



(Pd, Mo)掺杂对钒基固溶体结构和氢渗透性能的影响

王仲民^{1,2}, 吴晨曦^{1,2}, 张艳丽², 龙乾新², 王 凤², 乔 涛¹, 黄志民², 杜 勇³

(1. 广西科学院 高性能新材料产业研究院, 南宁 530000;

2. 桂林电子科技大学 材料科学与工程学院, 桂林 541004;

3. 中南大学 粉末冶金研究院, 长沙 410083)

摘 要: 元素掺杂是改善金属钒的氢溶解度高、易氢脆的有效手段。本文研究了(Pd, Mo)掺杂对钒基固溶体结构和氢渗透性能的影响。结果表明: 电弧熔炼制备的 $V_{100-x}Pd_x$ 和 $V_{100-x}Pd_{x/2}Mo_{x/2}$ ($x=3.125, 6.25$)合金均为具有V-BCC相结构的钒基固溶体, 与金属钒相比, (Pd, Mo)掺杂的固溶体有明显的晶格膨胀现象, 双掺 $V_{93.75}Pd_{3.125}Mo_{3.125}$ 固溶体具有最大的晶格膨胀率(0.251%)。掺杂降低了金属钒的氢溶解度, 增大了氢化物形成焓, 有利于改善金属钒的抗氢脆性能。双掺 $V_{100-x}Pd_{x/2}Mo_{x/2}$ ($x=6.25$)合金表现出良好的氢渗透综合性能。 $V_{93.75}Pd_{3.125}Mo_{3.125}$ 合金具有较高的氢扩散系数($6.37 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$, 298 K), 是单掺 $V_{93.75}Pd_{6.25}$ 合金的5倍多, 同时 $V_{93.75}Pd_{3.125}Mo_{3.125}$ 合金兼具较高的维氏硬度(279.66 HV)。本研究表明, 通过合理的掺杂元素和比例选取可对钒基固溶体结构进行调制, 进而调控其氢渗透综合性能。

关键词: (Pd, Mo)掺杂; 钒基固溶体; 氢溶解度; 氢扩散系数; 抗氢脆性

文章编号: 1004-0609(2022)-09-2680-11

中图分类号: TB31; TK91

文献标志码: A

引文格式: 王仲民, 吴晨曦, 张艳丽, 等. (Pd, Mo)掺杂对钒基固溶体结构和氢渗透性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(9): 2680–2690. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42625

WANG Zhong-min, WU Chen-xi, ZHANG Yan-li, et al. Effects of (Pd, Mo) doping on structure and hydrogen permeation properties of V solid solutions[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(9): 2680–2690.

DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42625

氢作为一种新型、清洁、安全、高效和可持续的二次能源, 被认为是未来最有前途的化石燃料替代品^[1-2]。氢气的制备、纯化、储存和运输技术一直备受关注。经过几十年的发展, 各类制氢技术都得到了显著的发展, 主要包括以天然气为主的化石燃料重整制氢、核能制氢和可再生能源制氢(风能、太阳能和生物质能), 其中化石燃料制氢在成本和

产氢效率上有明显优势, 在以后的工业制氢发展中仍将处于主导地位。工业制氢过程中伴随产生的还有CO、CO₂和H₂O等气体, 因此, H₂的分离纯化制备高纯H₂的关键步骤^[3-4]。工业制氢中常用变压吸附(PSA)技术分离提纯H₂, 该技术对设备的要求较高, 投资成本较高。而膜分离被认为是最有前途的氢气提纯技术^[5], 因此H₂选择性分离合金膜受

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51961010, 51861006); 广西科技计划资助项目(桂科AB182810103); 广西科技基地和人才专项(桂科AD19110010); 广西信息材料重点实验室资助项目(211028-Z)

收稿日期: 2021-11-04; **修订日期:** 2021-12-23

通信作者: 黄志民, 研究员, 博士; 电话: 18697952998; E-mail: hzming@163.com

杜 勇, 教授, 博士; 电话: 13974962527; E-mail: yong-du@csu.edu.cn

到了广泛的关注。目前, 虽然钼和钼基合金是较为成熟的商业化膜分离合金, 但它们的生產成本较高, 不适合大规模商业化生产^[6-8]。因此, 近年来无钼或少钼的氢分离合金膜受到研究人员的广泛关注, 第 VB 族(V、Nb、Ta)金属作为钼基合金的替代品具有降低成本的潜力^[9-12]。尤其是第 VB 族金属具有体心立方(Body-centered cubic, BCC)结构, 其氢传输速度高于其他金属。在第 VB 族金属中, V 的传输速度最快。第 VB 族(V、Nb、Ta)金属在工业应用中通常具有较高的氢溶解度。然而, 高的氢溶解度在溶解氢后容易生成氢化物进而导致氢脆发生, 降低机械强度, 甚至导致膜结构失效^[13]。这是因为纯钒吸氢过程会出现两个吸氢平台。纯钒在第一个吸氢平台之前会形成 α 相(氢固溶相), 继续吸氢达到第一个吸氢平台, 该平台对应着 α 相(氢固溶相)与 β_1 相(V_2H 相)共存^[14-16]。在低温下, α 相属于可逆储氢相, β_1 相属于不可逆储氢相。同时, 纯钒有着较低的吸氢平台压, 极易产生氢化物, 纯钒因此不适宜作为膜分离材料^[17-18]。已有研究表明, 在一定的温度和压力条件下, 当钒基合金储氢容量达到 0.2~0.25 时, 发生韧脆转变。通常通过合金化来降低氢溶解度^[19], 提高钒基合金的吸氢平台压, 使其较难产生氢化物, 从而提高抗氢脆性能。最近的研究证实, 可以通过掺杂其他金属来降低钒的氢溶解度^[20-21]。SUZUKI 等^[22]系统研究了铬、钼、钨、铁和钴的合金化对钒氢溶解度的影响, 结果表明, 在钒中加入铁或钴比加入铬、钼和钨更能显著地降低钒的氢溶解度, 因此, 钒中加入铁或钴可以有效地提高钒合金本身的抗氢脆能力。李新中等^[20]学者基于晶格匹配原理设计了透氢 V-Cr-Al 合金, 结果表明 $V_{90}Cr_5Al_5$ 具有较低的氢溶解度, 这有助于增强钒基合金抗氢脆的能力, 同时在 673 K 时保持较高的渗透率。在之前的研究中, 掺杂 Pd 等元素降低了钒的氢溶解度而不改变其 BCC 结构, 可以在一定程度上提高钒基固溶体的抗氢脆性能^[23]。虽然, Pd 的掺杂可以有效降低钒的氢溶解度, 但是也会降低氢扩散系数^[21]。Pd 作为贵金属, 成本较高, Pd 的掺杂量通常不会太高, 因此, 引入第三种元素来降低成本并提高氢渗透性是十分必要的。在之前的研究中, 通过第一性原理计算和模拟, 金属钒

中掺杂 Mo 提高了力学性能, 降低了氢溶解度, 抑制了氢脆, 并增加了氢扩散系数^[24]。相应地, 之前的研究证明 V-10Mo 合金是一种适用于氢气分离纯化的膜材料^[19]。基于对氢渗透性能、机械强度和成本问题的综合考虑, 本文研究了 V-Pd-Mo 三元固溶体合金来降低纯钒的氢溶解度, 改善纯钒的抗氢脆性能, 同时降低其商业成本, 以满足工业化需求。

1 实验

1.1 实验方法

采用真空非自耗电弧熔炼法在高真空氩气气氛中使用 V、Pd 和 Mo(纯度为 99.99%)为原料, 熔炼制备 V、 $V_{96.875}Pd_{3.125}$ 、 $V_{93.75}Pd_{6.25}$ 、 $V_{96.875}Pd_{1.5625}Mo_{1.5625}$ 和 $V_{93.75}Pd_{3.125}Mo_{3.125}$ 五种合金样品(化学计量比)^[25-26]。为了制备均匀的合金样品, 每个铸锭在高真空 (10^{-3} Pa) 氩气气氛下熔炼 6 次, 并在 1273 K 退火 96 h, 随后自然冷却至室温。

1.2 实验表征和性能测试

1) 样品的结构表征

退火样品的相结构通过 X 射线多晶衍射表征(XRD, Empyrean PIXcel3D, Cu K_{α} , 45 kV, 40 mA, 角度范围 $20^{\circ} \sim 90^{\circ}$), 使用 GSAS 软件包^[27]采用 Rietveld 精修对晶体结构进行结构精修^[18]。使用场发射扫描电子显微镜(SEM, Quanta 450 FEG, 20 kV)研究样品的微观结构, 并使用能谱仪(EDS, Max-20)测定样品的化学成分。

2) 样品的 PCT 曲线测试分析和吸氢焓计算

通常采用压力-成分-温度(p - c - T)曲线分析氢分离合金材料的氢溶解度和热力学性能^[16, 28]。使用气体吸附分析仪(Setaram PCT Pro 2000)表征合金粉末样品的氢溶解度。样品的吸氢实验是在不同温度(523 K、573 K 和 623 K), 0.0001~1.5 MPa 范围内的氢气压力下测量的。测试前对制备的样品进行活化处理, 将粉末样品放入仪器中, 在 573 K 和 2 MPa 氢气压力下保持 30 min, 然后抽真空 60 min, 每个样品进行 3 次活化, 之后在给定压力和三种温度(523 K、573 K 和 623 K)下进行氢吸附实验, 得到样品的平衡 PCT 数据。另外, 测得合金样品的吸

氢反应的平衡氢压后, 根据 Van't Hoff 公式计算样品吸氢焓(ΔH),

$$\ln p = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (1)$$

式中: p 表示平衡氢压(Pa); T 表示热力学温度(K); ΔH 表示吸氢焓变(kJ/mol); ΔS 为熵变; R 为摩尔气体常数, 8.314 J/(mol·K)。氢化物形成焓(ΔH)可以通过拟合 $\ln p$ 与 $1/T$ 曲线的斜率, 再乘以 R 得到^[29]。

3) 氢扩散系数的电化学测试

氢扩散系数(D_H)可用于表征氢扩散性能, 采用恒电位阶跃法(PSM)计算^[30-31]。在实验时选择三电极进行测试, 辅助电极为氧化镍, 参比电极为 Hg/HgO, 电解液为 6 mol/L 的 KOH 溶液。实验条件: 4 次充放电后; 100% 荷电状态; 阶跃电位和放电时间分别为 +600 mV 和 3600 s。阶跃后期有限扩散条件控制下的暂态电流密度(J)与时间(t)的关系可用式(2)表述:

$$\log J = \log \frac{2nFSD(c_0 - c_s)}{d} - \frac{\pi^2 D}{2.303d^2} t \quad (2)$$

式中: J 为扩散电流密度(mA/g); d 为合金颗粒的半径(cm); c_0 是合金样品中氢的初始浓度; c_s 是恒电位条件下合金表层的氢浓度(mol/cm³); F 是法拉第常数(96485 C/mol); S 是电化学反应有效表面积(cm²); n 是反应转移的电子数; D 为氢扩散系数(D_H); t 为放电时间(s)。通过恒电位阶跃法可以获得电流-时间响应曲线, 通过拟合 $\log J$ 与 t 的斜率可以计算得到氢扩散系数。

4) 合金试样的力学性能测试

本研究用威尔逊 402 MVD 型显微维氏硬度计来测试抛光后合金样品的维氏硬度进而间接表征样品的力学性能。测试时, 负载为 19.6 N, 保压时间为 15 s, 通过压痕的面积以及负载可以得到不同合金的维氏硬度。

2 结果与讨论

2.1 V、V-Pd 和 V-Pd-Mo 合金的显微组织分析

本文研究了 Pd 和 Mo 掺杂对钒基固溶体微观结构的影响, 合金样品的 XRD 精修图谱如图 1 所示。图谱中粉色散点代表 XRD 实验值(Y_{obs}), 黑色实线

代表 XRD 精修拟合值(Y_{cal}), 绿色实线代表实验值与拟合值之间的误差值(Y_{dif}), 红色短竖线代表布拉格衍射峰位(Bragg diffraction), R_{wp} 为精修可信度因子, 用来判断精修拟合的精确度。所有样品的布拉格衍射曲线中的衍射峰均对应 V-BCC 晶体结构(见图 1(a)~(d)), 这表明所有合金样品都具有单一的 V-BCC 固溶体结构, Pd 和 Mo 的掺杂没有改变相结构, 这是因为 Pd 和 Mo 在 V 中的固溶度较高。另外, 与纯 V 相比, 合金样品的布拉格衍射峰有不同程度的偏移, 这是 Pd 和 Mo 掺杂后引起的晶格膨胀所致。

为了获得更准确的晶体结构信息, 对 V-Pd 和 V-Pd-Mo 固溶体经过氢化处理后转变为新的氢化物相 V_2H 相(623 K, 2 MPa), 之后使用 GSAS 软件包对每个合金氢化前后的样品进行 Rietveld 结构精修, 获得其晶胞参数, 结构精修结果如图 2 所示。与纯钒相比($a=b=c=3.0292$ Å), $V_{96.875}\text{Pd}_{3.125}$ 、 $V_{96.875}\text{Pd}_{1.5625}\text{Mo}_{1.5625}$ 、 $V_{93.75}\text{Pd}_{6.25}$ 和 $V_{93.75}\text{Pd}_{3.125}\text{Mo}_{3.125}$ 的晶格膨胀率分别为 0.118%、0.132%、0.165% 和 0.251%。可以发现 Pd 和 Mo 的掺杂引起金属 V 产生晶格膨胀, 掺杂量 6.25%(摩尔分数)引起的晶格膨胀率大于掺杂量 3.125% 引起的晶格膨胀率。

在同一元素掺杂量下, 当单独掺杂 Pd 时, Pd 会引起钒基固溶体的晶格膨胀; 当 Pd 和 Mo 共掺杂时, 钒基固溶体仍表现出晶格膨胀, 且晶格膨胀率更高。由图 2(a)可以发现, V-Pd-Mo 三元合金固溶体的晶胞参数大于 V-Pd 二元合金固溶体的晶胞参数。这可能与元素的原子半径和元素核外电子的排列方式有关, Pd 和 Mo 的原子半径分别为 1.37 Å 和 1.40 Å, 比 V 的原子半径(1.35 Å)大。另外, 图 1(e)~(h)中的结果表明, 所有合金样品经过氢化处理后均具有单一的 V_2H 相结构, 形成了 V_2H 固溶体。图 2(b)中也显示了氢化后合金样品的晶胞参数变化, 表现出与氢化前样品相同的变化趋势。

在 XRD 分析的基础上, 采用扫描电镜和能谱仪对合金样品的物相及化学组分进行鉴定, 证实了 XRD 分析的结果, 分别如图 3 和表 1 所示。由图 3(a)~(d)可以看到, 在背散射电子像中, 只有单一的灰色或灰黑色衬度, 这表明合金样品为单相结构。结合表 1 中的 EDS 面扫描结果来看, 合金样品的设

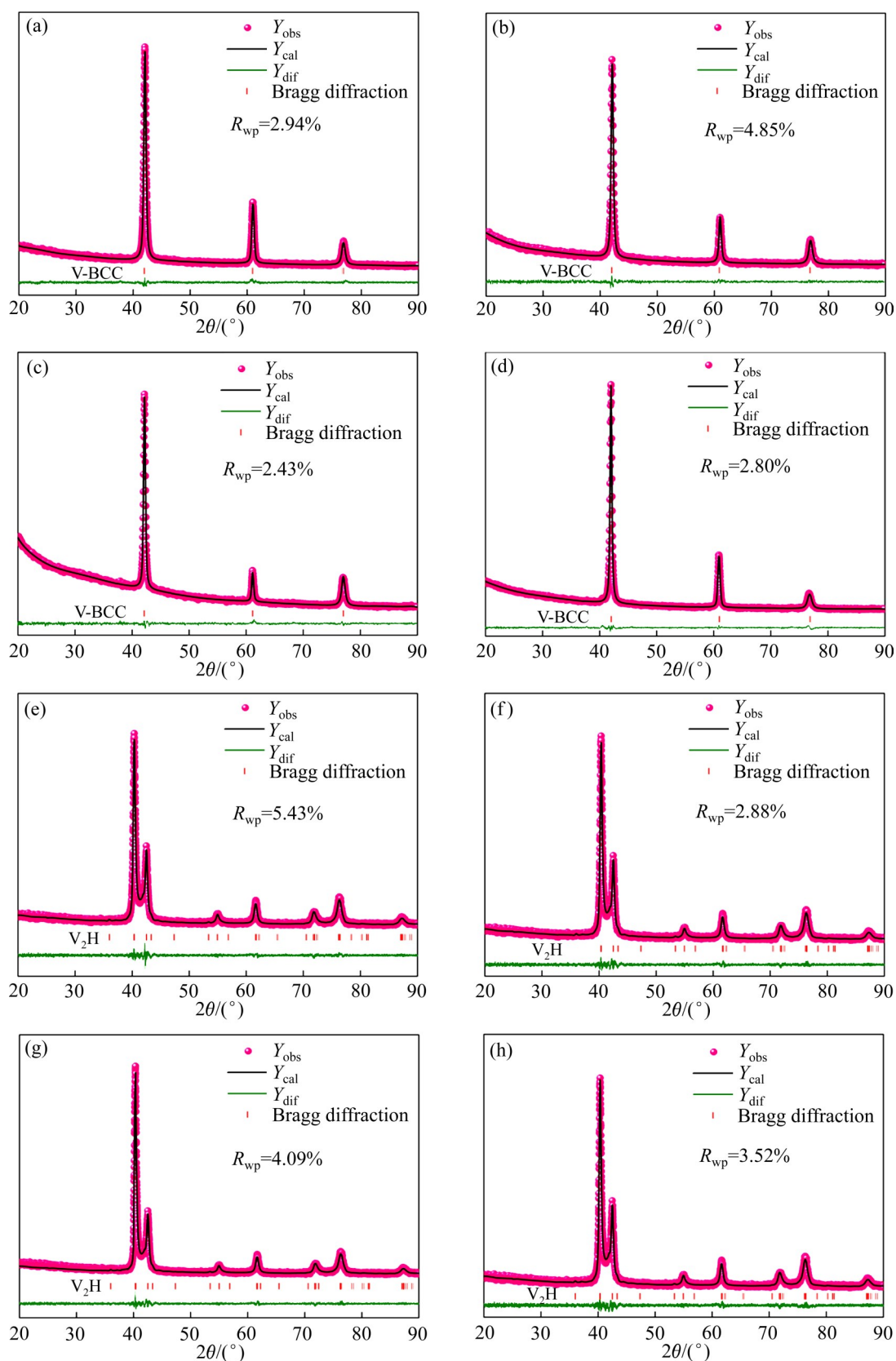


图 1 合金吸氢前样品以及氢化后的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of alloy samples before hydrogen absorption((a)–(d)) and after hydrogenation((e)–(f)): (a) $V_{96.875}Pd_{3.125}$; (b) $V_{93.75}Pd_{6.25}$; (c) $V_{96.875}Pd_{1.5625}Mo_{1.5625}$; (d) $V_{93.75}Pd_{3.125}Mo_{3.125}$; (e) $V_{96.875}Pd_{3.125}$; (f) $V_{93.75}Pd_{6.25}$; (g) $V_{96.875}Pd_{1.5625}Mo_{1.5625}$; (h) $V_{93.75}Pd_{3.125}Mo_{3.125}$

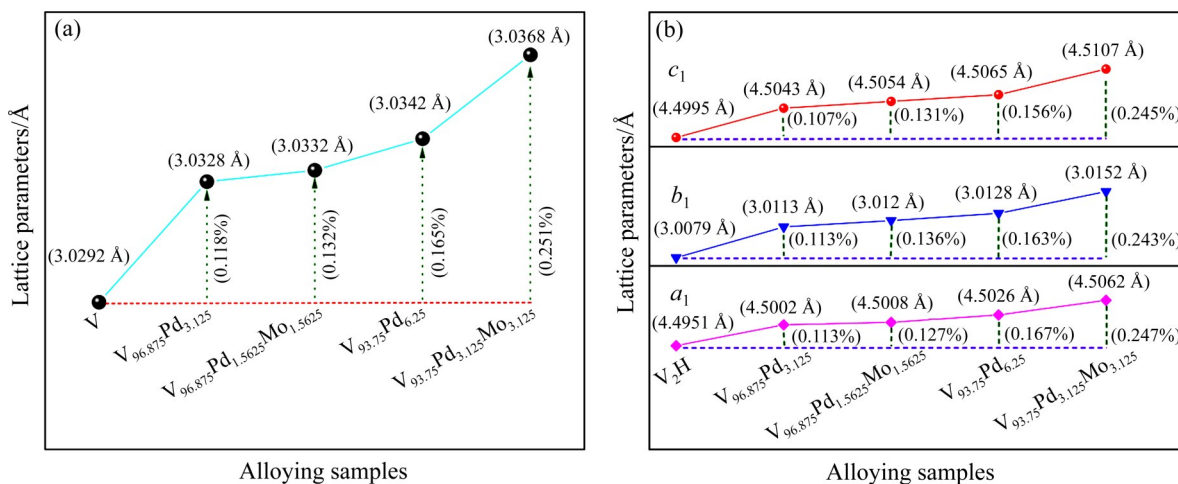


图2 合金样品的晶格参数变化

Fig. 2 Changes in lattice parameters of alloy samples: (a) Before hydrogen absorption; (b) After hydrogenation

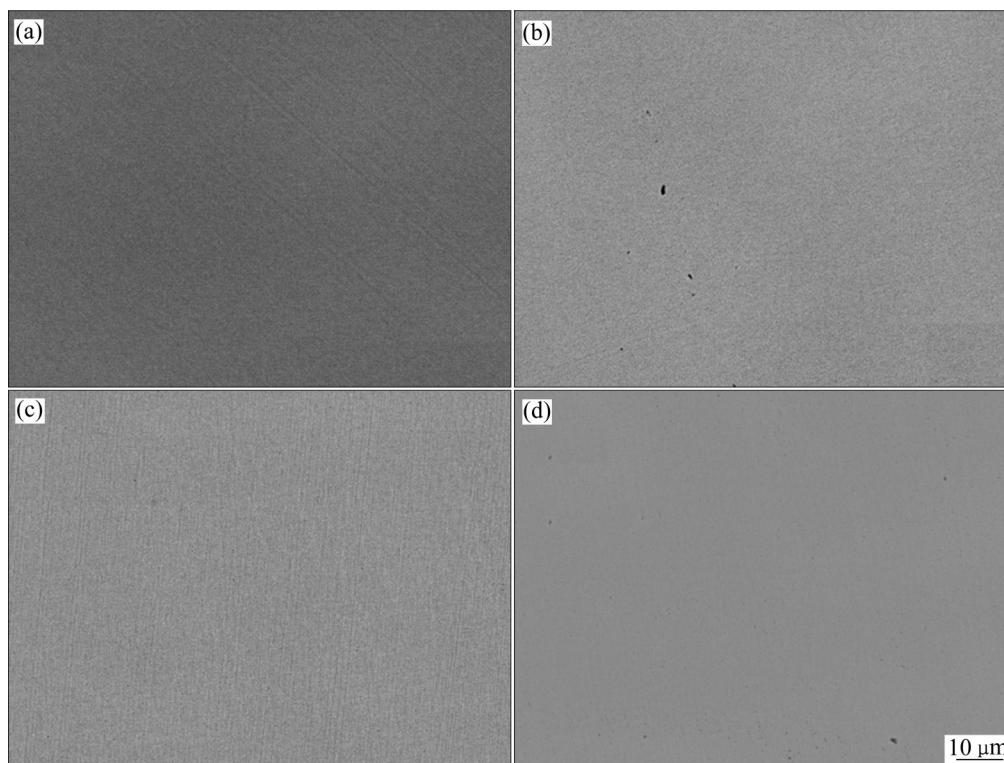


图3 合金样品的SEM像

Fig. 3 SEM images of alloy samples: (a) V_{96.875}Pd_{3.125}; (b) V_{93.75}Pd_{6.25}; (c) V_{96.875}Pd_{1.5625}Mo_{1.5625}; (d) V_{93.75}Pd_{3.125}Mo_{3.125}

表1 合金样品的能谱分析结果

Table 1 EDS analysis results of alloy samples

Sample No.	Nominal composition, x/%	Measured composition, x/%			Identified phases by XRD
		V	Pd	Mo	
1	V _{96.875} Pd _{3.125}	96.89	3.11		V(Pd)
2	V _{93.75} Pd _{6.25}	93.69	6.31		V(Pd)
3	V _{96.875} Pd _{1.5625} Mo _{1.5625}	96.82	1.67	1.50	V(Pd, Mo)
4	V _{93.75} Pd _{3.125} Mo _{3.125}	93.71	3.40	2.89	V(Pd, Mo)

计值与实测值非常接近, 两者的偏差在可接受范围内, 表明制备的合金样品符合预期。结合 SEM/EDS 和 XRD 分析结果, 制备的合金样品为单一 V-BCC 固溶体相。

2.2 V、V-Pd 和 V-Pd-Mo 合金的 p - c - T 曲线及吸氢焓计算

在氢气分离和提纯的研究中, 经常使用吸氢 p - c - T 曲线分析合金样品的氢溶解度^[33]。本研究测试了 V、 $V_{96.875}Pd_{3.125}$ 、 $V_{93.75}Pd_{6.25}$ 、 $V_{96.875}Pd_{1.5625}Mo_{1.5625}$ 和 $V_{93.75}Pd_{3.125}Mo_{3.125}$ 合金样品在 523 K、573 K 和 623 K 温度下的恒温吸氢 p - c - T 曲线, 然后用不同温度下的吸氢平衡压力估算各合金样品的吸氢焓, 结果如图 4 和 5 所示, 其中图 4 所示为对照组纯钒样品的吸氢 p - c - T 曲线和吸氢焓计算曲线。从图 5 (a)、(c)、(e)、(g) 可以看出, 随着温度升高, 合金样品的 p - c - T 曲线上的平衡氢压升高。这说明钒基合金样品的吸氢过程是放热反应, 温度升高, 不利于吸氢反应的进行, 合金材料的氢溶解度减小, 同时高温下发生氢脆的可能性降低。在图 5(a)、(c)、(e) 和 (g) 所示的 p - c - T 曲线中, 合金样品在相同的温度、氢压条件下, 随着 Pd 掺杂量(单掺杂)的增加, 合金材料的氢溶解度减小, 说明单掺杂 Pd 可以提高 V 的抗氢脆性能; 在同一掺杂量下, 双掺杂 Pd 和 Mo 时, $V_{96.875}Pd_{1.5625}Mo_{1.5625}$ 和 $V_{93.75}Pd_{3.125}Mo_{3.125}$ 的氢溶解度提高, 说明 Pd 元素的斥氢能力要强于 Mo 元素。钒基合金材料在氢溶解度 $x(H)=0.2$ ($x(H)$ 表示合金的储氢容量, 用氢原子对金属原子的量的比值来表示) 左右时会发生韧性至脆性的改

变^[19]。这将直接造成合金氢分离膜的结构失效, 降低使用寿命。由图 5(a)、(c)、(e) 和 (g) 可知, 在相同的温度、氢压条件下, $V_{93.75}Pd_{6.25}$ 和 $V_{93.75}Pd_{3.125}Mo_{3.125}$ 具有较低的氢溶解度, 说明二者具有良好的抗氢脆能力。

图 5(b)、(d)、(f) 和 (h) 所示为 $V_{96.875}Pd_{3.125}$ 、 $V_{93.75}Pd_{6.25}$ 、 $V_{96.875}Pd_{1.5625}Mo_{1.5625}$ 和 $V_{93.75}Pd_{3.125}Mo_{3.125}$ 合金样品的范特霍夫曲线($\ln p-1/T$)。通过式(1)计算得到, $V_{96.875}Pd_{3.125}$ 、 $V_{93.75}Pd_{6.25}$ 、 $V_{96.875}Pd_{1.5625}Mo_{1.5625}$ 和 $V_{93.75}Pd_{3.125}Mo_{3.125}$ 合金样品的吸氢焓值分别为 (-29.00 ± 2) 、 (-22.25 ± 2) 、 (-32.43 ± 2) 和 (-24.35 ± 2) kJ/mol, 均大于纯钒的吸氢焓值 (-44.76 ± 2) kJ/mol)。钒基合金吸氢反应过程是放热的, 吸氢焓越大, 越不易形成氢化物(脆相), 相应合金样品的抗氢脆性能也就越好。根据计算结果, 合金样品的抗氢脆性能由小至大的顺序为 $V < V_{96.875}Pd_{1.5625}Mo_{1.5625} < V_{96.875}Pd_{3.125} < V_{93.75}Pd_{3.125}Mo_{3.125} < V_{93.75}Pd_{6.25}$ 。由此可见, $V_{93.75}Pd_{6.25}$ 和 $V_{93.75}Pd_{3.125}Mo_{3.125}$ 合金具有相对较高的吸氢焓, 在氢渗透过程中不易形成氢化物, 可以综合改善合金膜的氢渗透性能。

2.3 V、V-Pd 和 V-Pd-Mo 合金样品的室温氢扩散系数

钒基合金样品的氢扩散系数在室温(298 K)下使用 PSM 计算^[30]。图 6 所示为合金的 $\log J-t$ 曲线。由图 6 可以观察到两种放电状态。在第一放电阶段(大约 0~1000 s), 响应电流迅速下降。这是因为初始测试阶段的响应电流等于界面双层电容器的充电电流。在第二个放电阶段(约 1500~3500 s), 响应电

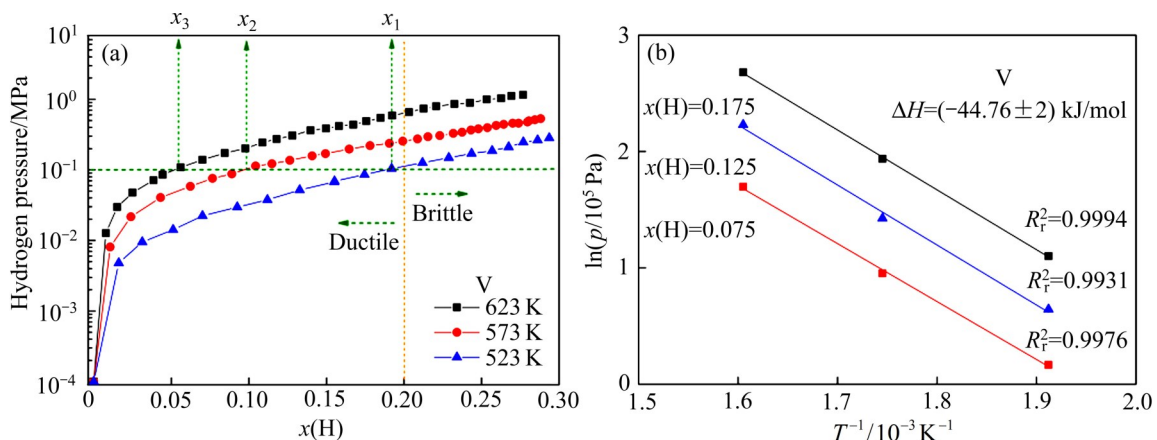


图 4 纯钒样品的吸氢 p - c - T 曲线和吸氢焓计算曲线

Fig. 4 Hydrogen absorption p - c - T curve (a) and hydrogen absorption enthalpy calculation curves (b) of pure V sample

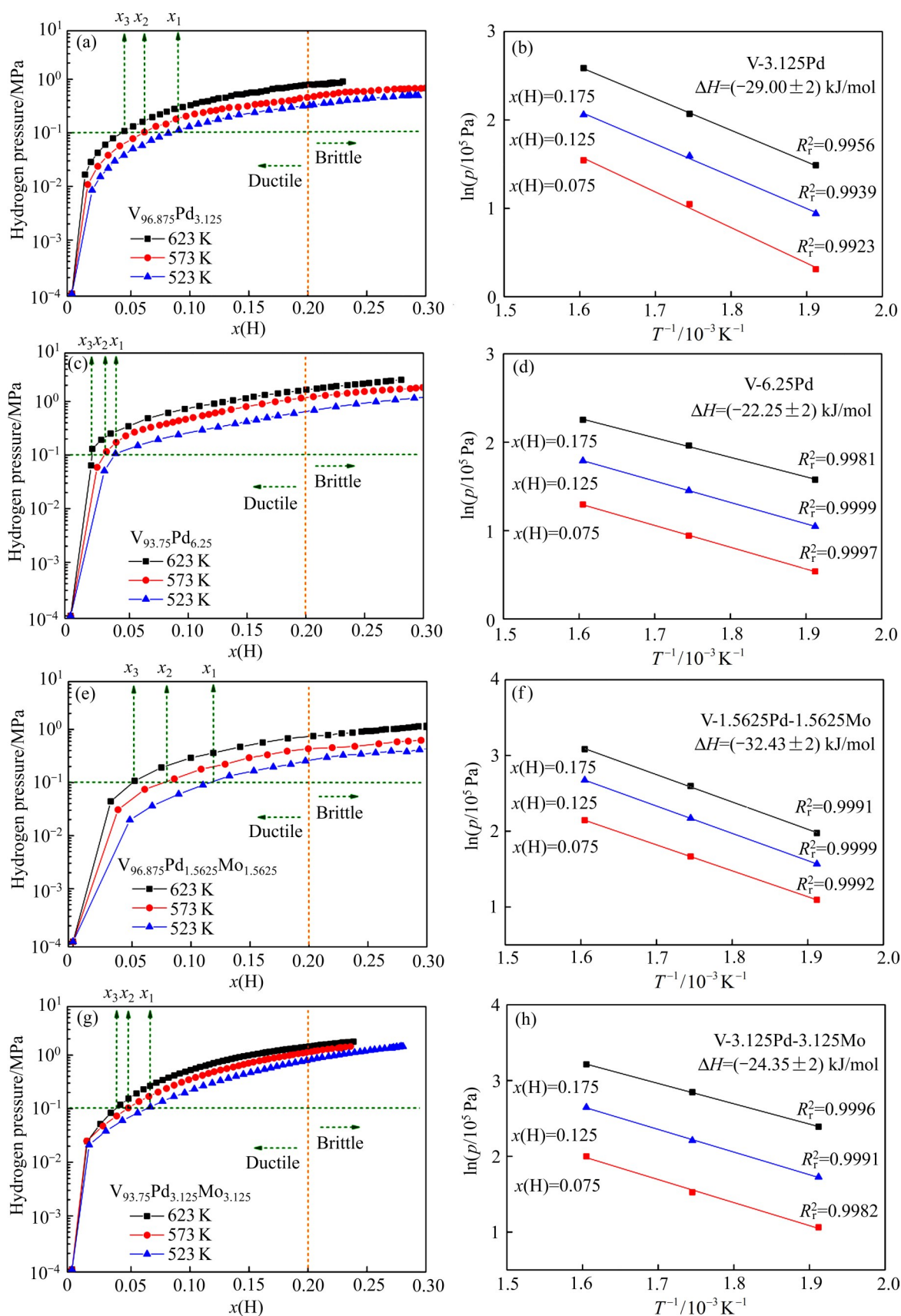
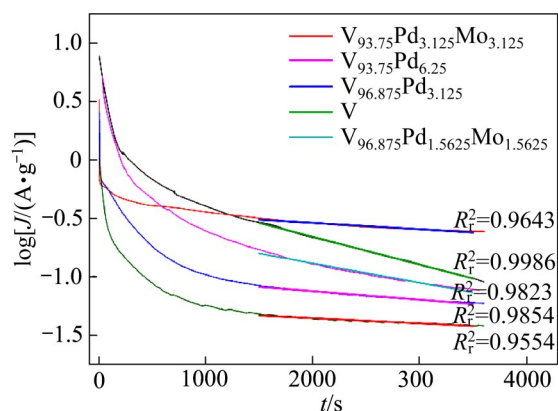


图5 合金样品的 p - c - T 曲线和范特霍夫曲线

Fig. 5 p - c - T curves and Vant' Hoff curves of alloy samples: (a) $V_{96.875}Pd_{3.125}$; (b) $V_{96.875}Pd_{3.125}$; (c) $V_{93.75}Pd_{6.25}$; (d) $V_{93.75}Pd_{6.25}$; (e) $V_{96.875}Pd_{1.5625}Mo_{1.5625}$; (f) $V_{96.875}Pd_{1.5625}Mo_{1.5625}$; (g) $V_{93.75}Pd_{3.125}Mo_{3.125}$; (h) $V_{93.75}Pd_{3.125}Mo_{3.125}$

图6 合金样品的 $\log J-t$ 曲线Fig. 6 $\log J-t$ curve of alloy samples

流逐渐稳定。因此,在第二放电阶段,可以利用响应电流曲线根据式(2)计算合金样品的氢扩散系数。在室温下(298 K),V、 $V_{96.875}Pd_{3.125}$ 、 $V_{93.75}Pd_{6.25}$ 、 $V_{96.875}Pd_{1.5625}Mo_{1.5625}$ 和 $V_{93.75}Pd_{3.125}Mo_{3.125}$ 的氢扩散系数分别为 9.89×10^{-10} 、 2.32×10^{-10} 、 1.12×10^{-10} 、 4.90×10^{-10} 和 $6.37 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$,合金样品的氢扩散系数由小至大的顺序为 $V_{93.75}Pd_{6.25} < V_{96.875}Pd_{3.125} < V_{96.875}Pd_{1.5625}Mo_{1.5625} < V_{93.75}Pd_{3.125}Mo_{3.125} < V$ 。由此可见,随着单掺杂Pd含量的增加,金属钒的氢扩散系数随之降低;在同一掺杂量下,双掺杂Pd和Mo时,合金材料的氢扩散系数得到提高,说明Mo部分取代Pd改善了氢渗透性能。这是因为氢扩散系数与钒基固溶体的氢溶解度有关,氢溶解度越高,氢扩散系数越大,反之亦然。另外,本课题组在(Mo, W)掺杂的钒基固溶体合金的第一性原理计算分析中证实,H原子倾向于占据能量有利的四面体间隙位点(TIS);H原子扩散可能发生在TIS→最近邻TIS、TIS→最近邻八面体间隙位点(OIS)和OIS→最近邻OIS路径^[34-35]。结合晶体结构精修结果分析认为,掺杂Mo引起V-Pd二元固溶体晶格膨胀,相应的TIS空间增大,氢原子更容易在TIS之间迁移,从而提高了氢扩散系数。尽管Mo掺杂未能改善V-Pd二元合金样品的抗氢脆性能,但室温下V-Pd-Mo三元合金的氢扩散系数明显高于V-Pd二元合金,其中 $V_{93.75}Pd_{3.125}Mo_{3.125}$ 的氢扩散系数($6.37 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$)是 $V_{93.75}Pd_{6.25}$ 的氢扩散系数($1.12 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$)的5倍多。综合考虑氢渗透性能和抗氢脆能力, $V_{93.75}Pd_{3.125}Mo_{3.125}$ 更适合作为氢分离合金材料。

2.4 V、V-Pd和V-Pd-Mo合金样品的力学性能

根据式(3)计算了氢吸附实验前后合金样品的维氏硬度测试值,结果如图7所示。为获得准确的维氏硬度测试值,每个合金样品进行20次测试,取算术平均值作为最终结果。由图7可知,与纯钒相比,双掺杂Pd和Mo形成的钒基合金样品的维氏硬度增大,单掺杂Pd合金样品的维氏硬度高于双掺杂Pd和Mo的合金样品,钒基合金样品的维氏硬度由小至大的顺序为 $V(125.00 \text{ HV}) < V_{96.875}Pd_{1.5625}Mo_{1.5625}(259.16 \text{ HV}) < V_{93.75}Pd_{3.125}Mo_{3.125}(279.66 \text{ HV}) < V_{96.875}Pd_{3.125}(281.78 \text{ HV}) < V_{93.75}Pd_{6.25}(328.23 \text{ HV})$ 。这表明Pd和Mo掺杂合金化可以提高钒基固溶体的力学性能(即维氏硬度),而Pd掺杂提高机械强度的效果更明显。样品在吸氢前的维氏硬度低于在加氢后的维氏硬度,这可能与固溶强化(H原子溶解形成合金固溶体和间隙固溶体)有关。基于上述结果,掺杂Pd和Mo可以提高钒基氢渗透膜的力学性能。值得一提的是,虽然 $V_{93.75}Pd_{6.25}$ 有最高的维氏硬度(328.23 HV),但其氢扩散系数($1.12 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$)较低,不适合作为氢分离合金材料。

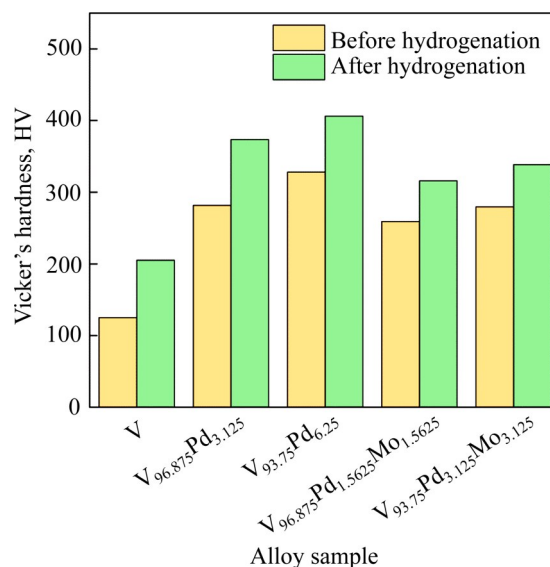


图7 合金样品的维氏硬度

Fig. 7 Vickers hardness of alloy samples

3 结论

1) 熔炼制备的 $V_{100-x}Pd_x$ 和 $V_{100-x}Pd_{x/2}Mo_{x/2}$ ($x=3.125, 6.25$)合金均为具有V-BCC结构的钒基固溶体,掺杂的固溶体合金具有明显的晶格膨胀现象,

晶胞膨胀率由大至小的顺序为 $V_{93.75}\text{Pd}_{3.125}\text{Mo}_{3.125} > V_{93.75}\text{Pd}_{6.25} > V_{96.875}\text{Pd}_{1.5625}\text{Mo}_{1.5625} > V_{96.875}\text{Pd}_{3.125}$ 。

2) (Pd, Mo) 掺杂均可降低钒金属的氢溶解度、增大氢化物形成焓, 降低在氢渗透过程中氢化物生成的可能性, 有助于改善合金膜的氢渗透特性。其中, $V_{93.75}\text{Pd}_{6.25}$ 合金具有高的氢化物形成焓 (-22.25 ± 2) kJ/mol, $V_{93.75}\text{Pd}_{3.125}\text{Mo}_{3.125}$ 合金次之, 其氢化物形成焓为 (-24.35 ± 2) kJ/mol。

3) 双掺 $V_{93.75}\text{Pd}_{3.125}\text{Mo}_{3.125}$ 合金具有较大的氢扩散系数 (6.37×10^{-10} cm²/s, 298 K), 其氢扩散系数是单掺杂 $V_{93.75}\text{Pd}_{6.25}$ 合金 (1.12×10^{-10} cm²/s) 的 5 倍多, 且其兼有较高的维氏硬度 (279.66 HV), 表明双掺 $V_{93.75}\text{Pd}_{3.125}\text{Mo}_{3.125}$ 合金具有良好的氢渗透综合性能。

REFERENCES

- [1] ABE J O, POPOOLA A P I, AJENIFUJA E, et al. Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(29): 15072–15086.
- [2] HAO Shi-qiang, DAVID S S. First-principles models of facilitating H₂ transport through metal films using spillover[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(3): 1217–1223.
- [3] 黄显吞, 覃昌生, 卿培林, 等. 添加 Si 对 Mg-Li 合金储氢性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2017, 27(10): 2072–2078. HUANG Xian-tun, QIN Chang-sheng, QING Pei-lin, et al. Effect of Si addition on hydrogen storage performance of Mg-Li alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2017, 27(10): 2072–2078.
- [4] OZTURK M, DINCER I. Development of a combined flash and binary geothermal system integrated with hydrogen production for blending into natural gas in daily applications[J]. Energy Conversion and Management, 2021, 227: 113501–113509.
- [5] ROCHANA P, LEE K, Wilcox Jennifer. Nitrogen adsorption, dissociation, and subsurface diffusion on the vanadium (110) surface: A DFT study for the nitrogen-selective catalytic membrane application[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(8): 4238–4249.
- [6] ZHANG Y, OZAKI T, KOMAKI M, et al. Hydrogen permeation of Pd-Ag alloy coated V-15Ni composite membrane: effects of overlayer composition[J]. Journal of Membrane Science, 2003, 224: 81–91.
- [7] VADRUCCI M, BORGOGNONI F, MORIANI A, et al. Hydrogen permeation through Pd-Ag membranes: Surface effects and Sieverts' law[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(10): 4144–4152.
- [8] PETRIEV I S, BOLOTIN S N, FROLOV V Y, et al. Hydrogen permeability of a foil of Pd-Ag alloy modified with a nanoporous palladium coating[J]. Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics, 2018, 82(7): 807–810.
- [9] FLEURY E, SUH J, KIM D, et al. Hydrogen permeation characteristics of rolled V₈₅Al₁₀Co₅ alloys[J]. Current Applied Physics, 2012, 12(4): 1131–1138.
- [10] AWAKURA Y, NAMBU T, MATSUMOTO Y, et al. Hydrogen solubility and permeability of Nb-W-Mo alloy membrane[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509: S877–S880.
- [11] 黄显吞, 卿培林, 覃昌生, 等. 过渡金属 V、Ti 及 Y 的添加对 Mg-Al 合金储氢性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(2): 333–340. HUANG Xian-tun, QING Pei-lin, QIN Chang-sheng, et al. Influences of transition elements (V, Ti, Y) on hydrogen storage property of Mg-Al alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2020, 30(2): 333–340.
- [12] 闵若男, 闫二虎, 黄浩然, 等. Nb-Ti-Co 氢分离合金优化设计和渗氢性能: II. 渗氢性能和机理[J]. 中国有色金属学报, 2018, 28(12): 2457–2466. MIN Ruo-nan, YAN Er-hu, HUANG Hao-ran, et al. Optimum design and hydrogen permeability of Nb-Ti-Co separation alloy: II. Hydrogen permeability mechanism[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2018, 28(12): 2457–2466.
- [13] LEE Y, OUYANG C, SUH J, et al. Role of alloying elements in vanadium-based binary alloy membranes for hydrogen separation[J]. Journal of Membrane Science, 2012, 423/424: 332–341.
- [14] 黄姝青, 徐文强, 李先明, 等. 金属储氢材料的性能边界条件分析[J]. 稀有金属, 2018, 42(10): 1046–1053. HUANG Shu-qing, XU Wen-qiang, LI Xian-ming, et al. Scenario analysis for material properties boundary of metal hydrides for hydrogen storage[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2018, 42(10): 1046–1053.
- [15] 冯佃臣, 况家瑾, 孙学贤, 等. FeTi 基储氢材料的研究及进展[J]. 稀有金属, 2020, 45(3): 363–371. FENG Dian-chen, KUANG Jia-jin, SUN Xue-xian, et al. Research and progress in FeTi based hydrogen storage materials[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2020, 45(3): 363–371.
- [16] 解立帅, 徐 慢, 章晓波, 等. Mg-Nd/Ni 储氢合金微观组织及吸放氢动力学[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(10):

- 2340–2349.
- XIE Li-shuai, XU Man, Xiao-bo ZHANG. Microstructure and de-/absorption kinetics of Mg-Nd/Ni alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2020, 30(10): 2340–2349.
- [17] KIM K, PARK H, LEE J, et al. Vanadium alloy membranes for high hydrogen permeability and suppressed hydrogen embrittlement[J]. Scripta Materialia, 2013, 68(11): 905–908.
- [18] 郭 淼, 苑慧萍, 沈 浩, 等. Mn, Al 元素替代对 A_2B_7 型 La-Y-Ni 储氢合金的影响[J]. 稀有金属, 2019, 43(8): 824–830.
- GUO Miao, YUAN Hui-ping, SHEN Hao, et al. A_2B_7 type La-Y-Ni hydrogen storage alloy with Mn and Al substitution [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2019, 43(8): 824–830.
- [19] DOLAN M, VIANO D, LANGLEY M, et al. Tubular vanadium membranes for hydrogen purification[J]. Journal of Membrane Science, 2018, 549: 306–311.
- [20] HUANG Fei-fei, LI Xin-zhong, SHAN Xing-run, et al. Hydrogen transport through the V-Cr-Al alloys: Hydrogen solution, permeation and thermal-stability[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 240: 116654–116663.
- [21] LU Yan-Li, WANG Yi, WANG Yi-fan, et al. First-principles study on the mechanical, thermal properties and hydrogen behavior of ternary V-Ni-M alloys[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021, 70: 83–90.
- [22] SUZUKI A, YUKAWA H, IJIRI S, et al. Alloying effects on hydrogen solubility and hydrogen permeability for V-based alloy membranes[J]. Materials Transactions, 2015, 56(10): 1688–1692.
- [23] YAN Xiao-feng, WANG Zhong-min, WANG Feng, et al. Effects of doping with a third element (Pd, Ru, Ta) on the structure and hydrogen permeation properties of V-10Mo solid solutions[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(7): 4635–4643.
- [24] WANG Zhong-min, QIN Jia-yao, HU Qian, et al. Theoretical investigation of molybdenum/tungsten-vanadium solid solution alloy membranes: Thermodynamic stability and hydrogen permeation[J]. Journal of Membrane Science, 2020, 608: 118200–118213.
- [25] DIXIT V, HUOT J. Investigation of the microstructure, crystal structure and hydrogenation kinetics of Ti-V-Cr alloy with Zr addition[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 785: 1115–1120.
- [26] 王焱辉, 刘 奇, 李 方, 等. 电子束熔炼法制备高纯金属钒的实验研究[J]. 稀有金属, 2020, 44(8): 891–896.
- WANG Yan-hui, LIU Qi, LI Fang, et al. Preparation of high purity metallic vanadium by electron beam melting[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2020, 44(8): 891–896.
- [27] TOBY BRIAN H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS[J]. Journal of Applied Crystallography, 2001, 34: 210–213.
- [28] TAI Yang, WANG Peng, XIA Chao-qun, et al. Characterization of microstructure, hydrogen storage kinetics and thermodynamics of a melt-spun $Mg_{86}Y_{10}Ni_4$ alloy[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(13): 6728–6737.
- [29] PALUMBO O, TREQUATTRINI F, PAL N, et al. Hydrogen absorption properties of amorphous $(Ni_{0.6}Nb_{0.4-y}Ta_y)_{100-x}Zr_x$ membranes[J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2017, 27(1): 126–131.
- [30] ZHANG Y, OZAKI T, KOMAKI M, et al. Hydrogen permeation characteristics of vanadium-aluminium alloys[J]. Scripta Materialia, 2002, 47: 601–606.
- [31] LI Xin-zhong, HUANG Fei-fei, LIU Dong-mei, et al. V-Cr-Cu dual-phase alloy membranes for hydrogen separation: An excellent combination of ductility, hydrogen permeability and embrittlement resistance[J]. Journal of Membrane Science, 2017, 524: 354–361.
- [32] GUO Bi-cheng, ZHANG Li-bin, CAO Liang, et al. The correction of temperature-dependent Vickers hardness of cemented carbide base on the developed high-temperature hardness tester[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2018, 255: 426–433.
- [33] YAN Er-hu, HUANG Hao-ran, MIN Ruo-Nan, et al. Design and characterizations of novel Nb-ZrCo hydrogen permeation alloys for hydrogen separation applications[J]. Materials Chemistry and Physics, 2018, 212: 282–291.
- [34] QIN Jia-yao, HAO Chong-yan, WANG Dian-hui, et al. Investigation of adsorption, dissociation, and diffusion properties of hydrogen on the V(100) surface and in the bulk: A first-principles calculation[J]. Journal of Advanced Research, 2020, 21: 25–34.
- [35] 罗 龙, 吴文远, 边 雪, 等. 钒基固溶体贮氢合金的研究进展[J]. 稀有金属, 2017, 41(11): 1265–1272.
- LUO Long, WU Wen-yuan, BIAN Xue, et al. Research progress of vanadium-based solid solution hydrogen storage alloys[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2017, 41(11): 1265–1272.

Effects of (Pd, Mo) doping on structure and hydrogen permeation properties of V solid solutions

WANG Zhong-min^{1,2}, WU Chen-xi^{1,2}, ZHANG Yan-li², LONG Qian-xin², WANG Feng²,
QIAO Tao¹, HUANG Zhi-min², DU Yong³

(1. High-Performance New Material Industry Research Institute,

Guangxi Academy of Sciences, Nanning 530000, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology,

Guilin 541004, China;

3. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Element doping is an effective means to improve the high hydrogen solubility and hydrogen embrittlement of metal vanadium. In this paper, the effect of (Pd, Mo) doping on the structure and hydrogen permeability of V-based solid solution was studied. The results show that the $V_{100-x}Pd_x$ and $V_{100-x}Pd_{x/2}Mo_{x/2}$ ($x=3.125, 6.25$) alloys prepared by arc melting are V-based solid solutions with a V-BCC phase structure. Compared with metal V, the (Pd, Mo) doped solid solution has obvious lattice expansion, and the double-doped $V_{93.75}Pd_{3.125}Mo_{3.125}$ solid solution has the largest lattice expansion rate (0.251%). Doping reduces the hydrogen solubility of metallic vanadium and increases the enthalpy of hydride formation, which is beneficial to improve the hydrogen embrittlement resistance of metallic vanadium. The double-doped $V_{100-x}Pd_{x/2}Mo_{x/2}$ ($x=6.25$) alloy shows good overall hydrogen permeability properties. The $V_{93.75}Pd_{3.125}Mo_{3.125}$ alloy has a higher hydrogen diffusion coefficient ($6.37 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$, 298 K), which is more than 5 times that of single-doped $V_{93.75}Pd_{6.25}$ alloy, and the $V_{93.75}Pd_{3.125}Mo_{3.125}$ alloy also has a high Vickers hardness of 279.66 HV. This study confirms that the V-based solid solution structure can be adjusted through a reasonable selection of elements doping and proportions, and then the overall performance of hydrogen permeation can be adjusted.

Key words: (Pd, Mo) doping; V-based solid solution; hydrogen solubility; H-diffusion coefficient; hydrogen embrittlement resistance

Foundation item: Projects(51961010, 51861006) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project(GuiKe AB182810103) supported by the Guangxi Science and Technology Program, China; Project(GuiKe AD19110010) supported by the Guangxi Science and Technology Base and Talent Project, China; Project(211028-Z) supported by the Guangxi Key Laboratory of Information Materials, China

Received date: 2021-11-04; **Accepted date:** 2021-12-23

Corresponding author: HUANG Zhi-min; Tel: +86-18697952998; E-mail: hzming@163.com

DU Yong; Tel: +86-13974962527; E-mail: yong-du@csu.edu.cn

(编辑 龙怀中)