

高透量 PdAu/陶瓷复合膜的表征与性能评测

史 蕾^{1,2}, 曾高峰^{1,2}, 徐恒泳¹¹中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁大连 116023²中国科学院研究生院, 北京 100049

摘要: 采用化学镀方法在非对称氧化铝管状载体上制备出高性能 PdAu 合金膜. 采用阶段性热处理方法通过 X 射线衍射技术监测 PdAu 膜层合金化进程, 发现在 823 K 下 H₂ 气氛中厚度为 2 μm , Au 含量为 17.37% 的 PdAu 双金属膜层需要 200 h 达到完全合金化; N₂/H₂ 气氛对 PdAu 合金化速率无显著影响, 但 N₂ 气氛中合金化后的 PdAu 合金膜表面粒子烧结更为严重. 在 623~823 K 下, 与未进行化学镀 Au 时的纯 Pd 膜相比, PdAu 合金膜的 H₂ 渗透速率平均增加 1.68 倍, 透氢活化能 (E_a) 降低 38.51%; 当温度低于 573 K 时, PdAu 合金膜的 E_a 由高温时的 8.83 kJ/mol 增加到 15.75 kJ/mol, 此时 PdAu 合金膜的 H₂ 渗透速率步骤由体相扩散为主的 H₂ 传质步骤过渡到由表面扩散为主的传质步骤. 通过扫描电镜和能谱联用仪对 PdAu 合金膜的膜厚度和截面组成进行了表征.

关键词: 化学镀; 无氰化学镀金; 钯金复合膜; 钯金合金; 氢渗透

中图分类号: O643

文献标识码: A

Characterization and Performance of High-Flux PdAu/Ceramic Composite Membranes

SHI Lei^{1,2}, ZENG Gaofeng^{1,2}, XU Hengyong^{1,*}¹Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China²Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: A PdAu membrane was prepared by sequential electroless plating of Pd and Au onto the outside surface of porous $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ substrate followed by annealing and H₂/N₂ performance evaluation. X-ray diffraction was employed to study the PdAu alloy phase formation at 823 K under H₂ and N₂ atmospheres. Annealing experiments demonstrated that 200 h was needed to form a stoichiometrically homogeneous, 2- μm thick Pd_{82.63}Au_{17.37} membrane from sequentially deposited layers at 823 K and a noticeable particle agglomeration was observed under N₂ atmosphere. The performance of the PdAu alloy membrane was evaluated with respect to the H₂ flux and permselectivity between 823 and 423 K, which showed that the PdAu alloy membrane had higher H₂ flux and lower activation energy than those of pure Pd membrane. The activation energy in the high temperature range is consistent with bulk diffusion-limited H₂ transport, while the changes of these characteristics at lower temperatures below 573 K indicate desorption or surface limited H₂ flux. After the conclusion of gas studies, the PdAu membrane was broken, the thickness and composition of the PdAu layers were determined by SEM and EDX completely.

Key words: electroless plating; cyanide-free electroless gold plating; palladium-gold composite membrane; palladium-gold alloy; hydrogen permeation

氢是备受关注的二次能源, 具有清洁、高效、应用形式多等优点. 致密 Pd 及 Pd 合金膜对 H₂ 具有选择渗透性能, 同时对许多涉氢反应具有催化性能; 在燃料电池、加氢脱氢膜反应等过程中, Pd 及 Pd 合金膜具有潜在而广阔的应用前景^[1~5]. PdAu 催化剂在

氢氧直接合成 H₂O₂ 反应中的成功应用激发了人们对 PdAu 催化膜反应器的研究^[2,6,7]; 同时, PdAu 合金膜与纯 Pd 膜相比因具有更高的氢渗透量^[4,8]、高抗硫性能^[9]、显著降低金属氢化相的相变温度^[10]以及更优良的热循环性能^[11]等优点而备受关注. 在分层镀

收稿日期: 2009-12-09.

联系人: 徐恒泳. Tel/Fax: (0411)84581234; E-mail: xuhy@dicp.ac.cn

基金来源: 国家重点基础研究发展计划 (973 计划, 2005CB221401).

工艺中,化学镀 Pd 技术经过多年研究已趋于成熟,但采用化学镀 Au 技术用于制备 PdAu 合金膜的报道较少,且人们通常采用的化学镀 Au 镀液中含有剧毒氰化物,它的使用存在安全、环境等方面的隐患^[12].

Okazaki 等^[13]采用化学镀法(含氰化物)成功制备了厚度为 5 μm 的 $\text{Pd}_{90}\text{Au}_{10}$ 合金膜. 该合金膜在 973 K 下 H_2 气氛中需 24 h 完全合金化,透氢活化能(E_a) 在 573~873 K 范围内为 11.3 kJ/mol (略低于纯 Pd 膜的 13.2 kJ/mol). Gade 等^[14]采用化学镀 Au 与电镀 Au 法相结合制备出厚度为 5.4~13 μm 的非担载 $\text{Pd}_{1-x}\text{Au}_x$ ($x = 0\sim 0.13$) 合金膜,且比较了在 1 023 K 下退火处理前后 PdAu 合金膜 H_2 渗透性能. 他们认为前者的低氢渗透速率是由于 Au 在膜外表面的富集. 然而较高的退火温度对 Pd 合金膜有许多负面影响: (1) 极易引起膜组件变形而影响密封效果; (2) 金属膜与载体之间的应力差异较大易导致合金膜在升降温过程中破损^[15]; (3) 引起膜表面金属粒子烧结长大从而导致合金膜形成缺陷降低膜的选择性能. 因此,在常用退火温度 823 K 下考察合金进程更具有实际意义. 此外,采用单一无氰化学镀 Au 技术制备 PdAu 合金膜鲜有报道,退火处理后 PdAu 合金膜的高低温氢渗透性能更令人关注.

本文采用无氰化学镀 Au 技术与传统化学镀 Pd 技术相结合成功制备出厚度为 2 μm 的高性能 PdAu 合金膜; 通过 X 射线衍射 (XRD) 表征手段监测了 Au 富集一侧 PdAu 合金衍射峰角度移动及峰形的变化情况; 同时比较了不同 H_2/N_2 气氛对合金化进程的影响. PdAu 薄膜在 823 K 下 H_2 气氛中进行充分退火处理后,对 423~823 K 范围内 H_2/N_2 渗透性能进行了评价; 并对评价后的 PdAu 合金膜的形貌进行了扫描电镜 (SEM) 和能谱 (EDX) 表征.

1 实验部分

1.1 载体预处理

膜的载体为南京工业大学生生产的单通道非对称多孔陶瓷管. 载体的截面特征和清洗方法详见文献[16]. 陶瓷管长 360 mm, 一端密闭,密封端以上留 50 mm 有效膜长,剩余表面涂瓷釉烧制密封. 进行合金化实验时,将陶瓷管截成 60 mm 的短样并且采用与评价膜管完全相同的方法清洗、制备和烘干. 为减小载体差异对实验的影响,考察合金化实验和膜管评

价实验的载体均取自同一根陶瓷管.

1.2 化学镀

化学镀 Pd 方法详见文献[16]. 陶瓷管表面充分敏化活化后首先在 313 K 进行化学镀 Pd 60 min, 化学沉积后的膜管在 363 K 的去离子水中彻底清洗, 393 K 下烘干过夜. 采用 XRD 方法进行合金化实验考察的膜管直接进行下一步化学镀 Au; 进行评测的膜管当完成高温 Pd 膜评测后再进行化学镀 Au.

进行化学镀 Au 时,在已制备的 Pd 膜上继续进行化学镀 Au 40 min,方法详见文献[2]. 化学镀 Au 完成后的膜管采用与化学镀 Pd 完成后相同的方法清洗和烘干.

1.3 渗透评测和表征

膜管的气体渗透性能在程序控温不锈钢管式反应器中评测^[17]. Pd 及 PdAu/陶瓷复合膜管与管式反应器由石墨套圈密封. 在 N_2 中以 1 K/min 的速率升至 623 K, 切换成 H_2 以同样速率继续升温至 823 K, 恒定后进行 Pd 膜及 PdAu 膜的气体评测. 所用 H_2 和 N_2 均为高纯级 (99.999%), 用质量流量计控制进气流量, 用背压阀使管式反应器内压力高于大气压, 用皂膜流量计对气体渗透量进行计量. 需进行合金化考察的短样, 制备好后在 N_2 中以 20 K/min 的速率升至 623 K, 切换成 H_2 以同样速率继续升温至 823 K, 恒定不同时间后自然降温到 623 K, 最后切换为 N_2 吹扫自然降至室温.

金属膜的表面形貌、截面形貌、膜厚以及组成在 QUANTA 200F 型 SEM-EDX 联用仪上进行, 加速电压为 20 kV. 采用 XRD (PANalytical X'Pert) 检测合金膜的金晶结构, 并根据 Vegard 定律^[18]计算 PdAu 合金膜的金属组成. 操作条件为: 电压 40 kV, 电流 40 mA, 扫描速率 5°/min.

2 结果和讨论

2.1 PdAu 合金相的形成

图 1 是在 Pd 膜表面进行化学镀 Au 40 min 后的 SEM 照片. 由图可见,膜表面完全被粒径均一 (约 60 nm)、分布均匀的 Au 粒子覆盖. 粒径较小的 Au 颗粒更易向 Pd 晶格中快速扩散.

图 2 是 PdAu 膜层样品在 823 K 下 H_2 和 N_2 气氛中热处理后的 XRD 谱. 由图可见,两个新鲜基准样品的衍射峰几乎完全重合,说明采用该化学镀技术

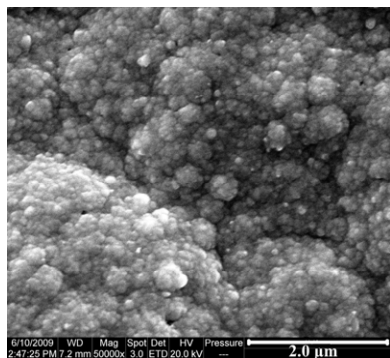
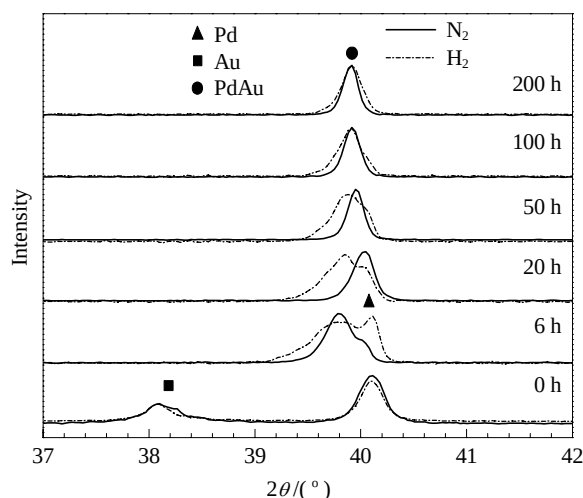


图 1 高温处理前 PdAu 膜的 SEM 照片

Fig. 1. SEM image of PdAu alloy membrane before annealing.

制备的 PdAu 膜层金属分布均匀. 在 H_2 和 N_2 气氛中, Pd 和 Au 的衍射峰分别向低角度和高角度移动, Au 衍射峰的移动速度更快. 这是因为 Au 的 Tammann 温度比 Pd 低约 250 K^[5], 故 Au 向 Pd 晶格中扩散的速度更快. 当合金化时间为 6 h 时, Pd 和 Au 的衍射峰部分重叠并在 50 h 后基本形成单峰结构, 再经过 50 h 后 PdAu 合金的衍射峰进一步向低角度移动, 最后该 PdAu 合金衍射峰在 100~200 h 退火时间内其衍射角 2θ 仅向低角度移动 0.033° . Au 富集一侧的 Au 含量基本保持不变, 说明经过 200 h 高温退火处理 PdAu 两层金属已达到完全合金化. 此时根据金属组成和 d 值之间的经验关系式^[18]及 Bragg 方程可以计算出合金化后 PdAu 合金膜中的 Au 含量. 在 H_2 和 N_2 气氛中 PdAu 合金的衍射峰角度最终恒定于 39.92° , $d = 3.9087 \text{ nm}$, $w(\text{Au}) = 17.37\%$. 该实验结果说明, H_2 和

图 2 PdAu 膜层样品在 H_2/N_2 气氛中的 XRD 谱Fig. 2. XRD patterns of PdAu alloy membrane samples in H_2/N_2 atmospheres treated at 823 K.

N_2 气氛对双层 PdAu 合金膜的合金化进程无显著影响, 两者均需约 200 h 退火处理时间.

在 Pd 与 Au 之间的相互扩散中, 由于 Au 的 Tammann 温度较低, 因而 Pd 向 Au 的扩散成了合金化进程的控速步骤. 在 H_2 气氛中, Pd 及 PdAu 会与 H_2 形成 HPd 及 HPdAu 相^[5]. 由于 Au 不能吸附溶解解离 H_2 , 为促进更多的 H_2 在表面吸附解离, H_2 会诱导 Pd 合金膜发生表面偏析. 因为 H_2 的存在能促进底层的 Pd 富集层向膜表面的扩散, 从而加快合金化反应的速率^[19]. 然而, 当已达到完全合金化后, Pd 偏析作用反而不利于 PdAu 膜形成均质合金. XRD 结果对 PdAu 合金膜退火处理时间具有指示作用, 200 h 为适宜的合金化时间. H_2 诱导下的 Pd 偏析作用需要膜两侧存在 H_2 压差; 合金化实验中由于膜两侧不存在 H_2 压差, 故 Pd 偏析作用对合金化速率影响很小, H_2 与 N_2 之间对合金化速率影响不大.

此外, N_2 气氛中 PdAu 的衍射峰在合金进行 50 h 后变得更为狭窄, 并且一直延续到 200 h. 这表明 N_2 气氛中 PdAu 合金粒子晶粒尺寸烧结长大比 H_2 气氛下更为显著. 烧结长大的 PdAu 粒子一方面减小了 PdAu 合金膜用于氢渗透所需的有效面积, 另一方面在退火处理过程中也更易于引起膜表面形貌的大幅度变化, 从而更易导致在膜面形成针孔或缺陷影响合金膜的 H_2/N_2 分离选择性. 另外, Jun 等^[20]指出, H_2 能促进金属迁移是由于 H_2 在 Pd 晶格上的解离吸附在一定程度上弱化了 Pd-Pd 间的键合, 从而有利于 Pd 的扩散. 因此, Pd 合金膜在 H_2 气氛中进行合金化处理更有利.

2.2 PdAu 合金膜的性能

在 823 K 下 H_2 气氛中对双层 PdAu 合金膜进行高温退火处理, PdAu 膜 H_2 渗透速率 (J_{H_2}) 随退火时间变化的结果见图 3. Pd 对 H_2 具有解离吸附作用, 而外层 Au 对 H_2 没有解离吸附作用^[5]. 因此退火初期的 J_{H_2} 很小. 随着 Au 向 Pd 膜层扩散并形成合金, 膜表面不断富集的 Pd 对 H_2 具有吸附解离作用, 从而促进了 J_{H_2} 的增加. 在退火处理约 100 h 后, PdAu 合金膜的 J_{H_2} 趋于稳定. 在退火处理进行 107 h 时, J_{H_2} 为 $1.03 \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$, H_2/N_2 分离选择性为 1 036; 再经过约 250 h 退火处理, J_{H_2} 仍然保持稳定. 故可认为此时已达到完全合金化. 在合金化进行过程中, PdAu 合金膜的 N_2 渗透速率 (J_{N_2}) 随退火时间先增加而后趋于平缓,

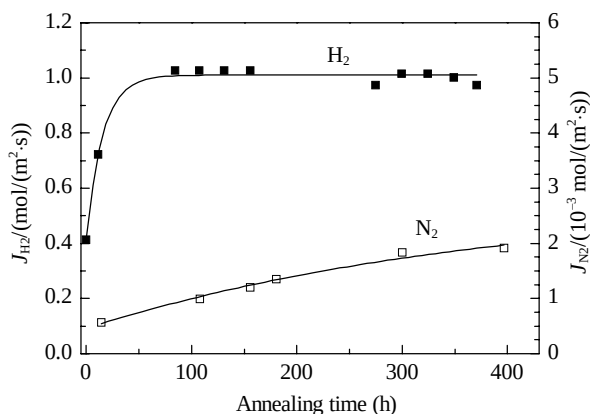


图3 PdAu合金H₂/N₂渗透速率随合金化时间的变化

Fig. 3. H₂/N₂ fluxes of fresh PdAu alloy membrane at 100 kPa pressure as a function of annealing time at 823 K.

整个退火处理过程中 J_{N_2} 由退火处理 15 h 时的 $0.57 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ 增加到 396 h 时的 $1.91 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$.

在不同温度下对 PdAu 合金膜进行 H₂ 渗透性能评测, 并通过不同压力下 J_{N_2} 来校正实际透过 PdAu 膜表面的 H₂ 渗透值^[21]. 图 4 是 Pd 膜和 PdAu 合金膜 (合金化完成后) J_{H_2} 的比较. 由图可见, 在 623~823 K 范围内 Pd 膜的 J_{H_2} 明显低于 PdAu 合金膜, 尤其在 623 K 时 Pd 膜和 PdAu 合金膜的 J_{H_2} 分别为 0.21 和 0.44 $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$, PdAu 合金膜的 J_{H_2} 值为 Pd 膜的两倍. Gryaznov 等^[8]研究了 773 K 下 Au 含量分别为 5%, 10%, 15% 和 20% 时膜厚度相同的 PdAu 合金膜与纯 Pd 膜 J_{H_2} 值之比 (1.8~2.2), 但他们并未给出膜厚度和 J_{H_2} 的确切数值. 本文通过在纯 Pd 膜上再次进行化学镀 Au 制备 PdAu 合金膜, 膜厚度略有增加, 但其

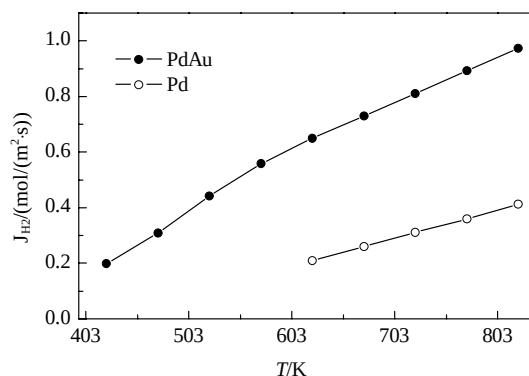


图4 Pd膜和PdAu合金膜的 J_{H_2} 值和温度的关系

Fig. 4. H₂ fluxes through Pd membrane and PdAu alloy membrane at 100 kPa pressure as a function of temperature.

J_{H_2} 值显著提高, 且实验结果在文献[8]报道的范围之内.

H₂ 渗透通量正比于 H 在合金中的平衡溶解度和扩散速率^[5]. H 在 PdAu 合金中的平衡溶解度随着 Au 含量的增加而增大, 并在 $w(\text{Au}) = 32\%$ 时达到最大值, 随后逐渐减小^[22]; H 在 PdAu 合金中的扩散速率随 Au 含量的增加缓慢减小, 在 $w(\text{Au}) = 9\%$ 时达到最低值, 而后缓慢增加, 当 $w(\text{Au}) > 17\%$ 后快速降低^[22]. 因此, 当 $w(\text{Au}) = 17.37\%$ 时, 尽管 PdAu 膜的厚度比纯 Pd 膜略有增加, 但整体平衡溶解度和扩散速率的乘积, 即 PdAu 合金膜的 H₂ 渗透通量比 Pd 膜的 H₂ 渗透通量大, 宏观上表现为更高的 J_{H_2} 值.

由图 4 中 J_{H_2} 值并根据 Arrhenius 方程, 在 423~823 K 内对 J_{H_2} 进行线性拟合得到 Pd 膜和 PdAu 合金膜的 E_a 值. 通过计算可得 Pd 膜的 $E_a = 14.36 \text{ kJ/mol}$ (623~823 K); PdAu 合金膜的 $E_a = 8.83 \text{ kJ/mol}$ (573~823 K), $E_a = 15.75 \text{ kJ/mol}$ (423~573 K). 在 623~823 K 间 PdAu 合金膜比纯 Pd 膜的 E_a 值低. 同时, 当温度降到 573 K 时 PdAu 合金膜 E_a 值明显增大. Rodina 等^[11]采用冷轧法制备了 100 μm 的非担载 Pd₇₈Au₂₂ 合金膜, 且在 573 K 附近观察到类似的现象. 膜厚度的不同直接影响到 H₂ 传质控速步骤的归属. 膜的厚度越大, 体相扩散为 H₂ 传质控速步骤的概率越大, 同时在温度降低过程中 J_{H_2} 值出现拐点的温度也将更低^[23].

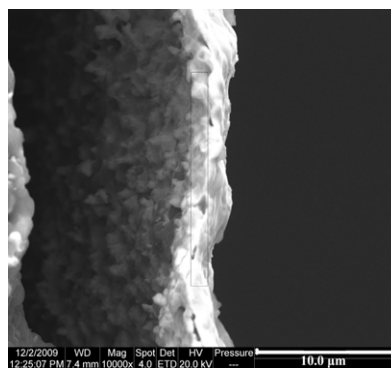


图5 PdAu合金膜的截面形貌

Fig. 5. Cross section morphology of PdAu alloy membrane.

本文的实验结果与 Pd 膜、PdCu 膜在低温时出现 E_a 增大的变化情况类似^[23,24], 说明 PdAu 膜在高温时以体相扩散为主的 H₂ 传质步骤逐步转变成低温以表面扩散为主的 H₂ 传质步骤.

将完成气体评测后的 PdAu 合金膜进行 SEM/EDX 截面厚度和组成表征, PdAu 合金膜截面厚度见图 5. 由图可见, 该合金膜厚度均一 (厚度约为 2 μm). EDX 分析样品截面所选区域的各元素组成为: O 29.84%, Zr 0.14%, Au 10.77%, Pd 57.25%. PdAu 合金膜截面 EDX 结果与 XRD 计算结果具有非常相似的 Au 含量 (误差 < 6%), 表明该 PdAu 合金膜制备技术具有高的重复性.

3 结论

在致密 Pd 膜上采用无氰化学镀 Au 技术制备出高性能双层 PdAu 合金膜, 厚度为 2 μm 的 Pd_{82.7}Au_{17.3} 膜在 823 K 下需要 200 h 形成均质合金, 同时 H₂ 较 N₂ 是更为理想的合金化气氛. 在 623~823 K 范围内, 向纯 Pd 膜体系中添加 17.37% Au 组分, 可显著提高 PdAu 合金膜的 H₂ 渗透能力并降低其透 H₂ 活化能; 当温度低于 573 K 时, PdAu 合金膜的 H₂ 渗透速控步骤由体相扩散为主的 H₂ 传质步骤过渡到表面扩散为主的 H₂ 传质步骤.

参 考 文 献

- 1 Shi L, Goldbach A, Zeng G F, Xu H Y. *J Membr Sci*, 2010, **348**: 160
- 2 Shi L, Goldbach A, Zeng G F, Xu H Y. *Catal Today*, 2010, doi:10.1016/j.cattod.2010.02.038
- 3 曾高峰, 史蕾, 徐恒泳. 催化学报 (Zeng G F, Shi L, Xu H Y. *Chin J Catal*), 2009, **30**: 1227
- 4 Shu J, Grandjean B P A, Neste A V, Kaliaguine S. *Can J Chem Eng*, 1991, **69**: 1036
- 5 Paglieri S N, Way J D. *Sep Purif Methods*, 2002, **31**: 1
- 6 Edwards J K, Solsona B, Ntainjua E N, Carley A F, Herzog A A, Kiely C J, Hutchings G J. *Science*, 2009, **323**: 1037
- 7 Ayturk M E, Kazantzis N K, Ma Y H. *Energy Environ Sci*, 2009, **2**: 430
- 8 Gryaznov V. *Sep Purif Methods*, 2000, **29**: 171
- 9 McKinley D L. US 3 350 845. 1967
- 10 Maeland A, Flanagan T B. *J Phys Chem*, 1965, **69**: 3575
- 11 Rodina A A, Gurevich M A, Doronicheva N I. *Russ J Phys Chem*, 1971, **45**: 621
- 12 Mallory G O, Hajdu J B. *Electroless Plating Fundamentals and Applications*. New York: Noyes Publications, 1990. 401
- 13 Okazaki J, Tanaka D A P, Tanco M A L, Wakui Y, Ikeda T, Mizukami F, Suzuki T M. *Mater Trans*, 2008, **49**: 449
- 14 Gade S K, Payzant E A, Park H J, Thoen P M, Way J D. *J Membr Sci*, 2009, **340**: 227
- 15 Tosti S, Bettinali L, Castelli S, Sarto F, Scaglione S, Violante V. *J Membr Sci*, 2002, **196**: 241
- 16 史蕾, 洪学伦, 侯守福, 徐恒泳. 石油化工 (Shi L, Hong X L, Hou Sh F, Xu H Y. *Petrochem Technol*), 2007, **36**: 692
- 17 Zeng G F, Goldbach A, Xu H Y. *J Membr Sci*, 2009, **326**: 681
- 18 Maeland A, Flanagan T B. *Can J Phys*, 1964, **42**: 2364
- 19 Shu J, Bongondo B E W, Grandjean B D A, Adnot A, Kaliaguine S. *Surf Sci*, 1993, **291**: 129
- 20 Jun C S, Lee K H. *J Membr Sci*, 1999, **157**: 107
- 21 Uhlhorn R J R, Keizer K, Burggraaf A J. *J Membr Sci*, 1989, **46**: 225
- 22 Sonwane C G, Wilcox J, Ma Y H. *J Chem Phys*, 2006, **125**: 184714
- 23 Ward T L, Dao T. *J Membr Sci*, 1999, **153**: 211
- 24 Yuan L X, Goldbach A, Xu H Y. *J Phys Chem B*, 2007, **111**: 10952