

一种氢渗透模型的构建及其在 Nb 基渗氢合金中的应用

闫二虎^{1,2,3}, 黄浩然¹, 刘贵仲^{1,2}, 班煜峰¹, 徐 芬^{1,2}, 孙立贤^{1,2}

(1 桂林电子科技大学材料科学与工程学院, 桂林 541004; 2 桂林电子科技大学广西信息材料重点实验室, 桂林 541004;
3 哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

摘要 基于 Fick 第二定律, 推导出了了一种新的氢渗透数学模型, 并成功编制了相应的 Matlab 计算程序。根据该模型, 建立了一种计算 Nb 基渗氢合金氢扩散系数和溶解系数的新方法; 通过对 Nb 基合金在不同温度下的实例计算, 并与实验和文献结果相比较, 证实了本模型的可行性和有效性。

关键词 Fick 第二定律 氢渗透数学模型 氢扩散系数 氢溶解系数
中图分类号: TG139 **文献标识码:** A **DOI:** 10.11896/j.issn.1005-023X.2018.05.006

Construction of a Hydrogen Permeation Model and with an Application to Nb-based Hydrogen Permeable Alloy

YAN Erhu^{1,2,3}, HUANG Haoran¹, LIU Guizhong^{1,2}, BAN Yufeng¹,
XU Fen^{1,2}, SUN Lixian^{1,2}

(1 School of Material Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004;
2 Guangxi Corpuscle Information Material Structure Activity Relation Emphasis Laboratory, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004; 3 School of Material Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

Abstract Based on Fick’s second law, a new mathematical model of hydrogen permeation was derived, and the corresponding Matlab program was compiled successfully. According to this model, a new method for calculating hydrogen diffusion coefficient and solubility coefficient of Nb-based hydrogen permeable alloy was established. Based on the calculated results of Nb-based hydrogen permeable alloy at different temperatures and the comparison with experimental and literature results, the feasibility and effectiveness of the proposed model were verified.
Key words Fick’s second law, mathematical model of hydrogen permeation, hydrogen diffusion coefficient, hydrogen solubility coefficient

0 引言

在过去几十年, 钯及其合金(如 Pd-Ag)由于具有较高的氢渗透选择性、良好的机械和热稳定性及催化活性而得到研究者深入广泛的研究, 成为了目前唯一应用于氢分离领域的商业化的合金膜^[1-5]。然而, 钯资源十分稀缺、价格昂贵, 不适于大规模工业化应用, 亟待开发廉价、高渗氢性能的无钯或少钯的新型氢分离金属膜材料。为了解决上述问题, 氢渗透性能较高的 VB 族金属(Nb、V 和 Ta 等)很快引起了各国学者的重点关注^[6,7-10]。然而, 上述纯金属及其单相合金在渗氢过程中引发的氢脆问题十分严重, 无法应用于氢分离过程^[7,11-13]。因此, 围绕 VB 族金属开发同时具有抗氢脆和高渗氢性能的新型膜材料仍是当今氢能源领域的重要研究方向之一。

2004 年, 日本学者 Hashi 等^[14]首次发现, 由初生固溶体

(Nb,Ti)相和共晶相((Nb,Ti)+TiNi)构成的 Nb-Ti-Ni 系合金(膜)具有较高的氢渗透和抗氢脆性能。其中, 固溶体(Nb,Ti)相是氢的主要扩散通道, 但该相在氢扩散之后脆性较大, 而共晶相((Nb,Ti)+TiNi)的存在恰好解决了氢脆问题。基于此, Hashi 等提出了“多相构成, 功能分担”的渗氢膜设计理念。Hashi 等的文章发表后很快便引起了各国学者的关注, 并掀起了研究多相合金(膜)氢渗透性能的高潮。不久后, 澳大利亚 Dolan^[15]、韩国 Magnone^[16]、日本 Ishikawa^[17]、美国 Kamakoti^[18]以及国内石峰^[19]和王仲民^[20]等的研究陆续发现 Nb-Ti-Co、Nb-Zr-Ni^[21-22]、Nb-Hf-Ni^[23-24]和 Nb-Ti-Fe 合金^[23-24]系也具有较高的氢渗透性能和良好的抗氢脆性能, 并且这些合金的显微组织构成与 Nb-Ti-Ni 合金类似, 均具有上述双相结构。尽管上述学者围绕 VB 族合金的开发和渗氢性能的提高进行了大量的研究并取得了众多成果, 但是关于 VB 族合金渗氢模型的研究仍少有涉及。有学者^[25]试图将

基金项目: 国家自然科学基金(51761009; 51701048; 51671062); 广西自然科学基金(2015GXNSFBA139208; 2016GXNSFAA380166); 桂林电子科技大学研究生教育创新计划项目(2017YJCX116)

闫二虎: 男, 1986 年生, 博士, 副研究员, 硕士研究生导师, 主要研究方向为新能源材料制备和性能 E-mail: yeh@guet.edu.cn
孙立贤: 通信作者, 男, 1962 年生, 博士, 研究员, 博士研究生导师, 研究方向为新能源材料制备和性能 E-mail: sunlx@guet.edu.cn

Pd 合金渗氢模型应用于 VB 族合金的渗氢过程,但是模拟结果与实际结果相差甚远。因此,针对 VB 族合金的渗氢过程建立模型,不仅可以丰富和发展非 Pd 基渗氢模型,也有助于新型渗氢合金的开发和应用。

本工作针对氢分离合金膜的渗氢过程,并结合 Fick 第二定律,首先推导出了氢渗透数学模型,并编制相应的 Matlab 计算程序;而后结合上述数学模型,建立一种计算 Nb 基渗氢合金氢扩散系数和溶解系数的新方法;最后结合该模型对 Nb 基合金进行了不同温度下的实例计算。

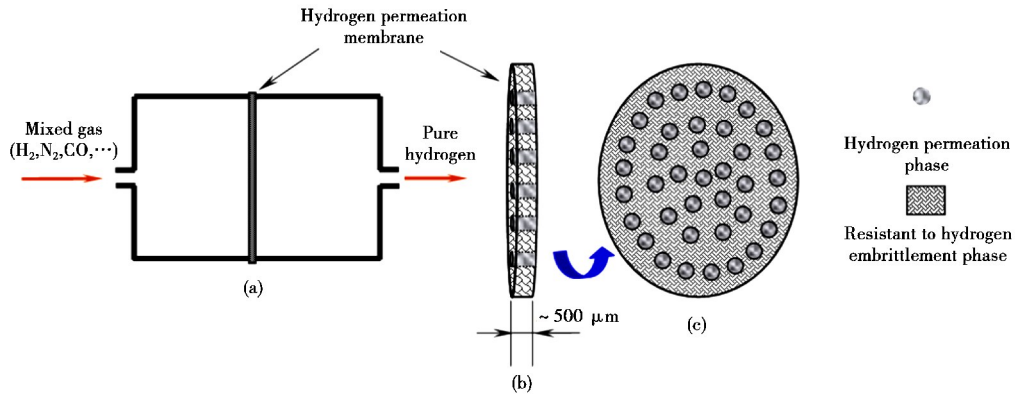


图 1 氢分离合金膜的渗氢过程示意图:(a)氢分离装置示意图,(b)渗氢膜纵截面放大示意图,(c)渗氢膜横截面放大示意图

Fig.1 Schematic diagram of hydrogen separation unit and hydrogen permeable membrane: (a) schematic diagram of hydrogen separation unit, (b) amplified longitudinal section schematic diagram of membrane and (c) amplified transverse section schematic diagram of membrane

渗氢初始时,合金膜上端氢浓度一侧为定值,合金膜片渗透端初始氢浓度为 0,因此,初始条件和边界条件分别设为:

$$C(x, t) = 0 \quad (t < 0, 0 < x < L) \quad (2)$$

$$C(0, t) = C_0 \text{ 和 } C(L, t) = 0 \quad (t > 0) \quad (3)$$

经过一段时间后,氢扩散达到稳态值(合金膜内部沿 x 方向的浓度梯度为常数,不随时间而发生变化),此时渗氢膜片后端的氢渗透流量 J 达到稳定值 J_∞ ,称之为稳态流量,此时根据 Fick 第二定律可得: $J_\infty = -D \frac{C_0}{L}$,将该式代入到 t 时刻下的氢渗透流量表达式 $J_t = -D \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=L}$ 中,得出:

$$J_t = J_\infty \cdot \frac{L}{C_0} \cdot \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=L} \quad (4)$$

为了将时间参数 t 引入到式(4)中,对式(1)~式(3)进行拉普拉斯变换,可以得出:

$$\frac{d^2 \bar{C}}{dx^2} - \frac{S}{D} \bar{C} = 0 \quad (5)$$

$$\bar{C} = \frac{C_0}{S}, x = 0 \quad (6)$$

$$\bar{C} = 0, x = L \quad (7)$$

式中: $\bar{C}$ 是经过拉普拉斯变换后的氢浓度分布函数; S 为拉普拉斯变换参数。由上述初始条件和边界条件可得:

$$\bar{C}(x, t) = A(S) e^{-(S/D)^{1/2} \cdot x} + B(S) e^{(S/D)^{1/2} \cdot x} \quad (8)$$

式中: $A(S)$ 及 $B(S)$ 为待定系数,代入边界条件式(6)和式(7),得出 $A(S)$ 和 $B(S)$ 值后代入式(8),可以得出:

$$\bar{C}(x, S) = C_0 \cdot \frac{1}{S} \cdot e^{-(S/D)^{1/2} \cdot x} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} e^{-(S/D)^{1/2} \cdot 2nL} -$$

1 氢渗透数学模型的构建

Nb 基合金膜的渗氢过程示意图如图 1 所示。该过程中,假设合金膜的厚度为 L ,氢的浓度为 C ,距氢分离合金膜(图 1)水平距离为 x ,膜上、下两端的浓度分别为 C_0 和 C_1 ,上、下两侧压力分别为 P_u 和 P_d , t 为时间,氢在合金膜内侧的扩散系数和溶解系数分别为 D 和 K ,氢在合金膜内部的扩散规律符合一维稳态扩散,用 Fick 第二定律可以表示为:

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} \quad (1)$$

$$C_0 \cdot \frac{1}{S} \cdot e^{(S/D)^{1/2} \cdot x} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} e^{-(S/D)^{1/2} \cdot 2(n+1)L} \quad (9)$$

对式(9)进行拉普拉斯逆变换得出:

$$\frac{C(x, t)}{C_0} = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \operatorname{erfc} \frac{x + 2nL}{2\sqrt{Dt}} - \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \operatorname{erfc} \frac{2(n+1)L - x}{2\sqrt{Dt}} \quad (10)$$

式中: $C(x, t)$ 表示在 t 时刻合金渗氢膜片上任意位置 x 处的氢浓度。由式(4)和式(10)得出:

$$\frac{J_t}{J_\infty} = \frac{2L}{\sqrt{\pi Dt}} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \exp\left[-\frac{(2n+1)^2 L^2}{4Dt}\right] \quad (11)$$

设 $\tau = D \cdot t / L^2$, τ 为时间量纲参数,则式(11)转化为:

$$\frac{J_t}{J_\infty} = \frac{2}{\sqrt{\pi \tau}} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \exp\left[-\frac{(2n+1)^2}{4\tau}\right] \quad (12)$$

至此,将参数 τ 引入式(12)中。根据式(12)编制 Matlab 程序,作出其流量-时间曲线,如图 2 所示。由图 2 可看出,曲线并不符合实际中的氢渗透流量曲线。这是因为 J_t/J_∞ 代表瞬间氢渗透流量和最终稳态氢渗透流量的比率,当时间 t 足够长时,上述二者之间的比率应趋于 1,即瞬间氢渗透流量逐渐逼近于最终稳态氢渗透流量。而图 2 中,当 $\tau > 0.5$ 以后, J_t/J_∞ 值逐渐下降并偏离 1,瞬间氢渗透流量逐渐偏离最终稳态氢渗透流量,这是由于式(12)中的系数 $(-1)^n$ 导致曲线下降,故式(12)并不合理,还需要进一步修正。

2 模型参数的修正

借鉴文献[26]中的求解思路,首先对式(4)及边界条件

式(6)及式(7)进行拉普拉斯变换,得到式(5)的通解:

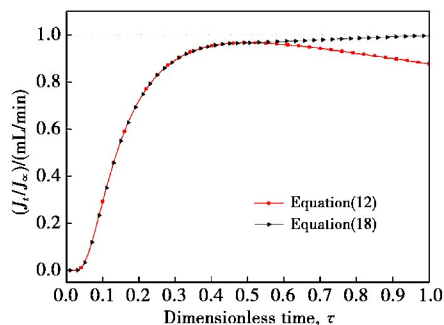


图2 氢渗透流量随时间的变化曲线

Fig.2 The curve of hydrogen permeation flux with the change of time

$$\bar{C}(x, P) = A(P) \sinh[x \sqrt{P/D}] + B(P) \cosh[x \sqrt{P/D}] \quad (13)$$

P 为氢的压力,求解出待定系数 $A(P)$ 和 $B(P)$ 后,连同边界条件代入式(13),整理得出:

$$\begin{aligned} \bar{C}(x, P) = & -\frac{C_0}{P} \cdot \frac{\cosh[L \sqrt{P/D}]}{\sinh[L \sqrt{P/D}]} \sinh[x \sqrt{P/D}] + \\ & \frac{C_0}{P} \cdot \frac{\cosh[L \sqrt{P/D}]}{\sinh[L \sqrt{P/D}]} \cosh[x \sqrt{P/D}] \\ = & \frac{C_0 \cdot \sinh[(L-x) \sqrt{P/D}]}{P \cdot \sinh[L \sqrt{P/D}]} \end{aligned} \quad (14)$$

对式(14)进一步推导并利用泰勒级数 $\frac{1}{1-x} = \sum_{n=0}^{\infty} x^n$ ($|x| < 1$),式(14)可改写为:

$$\bar{C}(x, P) = \frac{C_0}{P} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \{ (x + 2nL) \cdot \exp[-\sqrt{P/D}] - \exp[(x - (2n+2)L) \cdot \sqrt{P/D}] \} \quad (15)$$

对式(15)进行拉普拉斯逆变换并对其等号两边关于 x 求导得出:

$$\left. \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \right|_{x=L} = \frac{2C_0}{\sqrt{\pi D t}} \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left[-\frac{(2n+1)^2 L^2}{4Dt} \right] \quad (16)$$

联立式(16)和式(4)可得出:

$$\begin{aligned} \frac{J_t}{J_\infty} = \frac{L}{C_0} \cdot \left. \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \right|_{x=L} &= \frac{L}{C_0} \cdot \\ & \frac{2C_0}{\sqrt{\pi D t}} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left[-\frac{(2n+1)^2 L^2}{4Dt} \right] \\ &= \frac{2L}{\sqrt{\pi D t}} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left[-\frac{(2n+1)^2 L^2}{4Dt} \right] \end{aligned} \quad (17)$$

又因 $\tau = D \cdot t / L^2$,则式(17)转化为:

$$\frac{J_t}{J_\infty} = \frac{2}{\sqrt{\pi \tau}} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left[-\frac{(2n+1)^2}{4\tau} \right] \quad (18)$$

比较式(18)和式(12)可以发现: $(-1)^n$ 项往往会使氢渗透曲线发散(n 为无量纲常数)。通过式(18)计算作图,所得到的氢渗透曲线如图2所示,由图2可以看出,当时间 t 足够长时,瞬间氢渗透流量逐渐逼近于最终稳态氢渗透流量,与实际氢渗透流量变化趋势相吻合。

通过分析图2还可以看出,根据理论模型(式(18))计算出的氢渗透曲线的初始上升部分近似线性变化,根据这一特

征,本实验尝试用氢渗透曲线的拐点切线方程来描述这一特征部分,从而建立起计算氢扩散系数以及溶解系数的方法,进而分析氢渗透机理。

首先考察位于渗氢曲线初始上升部分的拐点坐标,即 $(\tau_i, J_i/J_\infty)$ 。对式(18)左右两侧取二次导,即 $\frac{\partial^2 (J_t/J_\infty)}{\partial \tau^2} = 0$,并取第一项近似精确,即 $n=1$,化简得出氢渗透曲线上的拐点坐标为 $\left(\frac{3\sqrt{6}}{6}, 0.244 \right)$ 。将拐点坐标代入式(18),求出渗透曲线的拐点切线方程:

$$\frac{J_t}{J_\infty} \approx 5.922\tau - 0.299 \quad (19)$$

将式(19)与图2氢渗透曲线的初始部分共同绘于图3,由图3可以看出,在 $0.069 < \tau < 0.130$ 时二者符合较好,这说明,只要已知实测曲线上位于该区间内部的一系列点,即 $(\tau_1, J_{t1}), (\tau_2, J_{t2}), (\tau_3, J_{t3}) \dots (\tau_n, J_{tn})$,便可求解每一个点所对应的氢扩散系数,即 $D_1, D_2, D_3 \dots D_n$ 。对上述数值求和并取平均值,则可以求出平均氢扩散系数 D 。实际上,氢渗透曲线和拐点切线相交点只有一个,即渗氢曲线的拐点,此处的氢渗透特性既满足氢渗透曲线方程又满足拐点切线方程。上述分析结果说明,相对于拐点切线上的其他点,位于拐点处的实测值更能反映出氢渗透时的一系列特征。将拐点的横坐标代入 $\tau = D \cdot t / L^2$,则可以得出:

$$D = \frac{3\sqrt{6}}{6} \times \frac{L^2}{t} \quad (20)$$

式中: L 为氢分离膜的厚度, t 为合金膜氢渗透曲线拐点处所对应的时间。由于该时间对应拐点处的横坐标,故本文称此种方法为“拐点-切线法”。由式(20)可以先求解出氢扩散系数 D ,而后根据氢渗透系数 $(\Phi = D \cdot K)$ 反算出氢溶解系数 K 。

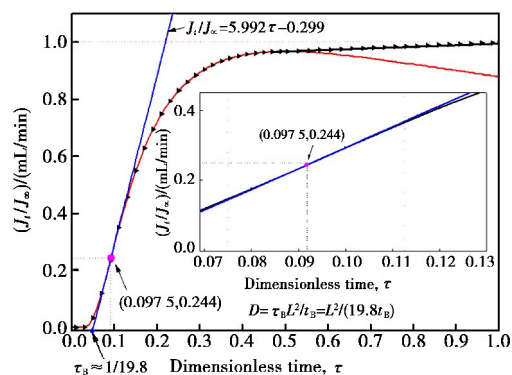


图3 氢渗透曲线的拐点切线方程及其拐点坐标

Fig.3 The tangent equation and coordinate of inflection point on hydrogen permeation curve

3 氢渗透模型在 Nb 基渗氢合金中的应用

本文构建的氢渗透模型可以计算氢在合金膜中的氢扩散系数,该计算结果的误差也是本文需重点考虑的一个方面。本文结合 Nb₁₉Ti₄₀Ni₄₁ 合金在实际渗氢过程中的氢渗透性曲线,并结合“时间-滞后法”^[27]和“PCT 溶解-扩散法”^[28]来比较本文计算模型的精度。

图 4 给出了 Nb₁₉Ti₄₀Ni₄₁ 合金在 673 K 下的实测氢渗透性曲线,为便于比较,将式(20)计算出的理论氢渗透曲线同绘于图 4 中,可以看出,二者吻合较好,说明本文建立的模型是合理有效的。此外,从渗氢曲线中还可以看出,氢渗透过程在开始阶段渗透合金膜的流量较小,这一过程主要与合金膜上下表面的氢吸附和解吸附有关。一般来讲,氢气通过合金膜有以下七个过程^[13-17]:(1)氢气首先自由扩散到致密金属膜表面;(2)氢分子在金属表面吸附解离成氢原子;(3)氢原子溶解吸附于金属膜基体中;(4)氢原子扩散穿过合金膜;(5)氢原子在合金膜下表面反吸附;(6)氢原子在金属膜下表面重新结合成氢分子;(7)氢分子从金属膜表面脱附。表面的钯膜对氢渗透过程的影响较大,因为只有被催化分解成为原子状态的氢,才能扩散透过钯膜。对于上述七个过程,一般来讲,当合金膜较薄时,渗氢流量由“氢原子于膜上端的溶解反应”控制;相反,当薄膜较厚时,渗氢流量由“氢原子扩散穿过合金膜”控制。本文中合金膜的厚度为 0.7 mm,因此,氢原子扩散为主要的制约因素,即上述过程(4)。伴随着合金膜表层催化的氢原子浓度越来越大,合金膜中的氢溶解度随之增大,渗透过合金膜中的氢流量逐渐增加,最后达到平衡稳态值,如图 4 所示。在此过程中,氢渗透曲线对应的拐点坐标可依据式(19)来求解,即为(125,0.244);“时间-滞后法”对应曲线上的坐标为(212,0.63),将上述值分别代入各自的氢扩散系数计算式(表 1)中,可以分别得出三种方法计算的氢扩散系数分别为 $3.295 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ 、 $3.321 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ 和 $3.21 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$,如表 1 所示。由表 1 可看出,本文“拐点-切线法”相对于“时间-滞后法”和“PCT 溶解-扩散法”的误差分别为 0.78% 和 2.5%,由此可以推断出利用“拐点-切线法”

表 1 三种方法计算的氢扩散系数对比(673 K)

Table 1 Comparison of hydrogen diffusion coefficient calculated by three different methods(673 K)

Calculation method	Inflection point method (this work)	Time-lag method ^[27]	PCT solution diffusion method ^[28]
Formula	$D = \frac{3\sqrt{6}}{6} \times \frac{L^2}{t}$	$D = \frac{L^2}{6t_B}$	$D = \frac{\Phi}{K}$
$D/(10^{-10} \text{ m}^2/\text{s})$	3.295	3.321	3.21
Calculation error	—	0.78%	2.5%

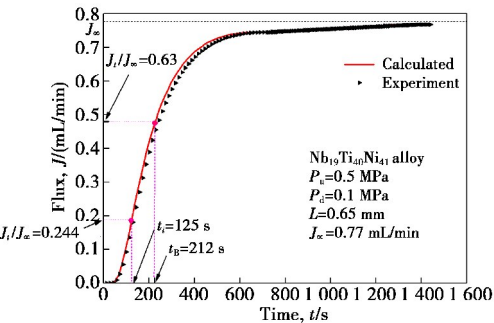


图 4 Nb₁₉Ti₄₀Ni₄₁ 合金的计算与实验氢渗透曲线对比图(673 K)
Fig.4 Comparison of calculated and experimental hydrogen permeation flux of Nb₁₉Ti₄₀Ni₄₁ alloy (673 K)

来计算氢扩散系数是合理有效的。

4 结语

- (1)本文针对VB族合金中的氢渗透过程,结合 Fick 第二定律,对其进行拉普拉斯变换,最终构建了氢渗透数学模型,并编制了相应的 Matlab 计算程序。
- (2)氢渗透数学模型中,(-1)ⁿ 项往往会使得氢渗透曲线发散,通过对氢渗透数学模型的进一步推导,得出了一种计算氢扩散系数的新方法“拐点-切线法”。
- (3)结合 Nb 基合金的实际渗氢曲线,对本文的渗氢数学模型进行了验证,并与“时间-滞后法”和“PCT 溶解-扩散法”相互比较,三者吻合较好,证实了本文模型的可行性和有效性。

参考文献

- 1 Pati S, Jat R A, Anand N S, et al. Pd-Ag-Cu dense metallic membrane for hydrogen isotope purification and recovery at low pressures [J].Journal of Membrane Science,2017,522:151.
- 2 Chen J, Zhu M. Progress in research of hydrogen storage materials with high capacity[J].Materials China,2009,28(5):1(in Chinese). 陈军,朱敏.高容量储氢材料的研究进展[J].中国材料进展,2009,28(5):1.
- 3 潘洪革.多结构、多形貌、多尺度铁氧化物/碳锂离子电池负极材料 [C]//第七届中国储能与动力电池及其关键材料学术研讨与技术交流会.桂林,2015:62.
- 4 Pişkin F, Akyıldız H, Öztürk T. Ti modified Pd-Ag membranes for hydrogen separation[J].International Journal of Hydrogen Energy, 2015,40:7553.
- 5 李星国,谢镭,曲江兰,等.纳米结构储氢材料的合成和性能研究 [C]//第七届中国功能材料及其应用学术会议.长沙,2010:437.
- 6 Li X Z, Huang F F, Liu D M, 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.
- 7 Dolan M D. Non-Pd BCC alloy membranes for industrial hydrogen separation[J].Journal of Membrane Science,2010,362:12.
- 8 Paglieri S N, Pal N K, Dolan M D, et al. Hydrogen permeability, thermal stability and hydrogen embrittlement of Ni-Nb-Zr and Ni-Nb-Ta-Zr amorphous alloy membranes [J]. Journal of Membrane Science,2011,378:42.
- 9 Yukawa H, Tsukada C, Nambu T, et al. Hydrogen solubility and permeability of V-W-Mo alloy membrane for hydrogen separation and purification [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 580: S386.
- 10 Hashi K, Ishikawa K, Matsuda T, et al. Hydrogen permeation characteristics of (V, Ta)-Ti-Ni alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2005, 404: 273.
- 11 Basile A, Iuliani A. Advances in hydrogen production, storage and distribution [M].England: Woodhead Publishing, 2014: 341.
- 12 Wu Z F. Fabrication and characterization of Pd/porous TiAl alloy composite membrane for hydrogen separation [D].Changsha: Central South University of Technology, 2008(in Chinese). 武治锋.Pd/多孔 TiAl 合金复合透氢膜制备与性能研究 [D].长沙:中南工业大学, 2008.
- 13 Jeon S I, Magnone E, Park J H, et al. The effect of temperature and pressure on the hydrogen permeation through Pd-coated Ti₂₆Ni₂₁-V₅₃ alloy membrane under different atmospheres [J]. Materials Let-

- ters, 2011, 65: 2495.
- 14 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: 215.
 - 15 Dolan M D, Kellam M E, McLennan K G, et al. Hydrogen transport properties of several vanadium-based binary alloys[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38: 9794.
 - 16 Magnone E, Jeon S, Parka J H, et al. Relationship between microstructure and hydrogen permeation properties in the multiphase Ni₂₁-Ti₂₃Nb₅₆ alloy membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2011, 384: 136.
 - 17 Hashi K, Ishikawa K, Matsuda T, et al. Microstructure and hydrogen permeability in Nb-Ti-Co multiphase alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2006, 425: 284.
 - 18 Kamakoti P, Sholl D S. Towards first principles-based identification of ternary alloys for hydrogen purification membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2006, 279: 94.
 - 19 Shi F, Song X P. Effect of Hf/Ni ratio on microstructure and hydrogen permeation of Nb-Hf-Ni ternary alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509: L134.
 - 20 Liu F, Wang Z M, Huang H W, et al. Phase structure and hydrogen diffusion properties of Nb-Ti-Ni alloys[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2012, 43(9): 82 (in Chinese).
刘菲, 王仲民, 黄贺伟, 等. Nb-Ti-Ni 体系合金的结构及其氢渗透性能[J]. 中南大学学报自然科学版, 2012, 43(9): 82.
 - 21 Takano T, Ishikawa K, Matsuda T, et al. Hydrogen Permeation of eutectic Nb-Zr-Ni alloy membranes containing primary phases[J]. Materials Transactions, 2004, 45: 3360.
 - 22 Ishikawa K, Takano T, Matsuda T, et al. High hydrogen permeability in the Nb-Zr-Ni eutectic alloy containing the primary body-centered-cubic(Nb, Zr) phase[J]. Applied Physics Letters, 2005, 87: 819061.
 - 23 Shi F. Microstructure and hydrogen permeability of Nb₄₀ Hf₃₀ Ni₃₀ ternary alloy[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35: 10556.
 - 24 Shi F, Song X P. Effect of niobium on the microstructure, hydrogen embrittlement, and hydrogen permeability of Nb_x Hf_{(1-x)/2} Ni_{(1-x)/2} ternary alloys[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35: 10620.
 - 25 Yan E H, Sun L X, Xu F, et al. Changes in microstructure, solidification path and hydrogen permeability of Nb-Hf-Co alloy by adjusting Hf/Co ratio[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41: 1391.
 - 26 Li Y F. Feature of penetration of hydrogen in steel and the researches on the mechanism of the coating oxygen permeation resistance[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2012 (in Chinese).
李勇峰. 氢在钢中的渗透特性及镀层阻氧渗透机理的研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2012.
 - 27 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.
 - 28 Ishikawa K, Seki Y, Kita K, et al. Hydrogen permeation in rapidly quenched amorphous and crystallized Nb₂₀ Ti₄₀ Ni₄₀ alloy ribbons[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36: 1784.

(责任编辑 李 敏)

(上接第 718 页)

- 9 Zhao X, Ran F, Shen K, et al. Facile fabrication of ultrathin hybrid membrane for highly flexible supercapacitors via in-situ phase separation of polyethersulfone[J]. Journal of Power Sources, 2016, 329: 104.
- 10 Xing Baolin, Huang Guangxu, Chen Lunjian, et al. Current situation and prospect of research on electrode materials for supercapacitor[J]. Materials Review A: Review Papers, 2012, 26(10): 21 (in Chinese).
邢宝林, 黄光许, 谌伦建, 等. 超级电容器电极材料的研究现状与展望[J]. 材料导报: 综述篇, 2012, 26(10): 21.
- 11 Yang Y, Shen K, Liu Y, et al. Novel hybrid nanoparticles of vanadium nitride/porous carbon as an anode material for symmetrical supercapacitor[J]. Nano-Micro Letters, 2017, 9(1): 6.
- 12 Luan F, Wang G, Ling Y, et al. High energy density asymmetric supercapacitors with a nickel oxide nanoflake cathode and a 3D reduced graphene oxide anode[J]. Nanoscale, 2013, 5(17): 7984.
- 13 Frackowiak E, Beguin F. Electrochemical storage of energy in carbon nanotubes and nanostructured carbons[J]. Carbon, 2002, 40(10): 1775.
- 14 Wang X, He T, Cheng B, et al. Synthesis and tribological properties study of nano-ordered mesoporous carbon[J]. Journal of Chongqing University of Technology (Natural and Science), 2016, 30(2): 47 (in Chinese).
王祥洲, 何天稀, 陈波水, 等. 纳米介孔碳的制备及其摩擦学性能研究[J]. 重庆理工大学学报(自然科学版), 2016, 30(2): 47.
- 15 Li X, Wang B, Liu Z. Research progress in preparation, characterization and properties of graphene[J]. Materials Review A: Review Papers, 2012, 26(1): 61 (in Chinese).
- 16 N. 兴鳌, 王博琳, 刘忠儒. 石墨烯的制备、表征与特性研究进展[J]. 材料导报: 综述篇, 2012, 26(1): 61.
- 17 Feng C, Wu A, Huang H. Recent progress of N-doped porous carbon materials with applications to supercapacitor electrode[J]. Materials Review A: Review Papers, 2016, 30(1): 143 (in Chinese).
冯晨辰, 吴爱民, 黄昊. 超级电容器电极用 N-掺杂多孔碳材料的研究进展[J]. 材料导报: 综述篇, 2016, 30(1): 143.
- 18 Liu C, Tan Y, Liu Y, et al. Microporous carbon nanofibers prepared by combining electrospinning and phase separation methods for supercapacitor[J]. Journal of Energy Chemistry, 2016, 25(4): 587.
- 19 Zhao X, Wang N, Tan Y, et al. High rate capability and long cycle-life of nickel oxide membrane electrode incorporated with nickel and coated with carbon layer via in-situ supporting of engineering plastic for energy storage application[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 710: 72.
- 20 Fan H, Ran F, Zhang X, et al. Easy fabrication and high electrochemical capacitive performance of hierarchical porous carbon by a method combining liquid-liquid phase separation and pyrolysis process[J]. Electrochimica Acta, 2014, 138: 367.
- 21 Huang L, Li C, Shi G. High-performance and flexible electrochemical capacitors based on graphene/polymer composite films[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(4): 968.
- 22 Zhang Q G, Deng C, Soyekwo F, et al. Sub-10 nm wide cellulose nanofibers for ultrathin nanoporous membranes with high organic permeation[J]. Advanced Functional Materials, 2016, 26(5): 792.
- 23 Wang D W, Li F, Liu M, et al. 3D aperiodic hierarchical porous graphitic carbon material for high-rate electrochemical capacitive energy storage[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2008, 47(2): 373.

(责任编辑 李 敏)