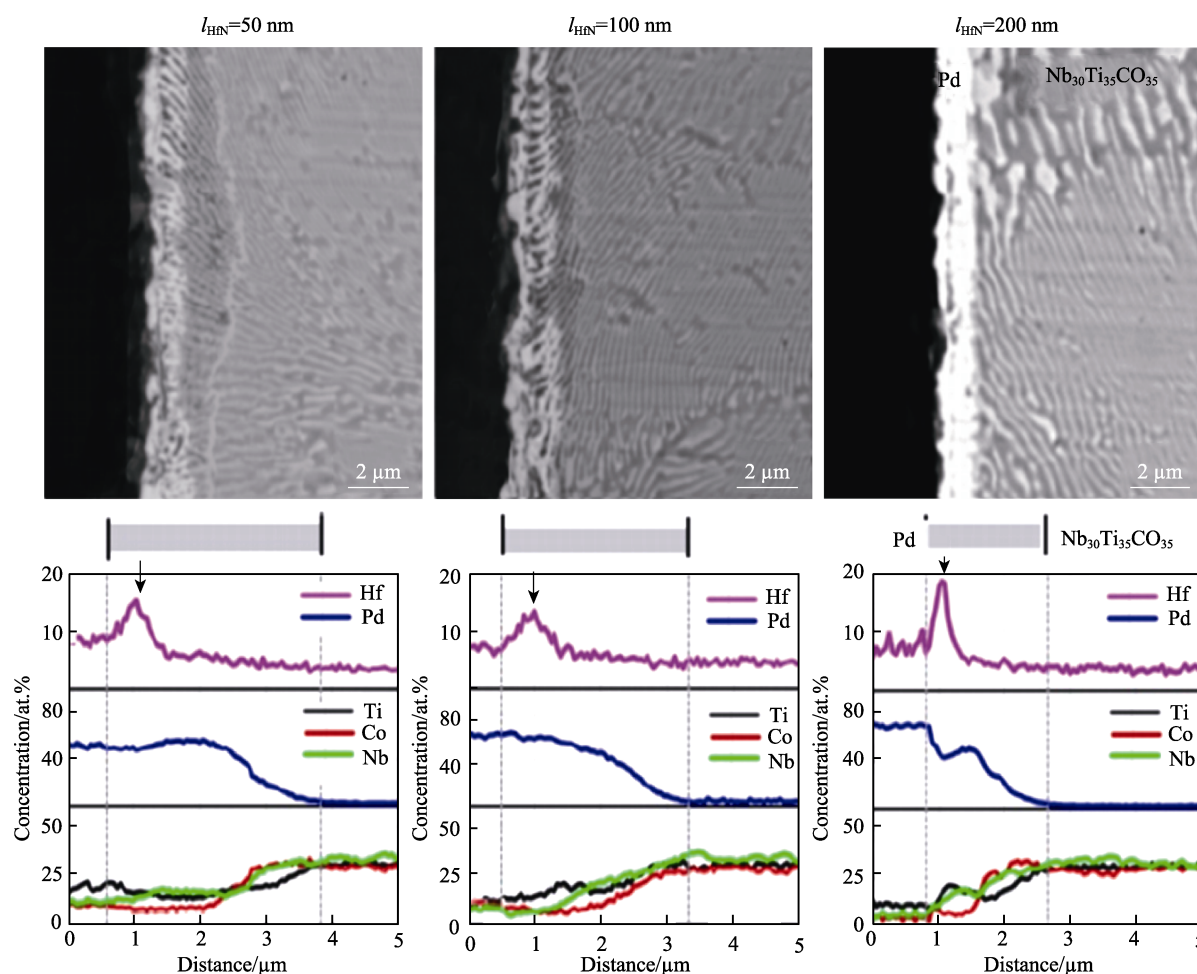


图 9 Pd/HfN/ $\text{Nb}_{30}\text{Ti}_{35}\text{Co}_{35}$ /HfN/Pd 膜在 0.7 MPa 氢压、500 °C 下退火 100 h 后横截面的 BSE 图像和成分分布^[22]
Fig.9 BSE images and composition profiles of sectioned Pd/HfN/ $\text{Nb}_{30}\text{Ti}_{35}\text{Co}_{35}$ /HfN/Pd membranes after annealing in hydrogen atmosphere at 500 °C for 100 h at a pressure of 0.7 MPa^[22]

表 4 镀层制备方法及特点
Tab.4 Preparation methods and characteristics of coating

Materials	Coating method	Characteristics	Ref.
HfN	An arc plasma gun with Hf cathode under N ₂ gas atmosphere	A dense interlayer, no cracks and open pores visible	[14,16]
NbN	A direct-current glow-discharge nitrogen plasma	A highly adhesive nitride layer can be formed on a complex-shaped substrate	[29]
Oxide	Heated and annealed for 2 h in air using an electric furnace		[33]
Oxide	Electrochemical corrosion	Reduce costs and simulate acidic environments in real-world application scenarios; The increase in hydrogen permeability.	[34-35]
Mo ₂ C	Ion beam sputter (IBS)	It is easier to form nanoparticle films; Less prone to the formation of large atomic clusters in the film; Higher vacuum and fewer impurities.	[55]

总的来说,防扩散效果优异或氢催化能力好的镀层都具有恰到好处的组成和结构。材料自身的重要性不言而喻,同时也离不开适宜的制备手段及制备过程中的参数优化设置,有时也受到基底材料的影响。在未来的实验探索中,除了开发不同类别的镀层材料外,研究制备方法及镀层与基底间的匹配度也是不可或缺的内容。

4 结语

在氢分离合金膜中,通过设置中间层或制备非 Pd 催化材料的方法,都是高温下解决合金互扩散问题的有效策略,可以扩大合金膜使用时的温度区间,改善高温透氢性能和使用寿命。在现有的技术路线中,如果需要 Pd 的高效解离,就需避免其高温扩散,设置中间层就是一种好方法。考虑成本效益和高温热稳定性,理想方案可选用非 Pd 催化材料。在制备合金膜时,直接免去对 Pd 的需求,进一步节约了资源。目前,研究者们针对非 Pd 合金透氢膜表面处理的研究取得了一定成果,但仍存在一些不足。

对于中间层材料,研究者在设置某种中间层材料后,一般会 将 渗 氢 测 试 温 度 设 置 在 400 ℃ 以 上,以验证中间层的阻断效果,此时在更高温度下的金属扩散可能无法完全被中间层阻隔。另外,中间层也可能对氢渗透率产生干扰,在高温下不同材料对金属迁移的阻碍效果不同,有些可能需要一定的厚度才能发挥最佳效用,但是过厚会使氢原子在其中的传输路径变长、堆积的氢原子数量变多而无法排出,导致氢渗透率降低。对于非 Pd 催化材料,最主要的问题是它对氢的解离效率,即使在高温下结构稳定,但无较高氢解离能力的催化剂也不适用。

无论是采用设置中间层或制备非 Pd 催化材料的技术路线,在无更好的新材料问世前,控制温度将是克服现有技术不足的主要手段。选择适当的温度,可

保证此温度下中间层能够防止金属间产生迁移或使催化剂具有良好的催化性能,并在一定程度上提升氢渗透率。

这 2 种技术路线真正的解决之路在于材料的突破。未来中间层材料的研究重点除了新材料的研发外,还可以集中在以下 2 点:注重由基底材料衍生得来的物质,或一些特殊元素的应用,这些物质的优势不仅体现在保持氢渗透稳定性上,还能够减少工艺步骤,提高效率;材料组成,可以从单相物质转为多相物质。按照“功能分担”的设计思想,使耐高温和氢渗透这 2 项功能由不同的组成相承担,这对膜整体性能的提升十分有利。对于非 Pd 催化剂,最关键的环节是材料的开发,需重点关注材料成分、微观结构。为了获得最佳的氢催化效果,除了选择合适的材料,还要结合材料的特点,选择恰当的制备方法,以获得更好的催化效果。此外,合金基底会通过影响催化剂形态来改变解离效率,因此有必要在后续催化剂的开发中,将其与不同基底材料之间的匹配性纳入考虑范围。

参考文献:

[1] 朱之飞. Nb(W, Mo)-Ti-Ni 氢分离合金微观组织与氢传输性能[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017: 1-2.
ZHU Zhi-fei. Microstructure and Hydrogen Transport Properties of Nb(W, Mo)-Ti-Ni Hydrogen Permeable Alloys[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2017: 1-2.

[2] 殷朝辉, 杨占兵, 李帅. 氢气分离提纯用钯及钯合金膜的研究进展[J]. 稀有金属, 2021, 45(2): 226-239.
YIN Zhao-hui, YANG Zhan-bing, LI Shuai. Progress in Pd and Pd Alloy Membranes for Hydrogen Separation and Purification[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2021, 45(2): 226-239.

- [3] 刘菲. Nb-Ti-Ni 三元合金的制备及其氢分离性能研究[D]. 桂林: 桂林电子科技大学, 2010: 3.
LIU Fei. Preparation and Properties of Nb-Ti-Ni Alloys Membranes for Hydrogen Permeation Properties[D]. Guilin: Guilin University of Electronic Technology, 2010: 3.
- [4] 江鹏, 黄焕超, 宋广生, 等. 氢分离用单相 V 基合金膜研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2020, 49(6): 2182-2188.
JIANG Peng, HUANG Huan-chao, SONG Guang-sheng, et al. Research Progress in Single-Phase V-based Alloy Membranes for Hydrogen Separation[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2020, 49(6): 2182-2188.
- [5] BUXBAUM R E, MARKER T L. Hydrogen Transport through Non-Porous Membranes of Palladium-Coated Niobium, Tantalum and Vanadium[J]. Journal of Membrane Science, 1993, 85(1): 29-38.
- [6] 孟野, 江鹏, 史晓斌, 等. 抗氢脆-高通量氢分离钒合金膜研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2021, 50(3): 1107-1112.
MENG Ye, JIANG Peng, SHI Xiao-bin, et al. Research Progress on Hydrogen Separation Vanadium Alloy Membranes with High Flux and Hydrogen Embrittlement Resistance[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2021, 50(3): 1107-1112.
- [7] 陈运灿, 闫二虎, 狄狮博, 等. 5B 族(Nb, V 和 Ta)合金渗氢膜的研究进展[J]. 材料导报, 2020, 34(21): 21001-21011.
CHEN Yun-can, YAN Er-hu, DI Chong-bo, et al. Research Progress of Hydrogen Permeable Membrane of 5B Group (Nb, V and Ta) Alloys[J]. Materials Reports, 2020, 34(21): 21001-21011.
- [8] COONEY D A, WAY J D, WOLDEN C A. A Comparison of the Performance and Stability of Pd/BCC Metal Composite Membranes for Hydrogen Purification[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(33): 19009-19017.
- [9] 郑艳云. Nb-Hf-Ni(Co)合金组织与渗氢性能[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014: 56-57.
ZHENG Yan-yun. The Microstructure and Hydrogen Permeation Performance of Nb-Hf-Ni(co) Alloys[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2014: 56-57.
- [10] DOLAN M D, DAVE N C, ILYUSHECHKIN A Y, et al. Composition and Operation of Hydrogen-Selective Amorphous Alloy Membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2006, 285(1/2): 30-55.
- [11] GADE S K, CHMELKA S J, PARKS S, et al. Dense Carbide/Metal Composite Membranes for Hydrogen Separations without Platinum Group Metals[J]. Advanced Materials, 2011, 23(31): 3585-3589.
- [12] HAO Shi-qiang, SHOLL D S. First-Principles Models of Facilitating H_2 Transport through Metal Films Using Spillover[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(3): 1217-1223.
- [13] FUERST T F, ZHANG Zhen-yu, HENTGES A M, et al. Fabrication and Operational Considerations of Hydrogen Permeable Mo_2C/V Metal Membranes and Improvement with Application of Pd[J]. Journal of Membrane Science, 2018, 549: 559-566.
- [14] NOZAKI T, HATANO Y, YAMAKAWA E, et al. Improvement of High Temperature Stability of Pd Coating on Ta by HfN Intermediate Layer[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(22): 12454-12460.
- [15] HULTMAN L. Thermal Stability of Nitride Thin Films[J]. Vacuum, 2000, 57(1): 1-30.
- [16] NOZAKI T, HATANO Y. Hydrogen Permeation through a Pd/Ta Composite Membrane with a HfN Intermediate Layer[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(27): 11983-11987.
- [17] LUO Wei-min, ISHIKAWA K, AOKI K. Highly Hydrogen Permeable Nb-Ti-Co Hypereutectic Alloys Containing much Primary Bcc-(Nb, Ti) Phase[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(17): 12793-12797.
- [18] LI Xin-zhong, LIU Dong-mei, LIANG Xiao, et al. Hydrogen Transport Behavior of As-Cast, Cold Rolled and Annealed $Nb_{40}Ti_{30}Co_{30}$ Alloy Membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2016, 514: 294-304.
- [19] YAN Er-hu, HUANG Hao-ran, SUN Shu-hui, et al. Development of Nb-Ti-Co Alloy for High-Performance Hydrogen Separating Membrane[J]. Journal of Membrane Science, 2018, 565: 411-424.
- [20] YAN Er-hu, WANG Jin-hua, ZHAO Ping, et al. Nb-TiCo Multiphase Alloys: The Significant Impact of Ti/Co Ratio on Solidification Path, Microstructure and Hydrogen Permeability[J]. Materials Today Communications, 2020, 25: 101660.
- [21] LIANG Xiao, LI Xin-zhong, NAGAUMI H, et al. Degradation of Pd/ $Nb_{30}Ti_{35}Co_{35}$ /Pd Hydrogen Permeable Membrane: A Numerical Description[J]. Journal of Membrane Science, 2020, 601: 117922.
- [22] LIANG Xiao, LI Xin-zhong, CHEN Rui-run, et al. Enhancement of Hydrogen Permeation Stability at High Temperatures for Pd/ $Nb_{30}Ti_{35}Co_{35}$ /Pd Composite Membranes by HfN Intermediate Layer[J]. Journal of Membrane Science, 2022, 643: 120062.
- [23] 刘冰. Pd- Mo_2N 与 $Nb_{56}Ti_{23}Ni_{21}$ 复合膜微观结构与氢渗透性能[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019: 7-9.
LIU Bing. The Microstructure and Hydrogen Permeation Properties of Pd- Mo_2N and $Nb_{56}Ti_{23}Ni_{21}$ Composite Membranes[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2019: 7-9.
- [24] ZHANG Huai-gang, WANG Zhong-min, LIU Fei, et al. Mechanical Properties of Nb-Ti-Ni Alloy Membranes for Hydrogen Permeation[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2016, 45(6): 1443-1448.
- [25] YAN Er-hu, LI Xin-zhong, RETTENMAYR M, et al. Design of Hydrogen Permeable Nb-Ni-Ti Alloys by Correlating the Microstructures, Solidification Paths and Hydrogen Permeability[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2023, 48(1): 12345-12355.

- ogen Energy, 2014, 39(7): 3505-3516.
- [26] LUO W, ISHIKAWA K, AOKI K. High Hydrogen Permeability in the Nb-rich Nb-Ti-Ni Alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2006, 407(1/2): 115-117.
- [27] HASHI K, ISHIKAWA K, MATSUDA T, et al. Hydrogen Permeation Characteristics of Multi-Phase Ni-Ti-Nb Alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 368(1/2): 215-220.
- [28] KISHIDA K, YAMAGUCHI Y, TANAKA K, et al. Microstructures and Hydrogen Permeability of Directionally Solidified Nb-Ni-Ti Alloys with the Nb-NiTi Eutectic Microstructure[J]. Intermetallics, 2008, 16(1): 88-95.
- [29] OHTSU N, KOZUKA T, SHIBATA Y, et al. Effect of Plasma Nitriding on the Structural Stability and Hydrogen Absorption Capability of Pd-coated Nb during Thermal Treatment[J]. Applied Surface Science, 2017, 423: 680-685.
- [30] HATANO Y, ISHIYAMA K, HOMMA H, et al. Improvement of High Temperature Stability of Pd Coating on Nb by Intermediate Layer Comprising NbC and Nb₂C[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2007, 446/447: 539-542.
- [31] HATANO Y, ISHIYAMA K, HOMMA H, et al. Improvement in High Temperature Stability of Pd Coating on Nb by Nb₂C Intermediate Layer[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32(5): 615-619.
- [32] GUO Ya-kun, GUO Ying, ZOU Dong-li, et al. Effect of Single Atomic Layer Graphene Film on the Thermal Stability and Hydrogen Permeation of Pd-coated Nb Composite Membrane[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47(13): 8359-8371.
- [33] ISHIKAWA K, HABAGUCHI H, OBATA N, et al. Formation of Surface Oxides and Its Effects on the Hydrogen Permeability of Nb₄₀Ti₃₀Ni₃₀ Alloy[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(10): 5269-5275.
- [34] YAN Er-hu, MIN Ruo-nan, HUANG Hao-ran, et al. Multiphase Nb-TiCo Alloys: The Significant Impact of Surface Corrosion on the Structural Stability and Hydrogen Permeation Behaviour[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(31): 16684-16697.
- [35] WANG Hao, YAN Er-hu, WANG Xing-yue, et al. The Influence of Surface Corrosion on Microstructure and Hydrogen Permeability of Nb-Hf-Co Dual-Phase Alloys [J]. Materials Today Communications, 2021, 29: 102951.
- [36] CHOTIRACH M, TANTAYANON S, TUNGASMITA S, et al. Zr-Based Intermetallic Diffusion Barriers for Stainless Steel Supported Palladium Membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2012, 405-406: 92-103.
- [37] GAO Hui-yuan, LIN J Y S, LI Yong-dan, et al. Electroless Plating Synthesis, Characterization and Permeation Properties of Pd-Cu Membranes Supported on ZrO₂ Modified Porous Stainless Steel[J]. Journal of Membrane Science, 2005, 265(1/2): 142-152.
- [38] HUANG Yan, DITTMAYER R. Preparation and Characterization of Composite Palladium Membranes on Sinter-Metal Supports with a Ceramic Barrier Against Intermetallic Diffusion[J]. Journal of Membrane Science, 2006, 282(1/2): 296-310.
- [39] JEON S I, PARK J H. Hydrogen Permeation Properties of Pd-Coated V_{89.8}Cr₁₀Y_{0.2} Alloy Membrane Using WGS Reaction Gases[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(14): 6085-6091.
- [40] OH J Y, KO W S, SUH J Y, et al. Enhanced High Temperature Hydrogen Permeation Characteristics of V-Ni Alloy Membranes Containing a Trace Amount of Yttrium[J]. Scripta Materialia, 2016, 116: 122-126.
- [41] 刘京京. 元素 Y 对 Pd-V-Pd 复合膜高温氢渗透性能的影响[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018: 54-59.
- LIU Jing-jing. Influence of Element Y on High Temperature of Hydrogen Permeation Process of Pd-V-Pd Composite Membranes[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2018: 54-59.
- [42] LEE J S, OYAMA S T, BOUDART M. Molybdenum Carbide Catalysts: I. Synthesis of Unsupported Powders[J]. Journal of Catalysis, 1987, 106(1): 125-133.
- [43] WOLDEN C A, ADEYEMO K, VERVUURT R H J, et al. Mechanistic Studies of Hydrogen Transport through Mo₂C/V Composite Membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2013, 427: 150-154.
- [44] ZHU Rong-shun, HAO Shi-qiang, SHOLL D S. Selection of Surface Coatings for High H₂ Permeability Group 5 Metal Membranes Using First-Principles Calculations[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2015, 119(14): 7848-7855.
- [45] FUERST T, PETSALIS E P, WOLDEN C A, et al. Application of TiC in Vanadium-Based Hydrogen Membranes[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 57(47): 16084-16094.
- [46] LIU Yu, HUANG Shao-song, DING Jian-hua, et al. Vanadium Carbide Coating as Hydrogen Permeation Barrier: A DFT Study[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(12): 6093-6102.
- [47] 单星润. 磁控溅射 VC/V 复合膜微观结构与氢传输性能[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2020: 57.
- SHAN Xing-run. Microstructures and Hydrogen Transport Properties of Magnetron Sputtering VC/V Composite Membrane[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2020: 57.
- [48] LIU Jing-jing, LI Xin-zhong, LIANG Xiao, et al. Structure and Properties of Niobium Carbide Coated Vanadium Composite Membranes for High Temperature Hydrogen Separation[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 900: 163530.
- [49] NAKAMURA Y, YUKAWA H, SUZUKI A, et al. Alloying Effects on Hydrogen Permeability of V without Catalytic Pd Overlayer[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 645: S275-S279.