

'94 秋季中国材料研讨会 II

低维材料

中国材料研究学会

C-MRS

1

化学工业出版社

’94 秋季中国材料研讨会论文集 编辑委员会

顾问：师昌绪 严东生

主任：李恒德

副主任：韩雅芳 吴伯群

委员：（按姓氏笔划排列）

马莒生	甘子剑	刘伯操	刘家浚	李诗卓
朱鹤孙	阮雪榆	邹广田	吴人洁	吴伯群
周 廉	周本濂	陆盘金	姚 熹	姜德生
张兴栋	张允什	张传厉	张荟星	张少卿
张锐生	俞耀庭	侯静泳	柳襄怀	闻立时
胡壮麒	胡黎明	柯 伟	钟家湘	袁润章
徐 僖	徐 懋	海锦涛	章靖国	屠海令
韩雅芳	熊炳昆			

统编人员：侯静泳 韩雅芳

责任编辑：徐 蔓 夏叶清 管德存

前 言

本书是中国材料研究学会(C-MRS)组织编写的《'94秋季中国材料研讨会会议论文集》之一。“'94秋季中国材料研究会”于1994年11月至15日在北京召开。这是我国材料界最盛大的一次跨学科的学术交流会,参加会议的有来自国内102所高等院校、75个科研院所、15个工矿企业及有关领导机关的材料科学家、企业家共1000余人。中国科协主席、中国工程院院长朱光亚到会作了重要讲话,我国材料界的著名科学家师昌绪、严东生、林兰英、钱人元、葛庭燧等应邀在大会上作了学术报告。日本、韩国、美国、法国、英国、澳大利亚等国家的材料科学家也应邀出席了大会并作了学术报告。会议共收到论文1500余篇,除26位在大会上作综合性报告外,另分23个分会进行了学术交流。23个分会分别为:

- | | |
|-----------------------------|---------------------|
| 1. 智能(机敏)材料 | 13. 超塑性与超塑成形 |
| 2. 梯度材料 | 14. 喷射成形(工艺)技术 |
| 3. 新型工程塑料 | 15. 反应加工新技术 |
| 4. 超导(高、低Tc)材料 | 16. 摩擦学材料 |
| 5. 生物医用材料 | 17. 材料的腐蚀与防护 |
| 6. 超硬材料 | 18. 异材连接与封装技术 |
| 7. 薄膜材料与薄膜技术 | 19. 稀土元素在材料中的应用 |
| 8. 储氢材料 | 20. 计算机在材料研究与工程中的应用 |
| 9. 非晶态、急冷与快速凝固材料 | 21. 材料研究新技术 |
| 10. 新型轻金属材料 | 22. 超细材料与技术 |
| 11. 富勒烯球(C ₆₀ 等) | 23. 材料科学前沿 |
| 12. 束流表面改性 | |

本次大会的论文涉及面广,学术水平较高,反映了在上述领域内我国材料研究的最新成就。所有论文均按照规定的评审程序和正式的出版要求进行了审查,最终收集在本论文集内的论文共1012篇,分四卷,10分册。

第一卷为新型功能材料(含三个分册);第二卷为低维材料(含二个分册);第三卷为新型材料与表面技术(含三个分册);第四卷为材料加工和研究新技术(含二个分册)。

本书对从事材料开发和研究的科学家、工程技术人员、大专院校师生以及有关领导机关的人员均有重要的参考价值。

全书四卷论文集,作者几千人,汇编成书正式出版尚属首次,缺乏经验,且成书时间甚为紧迫,诸多作者联系不便,不足之处在所难免,祈请各界同仁鉴谅并予以指正。考虑到材料科学和应用技术发展日新月异,拟在日后每召开一次研讨会,即将会议交流论文汇集成册,正式出版,此举还望材料界有关人士予以大力支持。

责任编辑: 徐 蔓 夏叶清 管德存

《低维材料》卷包含的内容主要有:薄膜材料与薄膜制备技术、非晶态、急冷与快速凝固材料、喷射成形(工艺)技术以及超细材料与技术。其中讨论了微孔材料、铁电集成、金属多层膜、颗粒光电子膜;软磁、超微晶材料、机械合金化;超细粉末颗粒的结构、模型形成的过程机理等等,以及它们的制备技术、基础理论、工程应用、特性等。

'94 秋季中国材料研讨会会议论文集 分卷及各分册名称

第Ⅰ卷 新型功能材料

- 第一分册 智能(机敏)、梯度和储氢材料
- 第二分册 新型工程塑料及生物医用材料
- 第三分册 超导材料及富勒烯球

第Ⅱ卷 低维材料

- 第一分册 薄膜材料与薄膜技术
- 第二分册 非晶态、快凝材料与超细材料及其技术

第Ⅲ卷 新型材料及表面技术

- 第一分册 新型轻金属材料及稀土元素的应用
- 第二分册 金属材料的表面改性及腐蚀、防护
- 第三分册 超硬材料与摩擦学材料

第Ⅳ卷 材料加工和研究新技术

- 第一分册 超塑成形、反应合成与加工及异材连接
- 第二分册 材料研究新技术及材料科学前沿

ISBN 7-5025-1511-9



9 787502 515119 >

ISBN7-5025-1511-9/Z · 54

定价:130元

(1分册60元;2分册70元)

目 录

薄膜材料与薄膜技术

微孔无机膜的研究进展与应用前景-----	王公应	刘绍英	(1)
燃烧反应化学气相沉积涂层技术-----	王 皓	傅正义	(6)
低维材料的电弧等离子体及射流沉积空间场和生长工艺模式探讨 -----林成福 黄荣芳 钱声伟 闻立时			(21)
用于材料与薄膜表面改性的宽束离子源现状和发展-----	尤大伟	冯毓材	王 宇
高频溅射碳化硅薄膜的研究-----	陈 伟	王玉霞	蔡维理
汤洪高			(32)
磁控溅射与液氮冷凝相结合的团簇产生及成膜研究 -----韦伦存 于金祥 韩建伟 钟运成 金长文 王 浩			(37)
复合靶制备PZT薄膜及相关性能研究-----	周正国	程乐强	唐先敏
准分子激光淀积SiC薄膜的结构研究 -----王玉霞 陈 伟 汤洪高 蔡维理 汤业庆 姚伟国 戚震中			(46)
新的两步法沉积CuInSe ₂ 薄膜-----	朱振江	杨应前	廖 华
刘祖明	王东城		(52)
一种低温表面处理新方法-----	李 明	徐 明	刘惠周
Si(III)表面再构对外延生长的影响-----	徐 明	李 明	刘惠周
SOL-GEL法制备BaTiO ₃ 薄膜-----	曹传宝	王季陶	承煥生
溶胶—凝胶法制备SiO ₂ 驻极体薄膜的介电谱分析-----	曹 阳	夏钟福	朱建伟
溶胶喷涂工艺制备PT/SnO ₂ (Sb)/SiO ₂ 薄膜 -----王世敏 王龙海 章天金 包定华 黄桂玉 卞安祥			(72)
铝阳极氧化薄膜的溶胶—凝胶法封闭研究 -----李 澄 黄明珠 周一扬 杨海平 丁 峰			(76)
浸涂法制备三氧化钼薄膜的研究-----	刘民一	柯 琪	周梅芳
乐 军	吴启泰		(79)
薄膜的分子动力学研究-----	孙敬泽	李 明	王煜明
Relation Between Dangling Bond Density and Valence Band Tail in a Si:H Thin Films-----H.Yan S.P.Wong T.Shimizu			(88)
阴极电弧沉积多元合金膜层的结构及其形成---王社管 王葆初 白新德 范毓殿			(94)
硅衬底上的Co-Ti-Si多层薄膜固相反应 -----李炳宗 吴卫军 邵 凯 房 华 姜国宝 顾志光 黄维宁			(99)
LB膜的扫描力显微镜研究 -----张平城 李 清 王乃新 白春礼 韩明勇 徐 愉 刘云圻 朱道本			(106)
薄膜内应力的研究-----	周志烽	范玉殿	(111)
亚微压入法及其在薄膜研究中的应用---B.C.Hendrix 刘军海 徐可为 何家文			(117)
薄膜结合强度的刮剥式测量方法及其应用-----	谢中维	朱 静	(123)
楔压法的初步分析-----	戴 耀	郑 林	徐滨士
易茂中	何家文		(129)
对纳米硅薄膜晶界深能级及陈态密度的探讨 -----何宇亮 孙勤生 韦亚一 郑国珍			(134)
Si-Cr-Ni-O系双层薄膜元素扩散与电性能之间关系的研究 -----王家敏 吴建生 毛大立			(140)
XRF基本参数法无损检测多层膜厚度-----	睦松山	魏 军	(145)
磁控溅射镀膜玻璃的制备-----	梁厚蕴	张学华	数朝刚
			(150)

真空沉积强荧光稀土配合物薄膜的研究

- 李连节 王科志 刘惟敏 黄春晖 黄惠忠 (155)
- 用射频偏压溅射制备的具有快速紫外光响应的ZnO薄膜-----张德恒 (161)
- 电致变色膜原理、制备和应用前景-----胡行方 陈晓峰 (166)
- Ag-Ba-O薄膜的量子产额-----吴锦雷 王峻崑 王传敏 (172)
- 埋藏于介质中的金属超微粒薄膜的光学瞬态响应
-----王传敏 吴锦雷 张松斌 夏宗矩 邹英华 (178)
- 氧化物阴极在激光作用下的电子发射
-----张耿民 耿荣礼 石自光 晏继文 吴全德 (183)
- Cd_2SnO_4 和 CdIn_2O_4 薄膜光电性质的研究
-----王万录 廖克俊 王宏 陈长勇 张振刚 (189)
- (001) SiO_2 衬底上 LiNbO_3 光波导薄膜的制备
-----郭新立 刘俊明 刘治国 祝世宁 吴状春 (194)
- 脉冲激光淀积制备铌酸钡钠光波导薄膜研究
-----张锋 刘俊明 林振苏 吴状春 郭新立 刘治国 (199)
- Co-Nb/Pb磁性多层膜的层间耦合效应-----刘宜华 郑敏 顾世中 (204)
- Fe/FeN多层膜的结构和磁性性质-----姜恩永 白海力 刘裕光 顾卫东 (210)
- Fe-N/Ti-N纳米多层膜结构和磁性研究
-----王振军 常香荣 田中卓 肖纪美 闻立时 (212)
- Fe/RE磁性多层膜的热稳定性研究-----李胜利 王佩璇 张巍 马如璋 (217)
- Bi代DyGaIG多层磁光薄膜的优化设计-----王豪才 陈伟元 钟智勇 (222)
- FeSi-SiO₂颗粒膜的磁性和铁磁共振研究
-----蒋正生 葛翔 籍建亭 桑海 张世远 都有为 (227)
- CoAg颗粒膜巨磁电阻效应的研究
-----桑海 陈浩 蒋正生 郭刚 籍建亭 张世远 都有为 (231)
- Co-Cu多层膜界面磁各向异性理论----钟列平 聂西凉 张文清 周玉美 王鼎盛 (236)
- Ni对Co-Cu颗粒膜的微结构和巨磁阻的影响
-----张世远 陈海辉 殷豪 曹庆琪 许自然 章建荣 高文莉 都有为 (240)
- Fe/TiC纳米多层膜的研究-----刘长洪 李文治 李恒德 (244)
- 铁/铜和铁/银纳米多层膜的界面结构及其反常磁化温度特性----潘峰 柳百新 (249)
- Co-Fe-Ag颗粒膜的巨磁阻效应
-----张世远 陈海晖 曹庆琪 刘亿明 许自然 高文莉 都有为 (254)
- 激光淀积大面积YBCO薄膜的超导性能与微观结构
-----李林 田永君 许世发 刘军政 郭丽萍 赵忠贤 吕惠宾 陈正豪 崔大复 周岳亮 杨国楦 (258)
- 高温超导超晶格 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 的热激活磁通运动特性
-----李可斌 姚伟国 戚震中 (261)
- 制备(Pb, La)TiO₃铁电陶瓷薄膜的工艺研究-----裴志斌 田长生 赵新伟 (267)
- 铁电薄膜及其在存储器方面的应用综述-----王民 王弘 苏学军 蒋民华 (272)
- PbTiO₃铁电薄膜的外延生长及微结构
-----马文辉 李齐 陈延峰 于涛 闵乃本 (278)
- 纳米晶PLT薄膜的合成与表征-----彭作岩 孙海平 孙中哲 徐宝琨 赵慕愚 (283)

用Sol-Gel法制备PZT铁电薄膜-----	阎培渝	苏涛	李龙土	张孝文	(287)		
存储器用铁电薄膜-----	郭懋端	徐梅梯	章岚	陈国明	(291)		
薄膜传感技术的进展和发展前景-----			崔大付	韩泾鸿	(295)		
Sn-SnO _x 湿敏薄膜的研究-----	严百平	朱秉升	刘道新		(301)		
微模瞬态温度测量用薄膜热电偶的研制-----	李付国	黄吕权	吴诗敦	刘马宝	(306)		
TiO ₂ 陶瓷膜的CVD生长形貌与机制-----	彭定坤	刘子涛	杨萍华	孟广耀	(312)		
纳米硅/非晶硅液晶光阀-----			韩伟强	韩高荣	(318)		
D- π -A结构的有机化合物功能薄膜的研究-----	王大伟	薛增泉	王科志	黄春辉	(322)		
KTN薄膜Sol-Gel法制备研究							
-----	王世敏	赵建洪	汪爱珍	包定华	卢朝靖	邝安祥	(326)
GaAs颗粒镶嵌薄膜的非线性光学性质的研究---	石旺舟	姚伟国	戚震中	何怡贞			(330)
立方氮化硼膜的织构生长-----			宋志忠	郭永平	陈光华		(336)
C:N薄膜合成及性能研究-----	王曦	P.J.Martin					(341)
利用EBE电子束蒸发强流金属离子源制备高C及CN膜----	冯毓材	李晓谦	尤大纬				(347)
真空蒸发镀层的厚度测量及微观结构研究-----	范雄	何肇基	王静				(351)
硅碳过渡层对类金刚石生物涂层材料性能的影响							
-----	尹光福	韦庆	郑昌琼	冉均国			(356)
不同衬底上高能离子束辅助沉积MoS _x 膜的特性研究							
-----	王培禄	刘仲阳	姜景云	苟富君			(360)
(DCPCVD)法硬质合金基沉积TiN薄膜结构特性的X射线研究							
-----	刘兴城	戴达煌	黄邵江	谢红希	侯惠君	李世直	(365)
用等离子体—CVD法沉积TiN的研究---	谢红希	戴达煌	侯惠君	黄邵江	刘兴成		(368)
离子束增强沉积TiB ₂ 薄膜的性能研究-----	况园珠	尤大纬	白新德	尤引娟			(373)
纳米复合镶嵌薄膜-----				戚震中			(379)
AlN制备反应的热力学研究-----	戴遐明	丁明勤	李庆丰	田杰漠			(386)
中空阴极磁控溅射氮化碳薄膜的制备							
-----	张志宏	范湘军	郭怀喜	孟宪权	熊海滔	杨业智	(390)
微波PECVD法制备AlN膜-----	刘希	孟广耀	彭定坤				(394)
脉冲等离子体在室温下沉积立方氮化硼薄膜---	阎鹏勳	杨思泽	李兵	刘赤子			(399)

微孔无机膜的研究进展与应用前景

王公应

中国科学院成都有机化学研究所天

然气化学开放实验室, 610041 成都

刘绍英

化工部成都有机硅研究中心精细化工研究所

610041 成都

摘 要

本文介绍了微孔无机膜的制备方法、结构表征、表面改性及在高温气体分离和膜反应器中应用等方面的最新进展,并结合作者的工作进行了一些讨论。

关键词: 微孔无机膜;金属膜;陶瓷膜;分子筛膜;膜分离;膜反应器。

1 引 言

微孔无机膜与目前在工业应用上占主导地位的有机高分子膜相比,除具有耐高温,耐腐蚀和不易生物降解等优点外还可对其表面进行适当的化学改性或对其制备工艺进行改进,从而制备出在高温下对某种气体有选择透过性的分离膜材料或集分离与催化功能于一体的新型化工材料,具有非常广泛的应用前景。因此,对微孔无机膜的制备技术和应用研究引起了世界材料科学界和化学化工界的高度重视并得到很快发展。微孔无机膜包括金属膜,陶瓷膜和分子筛膜等。本文主要介绍微孔无机膜的制备技术、表面改性和应用研究的最新进展。

2 金属膜

金属镍膜是微孔金属膜中研究较为广泛和应用最早的一种,早在第二次世界大战期间就用于分离铀同位素。我国也在三十年前就能生产出顶层孔径为

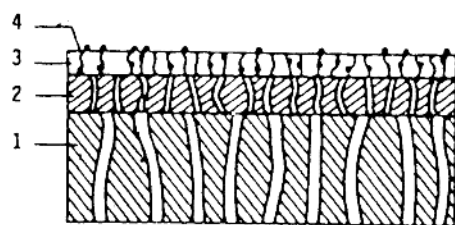
有 Camnoll 等^[3]在微孔玻璃上制备出担载金属钯膜。陈义均^[4]等在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 膜上利用电镀等方法制备出担载微孔 Pd-Ag 合金膜,这种膜在 910K 时对氢和氮的理想分离系数大于 10,用该膜加工的膜反应器用于乙苯脱氢反应,明显的提高乙苯的转化率和苯乙烯的选择性。由此可见担载微孔金属膜在膜反应器和高温气体分离方面有良好的应用前景。

担载金属膜结合了致密金属膜高选择性和微孔无机膜高透气量的优点,并且降低了金属的用量,减少了制膜成本,但同时也把金属的氢脆,微孔无机膜(如 Al_2O_3)的脆而不易组件化的缺点带到担载金属膜上。因此,担载金属膜用于工业生产仍有极大的挑战性。

3 微孔陶瓷膜

3.1 微孔陶瓷膜的制备

微孔陶瓷膜的制备方法主要有固态粒子烧结法、阳极氧化法和溶胶-凝胶法^[5,6]。溶胶法与前两种方法相比不但可以制备出厚度为 100-200 微米的非担载陶瓷膜,而且可以在多孔陶瓷载体上制备出孔径为 2-6 纳米、厚度小于 10 微米的具有实际应用价值的担载陶瓷膜。这种担载膜也叫不对称膜,其结构如图 1 所示。另外,用溶胶-凝胶法很容易通过在溶胶中引入第二组份的方式改善陶瓷膜



1. 多孔载体(孔径 $1\sim 5\mu\text{m}$);
2. 中间层($100\sim 1000\text{nm}$)
3. 分离(顶)层($3\sim 100\text{nm}$);
4. 改性的分离层

图 1 多层不对称膜的结构示意图

间的聚集体,那么也在干燥过程中因毛细管力的作用而离解^[11]。可认为 Boehmite 凝胶膜的孔径大小、形状和分布取决于溶胶中初始的 Boehmite 晶粒大

表 2 溶胶的性质和 Al_2O_3 膜的结构特征

溶液的性质	Al_2O_3 膜的结构特性			文献
	孔直径(nm)	比表面($\text{M}^2\text{-g}$)	孔隙率(%)	
HClO_4 : $\gamma\text{-AlOOH}$				
0.05	4.1		49	[11.12]
0.07	3.8		44	
0.09	3.7		42	
0.11	3.5		38	
$\gamma\text{-AlOOH}$ 固含量(wt%)				
0.55	1.75	303	51.0	[14]
0.11	1.78	285	47.8	
2.2	1.68	306	49.7	
4.4	1.75	312	51.7	
HNO_3 作胶溶剂, pH				
4.0	2.6	232.7	37	[15]
2.0	3.0	235.5	43	
HCl 作胶溶剂, pH				
4.0	3.9	211.0	43	

小、形状和成膜时的堆积方式。文献报导^[11]Boehmite 晶粒是平板状,它们在干燥过程中以纸牌堆积方式有序排布形成狭缝状微孔。Leenaars 等^[11]也发现

表3 溶胶胶粒的相对大小和载体孔径对形成担载凝胶膜的影响

载体孔直径 (μm)	胶溶剂及溶胶胶粒的相对大小			文 献
	HCl	> HNO ₃	> HClO ₄	
0.12	成 膜	成 膜	成 膜	[12]
0.34	成 膜	成 膜	不成膜	[12]
0.8	成 膜	不成膜	不成膜	[12]
1.1	成 膜 *	不成膜	不成膜	[15, 17]
1.6	成 膜 *	不成膜	不成膜	[15]

* 多次重复

T. OKABO 等^[11]在孔径为 1.1 微米的多孔陶瓷管内表面用稀溶胶经过多次重复浸渍-干燥-焙烧过程之后,制得厚度为 3 微米、孔直径为 5 纳米的担载 Al_2O_3 膜。认为担载 Al_2O_3 膜可能出现的裂纹或针孔可以通过重复浸渍-干燥-焙烧过程来覆盖。Cini 等^[18]在多孔梯度陶瓷管(其内层、中间层和外层的孔直径分别为 0.17、1.2 和 6.0 微米)的内壁和外壁上制备出有效孔直径为 5.9 纳米担载 Al_2O_3 膜。认为在管子外壁上形成的膜比在内壁上稳定。因为在外壁上成膜时载体能较好按容在干燥过程中体积收缩的 Boehmite 膜,而在内壁成膜时由于较大的表面张力使 Boehmite 趋于不稳定。他们还发现要使焙烧过的膜固定在载体上,溶胶胶粒必须渗入载体的孔内,这种小粒子与大孔径的结合有助于制备较厚的和稳定的担载微孔 Al_2O_3 膜。这与 Leenaars 等^[12,13]认为溶胶胶粒的体积比载体孔径小得多时不易发生溶胶到凝胶转变的关点不同。作者^[17]最近在孔直径为 1.6 微米多孔陶瓷载体经多次浸渍-干燥-焙烧过程,制备出担载均匀的 Al_2O_3 膜,认为在孔径不同载体上成膜机理是不同的。即载体孔径较小时溶胶胶粒在孔口聚集形成凝胶膜,而载体孔径较大时胶粒渗入载体的孔内,经多次重复浸渍-干燥-焙烧过程使载体的孔径逐渐变小,最后在表面形成薄膜。TATSUYA

伴有 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 经过渡态到 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的相变化,使膜的孔结构发生变化。在这种微孔膜中气体的分离是根据 Knudsen 扩散机理,只有当混合气体的分子量相差很大时才能有较高的分离系数。因此,必须对 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 膜进行必要的改性,来提高它的热稳定性、气体的选择渗透性或使其具有催化活性,以满足高温气体分离和膜反应器对膜材料的要求。

3.5.1 热稳定性改进

纯 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 膜的孔径大小随温度升高缓慢增大,但在 1000°C 以后突然变大,而比表面和孔隙率随温度的升高而变小^[11,14]。如果在 Boehmite 溶胶中掺入适量的 LaNO_3 溶液或在制成的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 膜上浸渍一定的 LaNO_3 溶液,于 1200°C 焙烧 30 小时后,微孔 Al_2O_3 膜的孔径稳定在 25 纳米左右而未掺 LaNO_3 的微孔 Al_2O_3 膜在同样条件下焙烧后孔径为 150 纳米左右^[22]。用掺 LaNO_3 的 Boehmite 溶胶制备的担载 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 膜在 1100°C 焙烧 30 小时,顶层膜的孔径小于 20 纳米^[21]。这是因为 LaNO_3 在高温分解后生成的 La_2O_3 吸附在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶粒表面上,具有阻碍 Al_2O_3 膜孔径变大的作用。如果在 Boehmite 溶胶中掺入聚己烯醇等有机高分子,可以有效地避免担载膜在干燥焙烧过程中产生裂纹和针孔^[8,24]。

3.5.2 膜结构改性

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 膜结构改性一般是指采用溶液浸渍、吸附或所相沉积等方法将用作改性的第二组份沉积在 Al_2O_3 膜的孔内壁,或第二组份与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶粒表面的羟基发生化学反应键合在孔内壁。结果使改性过的膜有更小的孔径或依赖于改性物质的性质而具有较高的气体分离系数或催化性能。表 4 列出改性方法及改性前后微孔 Al_2O_3 膜的孔结构和性能的变化。

Al_2O_3 膜中引入具有催化活性的组份,以开拓 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在膜反应器中的应用。

3.5.3 应用

国外已开发出用于液体过滤的微孔 Al_2O_3 膜,但是能用于高温气体分离和膜反应器的微孔 Al_2O_3 膜,如前文所述还处在实验室研究阶段。与此同时国内外

表 5 微孔 Al_2O_3 膜用于高温气体分离的例子^[31]

膜孔直径(Å)	气体混合物	分离率数	努森分离系数
10-20	$\text{H}_2\text{-H}_2\text{S}$	1.3	4.3
200-400	$\text{H}_2\text{-H}_2\text{S}$	1.7	4.3
~10	$\text{H}_2\text{O-空气}$	7-460	1.3
~10	$\text{H}_2\text{O-CH}_3\text{OH}$	60-120	1.3
~10	$\text{H}_2\text{O-C}_2\text{H}_5\text{OH}$	90-220	1.6
~10	$\text{H}_2\text{O-(CH}_3)_2\text{CHOH}$	70-140	1.8
30	$\text{H}_2\text{O-CH}_3\text{OH}$	5-10	1.3
30	$\text{H}_2\text{O-C}_2\text{H}_5\text{OH}$	8-17	1.6
30	$\text{H}_2\text{O-(CH}_3)_2\text{CHOH}$	11-24	1.8
100-200	$\text{H}_2\text{O-He}$	1.3	1.4
100-200	$\text{H}_2\text{O-N}_2$	3.7	3.7
100-200	$\text{H}_2\text{O-CO}_2$	5.0	4.7
40	$\text{H}_2\text{O-乙苯}$	6.6-7.5	7.3

学者也对微孔 Al_2O_3 的应用做了许多探索性研究,这里主要介绍在高温气体分离和膜反应器中应用的例子(见表 5 和表 6)。由表 5 看出一些混合气体的分离系数小于 Knudsen 分离系数,而另一些却大于或等于 Knudsen 分离系数。这是

际分离系数有可能大于或等于实际分离系数^[33]。

由表 6 看出,微孔 Al_2O_3 在膜反应器中具有催化剂或催化剂载体功能的同时,还可选择性的除去一种或两种反应产物使受热力学限制的可逆反应突破化学平衡。反之只起分离功能时,也可选择性的分离一种或两种反应产物,破坏化学平衡,提高反应转化率,或者控制某一种反应物的浓度提高连串反应中间产物的选择性。

4 分子筛膜^[44]

分子筛膜具有小于 10Å 的孔径 结晶性能好,而且高温和化学稳定性好,是一种理想的无机膜材料,可望在气体液体分离、膜催化反应器等方面发挥重要作用。其制备方法和应用研究也还处在实验阶段。目前国内外学者研究的重点是备担载超薄筛分子膜(像图 1 所示)的制备技术,希望能够取得突破性进展。

5 金属——陶瓷复合膜

以上几种无机膜材料在耐高温、耐化学腐蚀、机械强度和组件装配等某一个方面均有一些不足之处。为此,作者认为以金属和陶瓷超细粉等为原料制备金属陶瓷复合微孔膜,可望克服金属膜和陶瓷膜的不足之处而保留它们的优点。目前我们正在实验室开展这一方面的工作。金属——陶瓷复合膜若能研制成功,将成为微孔无机膜的一个非常重要的发展方向。

23. W. V. Praag, et al. ,Euro-Ceramies 3, (1989), 3605-3609.
24. A. J. Burggraaf, et al. ,Euro-Ceramic 3, (1989), 3580-3609.
25. J. E. Bakiewicz, et al. ,Euro-Cerami 3, (1989), 3610-3614.
26. 王公应, 天然气化学, 1(4), (1990), 1-10.
27. J. R. Miller, et al. , Sep. Sci. m, Tech. , 25(13z-15), (1990), 1257-1280.
28. K. Omata, et al. , Applied Catal. , 52(1989), 11-14.
29. Shigeuui uemiya, et al. , J. Membr. Sci. , 56(1991), 315-325.
30. Y. S. Lin, et al. , Euro-Ceramic 3, (1989), 3590-3594.
31. Y. Liu, et al. , Sep. Sci. , Tech. , 25(13-15), (1990), 1470.
32. 日本膜学会编, 王志魁译, 《膜分离过程设计法》, 北京, 科技文献出版社, (1988), p67-70.
33. Masa Shi Asaeda, et al. , J. Chem. Eng. Japan. , 19(1), (1986), 72-77.
34. T. Kameyama, et al. , Int. J. Hydrogen ergy, 8(1983), 5.
35. EPA 228 855(1987).
36. EPA 244 970(1987).
37. V. T. Zaspalis, et al. , Appl. Catal. 74(1991), 2503.
38. T. C. S. N, Sep. Sci. , Tech. , 25(13-15), (1990), 1489.
39. GB 2201158(1988).
40. 龔美臻, 阳极氧化铝膜的制备及性能研究, 中国科学院成都有机化学研究所硕士论文, 1991.
41. A. M. Champagnie, et al. , Chem. Eng. Sci. , 45(8), (1990), 2423-2429.
42. V. T. Zaspalis, et al. , Appl. Catal. , 74(1991), 223-234.
43. V. T. Zaspalis, et al. , Appl. Catal. , 74(1991), 249-260.
44. 樊栓狮等: 中国化学所第四届全国应用化学学术会议论文集, 1994 年 4 月, 成都, p396.

表1 燃烧模式的过程特征

燃烧温度	1400—2300℃
燃烧波速度	0.1—15mm/sec
基体表面温度	800—1700℃
过程耗时	0.1—1.5hr

表2 自点火模式的过程特征

点火温度	300—900℃
最高温度	800—2300℃
着火时的温升速度	10—200℃/sec
过程耗时	1.5hr

基于燃烧反应化学气相传质涂层技术的特点,使其具有许多传统方法所不具备的优点⁽²⁾:

1. 产率高、能耗低。由于涂层过程的能量供给来源于燃烧反应本身,不需要外部能量的输入,因此这一技术是十分节能的。
2. 燃烧反应的产物是十分有价值的化工原料,没有浪费。这些产物可作为粉末冶金,等离子体涂层等的原料使用。
3. 能够在试件内表面以及形状复杂的试件表面形成均匀的涂层。因为气相传输反应是形成涂层的基础,气体传输剂可将反应物传输到试件的各个表面,因而保证了在复杂形状试件及试件内表面形成均匀的涂层。
4. 工艺设备简单。

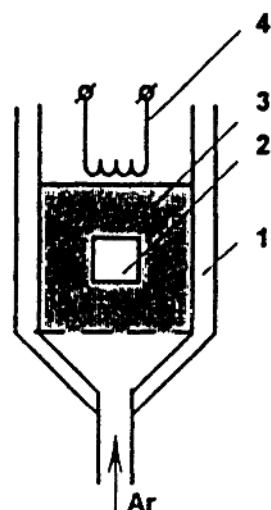


图1 燃烧反应化学气相传质涂层反应器

1—器壁;2—试件;3—混合料;4—点火丝

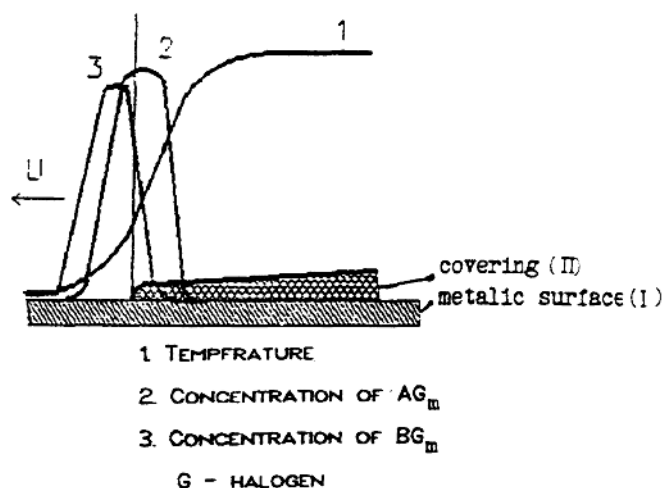


图2 燃烧反应化学气相传质涂层的过程

3 方法原理和结果

3.1 方法原理

假定混合料中包含可发生放热反应的A、B两种物质以及气体传输剂G(如卤素或卤化物)。当反应被引发后,在燃烧区和预热区发生如下反应:



其中AB为耐高温产物, AG_m 和 BG_m 为气相产物。由于 AG_m 和 BG_m 具有在较低温度下形成,

中间层的组分梯度变化形成涂层与基体的良好接合。而燃烧反应气相传质涂层是在非等温条件下形成的,因此涂层的结构与试件的加热和冷却速度密切相关。钢的Cr涂层元素分布示于图4^[4],另外研究表明,这一体系的中间过渡层厚度随试件加热速度的下降而增大。^[1]

燃烧反应气相传质涂层的基本特征示于表3。

表3 燃烧反应气相传质涂层的基本特征

涂层厚度	5—250 μm
涂层—基体粘接性能	高
扩散区厚度	2—120 μm
涂层形成速度	0.1—30 $\mu\text{m}/\text{min}$
钢基体上涂层的显微硬度	18000—25000MPa

3.3 涂层的用途与性能

燃烧反应气相传质涂层技术能够制备过渡金属硼化物、硅化物、碳化物、氮化物以及纯金属和合金涂层。这些涂层具有优良的耐磨性、耐腐蚀性和耐高温性,可用于增强在强烈磨擦下运作的钢的表面、避免耐高温金属(如Mo、W、Nb等)的高温氧化以及对多孔烧结材料、硬质合金工具、陶瓷、石墨等的表面改性。一些涂层的性能指标示于表4。

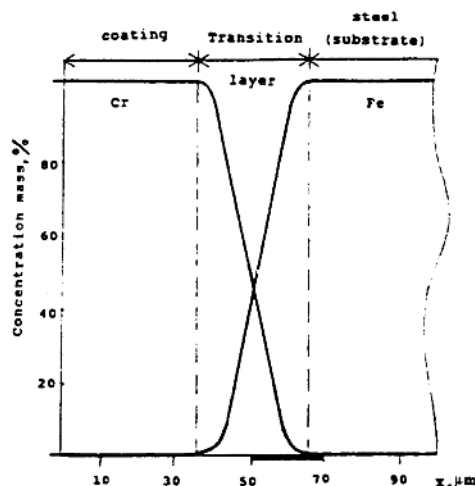


图4 钢的Cr涂层元素分布

表4 一些涂层的性能指标

试件	基体材料	涂层目的	涂层组成	涂层厚度(μm)	提高使用率(倍)
钻套	45号钢	提高	Fe—Cr—B	60	6—8
模具	HVG钢		Fe—Cr—B—Al	40	3—4
硬质合金工具	VK—6, VK—8 硬质合金	耐磨	Ti, TiCN, TiN	12	3—3.5
热压基体	石墨	性	Cr—Ni—Al—Y	70	2—3