

# 透氢钯复合膜的原理、制备及表征<sup>\*</sup>

黄彦<sup>\*\*</sup> 李雪 范益群 徐南平

(南京工业大学化学化工学院 南京 210009)

**摘 要** 钯及其合金膜由于具有透氢性好和耐高温的特点,除了用作氢气分离和纯化器外,还可以用作脱氢、制氢等反应的反应器,以实现反应和分离的一体化,并提高转化率和选择性。本文综述了钯基复合膜的原理、制备及表征,并重点介绍了本研究组的光催化镀膜工艺。

**关键词** 钯膜 钯合金膜 复合膜 透氢膜 膜反应器

中图分类号: O614.8; TB383 文献标识码: A 文章编号: 1005-281X(2006)02/3-0230-09

## Palladium Based Composite Membranes: Principle, Preparation and Characterization

Huang Yan<sup>\*\*</sup> Li Xue Fan Yiqun Xu Nanping

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

**Abstract** Owing to their perfect hydrogen permeability and thermostability, palladium and palladium alloy membranes have been used as hydrogen separator and purifiers, and they can serve as membrane reactors for reactions such as dehydrogenation and hydrogen production, which integrates the reaction with separation and enhances the conversion and selectivity. The principle, preparation and characterization of the palladium-based composite membranes are reviewed, and a novel photocatalytic deposition technique in our research group is highlighted for membrane preparation.

**Key words** palladium membrane; palladium alloy membrane; composite membrane; hydrogen permeation membrane; membrane reactor

我国面临着严峻的能源问题,主要是能源利用效率低和过分依赖煤炭导致环境污染严重。2003年,我国能源消费总量为 16.8 亿吨标准煤,占世界的 11%,其中煤炭占 67.1%,原油占 22.7%,天然气占 2.8%,可再生能源占 7.3%。全国 90%的二氧化硫排放、大气中 70%的烟尘是燃煤造成的。因此,开发洁净能源、提高能效,是国家的重大战略需求。众所周知,氢作为一种能源有许多优点,如燃烧性能好、燃烧速度快、无毒、清洁等。氢能通过燃料电池可以方便地转化成电能,具有较高的能源效率。它还是一种理想的车用能源,国际上公认氢燃料汽车将是未来解决城市大气污染的最重要途径之一。与

矿物能源不同,氢能是可再生的,它无疑是人类的未来能源<sup>[1]</sup>。

氢的分离有膜法、变压吸附(PSA)法、深冷法等,其中膜分离技术具有投资省、占地少、能耗低、操作方便等特点<sup>[2]</sup>。可用于氢气分离的有机膜包括聚酰胺、聚砜、醋酸纤维、聚酰亚胺等;无机膜有金属钯及其合金膜、质子电子混合导体膜<sup>[3-7]</sup>、分子筛膜(包括沸石分子筛膜<sup>[8,9]</sup>和碳分子筛膜<sup>[10,11]</sup>)、纳米孔碳膜<sup>[12]</sup>、超微孔无定形氧化硅膜等<sup>[13]</sup>。金属钯及其合金膜是最早研究用于氢气分离的无机膜<sup>[14]</sup>,也可能是目前用于气体分离的唯一商业化的无机膜<sup>[15]</sup>。早在 1866 年, Graham<sup>[16]</sup>就发现了钯膜的优

收稿: 2005 年 2 月, 收修改稿: 2005 年 6 月

\* 国家 973 项目(No. 2003CB615707)、国家自然科学基金(No. 20576055)和江苏省自然科学基金项目(No. BK2005113)资助

\*\* 通讯联系人 e-mail: huangy @njut.edu.cn

良透氢性,并利用钯膜提纯氢气。前苏联学者 Gryaznov 等在钯及钯合金膜方面做了大量的工作<sup>[17-20]</sup>。最早商品化的钯基透氢膜是 40 多年前 Johnson Matthey 公司开发的 Pd-Ag (Pd 77 atom %, Ag 23 atom %) 合金膜管<sup>[21, 22]</sup>。目前,钯合金膜仍被大量用于氢气纯化,以得到高纯氢,膜一般采用滚轧法制备。膜的厚度多在 50—100 $\mu\text{m}$ <sup>[23]</sup>,过薄则无法维持足够的稳定性和机械强度;但膜过厚则成本急剧增加,并会降低膜的透氢率。为解决这一矛盾,研究者把目光投向了钯复合膜。膜的厚度可减少至 10 $\mu\text{m}$  甚至更薄,透氢量更是提高了一个数量级<sup>[24]</sup>。Langley 等<sup>[25]</sup>较早地开展了钯/多孔陶瓷复合膜透氢的研究。1988 年, Uemiyama 等<sup>[26]</sup>用化学镀的方法把钯沉积到多孔玻璃上。次年,他们利用这种复合膜进行了水煤气转化反应,发现反应的转化率超过了平衡转化率<sup>[27]</sup>。此后, Uemiyama 等在钯及钯合金膜方面做了很多研究工作<sup>[28-31]</sup>。钯复合膜研究在我国起步较晚,直到 1990 年后才有少量文献报道<sup>[32]</sup>。

## 1 钯膜透氢理论

氢气很容易透过钯膜,而其他气体则不可透过。正是这一特性,使钯膜成为优良的氢气分离器和纯化器。特别是有些工业领域需要超纯氢气,例如半导体业的 MOCVD 工艺。当然,如果钯膜有缺陷或膜的密封不良,氢气的纯度就会下降。钯膜选择性通常用同温同压下氢气与氮气渗透通量的比值 ( $H_2/N_2$ ) 来表示,完全致密钯膜的选择性为无穷大。

通常认为,氢气透过钯膜的过程包含以下 5 个步骤<sup>[33]</sup>,如图 1 所示:

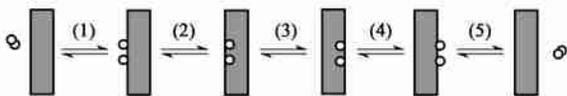


图 1 氢透过钯膜的溶解扩散机理示意图

Fig. 1 Mechanism of hydrogen permeation through palladium membrane

- (1) 氢分子在钯膜表面化学吸附并解离;
- (2) 表面氢原子溶解于钯膜;
- (3) 氢原子在钯膜中从一侧扩散到另一侧;
- (4) 氢原子从钯膜析出,呈化学吸附态;
- (5) 表面氢原子化合成氢分子并脱附。

除以上 5 个步骤外, Ward 和 Dao<sup>[34]</sup>还补充了另两个过程:第一步,氢分子穿过膜的表面气层运动到膜表面;最后一步,氢分子从钯膜脱附后,穿过膜表

面气层离开钯膜。与以上广为接受的“溶解-扩散”模式不同,也曾有人提出一种“质子-电子”的钯膜透氢模式<sup>[35]</sup>。

氢在钯膜中的渗透通量通常用下式表述:

$$J = F(P_r^n - P_p^n) \quad (1)$$

其中,  $J$  是渗透通量,  $F$  是渗透系数;  $P_r$  和  $P_p$  分别是膜滞留 (retentate) 侧和渗透 (permeate) 侧的氢气压,  $n$  是压力指数。须注意的是,当膜的两侧不是纯氢时,  $P_r$  和  $P_p$  均是指氢的分压。由于氢气渗透的驱动力在于膜两侧氢的压力差,压力差越大,渗透通量越高。要提高压力差,一方面可以增大滞留侧(或进气侧)的压力以提高  $P_r$ ;另一方面可以通过真空泵等降低渗透侧(或出气侧)压力以降低  $P_p$ <sup>[36, 37]</sup>,或者在渗透侧用其它气体吹扫。吹扫气 (sweeping gas) 可以是惰性气体,如氮气、氩气等,亦可以是水蒸汽,后者不会造成分离困难<sup>[38]</sup>。如果在膜的渗透侧通入氧气或空气吹扫时,可以燃烧氢气获得热量,并使渗透侧氢气的压力  $P_p$  降到接近于 0,从而提高了膜的渗透通量<sup>[39]</sup>。

式(1)中渗透系数  $F$  又可表示为:

$$F = \frac{Q}{l} \quad (2)$$

其中,  $Q$  是膜的渗透性,  $l$  表示膜厚度。很明显,减小膜厚度不仅可以节约贵金属钯,而且是提高氢渗透通量的有效手段。但是膜越薄,在高温下越易产生膜缺陷<sup>[40]</sup>。关于膜的透氢动力学已有更详细的文献<sup>[33, 34]</sup>。

如图 1 所示,氢在膜表面的吸附、脱附和膜体相中的扩散都可能影响氢的渗透性,究竟哪个才是速率控制步骤,要根据膜的具体情况而定。大多数情况下,氢原子在钯膜中的体相扩散速率最慢,被认为是速率控制步骤。此时,氢的渗透性完全由氢原子在钯膜中的扩散速率决定,渗透通量将遵循 Sievert 定律,压力指数  $n = 0.5$ 。这样,式(1)、(2)中的氢渗透通量  $J$ 、渗透系数  $F$ 、渗透性  $Q$  可分别表示为  $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ 、 $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}^{0.5})$ 、 $\text{mol}/(\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}^{0.5})$ 。由于膜通量  $J$ 、渗透系数  $F$ 、渗透性  $Q$  都可以被称作“渗透率”,读者可以通过其计量单位加以区分。

钯膜渗透率的测量主要有单气体法 (single-gas method) 和混合气法 (mixing-gas method)。前者分别采用纯氢和惰性气体 (如氮、氩、氦等) 在一定温度和压力下测量各自膜通量,后者通常采用纯氢或氢与惰性气体的混合气通入滞留侧,在膜的渗透侧用大量惰性气体吹扫以造成膜两侧的氢压差。对于耐压

的复合钯膜,显然单气体法更为简便。在采用混合气法时,沿吹扫气流的方向,膜渗透侧的氢气分压是逐渐增加的,例如在吹扫气的入口处,膜渗透侧的氢气分压最小。氢可以从复合膜的钯膜一侧进料,也可以从载体一侧,但由于载体有扩散阻力,这两种做法是有区别的,吹扫气应选在钯膜侧<sup>[41]</sup>。在钯膜渗透率的测试中采用氢和惰性气体之外的其它气体时要格外注意,因为某些气体可能会使钯膜中毒(如 H<sub>2</sub>S)或表面积炭(如烃类),导致膜渗透率下降,这方面的内容将另文介绍。

当钯膜足够薄时,由于体相扩散速率相对提高,氢在膜表面的吸附、脱附、溶解、析出过程开始同时影响其渗透率, $n$ 将介于 0.5—1 之间;当氢的渗透率完全由表面过程控制时, $n=1$ 。绝大多数情况下,可以把  $n$  值是否等于 0.5 作为判断表面过程是否开始影响钯膜透氢率的依据。

问题是,究竟钯膜要薄到什么程度,氢在膜表面的吸附、脱附等因素才开始影响氢的渗透率?这个标准很难确定,特别是膜表面受到污染时,情况就更复杂<sup>[42-46]</sup>。Dittmeyer 等<sup>[41]</sup>比较了不同厚度钯复合膜的大量文献结果,认为当膜厚度在 4—5 $\mu\text{m}$  以下时, $n$ 接近于 1。Uemiya 等<sup>[47]</sup>认为体相扩散作为速率控制步骤可持续到钯膜厚度低于 10 $\mu\text{m}$ 。Ward 和 Dao<sup>[34]</sup>通过模型计算,认为在膜厚度低于 10 $\mu\text{m}$ ,特别是当氢分压较低或有载体存在时,实验测得的透氢率往往比理论值低,其中一个重要因素是外部气体传质的阻力,包括氢分子穿过膜的表面气层运动到膜表面的阻力,以及透过钯膜后的氢脱附后再穿过膜表面气层的阻力;假如没有外部传质阻力,即使薄到 1 $\mu\text{m}$  的洁净钯膜,其体相扩散依然是透氢的速率控制步骤。Hurlbert 和 Konecny<sup>[36]</sup>曾测试了 10—150 $\mu\text{m}$  厚的钯膜透氢率(350—500 $\mu\text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ ),测得的压力指数  $n=0.68$ ;Morreale 等<sup>[48]</sup>测定了厚度高达 1 000 $\mu\text{m}$  的钯膜在 350—900 $^\circ\text{C}$  及 0.1—2.76MPa 的透氢率,测得的压力指数  $n=0.62$ 。Morreale 等的这一结果有些出人意外,但也由此可见钯膜透氢动力学的复杂性。

温度也是影响氢气渗透通量的主要因素,高温有利于氢的渗透。假设膜的压力指数不随温度变化,那么温度  $T$  与氢对钯膜的渗透性  $Q$  的关系符合阿仑尼乌斯(Arrhenius)定律:

$$Q = Q_0 e^{\frac{E_A}{RT}} \quad (3)$$

这里, $Q_0$ 代表指前因子(pre-exponential factor), $E_A$

代表渗透活化能, $R$ 代表气体常数(8.31J/mol K), $T$ 代表绝对温度。钯及其合金膜的透氢活化能在许多文献中都有报道,尽管膜的制备方法、组成、厚度、测定的温度压力范围有如此大的区别,但大多数情况下  $E_A$  都在 10—20kJ/mol。以下列出了一些文献中报道的  $E_A$  值(kJ/mol):15.67<sup>[49]</sup>、15.5<sup>[50]</sup>、18.56<sup>[51]</sup>、13.90<sup>[52]</sup>、11.92<sup>[36]</sup>、12.81<sup>[53]</sup>、20.5<sup>[37]</sup>、13.81(13.41)<sup>[48]</sup>、10<sup>[71]</sup>、11—12<sup>[54]</sup>、12.3<sup>[55]</sup>、10.7<sup>[47]</sup>、23<sup>[56]</sup>、6.6<sup>[57]</sup>。Elkina 等<sup>[58]</sup>报道了氢气压力对透氢活化能的影响。

纯钯膜在 300 $^\circ\text{C}$  以下工作时,会面临氢脆问题<sup>[3,37,59]</sup>。避免钯膜氢脆的一种重要方法是在金属钯中引入其它金属形成钯合金,例如,钯-银、钯-铂合金膜可在室温下避免氢脆现象<sup>[21,60,61]</sup>。用钯合金膜代替钯膜,不仅可以解决氢脆问题、降低成本,而且许多合金膜的透氢率接近甚至超过纯钯膜,已商业化的钯银膜无疑是最成功的例子,其它还有钯钇 Pd-Y(Y:10wt%)、钯钌 Pd-Ru(Ru:6wt%)、钯铈 Pd-Ce(Ce:8mol%)、钯铜 Pd-Cu(Cu:40wt%)等。

## 2 膜的载体

目前钯膜的研究工作大都集中在钯复合膜<sup>[38]</sup>。可用于钯膜的载体很多,主要有:多孔陶瓷(如 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub> 等)<sup>[62-64]</sup>,多孔玻璃<sup>[26,27,39,65,66]</sup>,不锈钢烧结材料<sup>[67-75]</sup>,分子筛<sup>[76]</sup>,致密金属(如钨、钼、钒、合金等)<sup>[77-79]</sup>。Enick 等<sup>[80]</sup>和 Zhang 等<sup>[81]</sup>还以质子-电子混合导体透氢材料 Ba-Y-Ce-O 为镍膜的载体,制备了高温(>700 $^\circ\text{C}$ )水煤气变换反应的膜反应器。在已报道的钯复合膜研究中,陶瓷载体是使用最多的,这显然归功于其优异的稳定性和广泛的市场来源等。它的缺点是易碎、不易密封、不易与其它部件连接等,而且陶瓷载体与钯膜的热膨胀系数(thermal expansion coefficient)相差较大,当温度变化过快时易造成膜破裂<sup>[71,82]</sup>。针对这些缺点,不锈钢烧结金属载体受到了重视。但是,它大大逊色的耐氢脆、耐高温、耐腐蚀性也造成了新的问题,特别是在积炭性气氛中可能会发生粉尘化腐蚀(metal dusting)<sup>[83]</sup>;况且不锈钢烧结材料由于是多孔的,其腐蚀速度远快于相应的无孔不锈钢<sup>[84-87]</sup>。另外,钯膜和金属载体在高温下长时间直接接触会造成金属间的相互扩散(intermetal diffusion)<sup>[88]</sup>,而且温度越高,金属间的相互扩散越明显。载体元素进入钯膜往往会降低膜的透氢率,钯膜向载体扩散则会造成膜的破裂。所以,在烧结金属载体和钯膜之

间,仍然必须有一层多孔陶瓷层<sup>[83, 89-91]</sup>,如图 2 所示,这显然重新面临热膨胀系数的匹配问题。

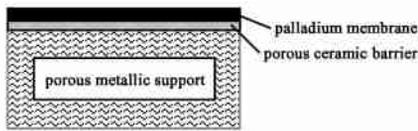


图 2 负载在多孔金属载体的钯复合膜示意图<sup>[83]</sup>

Fig. 2 Illustration of composite palladium membrane on porous metallic support<sup>[83]</sup>

尽管钯及其合金作为透氢材料吸引了人们最多的注意力,但钯的透氢能力却不是金属中最强的<sup>[92]</sup>。一些金属如 Zr、Nb、Ta、V 都有比钯更高的透氢性,它们还有一个有别于其它金属的有趣现象:透氢率随温度的升高而下降。除透氢率远高于钯膜之外,它们的机械强度也更好。但是,它们的金属膜都有一个显著的缺点,就是表面易氧化,所形成的氧化层非常稳定,妨碍了氢与金属的接触与氢在膜表面的化学吸附,从而使其透氢率迅速下降。如果在这些金属的两个表面都镀一层极薄的钯膜就可以解决这个问题<sup>[93]</sup>,这样就形成了夹层型或“三明治”型复合膜,如图 3 所示。即使最外层的钯膜有缺陷,也不

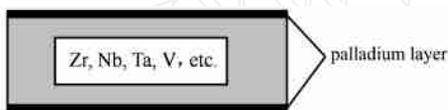


图 3 夹层型钯复合膜示意图

Fig. 3 Illustration of the sandwich-type composite palladium membrane

会造成其它气体的漏过。不幸的是,这种夹层型复合膜是钯膜直接与金属接触,在高温下长时间使用时,显然难免金属间的相互扩散,正如多孔金属载体型钯复合膜所遇到的难题一样。Ozaki 等<sup>[78]</sup>对 Pd/V-15Ni 夹层型复合膜在 300 下测定了两个星期,发现其透氢率没有显著变化。Buxbaum 等<sup>[92]</sup>推测,当钯膜涂层达 1 $\mu$ m 厚时,这种夹层型复合膜可在 550 以下工作 3 年,但这一推测未有实验结果印证。理论上,如果钯扩散入 Zr、Nb、Ta、V 等金属并形成合金,并不会对膜的透氢率造成太大问题,因为这些合金本身也有很好的透氢性。但是金属间的这种相互扩散显然会降低钯层的保护效果。Edlund 等<sup>[94]</sup>研究了 Pd/V 夹层型复合膜,发现 700 时金属间扩散快速发生,金属间的相互扩散在氢气气氛中速度更快,同时其透氢率也快速下降。针对这一问题,他们建议在钯层和钒层之间再涂一层多孔氧化

铝隔离层。但是,这就对钯保护层的致密性提出了很高的要求,因为钯层出现了缺陷时,氧气可能穿过钯缺陷和多孔氧化铝层把整个钒层氧化。高的钯层致密性势必要求钯层有足够的厚度,同时也增加了镀钯的难度。因此,Edlund 等<sup>[94]</sup>的这一建议仍无法解决夹层性复合膜的根本问题。

### 3 膜的制备

文献报道的钯复合膜制备方法很多,有化学镀 (electroless plating)、化学气相沉积法 (chemical vapor deposition)<sup>[60, 95-97]</sup>、物理气相沉积法 (physical vapor deposition)<sup>[40, 41, 68, 98-101]</sup>、电镀法 (electroplating)<sup>[45, 102]</sup>、溅射法 (sputtering)<sup>[82, 103]</sup>、堵孔法<sup>[104]</sup>等。当然,膜的制备过程也可以包含两种或更多种方法<sup>[150]</sup>。以上提到的这些制膜方法具有各自的优缺点,应根据实际情况和条件来选用。本文将重点介绍化学镀法及一种新型的光催化沉积法 (photocatalytic deposition, PCD)。合金铸造与滚轧 (alloy casting and rolling) 技术<sup>[105-109]</sup>在制造无载体的钯合金膜时被广泛采用,但它显然不适用于制备负载型的复合膜。

#### 3.1 化学镀

化学镀也被称为无电镀、液相外延,是在无外加电流的情形下,利用自催化反应还原金属盐成膜。该法能够在形状复杂的表面沉积厚度均匀的钯膜,而且操作简单,在钯复合膜制备中应用最为广泛,被公认为制备致密钯膜最成功的方法之一。有关化学镀的文献浩如烟海,在此笔者不一一列出,值得一提的是 Mallory 和 Hajdu 编著的《Electroless Plating: Fundamentals and Applications》一书<sup>[110]</sup>。下面以制备纯钯复合膜为例简要介绍最典型的化学镀工艺。

##### 3.1.1 载体清洗,除去表面的油污及灰尘

一般可用洗涤剂、稀酸、稀碱、过氧化氢等清洗,最后用醇、酮等有机溶剂和水清洗。此外,将陶瓷载体采用化学剂浸蚀处理,可以增加载体表面的粗糙度,从而增强膜的附着力,如氧化铝载体可以用 HF、NH<sub>4</sub>F、NaOH 浸蚀处理。如果要将钯膜直接镀到金属载体上,则要将金属载体用酸浸泡以除去表面氧化层,清洗后也要立即镀膜;如果金属载体表面的亲水性不够好,则要用铬酸、硫酸或表面活性剂处理<sup>[111]</sup>。金属或导电性载体则省略以下的 3.1.2—3.1.4 步骤。

3.1.2 将载体浸入 SnCl<sub>2</sub>/HCl 溶液进行敏化后冲洗载体上的 SnCl<sub>2</sub> 会水解成复杂组成的胶体,如

$\text{Sn}(\text{OH})_{1.5}\text{Cl}_{0.5}$ <sup>[71]</sup>, 这些胶体将有利于钯膜的牢固附着。要注意  $\text{SnCl}_2$  敏化剂能被空气氧化, 光照还会加速氧化反应, 所以敏化液应现配现用, 否则要将它用惰性气体保护<sup>[112]</sup>。

### 3.1.3 将载体浸入 $\text{PdCl}_2/\text{HCl}$ 溶液进行活化

此时载体表面胶体的  $\text{Sn}^{2+}$  会还原  $\text{Pd}^{2+}$ , 使载体表面产生钯粒:  $\text{Sn}^{2+} + \text{Pd}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+} + \text{Pd}$ 。冲洗。

### 3.1.4 重复 3.1.2 和 3.1.3 操作以得到更多钯粒

活化后的载体在空气中干燥后, 表面的钯粒可能会被氧化成  $\text{PdO}$  甚至  $\text{PdO}_2$ <sup>[113]</sup>。前者在镀液中仍会被还原, 但后者的形成意味着这部分钯粒对化学镀不起催化作用。

### 3.1.5 将活化后的载体浸入镀液并保持一定的温度, 加入还原剂后化学镀钯开始

镀钯液一般含有  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 、EDTA、高浓度氨水, pH 在 10 以上。还原剂则是胼  $\text{N}_2\text{H}_4$  (又称联氨)。化学镀钯的反应式为:



### 3.1.6 根据镀膜厚度, 必要时更换镀液, 最后将所得到的复合膜反复清洗、干燥

在不破坏钯膜情况下, 膜的厚度可以根据镀膜前后载体的增重及膜的几何面积来计算; 但是, 由于钯可能沉积在载体孔内或镀膜后载体清洗不彻底, 造成钯膜的厚度被过高估计。当载体形状不够规则时, 膜的面积会有计算误差。如果载体表面凹凸不平, 则会造成膜的实际面积远大于其几何面积, 造成膜厚度被高估。显然, 将膜破坏, 并用金相显微镜、电子显微镜等测定则更为精确。

Pagliari 等<sup>[40]</sup> 认为传统的  $\text{SnCl}_2/\text{PdCl}_2$  的预处理工艺中所引入的少量锡会降低钯膜的耐高温性, 因为锡的熔点较低。化学镀过程中, 将载体的另一侧浸泡于高浓度的盐或其他溶液将有助于减少膜缺陷, 这是由于浓溶液的反渗透作用使缺陷处的水分渗透到浓溶液中, 从而相对提高了缺陷处的 Pd 离子浓度<sup>[63, 114, 115]</sup>。化学镀技术除用于制备钯复合膜以外, 还可用于修补钯膜的缺陷<sup>[116, 117]</sup>。采用化学镀法制备合金膜时, 往往先镀一种金属, 然后再镀另一种金属, 最后进行煅烧处理, 以使其充分合金化。镀膜的顺序对膜的性能也会有影响。例如, Keuler 等<sup>[118]</sup> 以一种氧化铝和 YSZ (yttria-stabilized zirconia) 所构成的载体制备了钯银合金膜, 发现先镀钯再镀银时, 钯能够嵌入载体孔内至少 3—4 $\mu\text{m}$ , 煅烧后合金膜的组成不均匀; 反之, 先镀银后镀钯时, 就可以避免这种情

况。在化学镀钯膜工艺的改进方面, 我国大连化物所也作了许多研究工作<sup>[119—121]</sup>。

## 3.2 电镀

电镀法是用直流电电解镀液, 在阴极载体上沉积金属或金属合金。该方法设备简单, 膜厚度可通过电镀时间和电流强度加以控制, 制备的钯膜具有良好延展性。但在制备合金膜时, 会出现组分分布不均的问题。Kikuchi<sup>[27]</sup> 曾以多孔玻璃为载体, 用电镀法制备了 Pd-Cu 合金膜。传统电镀法所制备的钯膜主要沉积在基体表面, 而没有渗入孔内。Nam 等<sup>[45]</sup> 在制膜装置中加入真空系统, 改进后有部分钯沉积在载体孔内, 钯膜致密程度高、厚度不足 1 $\mu\text{m}$ 。制备的 Pd-Ni 合金在 550 时的透氢率为  $8.46 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ , 选择性达 4 700。

## 3.3 化学气相沉积 (CVD)

化学气相沉积过程是分子水平上的气-固相反应。在一定反应温度下, 气相中的金属化合物分解, 并在载体上成核、生长而形成薄膜。CVD 法操作复杂, 反应条件苛刻。近些年来用 CVD 法制备钯及其合金膜的工作越来越多, 制备的钯膜一般超薄, 厚度多在 3 $\mu\text{m}$  以下。Yan 等<sup>[60]</sup> 在  $-\text{I}_2\text{O}_3$  载体上制得 3 $\mu\text{m}$  厚钯膜, 其透氢率在 300 时约为  $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \text{ s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ , 选择性超过 1 000。Xomeritakis 等<sup>[96]</sup> 以片式  $-\text{Al}_2\text{O}_3$  为载体 (孔径为 4nm) 制备了 0.5—1 $\mu\text{m}$  厚的超薄钯膜, 其选择性为 100—1 000, 透氢速率受表面过程控制, 透氢活化能为  $38 \pm 2 \text{ kJ/mol}$ 。他们发现 CVD 反应温度、原料浓度以及载体表面的质量是镀钯膜的最重要因素, 透氢率随钯晶粒的增大而增大。

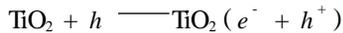
## 3.4 物理气相沉积 (PVD)

物理气相沉积是制备金属及其合金膜的常用方法, 在高真空下蒸发金属, 冷凝在低温载体表面形成薄膜。这种方法过程简单、沉积速度快、膜厚易于控制。但是 PVD 的致密性往往较差。Baker 等<sup>[122]</sup> 在聚合物载体上制备了超薄钯膜。Jayaraman 等<sup>[123]</sup> 在多孔陶瓷载体上制备了厚度低于 0.5 $\mu\text{m}$  的超薄钯膜, 发现制膜的关键在于基体粗糙度及沉积温度。

## 3.5 光催化沉积 PCD

南京工业大学的徐南平研究组首次采用 PCD 法来制备钯膜<sup>[124—126]</sup>。根据能带理论, 当半导体表面受光辐射时, 价带电子会跃迁到导带产生电子-空穴对, 而激发的电子可以将半导体表面的金属离子还原<sup>[127—140]</sup>。以钯离子在  $\text{TiO}_2$  表面的光催化还原为例, 反应过程可表示为:

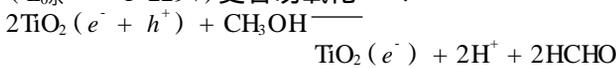
(1)  $\text{TiO}_2$  表面吸收紫外光产生电子-空穴对:



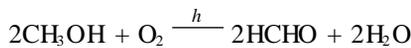
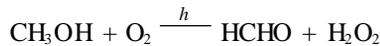
(2)  $\text{TiO}_2$  表面的空穴具有极强的氧化性,在没  
有其它还原剂时,可以分解水并放出氧气。



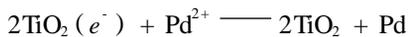
实验中选择甲醇作为光催化反应的添加剂,主  
要基于两点原因:首先,甲醇 ( $E_{0\text{甲醇}} = -0.232$ ) 比水  
( $E_{0\text{水}} = -1.229\text{V}$ ) 更容易氧化<sup>[141]</sup>:



其次,反应体系中的甲醇还可能消除镀液中的  
氧气,促进钯的沉积<sup>[142]</sup>。可能的反应式如下<sup>[143]</sup>:



(3) 钯离子捕获电子而被还原。



钯膜的 formation 过程如图 4 所示,总的反应式可表  
示为:

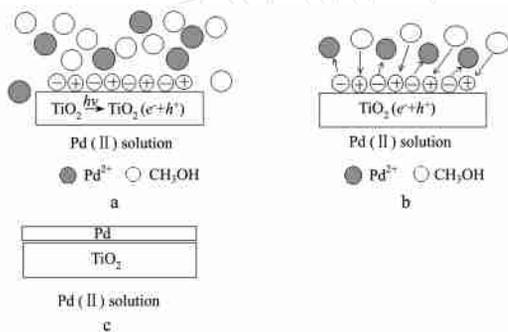
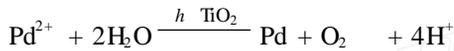


图 4 PCD 法镀钯膜的过程示意图:(a)  $\text{TiO}_2$  表面在紫外  
灯的照射下,产生电子-空穴对;(b) 甲醇被空穴氧化, $\text{Pd}^{2+}$   
被电子还原并沉积在  $\text{TiO}_2$  表面;(c) 被还原的金属 Pd  
不断沉积在  $\text{TiO}_2$  表面,当  $\text{TiO}_2$  表面完全被钯覆盖时,光催化  
反应终止

Fig. 4 Scheme of palladium membrane formation by PCD  
technique:(a) Photo induced creation of electron-hole pairs in  
 $\text{TiO}_2$ ;(b) Methanol is oxidized by the hole, and  $\text{Pd}^{2+}$  is  
reduced by the electron and deposited over  $\text{TiO}_2$ ;(c) The reduced palladium  
is depositing on  $\text{TiO}_2$  until the surface of  $\text{TiO}_2$  is completely  
covered and the photocatalytic reaction stopped

锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  由于其出色的光催化活性,被选  
作膜的载体。反应条件以镀液 pH 值在 3—3.5、甲  
醇浓度在 40v/v % 为宜,反应过程只需 18min。该法

所镀钯膜仅厚约 0.1 $\mu\text{m}$ ,几乎是报道钯膜中最薄的。  
但是钯膜的透氢选择性较差,PCD 技术还需要改进  
和完善。此外,该方法还可以用来取代传统化学镀  
烦琐的  $\text{SnCl}_2/\text{PdCl}_2$  预活化工艺<sup>[144]</sup>。

## 4 膜的表征

钯及其合金膜的表征手段通常有扫描电子显微  
镜(SEM)、原子力显微镜(AFM)、金相显微镜  
(metallography)、X 射线晶体衍射(XRD)、电子能谱  
(XPS 及 AES)、X 射线能量色散谱(EDS)、电子探针  
X 射线显微分析(EPMA)等。

XRD 可用于表征钯及其合金膜的晶相,特别是  
判断合金膜中合金是否形成、是否均相的有力手段。  
根据 Scherr 公式,它还可以被用于测量金属晶粒的  
大小<sup>[145,146]</sup>。当膜的厚度很薄或膜的缺陷较多时,载  
体的衍射峰也会显现。例如,当载体为  $\text{ZrO}_2$  时,其  
衍射峰非常密集,将会重合或掩盖钯膜的衍射峰。  
SEM 几乎是用来表征钯膜使用最多的手段之一,优  
点是景深大,薄膜材料表面有较大的凸凹不平时也  
能得到清晰的图像,可以获得膜表面的形貌、表面洁  
净度、粗糙度、粒径、膜缺陷等丰富的信息,分析膜的  
断面时可以分析膜的厚度、膜层孔隙(气泡)、膜层的  
均匀度、针孔、膜与载体的结合情况等。其背散射  
backscattered electron (BSE) 电镜照片除得到以上信  
息外,还可以定性分析元素的分布情况<sup>[96,147,148]</sup>,  
因为背散射电子的发射强度与样品的平均原子序数  
有关,原子序数越大,成像颜色越浅。一般情况下,  
复合膜载体材料(如  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$  等)的平  
均原子数要远小于钯、银、铂、钨、铈等膜层材料,  
BSE 照片将可以显示出强烈的颜色对比。EDS 和  
EPMA 配合 SEM 更可以给出定量分析结果,得出元  
素的分布信息,例如金属间相互扩散情况。AFM 是  
分析载体和膜表面粗糙度的有力手段。XPS 和 AES  
可以给出膜表面的成分、元素价态信息。在研究合  
金膜时,它们是分析膜表面偏析的重要手段。要强  
调的是<sup>[149]</sup>,XPS 和 AES 在金属中的探测深度分别为  
2—4nm 和 1—3nm,所得到的仅仅是金属表面的信  
息。用金相显微镜可以得到许多类似于 SEM 的信  
息,分析效果取决于样品研磨与抛光的质量。金相  
显微镜受放大倍数的限制,只能用来测量较厚膜层  
的厚度和观察表面组织的概貌、大尺寸的晶粒和较  
大的缺陷<sup>[150]</sup>。总之,采用多种表征手段进行分析,  
不仅可以得到更丰富的信息,还可以把不同表征手  
段得到的交叉信息互相印证,以增加结论的可靠性。

钯膜在载体上的附着力是影响钯复合膜稳定性和寿命的一个重要因素。特别是钯复合膜用作膜反应器时,催化剂直接与膜接触往往会增大膜破损的机会。如果催化剂装在载体与膜相反的一侧,则反应压力对膜的机械强度将是一个考验;况且,为了达到更好的透氢效果,反应压力越高越有利。除镀膜工艺之外,载体表面的形貌对膜的附着力也有重大影响。例如 Collins 等<sup>[41]</sup>用化学镀法在管状陶瓷载体上制备钯膜时,发现大的载体孔径会对钯膜产生更强的附着力。一般而言,钯或钯合金在载体孔内嵌得越深,膜的附着力就会越强,但会造成膜透氢率的下降。测定钯膜附着力的专门测试方法未有报道,但可借鉴涂膜和漆膜的附着力测试方法<sup>[151-153]</sup>,如刀割法、刮除法、粘结力法、胶带法等。本实验室测试了十字划格法、拉力法、耐压法、热震法与氢脆法,其中除热震法之外,它们都对所测试的钯膜样品给出了相互一致的结果<sup>[154]</sup>。

## 5 小 结

人们对能源和环保问题日益关注,一个“氢经济”的时代即将来临。钯与钯合金膜作为优良的氢气分离和纯化器,正成为世界各国研究的热点,新的研究工作主要集中在开发高稳定性、高透氢性的钯合金复合膜。本文对钯复合膜的透氢理论、膜层材料、膜载体材料、复合膜的制备及表征等研究现状进行了综述。

### 参 考 文 献

- [1] 毛宗强(Mao Z Q). 氢能—21 世纪的绿色能源(Hydrogen: The Green Energy of 21st Century). 北京: 化学工业出版社(Beijing: Chem. Ind. Press), 2004. 1—18
- [2] 王宝珠(Wang B Z). 石油与天然气化工(Chem. Eng. Oil Gas), 1997, 26(1): 22—30
- [3] Norby T. Solid State Ionics, 1999, 125(1/4): 1—11
- [4] Guan J, Dorris S E, Balachandran U, et al. Solid State Ionics, 1998, 110(3/4): 303—310
- [5] Dionysiou D D, Qi X, Lin Y S, et al. J. Membr. Sci., 1999, 154: 143—153
- [6] Qi X, Lin Y S. Solid State Ionics, 2000, 130(1/2): 149—156
- [7] Li L, Iglesia E. Chem. Eng. Sci., 2003, 58(10): 1977—1988
- [8] Dong J, Wegner K, Lin Y S. J. Membr. Sci., 1998, 148(2): 233—241
- [9] Jeong B H, Sotowa K I, Kusakabe K. J. Membr. Sci., 2003, 224(1/2): 151—158
- [10] 徐海全(Xu H Q), 刘家琪(Liu J Q), 姜中义(Jiang Z Y). 化工进展(Chem. Ind. Eng. Progr.), 2000, 4: 17—20
- [11] Lagorsse S, Magalhães F D, Mendes A. J. Membr. Sci., 2004, 241(2): 275—287
- [12] Rao M B, Sircar S. J. Membr. Sci., 1996, 110(1): 109—118
- [13] Lin Y S. Sep. Pur. Tech., 2001, 25: 39—55
- [14] Hsieh H P. Catal. Rev. -Sci. Eng., 1991, 33: 1—70
- [15] Nunes S P, Peinemann K V. Membrane Technology. Weinheim: Wiley-VCH, 2001. 39
- [16] Graham T. Philos. Trans. R. Soc. London, 1866, 156: 415—426
- [17] Borekov G K, Gryaznov V M. Kinet. Catal., 1973, 14: 711—713
- [18] Karavanov A N, Gryaznov V M. Kinet. Catal., 1984, 25: 56—60
- [19] Gryaznov V M, Smirnov V S. Kinet. Catal., 1977, 18: 485—489
- [20] Gryaznov V M. Plat. Met. Rev., 1986, 30: 68—72
- [21] Shu J, Neste A V, Kaliaguine S. Can. J. Chem. Eng., 1991, 69(5): 1036—1060
- [22] Grashoff G J, Pilkington C E, Corti C W. Plat. Met. Rev., 1983, 23: 157—168
- [23] Pöschmann T. US 6 503 348, 2003
- [24] Huang Y, Höllein V, Dittmeyer R. Application of Membrane Technology in Industry. Frankfurt am Main, Germany, 2002
- [25] Langley R C, Myers M, Myers H. US 3 428 476, 1969
- [26] Uemiyama S, Kude Y, Sugino K, et al. Chem. Lett., 1988, 10: 1687—1690
- [27] Kikuchi E, Uemiyama S, Sato N, et al. Chem. Lett., 1989, 3: 489—492
- [28] Uemiyama S, Sato N, Ando H, et al. Ind. Eng. Chem. Res., 1991, 30: 585—589
- [29] Uemiyama S, Kato W, Uyama A, et al. Sep. Purif. Tech., 2001, 22/23: 309—317
- [30] Uemiyama S, Sato N, Ando H, et al. Appl. Catal. A, 1991, 67: 223—230
- [31] Kikuchi E, Enoto Y, Kajiwara M, et al. Catal. Today, 2000, 56: 75—81
- [32] 李安武(Li A W), 熊国兴(Xiong G X), 郑禄彬(Zheng L B). 化学进展(Prog. Chem.), 1994, 6(2): 141—150
- [33] Barrer R M. Diffusion in and Through Solids. London: Cambridge Univ. Press, 1951
- [34] Ward T L, Dao T. J. Membr. Sci., 1999, 153(2): 211—231
- [35] 施力(Shi L), 张星(Zhang X), 李承烈(Li C L)等. 功能材料(Funct. Mater.), 1994, 5: 475—480
- [36] Hurlbert R C, Konecny J O. J. Chem. Phys., 1961, 34(2): 655—658
- [37] Katsuta H, Farraro R J, McLellan R B. Acta Metallurgica, 1979, 27: 1111—1114
- [38] Hughes R. Membr. Tech., 2001, 131: 9—13
- [39] Gobina E, Hou K, Hughes R. Chem. Eng. Sci., 1995, 50(14): 2311—2319
- [40] Paglieri S N, Foo K Y, Way J D. Ind. Eng. Chem. Res., 1999, 38: 1925—1936
- [41] Dittmeyer R, Höllein V, Daub K. J. Mol. Catal. A, 2001, 173: 135—184
- [42] Collins J P, Way J D. Ind. Eng. Chem. Res., 1993, 32(12): 3006—3013

- [43] Yamakawa K, Ege M, Ludescher B, et al. *J. Alloys Comp.*, 2003, 352: 57—59
- [44] Wang D, Flanagan T B, Shanahan K L. *J. Alloys Comp.*, 2004, 372: 158—164
- [45] Jung S H, Kusakabe K, Mrooka S, et al. *J. Membr. Sci.*, 2000, 170: 53—60
- [46] Nam S E, Lee S H, Lee K H. *J. Membr. Sci.*, 1999, 153(2): 163—173
- [47] Uemiyama S, Sato N, Ando H, et al. *J. Membr. Sci.*, 1991, 56: 303—313
- [48] Morreale B D, Ciocco M V, Enick R M, et al. *J. Membr. Sci.*, 2003, 212 (1/2): 87—97
- [49] Koffler S A, Hudson J B, Ansell G S. *Trans. AIME*, 1969, 245: 1735—1740
- [50] Balovnev Y A. *Russ. J. Phys. Chem.*, 1974, 48: 409—410
- [51] Davis W D. US Atomic Energy Commission Report. No. KAHL-1227, 1954
- [52] Yamakawa K, Ege M, Ludescher B, et al. *J. Alloys Comp.*, 2001, 321(1): 17—23
- [53] Holleck G L. *J. Phys. Chem.*, 1970, 74(3): 503—511
- [54] Weyten H, Luyten J, Keizer K, et al. *Catal. Today*, 2000, 56 (1/3): 3—11
- [55] Li A, Liang W, Hughes R. *J. Membr. Sci.*, 2000, 165(1): 135—141
- [56] Jayaraman V, Lin Y S. *J. Membr. Sci.*, 1995, 104(3): 251—262
- [57] Ackerman F J, Koskinas G J. *J. Chem. Eng. Data*, 1972, 7 (1): 51—55
- [58] Elkina I B, Meldon J H. *Desalination*, 2002, 147: 445—448
- [59] Paglieri S N, Way J D. *Sep. Pur. Methods*, 2002, 31(1): 1—169
- [60] Yan S, Maeda H, Kusakabe K, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1994, 33: 616—622
- [61] Kandasamy K, Lewis F A, Sakamoto Y, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, 1999, 24(8): 759—761
- [62] 徐南平(Xu N P), 邢卫红(Xing W H), 赵宜江(Zhao Y J). *无机分离膜技术与应用(Separation Technology and Application of Inorganic Membranes)*. 北京: 化学工业出版社(Beijing: Chem. Ind. Press), 2003. 1—9
- [63] Pan X, Xiong G, Sheng S, et al. *Chem. Commun.*, 2001, 2536—2537
- [64] Pan X, Xiong G, Sheng S, et al. *Sep. Pur. Tech.*, 2003, 32(1/3): 265—270
- [65] Yeung K L, Sebastian J M, Varma A. *Catal. Today*, 1995, 25 (3/4): 231—236
- [66] Schramm O, Seidel-Morgenstern A. *Chem. Eng. Sci.*, 1999, 54 (10): 1447—1453
- [67] Wang D, Tong J, Xu H, et al. *Catal. Today*, 2004, 93/95: 689—693
- [68] Li A, Liang W, Hughes R. *J. Membr. Sci.*, 1998, 149(2): 259—268
- [69] Lee D W, Lee Y G, Nam S E, et al. *J. Membr. Sci.*, 2003, 220(1/2): 137—153
- [70] Shu J, Grandjean B P A, Kaliaguine S, et al. *Catal. Today*, 1995, 25(3/4): 327—332
- [71] Ma Y H, Mardilovich P P, She Y. US 6 152 987, 2000
- [72] Mardilovich P P, She Y, Ma Y H, et al. *AIChE J.*, 1998, 44 (2): 310—322
- [73] Höllein V, Thornton M, Quicker P, et al. *Catal. Today*, 2001, 67(1/3): 33—42
- [74] Dittmeyer R, Höllein V, Quicker P, et al. *Chem. Eng. Sci.*, 1999, 54(10): 1431—1439
- [75] Nam S E, Lee K H. *J. Membr. Sci.*, 2000, 170(1): 91—99
- [76] Morón F, Pina M P, Urriolabeitia E, et al. *Desalination*, 2002, 147(1/3): 425—431
- [77] Peachey N M, Snow R C, Dye R C. *J. Membr. Sci.*, 1996, 111 (1): 123—133
- [78] Ozaki T, Zhang Y, Komaki M, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2002, 28(3): 297—302
- [79] Zhang Y, Ozaki T, Komaki M, et al. *J. Alloys Comp.*, 2003, 356/357: 553—556
- [80] Enick R, Morreale B, Hill J, et al. *Advances in Hydrogen Energy*. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2000. 93—100
- [81] Zhang G, Dorris S E, Balachandran U, et al. *Solid State Ionics*, 2003, 159(1/2): 121—134
- [82] 赵宏宾(Zhao H B), 熊国兴(Xiong G X), Brunner H, et al. *中国科学B辑(Sci. Chin. B)*, 1999, 29(2): 174—180
- [83] Dittmeyer R, Hock M, Huang Y, et al. DE 10 322 715A1, 2004
- [84] Szakalos P, Pettersson R, Hertzman S. *Corrosion Sci.*, 2002, 44 (10): 2253—2270
- [85] Lin C Y, Tsai W T. *Mater. Chem. Phys.*, 2003, 82(3): 929—936
- [86] Stevens K J, Levi T, Minchington I, et al. *Mater. Sci. Eng. A*, 2004, 385(1/2): 292—299
- [87] Hänsel M, Boddington C A, Young D J. *Corrosion Sci.*, 2003, 45(5): 967—981
- [88] Huang Y, Dittmeyer R, Klapper K, et al. Development of composite palladium membrane on sinter-metal support with ceramic barrier. (submitted)
- [89] Huang Y, Dittmeyer R. 6th International Conference on Catalysis in Membrane Reactors. Lahnstein, Germany, 2004
- [90] Shu J, Adnot A, Grandjean B P A, et al. *Thin Solid Films*, 1996, 286(1/2): 72—79
- [91] Jantsch U, Lupton D, Gesel T. US 6 761 755 B2, 2004
- [92] Buxbaum R E, Marker T L. *J. Membr. Sci.*, 1993, 85: 29—38
- [93] Makrides A C, Wright M A, Jewett D N. US 3 350 846, 1967
- [94] Edlund D J, McCarthy J. *J. Membr. Sci.*, 1995, 107: 147—153
- [95] Jun C S, Lee K H. *J. Membr. Sci.*, 2000, 176(1): 121—130
- [96] Xomeritakis G, Lin Y S. *J. Membr. Sci.*, 1996, 120: 261—272
- [97] Xomeritakis G, Lin Y S. *AIChE J.*, 1998, 44(1): 174—182
- [98] Salazar K V, Carroll D W, Trkula M, et al. *Appl. Surf. Sci.*, 2003, 214(1/4): 20—26
- [99] McCool B, Collins J P, Way J D. *Proc. 5th Int. Conf. Inorg. Membr.* (ed. Nakao S D). Nagoya, 1998. 678
- [100] Yeung K L, Arvind V. *AIChE J.*, 1995, 41(9): 2131—2139

- [101] Li A, Liang W Q, Hughes R. *Catal. Today*, 2000, 56: 45—51
- [102] Itoh N, Tomura N, Tsuji T, et al. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2000, 39(1/2): 103—111
- [103] Ying J Y, Bryden K J. *Mat. Sci. Eng. A*, 1995, 204(1/2): 140—145
- [104] Jun C S, Lee K L. *J. Membr. Sci.*, 1999, 157: 107—115
- [105] Tosti S. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2003, 28(12): 1445—1454
- [106] Nishimura C, Komaki M, Hwang S, et al. *J. Alloys Comp.*, 2002, 330/332: 902—906
- [107] Tosti S, Bettinali L, Violante V. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2000, 25(4): 319—325
- [108] Tosti S, Bettinali L, Castelli S, et al. *J. Membr. Sci.*, 2002, 196(2): 241—249
- [109] Gülzow E, Schulze M, Wagner N, et al. *Fuel Cells Bull.*, 1999, 2(15): 8—12
- [110] *Electroless Plating: Fundamentals and Applications* (eds. Mallory G O, Hajdu J B). Orlando, FL: AESF Press, 1990
- [111] Ocken H, Lister D H. *Thin Solid Films*, 1989, 171: 313—322
- [112] Cohen R L, West K W. *J. Electrochem. Soc. Electrochem.*, 1972, 119(4): 433—438
- [113] Shu J, Grandjean B P A, Ghali E, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 1993, 140(11): 3175—3180
- [114] Souleimanova R S, Mukasyan A S, Varma A. *Sep. Pur. Tech.*, 2001, 25(1/3): 79—86
- [115] Souleimanova R S, Mukasyan A S, Varma A. *J. Membr. Sci.*, 2000, 166(2): 249—257
- [116] 李安武(Li A W), 熊国兴(Xiong G X), Hughes R. *中国科学 B 辑*(*Sci. Chin. B*), 1999, 29(2): 169—173
- [117] Li A, Liang W, Hughes R. *Sep. Pur. Tech.*, 1999, 15(2): 113—119
- [118] Keuler J N, Lorenzen L, Sanderson R D, et al. *Thin Solid Films*, 1999, 347(1/2): 91—98
- [119] Li A, Xiong G, Gu J, Zheng L. *J. Membr. Sci.*, 1996, 110(2): 257—260
- [120] Zhao H, Pflanz K, Gu J, et al. *J. Membr. Sci.*, 1998, 142(1): 147—157
- [121] Zhao H, Li A, Gu J, et al. *J. Mater. Sci.*, 1999, 34: 2987—2996
- [122] Baker G N, Gallagher M J, Wear T J. *US 4 857 080*, 1989
- [123] Jayaraman V, Lin Y S, Pakala M. *J. Membr. Sci.*, 1995, 99: 89—100
- [124] 徐南平(Xu N P), 吴立群(Wu L Q). *CN 99 114 034.6*, 1999
- [125] Wu L, Xu N, Shi J. *AIChE J.*, 2000, 46(5): 1075—1083
- [126] Wu L, Xu N, Shi J. *The 6th International Conference on Inorganic Membranes*. France, 2000
- [127] 高濂(Gao L), 郑珊(Zheng S), 张青红(Zhang Q H). *纳米氧化钛光催化材料及应用(Nano-Photocatalytic Titania Materials and Application)*. 北京: 化学工业出版社(Beijing: Chem. Ind. Press), 2002
- [128] 彭绍琴(Peng S Q), 徐玉欣(Xu Y X), 周军明(Zhou J M)等. *江西化工*(*Jiangxi Chem. Eng.*), 2003, (3): 79—81
- [129] Iwata T, Ishikawa M, Ichino R, et al. *Surf. Coatings Tech.*, 2003, 169/170: 703—706
- [130] Young K. *Wat. Res.*, 2001, 35(1): 135—142
- [131] Gøeringer S, Chenthamarakshan C R, Rajeshwar K. *Electrochem. Commun.*, 2001, 3(6): 290—292
- [132] 彭绍琴(Peng S Q). *南昌大学学报, 理科版*(*J. Nanchang Univ. Natur. Sci.*), 2003, 27(2): 156—157
- [133] Li D, McCann J T, Gratt M, et al. *Chem. Phys. Lett.*, 2004, 394(4/6): 387—391
- [134] Wang X L, Pehkonen S O, Ray A K. *Electrochimica Acta*, 2004, 49: 1435—1444
- [135] Khalil L B, Rophael M W, Mourad W E. *Appl. Catal. B*, 2002, 36: 125—130
- [136] Timothy T Y. *J. Mol. Catal. A*, 2003, 202: 73—85
- [137] Skubal L R, Meshkov N K, Rajh T, et al. *J. Photochem. Photobio. A*, 2002, 148: 393—397
- [138] Yang H, Lin W Y, Rajeshwar K. *J. Photochem. Photobio. A*, 1999, 123: 137—143
- [139] 韩兆慧(Han Z H), 赵化侨(Zhao H Q). *化学进展*(*Prog. Chem.*), 1999, 11(1): 1—9
- [140] Borgarello E, Serpone N, Harris R. *Inorg. Chem.*, 1986, (25): 4499—4503
- [141] Angelidis T N, Koutlemanj M, Pouliso I. *Appl. Catal.*, 1998, (16): 347—357
- [142] White J R, Osullivan E J M. *J. Electrochem. Soc.*, 1987, 134(5): 1133—1137
- [143] Miyake M, Yoneyama H, Tamura H. *J. Catal.*, 1979, 58: 22
- [144] Wu L, Xu N, Shi J. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2000, 39(2): 342—348
- [145] Schwank J. *Characterization of Catalytic Materials* (eds. Wachs I E, Fitzpatrick L E). London: Manning Publications Co., 1992. 27—28
- [146] 韦世强(Wei S Q), 李忠瑞(Li Z R), 张新夷(Zhang X Y)等. *科学通报*(*Chin. Sci. Bull.*), 2000, 45(18): 1491—1493
- [147] Huang Y, Wang G, Corberán V C. *Surf. Sci.*, 2003, 547(1/2): 55—62
- [148] Konkol A, Booker G R, Wilshaw P R. *Ultramicroscopy*, 1995, 58(3/4): 233—237
- [149] Schwank J. *Characterization of Catalytic Materials* (eds. Wachs I E, Fitzpatrick L E). London: Manning Publications Co., 1992. 10
- [150] 晋勇(Jin Y), 赵海波(Zhao H B), 田良(Tian L)等. *工具技术*(*Tool Eng.*), 2003, 37(10): 12—17
- [151] Ohring M. *The Material Science of Thin Films*. London: Academic Press, 1992. 442—446
- [152] 刘振作(Liu Z Z). *化工科技市场*(*Chemical Technology Market*), 2003, 26(5): 17—19
- [153] 郑国娟(Zheng G J). *涂料技术与文摘*(*Coatings Technology & Abstracts*), 2003, 2: 30—32
- [154] Huang Y, Lu Z, Fan Y, Xu N. *Determination of adhesion of palladium membranes onto porous ceramic supports*. (Submitting)