

氢渗透钯复合膜的研究进展

朱晓昕 张振强 曹梅 田乙然 韩飞 张彬

Research progress of hydrogen permeation palladium composite membranes

ZHU Xiaoxin, ZHANG Zhenqiang, CAO Mei, TIAN Yiran, HAN Fei, ZHANG Bin

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240203.004>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

纳米SiO₂改性环氧树脂复合材料的热稳定性及使用寿命

Thermal stability and service life of nano-SiO₂ modified epoxy composites

复合材料学报. 2017, 34(11): 2421–2427 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170222.006>

多壁碳纳米管接枝聚己内酯对聚左旋乳酸结晶行为和热稳定性的影响

Effects of multi-walled carbon nanotubes grafted polycaprolactone on crystallization behavior and thermal stability of poly(L-lactic acid)

复合材料学报. 2020, 37(1): 74–81 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190412.004>

废印刷电路板非金属粉与埃洛石纳米管对不饱和聚酯热稳定性和阻燃性能的影响

Effects of waste printed circuit boards powders and hallosite nanotubes on the thermal stability and flame retardancy for unsaturated polyester resin

复合材料学报. 2017, 34(10): 2187–2193 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20161220.003>

苯基-低聚倍半硅氧烷和氨基-低聚倍半硅氧烷对左旋聚乳酸结晶行为及热稳定性的影响

Effect of phenyl-polyhedral oligomeric silsesquioxane and amino-polyhedral oligomeric silsesquioxane on crystallization behavior and thermal stability of ploy(L-Lactic acid)

复合材料学报. 2018, 35(11): 3051–3061 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180404.003>

ZnB/磷掺杂丙烯酸树脂热稳定性和协同阻燃效应

Effect of ZnB/phosphine on thermal stability and synergies fire retarded of acrylic resin

复合材料学报. 2017, 34(1): 23–30 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20160315.007>

复合材料翼面壁板轴压稳定性

Stability of composite stiffened panels under compression

复合材料学报. 2020, 37(6): 1321–1333 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190917.003>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

氢渗透钯复合膜的研究进展

朱晓昕¹, 张振强², 曹梅^{*1}, 田乙然², 韩飞¹, 张彬¹

(1. 昆明理工大学 理学院, 昆明 650500; 2. 云南贵金属实验室有限公司, 昆明 650106)



分享本文

摘要: 钯复合膜由于其特殊的透氢机制——溶解/扩散机制, 对氢具有极高的选择渗透性, 是膜反应器中氢气分离的理想材料。为促进高透氢性、高稳定性钯复合膜的研究与应用, 本文综述了钯复合膜的化学镀制备法和化学镀与其他方式结合的复合制备法以及不同类型的复合膜。化学镀是钯复合膜最常用的制备方法, 通过与真空、连续流结合可提高钯膜的质量; VB 族金属、多孔陶瓷和不锈钢作为化学镀钯膜的载体, 可减小钯膜厚度, 提高机械强度和透氢性能; 在钯膜和多孔载体之间掺入难熔氧化物、沸石、天然矿物、聚合物, 可进一步减小钯膜厚度, 提高热稳定性和化学稳定性; 与纯钯膜相比, Pd-Ag、Pd-Cu、Pd-Au 二元合金膜和 Pd-Au-Ag 三元合金膜在低温下不发生氢脆, 可不同程度地改善钯膜的透氢性和抗硫性。最后, 对未来钯复合膜的研究方向进行了展望。

关键词: 钯复合膜; 透氢性; 膜反应器; 热稳定性; 化学稳定性

中图分类号: TB331; TB333

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2024)10-5241-16

Research progress of hydrogen permeation palladium composite membranes

ZHU Xiaoxin¹, ZHANG Zhenqiang², CAO Mei^{*1}, TIAN Yiran², HAN Fei¹, ZHANG Bin¹

(1. Faculty of Science, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China; 2. Yunnan Precious Metals Lab CO., LTD., Kunming 650106, China)

Abstract: Palladium composite membranes have highly selective permeability to hydrogen due to their special dissolution/diffusion mechanism of hydrogen permeation, and are an ideal material for hydrogen separation in membrane reactors. In order to promote the research and application of palladium composite membranes with high hydrogen permeability and stability, the preparation method of the membranes via electroless plating and its combined with other methods, and different types of the membranes are reviewed in this paper. Electroless plating is the most common preparation method of palladium composite membranes, and the quality of the membranes can be improved by combining with vacuum and continuous flow. Using group VB metals, porous ceramics and stainless steel as the matrix of electroless Pd membranes, the membrane thickness can be reduced, mechanical strength and hydrogen permeability can be improved; The thickness of Pd membranes can be further reduced by adding refractory oxide, zeolite, natural mineral and polymer between Pd membrane and porous matrix, and the thermal and chemical stability can be improved. Compared with pure Pd membrane, Pd-Ag, Pd-Cu, Pd-Au binary alloy membranes and Pd-Au-Ag ternary alloy membrane have no hydrogen embrittlement phenomenon at low temperature, and can improve the hydrogen permeability and sulfur resistance of Pd membranes to a certain degrees. Finally, the future research direction of palladium composite membranes is prospected.

Keywords: palladium composite membranes; hydrogen permeability; membrane reactor; thermal stability; chemical stability

收稿日期: 2023-12-12; 修回日期: 2024-01-12; 录用日期: 2024-01-20; 网络首发时间: 2024-02-05 09:11:59

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240203.004>

基金项目: 云南贵金属实验室科技计划项目 (YPML-2023050215)

Science and Technology Projects of Yunnan Precious Metals Lab (YPML-2023050215)

通信作者: 曹梅, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为材料表面处理、多功能粉体材料 E-mail: 970251392@qq.com

引用格式: 朱晓昕, 张振强, 曹梅, 等. 氢渗透钯复合膜的研究进展 [J]. 复合材料学报, 2024, 41(10): 5241-5256.

ZHU Xiaoxin, ZHANG Zhenqiang, CAO Mei, et al. Research progress of hydrogen permeation palladium composite membranes[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(10): 5241-5256(in Chinese).

近年来,氢作为一种具有高能量密度、高转换率的可持续新能源,正逐步取代化石燃料,以满足人们对清洁能源的广泛需求。甲烷蒸汽重整(SMR)是最常用的制氢方法,制氢过程中会产生 N_2 、 CO 、 CO_2 、 H_2S 、 H_2O 等副产物,需要通过分离步骤来提高氢气纯度以适应各种特定应用^[1]。金属钯膜通过氢转移,实现对氢分子的选择性筛分,具有极高的透氢选择性,广泛应用于膜反应器中进行氢气分离^[2]。现有的钯膜包括自支撑体钯膜和钯复合膜。为确保足够的机械强度,自支撑体钯膜厚度需在 $50\mu m$ 以上,这导致成本高、透氢量低^[3-4]。为了解决这一问题,在VB族金属(Nb、V、Ta)、多孔陶瓷和不锈钢表面镀钯,可将膜厚度降低到几微米,透氢量提高一个数量级^[5]。然而,随着钯膜厚度的降低,很难制造出完美的膜,存在致密性低和结构不均的缺点,导致钯膜透氢选择性降低。此外,钯复合膜还存在热稳定性和化学稳定性问题,比如,钯与多孔陶瓷的热膨胀系数不一致,易形成剪切应力^[6];长时间高温工作时,钯和多孔不锈钢之间存在化学扩散^[7];温度和压力分别低于 $300^\circ C$ 和 $2MPa$ 时会发生氢脆现象^[8]; H_2S 存在时会发生不可逆中毒^[9]。这些问题制约了钯复合膜在膜反应器中的应用。

化学镀,又称无电电镀(Electroless plating, ELP),是制备钯复合膜最常用的方法之一。将化学镀与真空^[10]、连续流^[6]相结合,有利于提高钯膜的致密性和结合程度、减少钯膜的缺陷,以获得更高的透氢选择性。此外,许多研究者提出一种新的制备钯复合膜的化学镀技术——化学孔镀(Electroless pore-plating, ELP-PP)^[7, 11-13],通过将钯嵌入到多孔载体的孔隙中,从而减少钯的消耗,提高钯复合膜的力学稳定性,但会产生额外的氢渗透阻力^[14],降低透氢量。

Nb、V、Ta的透氢性能、力学稳定性优于钯,所需成本较低,是载体材料的理想选择之一^[15]。与VB族金属体心立方(bcc)结构不同,多孔陶瓷和不锈钢由于多孔结构具有高透氢性,但透氢选择性低。如果在多孔陶瓷和不锈钢表面上镀一层薄钯组成复合膜,可实现对氢气的高渗透和高选择。然而,多孔陶瓷(不锈钢)载体钯复合膜的热稳定性和化学稳定性问题会对其透氢性产生不利影响,因此在多孔载体表面采用难熔氧化物、沸石、天然矿物和聚合物进行修饰,可解决以上问题,并获得理想的钯复合膜。

将Pd与Ag、Cu、Au合金化可提高钯膜在低温下的抗氢脆性能,不同程度地改变钯膜的透氢性和抗硫性。Pd-Ag、Pd-Au合金膜具有更高的透氢性^[9]; Pd-Cu、Pd-Au合金膜表现出优异的抗硫性^[16-18]。与二元合金膜相比, Pd-Ag-Au三元合金膜在提高透氢性和抗硫性方面具有更大的潜力^[1, 9]。

本文介绍了钯复合膜的化学镀制备法和其复合制备法,重点阐述了VB族金属、多孔陶瓷(不锈钢)载体钯复合膜和二(三)元钯合金膜在透氢性、热稳定性和化学稳定性及钯复合膜用于膜反应器中分离氢气的研究进展,并根据钯复合膜所存在的问题对未来的研究方向进行了展望。

1 钯膜的透氢性

1.1 透氢机制

1866年, Thomas^[19]发现金属钯膜对氢气具有独特的选择渗透性,为开发用于渗透氢的自支撑体钯膜和钯复合膜提供了理论依据。钯膜对氢气的高选择渗透性源于其独特的氢转运机制,即溶解/扩散机制,具体过程为^[20]: (1) 氢分子从高压侧向钯膜表面扩散; (2) 氢分子在钯膜表面上吸附; (3) 氢分子解离生成原子氢并掺入钯膜体相中, 氢分子从进料混合物中分离; (4) 原子氢在体相内扩散; (5) 氢分子在低压侧钯膜表面再生; (6) 氢分子从钯膜表面脱附; (7) 氢分子从钯膜表面扩散。

1.2 影响透氢率的因素

钯膜运输 H_2 的能力可用透氢量或透氢率来表示。钯膜的透氢量可通过下式计算:

$$J = \frac{Q}{L}(P_h^n - P_l^n) \quad (1)$$

其中: J 为透氢量($mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$); Q 为透氢率($mol \cdot m^{-1} \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-0.5}$); L 为膜厚度(m); P_h^n 为高压/进料侧压力(Pa); P_l^n 为低压/渗透侧压力(Pa)。 n 值由速率控制步骤决定,取值范围为0~1。其中,原子氢在体相内的扩散为速率控制步骤时,则遵循Sievert定律,指数值 n 为0.5,如式(2)所示^[20];当表面过程(如氢分子的解离吸附或再生脱附)为速率控制步骤时, n 值为1;当原子氢在体相内的扩散和表面过程共同控制氢的渗透速率时, n 在0.5~1之间^[3]。

$$J = \frac{Q}{L}(P_h^{0.5} - P_l^{0.5}) \quad (2)$$

透氢率(Q)可表示为扩散系数(D)与溶解系数(S)的乘积^[20]。

$$Q = DS \tag{3}$$

由于氢的扩散是一个活化过程，因此透氢率与温度之间的关系可以用 Arrhenius 定律描述^[21]。

$$Q = Q_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \tag{4}$$

其中： Q_0 为氢渗透常数； E_a 为活化能 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)； R 为摩尔气体常数 ($8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)； T 为开尔文温度 (K)。

钯膜的透氢性可通过改变影响钯膜透氢率的膜属性如膜厚度和膜成分来提高。

- (1)膜厚度：膜厚度越大， E_a 越大，透氢率越小^[21]。
- (2)膜成分：在钯膜中添加 Ag 和 Au，由于 Ag (0.289 nm) 和 Au (0.288 nm) 的键距大于 Pd (0.275 nm)^[22]，相邻两个金属原子之间的平均原子间距离增加，氢的溶解度增加^[23]，钯膜的透氢率得到改善。在 Pd-Ag 合金膜中，随着 Ag 含量增加到 20wt%，溶解系数 (S) 显著增加^[24]。密度泛函理论 (DFT) 模拟实验证实，氢在 Pd-Au 合金膜中的 S 随着 Au 含量的增大而增大^[25]。然而，Cu (0.256 nm) 的键距小于 Pd，氢在 Cu 中的溶解度较低，在钯膜中添加高含量的 Cu 反而会导致其透氢率的下降^[15]。在 456 K 时，Pd₇₀Ag₃₀ 和 Pd₈₀Au₂₀ 的溶解度分别是纯 Pd 的 11 倍和 13 倍，而 Pd₈₀Cu₂₀ 的溶解度仅为

纯 Pd 的 1/6^[26]。

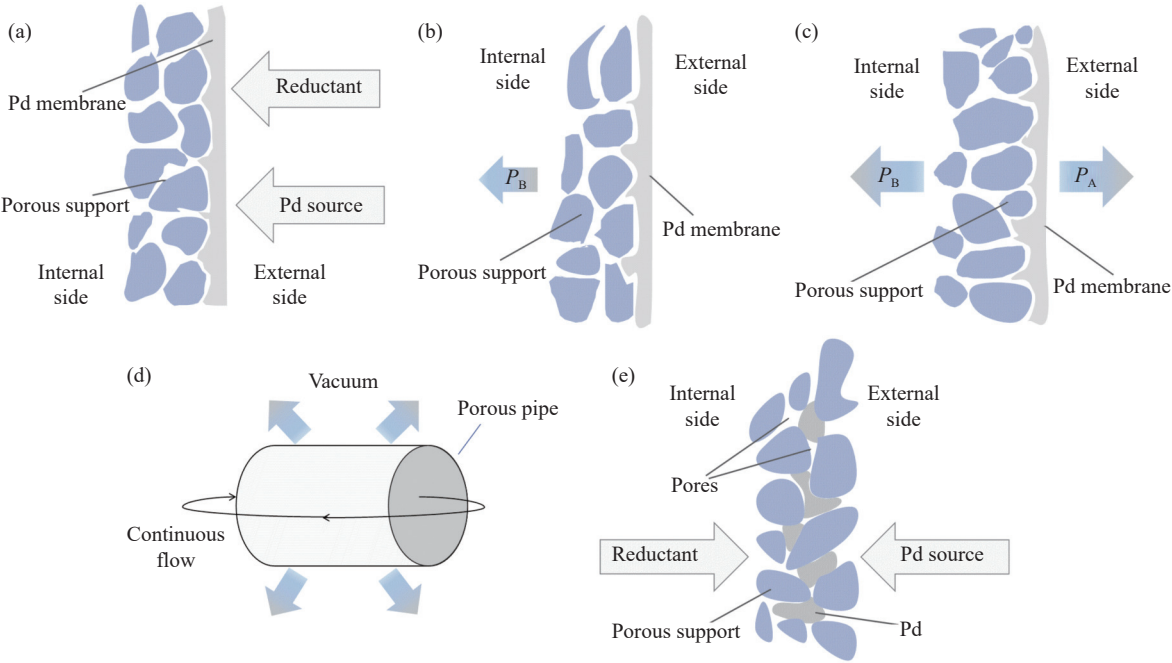
此外，H 在金属中的扩散通过相邻的八面体 (O) 和四面体 (T) 间隙位点之间的跳跃进行^[23, 27-28]，其活化能随着位点之间距离的增大而增大，当合金 (Pd-Ag 和 Pd-Au) 晶格常数大于 Pd 时，氢扩散系数减小^[27]。增加氢溶解度的合金 Ag 和 Au 可以导致 Pd 透氢率的增加，若要获得高的透氢率，可以调节合金的组成使氢的溶解度最大化。

2 钯复合膜的制备方法

钯复合膜的制备方法有多种，如：化学镀、电镀、化学气相沉积、物理气相沉积、喷雾热解等^[29]。其中，化学镀是简单有效的钯膜制备方法之一，与其他方法相比具有许多优势^[15, 21, 30]：(1) 可采用复杂几何形状的载体；(2) 设备便宜；(3) 不需要电源；(4) 操作灵活；(5) 沉积均匀。在化学镀的基础上，还衍生出了化学镀与真空、连续流相结合制备钯复合膜的方法及化学孔镀技术。

2.1 化学镀

ELP 也被称为自催化镀，即在含金属离子的溶液中，利用强还原剂将金属离子还原沉积在基体材料表面形成致密镀层的技术。在 ELP 中，钯源 (通常是含有 Pd²⁺ 的盐) 和还原剂从载体的同一侧 (内部或外部) 一起送入，以获得 Pd⁰ 层，如图 1(a)



P_A, P_B —Absolute pressure, the total pressure at a point (A, B) in a fluid is equal to the sum of gauge pressure and atmospheric pressure

图 1 各种化学镀技术制备钯复合膜的示意图：(a) 化学镀；(b) 辅助抽吸化学镀；(c) 真空化学镀；(d) 真空辅助连续流化学镀；(e) 化学孔镀

Fig. 1 Schematic of palladium composite membranes prepared by various electroless plating techniques: (a) Electroless plating; (b) Assisted suction electroless plating; (c) Vacuum electroless plating; (d) Vacuum-assisted continuous flow electroless plating; (e) Electroless pore-plating

所示。ELP 涉及金属配合物在载体表面的还原，因此需要活化步骤来启动反应，化学镀钯主要涉及以下两步：首先是基底表面用钯颗粒浸涂活化；然后再用还原剂还原。其中，沉积在表面上的细小钯颗粒充当种子，引发钯的进一步沉积。

然而，负载钯膜的载体通常存在一些微小的凸起或凹陷，在利用 ELP 沉积钯膜的过程中不能将这些凸起或凹陷完全覆盖，导致钯膜产生缺陷，进而影响氢分离效果。因此，可以通过将 ELP 与真空^[10]、连续流^[6]相结合或将钯填充到多孔载体的孔隙中，以减少钯膜的缺陷，提高钯膜的致密性和结合程度。

2.2 化学镀与真空、连续流结合

为了进一步改善钯膜的表面形貌，采用 ELP 与真空相结合。真空具有以下优点^[10, 24]：(1) 由于化学镀过程受到传质的限制，真空提供了额外的动力来增强传质过程，从而促进钯的沉积，提高钯沉积速率，并增强钯层与载体间的附着力；(2) 可使镀液深入渗透，减少膜上针孔等缺陷的产生；(3) 可促进钯晶粒在薄膜缺陷处沉积，使钯层变得更加致密。

根据 ELP 与不同真空操作的结合，可分为辅助抽吸化学镀 (Assisted suction electroless plating, SELP) 和真空化学镀 (Vacuum electroless plating, VELP)。SELP 是指在钯沉积过程中仅从管内侧 (即多孔载体背面) 抽真空，如图 1(b) 所示。在渗透压梯度或吸力作用下，SELP 有利于增强钯膜的附着力，也能有效促进钯膜的完整性^[31]。与 SELP 有所不同，VELP 是指在 ELP 的基础上，使用真空泵在钯沉积过程中分别对多孔管状载体的两侧施加不同和一定的真空效应 ($P_A > P_B$, P 为绝对压力，流体中某一点 (A、B) 的总压力，等于表压和大气压力之和)，如图 1(c) 所示。VELP 与 SELP 相比，能够以更高的钯吸附速率制备出具有更均匀、更精细微观结构的致密钯复合膜，如图 2 所示，其透氢率更高^[10]。

除了 SELP 与 VELP 外，真空辅助连续流化学镀 (Vacuum-assisted continuous flow electroless plating, VCFELP) 也被用以提高钯膜的附着力和减少钯膜缺陷的产生。VCFELP 是将真空环境和连续流动系统相结合来进行钯的沉积^[6]，如图 1(d) 所示。肼是常用的化学镀钯还原剂，在钯沉积过程中通常伴随着 N_2 的生成：

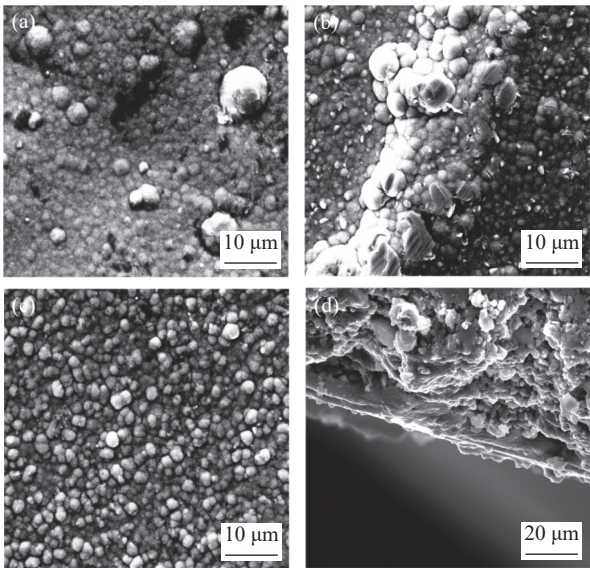
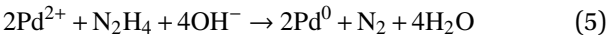


图 2 3 种方法制备得到的钯复合膜的 SEM 图像：(a) 化学镀 (ELP)；(b) 辅助抽吸化学镀 (SELP)；(c) 真空化学镀 (VELP)；(d) VELP 得到的钯膜的截面形貌^[10]

Fig. 2 SEM images of palladium composite membranes prepared by three methods: (a) Electroless plating (ELP); (b) Assisted suction electroless plating (SELP); (c) Vacuum electroless plating (VELP); (d) Cross-section morphology of Pd membrane by VELP method^[10]



氮气对镀钯膜是不利的，而连续流动系统可以促进传质、及时去除 N_2 ，减少膜缺陷的产生^[6]。VCFELP 结合了真空操作和连续流动系统的优点，可最大限度地减少钯沉积过程中针孔等缺陷的产生以及缩小钯层与载体之间的间隙，可制备均匀性更好、附着力更强的致密薄钯膜。此外，在工业应用方面，连续流系统还可提高工艺稳定性，适用于膜放大过程中。

2.3 化学孔镀

ELP-PP 是将钯源和还原剂从多孔载体的相对侧进料，使它们的反应在孔内发生^[12]，如图 1(e) 所示。当孔隙被沉积的钯充满后，钯源与还原剂分离，两种反应物之间的化学反应将变得困难，钯沉积结束。由于钯源和还原剂从多孔载体的相对侧进料，可以确保钯颗粒准确填充在载体孔隙，同时最大限度减少钯膜的缺陷^[7]。与 ELP 相比，ELP-PP 具有多种优势：(1) 当多孔载体的大部分内部孔隙充满钯时，可以获得完全致密的膜，而与外层的连续性无关^[11]；(2) 钯膜的厚度较小，且在有缺陷的多孔载体中也能最大限度减少钯的消耗，降低成本；(3) 提高钯膜与多孔载体的粘附性，因此，即使在氢分离操作过程中产生拉伸应力，

所得的钯复合膜 also 具有很高的力学稳定性^[13]。

还原剂肼浓度对 ELP-PP 制备的钯复合膜性质有重要影响。Calles 等^[11]研究了在 ELP-PP 过程中还原剂肼的浓度对钯膜形貌和透氢性能的影响,表明较高的肼浓度使外部薄膜的生成变得容易,从而降低了外部孔隙率和表面粗糙度;而较低的肼浓度有助于将钯引入多孔不锈钢的孔隙中。Sanz-Villanueva 等^[32]先用掺杂 Pd 的 TiO₂ 颗粒作为修饰层,后通过 ELP-PP 制备钯膜,由于先掺杂了钯核,钯膜的厚度减小了一半。

由于 ELP-PP 法制备的钯复合膜结构致密,因此,当钯填充到载体的孔隙中时,会产生较大的渗透阻力,降低透氢量^[14]。因此,若要获得一定的透氢率,需要适当控制钯的填充量。

3 钯复合膜的类型

自支撑体钯膜存在制造成本高、透氢率低的缺点,而制备由沉积在载体上的薄钯层组成的复合膜可以减小膜厚度,从而降低成本、提高透氢率。其中,VB 族金属载体和多孔载体常用于负载钯膜。

3.1 VB 族金属载体钯复合膜

VB 族金属(如 Nb、V、Ta)也是目前氢分离膜材料的理想选择。与 Pd 膜一样,氢在 Nb、V、Ta 膜中的渗透遵循溶解-扩散机制^[33]。Nb、V、Ta 具有以下优点:(1)氢以化学方式溶解在金属中,占据晶格中的空隙。Nb、V、Ta 为 bcc 结构,其 O 和 T 位点是面心立方(fcc)结构 Pd 的 3 倍^[27]。与 Pd 相比,Nb、V、Ta 表现出更高的氢溶解度,为氢渗透提供了更大的驱动力,其透氢率比 fcc 结构的钯高 10~15 倍^[15];(2)Nb、V、Ta 金属的透氢率随着温度的降低而升高^[34],在较低温度下也具有理想的透氢性,这与它们的高氢溶解系数以及氢溶解过程是放热有关;(3)Nb、V、Ta 具有优异的机械强度,且比钯便宜。如果在 Nb、V、Ta 金属两面镀上具有催化性的钯层组成夹层型复合膜,既能获得理想的透氢性,又降低了使用成本和工作温度。同时可解决 Nb 和 Ta 氢解离与再生的催化活性较低^[35]和这些金属表面易氧化形成致密的氧化膜,阻碍氢的吸附和解吸^[36]的问题。

然而,(1)Nb、V、Ta 金属的高氢溶解度加剧了氢脆现象的发生,特别在低温下(与 Nb、V、Ta 金属氢溶解过程是放热的有关)。主要涉及以下机制:与 Pd 相似,在低于 β 相形成的最高温

度(T_c)时,VB 族金属吸收氢会产生 α 相(固溶体,H 通过金属晶格的间隙随机分散)和 β 相(伪金属氢化物,H 排列在单位晶胞内的特定位置)。α 相和 β 相具有不同的晶格参数,β 相金属氢化物的形成降低了金属的延展性,导致沿晶界产生应力^[28]。(2)钯膜与 Nb、V、Ta 金属在高温下存在化学扩散,降低透氢量。这些问题可通过调整操作条件来控制^[28, 37-38]。

3.2 多孔载体钯复合膜

多孔载体钯复合膜由钯沉积在管状或圆盘状的多孔玻璃、陶瓷或不锈钢载体上组成。其中,多孔载体材料中最常用的是陶瓷和不锈钢。

多孔载体由于克努森扩散机制具有一定的透氢性,但除氢外的其他气体均可穿透多孔载体,因此,多孔载体对氢的选择性极低^[39],这一缺点可通过在载体上沉积致密钯层来弥补。

3.2.1 多孔陶瓷载体钯复合膜

多孔陶瓷主要由氧化铝制成。根据多孔陶瓷载体内部结构的不同,分为对称载体和非对称载体,如图 3 所示。对称载体的内层由相同大小的颗粒组成,其流动阻力大、氢扩散速率小;非对称载体的内层由越来越大的颗粒组成,其流动阻力小、氢扩散速率大^[40]。此外,非对称载体可解决小孔径氢渗透阻力大、钯膜附着性差和大孔径钯膜厚度高的矛盾^[41]。虽然非对称陶瓷是钯膜的良好载体,但由于其制造过程复杂而导致其成本相对较高^[42]。

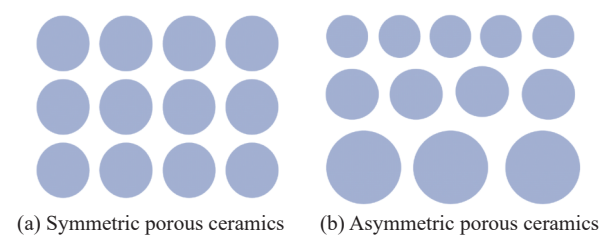


图 3 对称载体 (a) 和非对称载体 (b) 的结构示意图
Fig. 3 Structure diagram of symmetric support (a) and asymmetric support (b)

与多孔不锈钢相比,多孔陶瓷表面光滑,具有适当的孔径(一般在 5~50 nm 之间),可以在小孔径下实现高孔隙率。以此为载体时,只需要沉积很薄的钯层就能形成无缺陷的膜^[43],这是由于用钯堵塞小孔隙相对容易。

近年来,中空纤维陶瓷由于其高比表面积(1 000~3 000 m²/m³)、小模块体积和高堆积密度引

起了广泛关注^[44]。与多孔陶瓷相比,中空纤维陶瓷管壁较薄,内部孔道均匀,可减小氢气渗透阻力,改善钯复合膜的透氢性能,在微膜反应器中具有极大的应用潜力^[45]。然而,中空纤维陶瓷机械强度低、密封性差,在模块化和可扩展性方面受限,但有研究者对此做了一些尝试和突破。Wang等^[46]尝试用3层致密Pd/Al₂O₃中空纤维构建膜模块。Lim等^[47]得到了具有12个可更换的镀钯氧化铝中空纤维组合而成的高级膜模块,测试了其在高压下的氢分离。

将钯膜负载于多通道结构的多孔陶瓷孔道内壁也可以获得较大的分离面积/体积比^[48],其截面示意图如图4所示。林定标等^[5]制备的多通道钯复合膜Pd/ZrO₂/Al₂O₃在温度 $T=673\text{ K}$ 、压差 $\Delta P=100\text{ kPa}$ 下的透氢率为 $2.73\times 10^{-6}\text{ mol}/(\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$,透氢选择性达50 000以上。

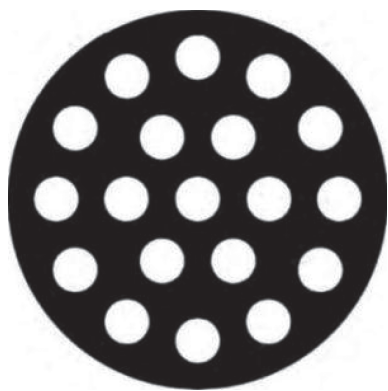


图4 多通道陶瓷载体钯复合膜截面图^[5]

Fig. 4 Cross section of multi-channel ceramic supported palladium composite membrane^[5]

然而,多孔陶瓷($0.65\times 10^{-5}\text{ K}^{-1}$)与钯($1.18\times 10^{-5}\text{ K}^{-1}$)的热膨胀系数差异大,在热循环过程中会形成剪切应力,导致钯膜从载体上剥离,影响膜稳定性^[6, 13, 32];陶瓷虽为惰性载体,但Pd与Al₂O₃在高温下会形成金属间化合物^[24],显著降低钯膜的透氢率;多孔陶瓷载体钯复合膜还存在密封困难、可靠性低等缺点^[43]。

3.2.2 多孔不锈钢载体钯复合膜

多孔不锈钢是常用的多孔金属载体。多孔不锈钢具有以下优点^[32, 49]:(1)足够的机械强度;(2)与钯的热膨胀系数一致;(3)焊接能力强,易于集成;(4)成本较低;(5)耐腐蚀性优异等。

与多孔陶瓷相比,多孔不锈钢孔径更大,可达几微米,孔径分布更宽,粗糙度更高,这对多

孔不锈钢上制备无缺陷的薄钯膜不利^[50]。Uemiya等^[51]报道,钯层的厚度很大程度上取决于载体的孔径分布和表面缺陷的数量。Mardilovich等^[52]研究表明,通过化学镀得到致密钯层的最小厚度约为载体表面最大孔径的3倍,即多孔不锈钢载体需要沉积较厚的钯层才能获得致密膜。载体的初始表面粗糙度是获得粘附膜和无缺陷膜的关键^[41]。虽然多孔不锈钢载体较高的表面粗糙度可增强其与钯膜的附着力^[3],但在粗糙度更小的多孔陶瓷载体表面更有可能形成连续的、厚度更小的致密钯膜,其缺陷更少。

此外,在长时间高温工作时,多孔不锈钢和钯膜发生元素互扩散,从而显著降低钯复合膜性能,并影响其长期稳定性^[43]。

在多孔载体材料中,陶瓷表面孔径小,有利于沉积薄钯层,但存在热稳定性、化学稳定性和密封性差以及易产生脆性裂纹的问题;相比之下,不锈钢力学稳定性好、钎焊能力强,但高温下的化学稳定性欠佳。通过扩散阻挡层修饰多孔陶瓷和不锈钢可解决热稳定性或化学稳定性问题,但不能弥补多孔陶瓷密封性差的缺点。

3.2.3 具有修饰层的多孔载体钯复合膜

载体表面的拓扑结构对在其上沉积薄而致密的钯层有重要作用。与其他载体相比,多孔载体由于孔结构提供了更高的表面粗糙度,导致薄钯膜形成裂纹、针孔等缺陷,进而降低膜的透氢选择性^[53]。此外,多孔陶瓷和多孔不锈钢载体钯复合膜存在热稳定性或化学稳定性问题。为了获得理想的钯膜,在多孔载体表面引入修饰层。

常用作修饰层的材料有难熔氧化物、沸石、天然矿物和聚合物。

(1) 难熔氧化物

修饰层对钯复合膜的性能有重要影响,可用作修饰层的难熔氧化物包括:SiO₂、Al₂O₃、CeO₂、ZrO₂、TiO₂、Fe₂O₃、Cr₂O₃、氧化钇稳定氧化锆(Yttria stabilized zirconia, YSZ)等,一般具备以下特点:(1)良好的热稳定性和力学稳定性;(2)优异的粘附性;(3)优异的化学稳定性;(4)尽可能的薄,以减小氢气传质阻力;(5)填充孔隙的颗粒大小要适中;(6)与钯和多孔不锈钢或多孔陶瓷(Al₂O₃)的热膨胀系数接近。下面对各种难熔氧化物修饰层组成的钯复合膜展开简要的概述,其透氢率和透氢选择性如表1所示。

修饰层按其来源可分为两类:煅烧多孔不锈

表 1 各典型难熔氧化物修饰层组成的钯复合膜性能比较

Membrane	Preparation method	Thickness/ μm	Temperature/℃	Δ <i>P</i> /kPa	H ₂ permeability/ (mol·(m ² ·s·Pa ^{0.5}) ⁻¹)	H ₂ flux/ (mol·(m ² ·s) ⁻¹)	H ₂ selectivity	Ref.
Pd/Fe ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ /PSS	ELP-PP	18	623-723	0-300	2.83×10 ⁻⁴ -4.04×10 ⁻⁴	–	α _{H₂/N₂} > 2 000	[55]
Pd/YSZ/PSS	ELP	3	773	20	–	9.86×10 ⁻²	α _{H₂/N₂} = 595	[56]
Pd/CeO ₂ /PSS	ELP-PP	15	623-723	100-200	4.74×10 ⁻⁴ -6.35×10 ⁻⁴	–	α _{H₂/N₂} > 10 000	[7]
Pd/OMC/PSS	ELP-PP	10	673	–	1.03×10 ⁻³	–	α _{H₂/N₂} ≥ 24 000	[57]
Pd/YSZ/Al ₂ O ₃ hollow fiber	VCFELP	4	773	100	–	0.075	α _{H₂/N₂} = ∞	[6]
Pd/TiO ₂ /PSS	ELP	5.0	723	500	1.58×10 ⁻³	0.355 mol/ (m·s)	α _{H₂/N₂} = 1 700	[43]
Pd/Al ₂ O ₃ /PSS	ELP	4.4	773	800	2.94×10 ⁻³	–	α _{H₂/He} = 1 124	[58]
Pd/SiO ₂ /PSS	ELP	2-6	773	50	2.7×10 ⁻⁶ mol/ (m ² ·s·Pa)	–	α _{H₂/N₂} = 300–450	[60]
Pd/alumina sol/ γ-Al ₂ O ₃ /α-Al ₂ O ₃	ELP	4.5	723	100	–	0.16	α _{H₂/N₂} = 2 072	[63]
Pd/Pd-CeO ₂ /PSS	ELP-PP	9	350-450	100-200	4.46×10 ⁻⁴ -6.39×10 ⁻⁴	–	α _{H₂/N₂} > 10 000	[12]
Pd/Pd-TiO ₂ /PSS	ELP-PP	9.7	623-723	50-250	2.80×10 ⁻⁴ -4.17×10 ⁻⁴	–	α _{H₂/N₂} = ∞	[32]

Notes: PSS—Porous stainless steel; α_{H₂/N₂}, α_{H₂/He}—Ideal separation factor; YSZ—Yttria stabilized zirconia; OMC—Ordered mesoporous ceria; VCFELP—Vacuum-assisted continuous flow electroless plating; Δ*P*—Differential pressure, or *P*_h–*P*_l, is the difference in pressure between the high and low pressure sides.

钢产生的混合铁铬氧化物^[54-55]和难熔氧化物(例如 CeO₂、TiO₂、Al₂O₃、YSZ 等)的外部填充。它们的颗粒之间产生新孔,其孔径尺寸小于多孔载体,减小了载体的平均孔径和表面粗糙度^[56]。然而,修饰层的掺入会导致多孔不锈钢的氢气渗透阻力增加、透氢量减小;与其他难熔氧化物相比,铁铬氧化物的厚度较小,对多孔不锈钢的形貌改变有限,透氢量降低比例较小,如表 2 所示。但与原始多孔载体钯复合膜相比,修饰层的存在降

低了多孔载体表面孔径,更容易获得薄钯层,提高透氢性。Martinez-Diaz 等^[7]研究表明,与 Pd/多孔不锈钢(PSS)复合膜相比,Pd/CeO₂/PSS 复合膜的透氢量增加了 4 倍。为进一步减小修饰层的掺入导致的钯复合膜透氢率下降的概率,Martinez-Diaz 等^[57]提出以有序介孔二氧化铈(OMC)作修饰层,由于介孔结构中 CeO₂ 颗粒间存在孔隙,与含致密 CeO₂ 颗粒修饰层的钯复合膜相比,透氢率提高了 2 倍。

表 2 原位氧化多孔不锈钢(PSS)或加入不同难熔氧化物修饰层修饰的 PSS 的透氢量比较

Sample	Temperature/K	Δ <i>P</i> /kPa	H ₂ flux/(mol·m ⁻² ·s ⁻¹)	N ₂ flux/(mol·m ⁻² ·s ⁻¹)	Ref.
PSS	298	1	–	~1.12	[32]
TiO ₂ /PSS (or Pd-TiO ₂ /PSS)			–	~0.60	
PSS	298	2	~0.26	~0.12	[56]
YSZ/PSS			~0.11	~0.03	
PSS	673	1	3.61	1.48	[55]
Fe ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ (600℃)/PSS			2.36	0.82	

难熔氧化物作为扩散屏障,可以避免钯膜与不锈钢直接接触,防止高温元素互扩散,稳定透氢性。YSZ 与钯的热膨胀系数接近,可提高钯/中空纤维陶瓷复合膜的热稳定性^[6]。李梦珠等^[43]制备的 Pd/TiO₂/PSS 复合膜在 723 K 下的透氢率可达 1.58×10⁻³ mol/(m²·s·Pa^{0.5}),氢氮选择系数为 1 700。尽管 Al₂O₃(0.65×10⁻⁵ K⁻¹)与钯(1.18×10⁻⁵ K⁻¹)和多孔不锈钢(1.73×10⁻⁵ K⁻¹)的热膨胀系数差异较大,

但也是防止元素互扩散的有效屏障。Chi 等^[58]将两步 Al₂O₃ 改性的多孔不锈钢管上的钯膜放置在 773 K 下,其透氢量稳定在 0.23~0.20 mol/(m²·s) 范围内并持续 500 h。

SiO₂ 除了可以修饰多孔载体表面,本身还具有一定的透氢性和透氢选择性^[59],因此, SiO₂ 修饰层对钯膜的透氢性和透氢选择性有积极影响。Su 等^[60]在经 SiO₂ 修饰的多孔不锈钢上镀钯,该

复合膜在 773 K、 $\Delta P=50$ kPa 下的透氢率为 2.7×10^{-6} mol/(m²·s·Pa)，H₂/N₂ 选择性在 300~450 之间。

Brogia 等^[61]发现，Al₂O₃ 在极酸或极碱性条件下的化学稳定性较差，传统的活化溶液和镀液都会侵蚀 Al₂O₃。因此，Bottino 等^[62]提出溶胶-凝胶法，即先用 Al₂O₃ 胶体得到阻挡层，再用掺杂 PdCl₂ 的勃姆石溶胶沉积薄的掺杂钯核的附加 Al₂O₃ 层，合成了稳定的 Al₂O₃ 复合膜。此外，该活化法还可以平滑缺陷和凸起，显著提高 γ -Al₂O₃ 颗粒的附着性和分散均匀性，并有效抑制钯层与修饰层之间的剪切应力，确保沉积具有热稳定性的薄钯膜^[63]。为了进一步增强 Al₂O₃ 涂层与奥氏体不锈钢 (AISI 316L) 载体间结合力，Zhang 等^[64]在 316L 不锈钢表面经渗铝和氧化，形成了均匀的 Al₂O₃ 晶须。

难熔氧化物掺杂钯核可省略镀前活化和引发后续钯的沉积。在 ELP-PP 中，使用均匀掺杂钯核的难熔氧化物还可促进钯源和还原剂之间的反应在孔内发生，减小钯层厚度和提高钯复合膜的透氢选择性^[12, 32]。

(2) 沸石

近年来，沸石如磷酸硅铝 (SAPO-34)^[42]、NaY^[3]、NaX (Linde X 和分子筛 13X，是天然沸石 Faujasite 的类似物)^[50, 65]、硅沸石 (Sil-1)^[66]、介孔结构的二氧化硅 (SBA-15)^[4] 等，由于狭窄的孔径分布，优异的热稳定性、化学稳定性和力学性能而被用作修饰层^[3]。与难熔氧化物致密的结构相比，沸石的孔隙可进一步减小氢气扩散阻力。此外，沸石作为修饰层可阻止钯膜与载体的元素互扩散，它们均匀的孔径和可调的化学性质也有利于制备超薄钯膜。

Kiadehi 等^[3]表明钯膜与 NaY 沸石层之间的交联结构可有效改善钯复合膜的热稳定性。研究还发现 Pd/SAPO-34/PSS 复合膜在 723 K 高温条件下，其透氢率和 H₂/N₂ 选择性可分别达到 7.1×10^{-7} mol/(m²·s·Pa^{0.5}) 和 866^[42]。

NaX 纳米沸石作为修饰层，可减少钯膜的非选择性缺陷，提高 H₂/N₂ 选择性。Mobarake 等^[50]用对流水热法制备的 NaX 作为修饰层，Pd/NaX/PSS 复合膜在 723 K 下的 H₂/N₂ 选择性可达 685.8。此外，Mobarake 等^[65]首先用 NaX 纳米沸石修饰多孔不锈钢，之后通过溶胶-凝胶法制备了掺杂 TiO₂ 的钯膜，TiO₂/Pd/NaX/PSS 膜的最大透氢量

达到 0.245 mol/(m²·s)，H₂/N₂ 选择性为 1 025。

沸石修饰层也可以掺杂钯来激活载体表面，以便随后钯的沉积。Guo 等^[66]使用 Pd/Sil-1 共种子，在大孔 α -Al₂O₃ 载体上生长 Sil-1 的同时引入钯核，避免了后续敏化和活化，如图 5 所示。而且沸石晶体间隙被钯完全桥接，可释放沸石孔隙以供气体输送。Sanz-Villanueva 等^[4]在 SBA-15 沸石修饰层中掺杂钯核，可以降低钯膜厚度、提高透氢率，并改善膜的力学稳定性和热稳定性。此外，由于钯膜与生长在载体上的沸石层的良好锚固作用使膜具有更好的稳定性，Pd/Pd-SBA-15/PSS 在高温渗透实验中未出现裂纹。

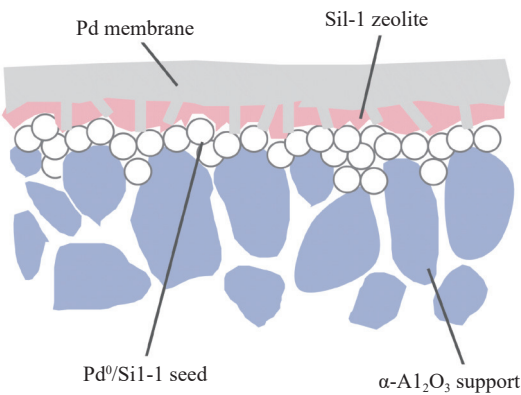


图 5 在硅沸石 (Sil-1) 掺杂 Pd 核修饰的 α -Al₂O₃ 多孔载体上化学镀钯
Fig. 5 Palladium electroless plating on the silicalite-1 (Sil-1) doped Pd core modified α -Al₂O₃ porous carrier

(3) 天然矿物

天然矿物 Nontronite-15A 的层状结构和较大的层间距可降低氢气扩散阻力，是用作修饰层的理想材料。Huang 等^[67]首次将 Nontronite-15A 用作多孔 Al₂O₃ 表面的修饰层，降低了载体表面粗糙度，获得了高温 (723 K) 下的理想透氢性。

(4) 聚合物

与其他无机修饰层相比，聚合物 (如 2, 6-二甲基-1, 4-亚苯基氧化物 (PPO)^[68]、聚乙二醇 (PEG)^[69]、聚乙烯醇 (PVA)^[70] 等) 修饰层可通过热处理去除，在钯膜与多孔载体之间形成小空隙，用以减小钯层和载体之间的剪切应力，提高钯膜的稳定性。聚合物的热处理去除还可避免修饰层对氢气通过钯复合膜时产生额外渗透阻力，使得钯复合膜对氢具有更高的选择渗透性。Tong 等^[68]和 Jamshidi 等^[69]指出聚合物修饰层也可掺杂钯核活化，且制备的钯复合膜在 873 K 和 773 K 下均表现出了相对于氮的无限氢选择性。

在多孔载体表面用难熔氧化物、沸石、天然矿物、聚合物修饰，可减小孔径、降低膜厚度，并避免钯膜与载体的元素互扩散以及由于热膨胀系数差异而引起热应力。然而，修饰层会不同程度地产生氢渗透阻力，并受其结构的影响：难熔氧化物结构致密，氢分子穿透困难，渗透阻力最大；沸石和天然矿物颗粒间存在间隙，氢分子较容易通过，渗透阻力次之；聚合物经加热分解，并产生空隙，可完全消除修饰层所产生的渗透阻力。

4 钯合金膜

虽然将钯沉积在多孔载体上可减小钯膜厚度，但其成本仍然很高。另外，在低于临界温度(293℃)和压力(2 MPa)时，钯会吸收氢产生α相与β相，两相都保留了纯钯的fcc结构，但β相的晶格参数大于α相^[71]。在较低的H/Pd原子比和高温下，α相(固溶体)成为主导相，在较高的H/Pd原子比和低温下，β相(金属氢化合物)生成并与α相共存。α相与β相共存时，会产生大的体积膨胀和内应力，导致钯膜断裂，产生氢脆^[8]。此外，在制氢过程中夹杂的微量H₂S杂质会吸附在钯膜表面，占据氢分子的部分吸附解离位点^[72-73]，导致氢吸附和解离速率显著降低，透氢率减小。H₂S还可与钯反应形成Pd₄S，其透氢率比钯低2个数量级，并对钯膜产生不可逆的损害^[18]。纯Pd和Pd₄S的晶格常数差异可引起应力，导致钯膜形成裂纹甚至断裂^[9]。为了提高Pd膜在临界条件下的抗氢脆能力以及使Pd膜失效的H₂S浓度，通常将钯膜与Ag、Cu、Au合金化形成Pd-Ag、Pd-Cu、Pd-Au二元合金膜和Pd-Au-Ag三元合金膜。

4.1 Pd-Ag 合金膜

在Pd-Ag合金中，氢溶解度随Ag含量的增加而增加，而氢扩散率随Ag含量的增加而降低。溶解度和扩散率同时发生变化，导致在623 K、Ag质量分数为23wt%时，透氢率是纯Pd的2.7倍^[21]。Pd与Ag的合金化将β相形成的最高温度降低到室温以下。在低温下，Pd-Ag合金是fcc结构的固溶体^[53]，没有形成α和β混合相，提高了Pd膜的抗氢脆能力。在170~200℃之间，当Ag含量从5wt%增加到23wt%时，合金膜α相的晶格参数逐渐增大，与β相之间的晶格参数差异变小，抑制了低温相变引起的膜损伤^[8]。然而，Pd-Ag合金在H₂S的广泛暴露条件下容易形成块状Pd₄S^[9]和Ag₅Pd₁₀S₅化合物^[23]，对含

硫化物的耐受性较低。

4.2 Pd-Cu 合金膜

Pd-Cu合金可以形成两种不同的晶体结构：bcc和fcc，具体晶型取决于合金成分和温度，其相图如图6所示。

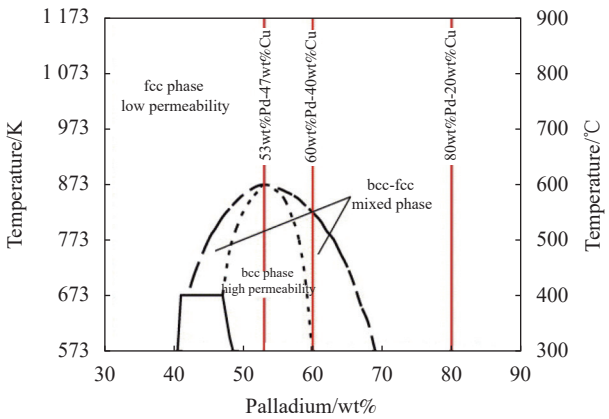


图6 Pd-Cu合金相图^[16]

Fig. 6 Phase diagram of Pd-Cu alloy^[16]

对于Pd-Cu体系，透氢率的提高主要取决于晶体结构。当Pd-Cu合金为fcc结构时，其透氢率受S影响：Cu含量增大，S减小，透氢率随之减小；当Pd-Cu合金为bcc结构时，晶体结构对透氢率的影响更大，与fcc合金相相比，bcc合金相具有更高的透氢率，其中Pd₆₀Cu₄₀(质量百分比)的透氢率最大^[9, 15]，但与Pd-Ag合金膜相比，即使是Pd-Cu合金膜中透氢率最高的Pd₆₀Cu₄₀合金也没有显示出更优异的透氢性^[9]。

Pd-Cu合金在低温下，H以固溶体形式分散在金属晶格的间隙中，而不是以金属氢化物形式排列在单位晶胞的特定位置中，因而表现出一定的抗氢脆能力^[73]。Lee等^[15]证实，在175℃下，Pd-Cu合金薄膜可以成功地渗透氢气，且其透氢量在较长时间内恒定为0.6 m³/(m²·h)。

与纯Pd相比，Pd-Cu合金拥有更高的力学稳定性，并表现出一定的抗硫性(表3^[74])：使合金膜失效的H₂S浓度比纯钯膜的更大^[73]。根据Yun等^[26]的观点，Pd₄₇Cu₅₃合金可形成薄(~3 nm)的Pd-Cu-S层，虽然该层不能解离或渗透氢，但它可保护主体免受硫化，并且可以通过氢处理去除。此外，Pd-Cu合金中fcc相的抗硫化物中毒能力高于bcc相。Morreale等^[16]的研究表明，当H₂S浓度φ(H₂S)=1 000×10⁻⁵时，fcc结构的Pd-Cu合金透氢率下降幅度小于10%，而bcc结构的Pd-Cu合

表 3 各种钯基膜的 H₂S 中毒及氢通量回收率比较

Table 3 Comparison of H₂S poisoning and recovery of hydrogen flux for various Pd-based membranes

Membrane	Fabrication technique	Thickness/ μm	Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	H ₂ S concentration/ 10^{-5}	Recovery in H ₂ /%	Ref.
Pd _{91.5} Ag _{4.7} Au _{3.8}	ELP	3.13		17	85	
Pd _{90.5} Ag _{4.6} Au _{4.9}	ELP	2.31	550	17	83	[9]
Pd _{94.9} Ag _{5.1}	ELP	—		17	—	
Pd ₈₁ Cu ₁₉	ELP	5.0	500	7-35	90-95	[74]
Pd ₉₂ Au ₈	ELP	10	500	54.8	97	[18]

金透氢率下降高达一个数量级。在 $\varphi(\text{H}_2\text{S})=1\ 000\times 10^{-5}$ 下，与 fcc 相的 Pd₇₀Cu₃₀ 膜相比，bcc 相的 Pd₅₃Cu₄₇ 膜硫中毒更严重^[75]。

4.3 Pd-Au 合金膜

Au 的加入可提高钯膜的透氢性。Au 含量低于 20wt% 时，氢在 Pd-Au 合金中的 *S* 更高，合金膜的透氢率高于纯钯膜^[18]。此外，Au 的存在不仅减少了钯膜中氢化物相变引起的脆化，同时提高了抗硫性(表 3^[18])。(1) Pd 和 Au 都具有 fcc 结构，Au 在 Pd 中可以连续溶解，有效抑制了 Pd 在低温下的 α - β 相变和氢脆问题^[76]。(2) 根据 Mundschaue 等^[77] 的热力学计算，在 350 $^{\circ}\text{C}$ 下，Pd 在 H₂/H₂S 混合物中生成 Pd₄S 的浓度阈值为 $\varphi(\text{H}_2\text{S})=1\times 10^{-5}$ ，Pd₄S 的生成吉布斯自由能 (ΔG^0) 为 -71.6 kJ/mol。Au 可提高 H₂S 的解离能^[9]，使得 Pd-Au 在 Pd 形成 Pd₄S 的 H₂S 浓度甚至更高的浓度下表现出优异的抗硫性能。在 350~500 $^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内，Pd₉₂-Au₈ (膜表面 Au 含量约为 13wt%) 暴露在 $\varphi(\text{H}_2\text{S})=54.8\times 10^{-5}$ H₂S/H₂ 混合物中，没有发生明显的结构变化。吸附在 Pd-Au 合金上的 H₂S 仅导致吸附位点阻塞，吸附硫与表面 Pd-Au 合金的结合是部分可逆的，H₂S 暴露后吸附硫会脱附，透氢率恢复，从而表现出较佳的抗硫性^[18]。

4.4 三元合金膜

三元钯合金在提高透氢性和抗硫性方面有巨大潜力。

与 Pd-Au 或 Pd-Ag 相比，Pd-Au-Ag 对氢的选择渗透性更高。根据 Zhou 等^[1] 的 DFT 计算，Pd-Au-Ag 中氢扩散势垒比 Pd-Au 的更小，H₂ 更容易通过 Pd-Au-Ag 膜，因此 Pd-Au-Ag 合金对 H₂ 的选择渗透性更高。在 300 K 时 Pd-Au-Ag 膜的透氢率为 $2.09\times 10^{-1}\text{ mol}/(\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa}^{0.5})$ ，显著高于 Pd-Au 膜；Melendez 等^[9] 通过 ELP 制备的 Pd_{91.7}Ag_{4.8}Au_{3.5} 膜在 600 $^{\circ}\text{C}$ 时显示出 $4.71\times 10^{-3}\text{ mol}/(\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa}^{0.5})$ 的透氢率。

Pd-Ag-Au 由于 Au 的加入增加了 H₂S 通过合

金的势垒，从而提高了的 H₂/H₂S 选择性^[1]；在 Pd-Ag 中加入 Au，其抗硫性显著提高^[9]；H₂S 暴露后，与 Pd-Ag 膜相比，Pd-Ag-Au 膜具有更好的 H₂/N₂ 理想选择性。如表 3^[9] 所示，在 550 $^{\circ}\text{C}$ 条件下，在 H₂ 中添加 $\varphi(\text{H}_2\text{S})=17\times 10^{-5}$ 后，Pd-Ag-Au 膜恢复了 85% 的透氢量，而 Pd_{94.9}Ag_{5.1} 透氢量已达检测限以下。

在钯膜中掺入 Ag、Cu、Au 元素，钯膜在低温下的抗氢脆性能提高。由于合金元素的不同，钯基二元合金膜具有不同的透氢性和抗硫性：Pd-Ag 合金透氢性能好，但容易发生硫中毒；Pd-Cu 合金透氢性差，抗硫性好；Pd-Au 合金同时表现出优异的透氢性和抗硫性，然而其制造成本较高。若将 Ag 和 Au 同时与钯合金化，可获得理想的透氢性和抗硫性，并节约成本。

5 膜反应器中的氢气分离

近年来，应用于各种工业中的高纯氢的生产变得非常重要，如石油、冶金、电子和质子交换膜燃料电池等^[69]。在甲烷蒸汽重整 (SMR)、部分氧化 (POX)、自热重整等常规制氢工艺中，SMR 工艺效率较高，操作条件温和，是最常用的制氢方法^[78]。然而，SMR 制氢过程中产生的氢气通常含有杂质气体，为了获取高纯氢，需要对气体混合物进行分离和提纯。目前，生产高纯度氢的方法主要包括：变压吸附 (PSA)^[79]、低温蒸馏^[80] 和膜分离^[15, 20]。其中 PSA 和低温蒸馏虽然可以净化氢气，但净化效率低且配置复杂，因而它们的应用受限^[13]。相比之下，膜分离具有操作条件温和、氢气净化能耗低、操作简单、连续操作、投资成本低、制氢纯度高等优点^[15, 81]，是生产高纯度氢气最有效的方法。

目前，沸石膜^[3]、二氧化硅膜^[59]、聚合物膜^[20]、金属膜^[1] 等多种膜被用于分离氢。其中，金属复合膜因其对氢的选择性高于其他气体而有望在氢分离中发挥关键作用。特别是钯复合膜对原子氢具有优异的扩散性能，透氢纯度可达 99.9999%^[82]，

是氢分离膜的一种理想选择。

首先，将钯复合膜直接用于反应器中，可将制氢的甲烷蒸汽重整反应和氢分离步骤结合起来，膜反应器原理图如图 7 所示，催化剂 Ni 或 Ru 负载在膜反应器的环形区域内部。其次，钯复合膜可用于原位去除产生的氢气，分离氢不需要使用电极或外部电源驱动，并且分离的氢纯度很高，分离后不需要进一步净化^[83]。此外，氢气透过钯膜从本体反应中连续分离，通过向产物的平衡位移促进其生成，可克服热力学限制，将 CH₄ 高效地转化为 H₂^[84]，同时可实现低温下的高氢产率，降低反应温度。SMR 或天然气 (包含甲烷 (主要)、乙烷、丙烷等) 蒸汽重整 (NG SR) 反应下各类钯复合膜的甲烷转化率如表 4 所示。另一方面，如果将纯氢直接输送到质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 中，即在膜的渗透侧收集纯氢流，则可避免进行

后续的储氢步骤，同时高纯度的氢也不会毒害 PEMFC。

膜反应器可提高甲烷在低温下的转化率。Iulianelli 等^[85] 在 450℃ 和 300 kPa 下对固定床反应器 (FBR) 和 Pd-Ag 膜反应器的 SMR 反应进行了对比，膜反应器中的甲烷转化率达到 50%，FBR 中的甲烷转化率仅为 6%。Sarić 等^[86] 采用 Pd/Al₂O₃ 膜反应器，与热力学转化相比，甲烷转化率提高了 72%。尽管与纯 Pd 膜反应器^[84, 86-88] 相比，Pd-Ag 膜反应器^[85] 并未因 Pd-Ag 膜优异的透氢性表现出较高的甲烷转化率，其有限的转化率与镍催化剂含量有关。钯膜反应器还受到温度、气时空速 (GHSV)、S/C 等因素的影响^[89]，各种类型钯膜反应器的甲烷转化能力比较需考虑不同操作条件下的定性行为。

通过将 Pd 与 Au 合金化，可以改善钯膜在含碳气体混合物中的热稳定性和化学稳定性。Abu El Hawa 等^[90] 在 SMR 条件下，对 Pd-Au 复合膜进行 500 h 的测试，其透氢量 (0.24 mol/(m²·s)) 和纯度 (>99.2%) 维持恒定。

钯复合膜能有效地从混合气 (NG+H₂) 中分离出纯氢，特别是 Pd-Ag 膜和 Pd-Au 膜反应器在天然气重整中表现出了优异的氢分离性能。Nayebossadri 等^[91] 对比了 Pd、PdCu₅₃ (Pd 47.5at%±0.4at%，Cu 52.5at%±0.4at%) 和 PdAg₂₄ (Pd 73.9at%±0.5at%，Ag 26.1at%±0.5at%) 膜在不同浓度氢气和

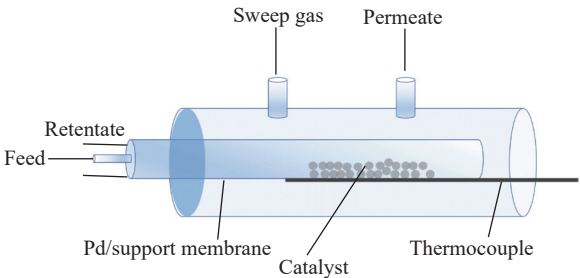


图 7 基于钯的膜反应器结构示意图

Fig. 7 Schematic diagram of membrane reactor structure based on palladium

表 4 甲烷蒸汽重整 (SMR) 或天然气 (包含甲烷 (主要)、乙烷、丙烷等) 蒸汽重整 (NG SR) 反应下钯复合膜的甲烷转化率比较
Table 4 Comparison of methane conversion for palladium composite membranes under steam methane reforming (SMR) and natural gas (includes methane (mostly), ethane, propane, etc.) steam reforming (NG SR) reaction

Membrane	Thickness/ μm	Reactor feed gas	Temperature/ ℃	Reaction pressure/ kPa	Catalyst base metal	Sweep gas rate/ (mL·min ⁻¹)	X _{CH₄} / %	S/C	Active area/ cm ²	GHSV/ h ⁻¹	Ref.
Pd-Ag tubular	50	CH ₄	450	300	Ni/Al ₂ O ₃	98(N ₂)	50	2/1(H ₂ O/ CH ₄)	-	3 710	[85]
Pd/PSS	13	CH ₄ + 6vol%CO ₂	400	300	Ni	100	84	3.5/1	44	2 600	[84]
Pd/PSS	4-5	CH ₄	550	1 013	Ru	-	82	3/1	175	2 000	[87]
Pd/PSS	7	CH ₄	500	500	Ru/Al ₂ O ₃	-	79.5	3/1	100	1 700	[88]
Pd/Al ₂ O ₃	3.8	CH ₄	550	2 500	Ni	-	91	-	155.0	950	[86]
Pd ₇₂ Au ₂₈ / YSZ/PSS	5.0	CH ₄	534	2 800	Ru	-	88	3/1	16.1	342	[90]
Pd _{95.6} Au _{4.4} / ZrO ₂ /PSS	12	CH ₄	450	300	Ni	100	48	3.5/1	11.3	2 600	[92]
		86.63wt%CH ₄	450	300	Ni	100	37	3.5/1	11.3	2 600	
		+5.86wt%C ₂ H ₆	450	300	Ni	100	>40	3.5/1	11.3	2 600	[93]
		+3.50wt%C ₃ H ₈									
		+1.51wt%C ₄ H ₁₀									
		+2.50wt%CO ₂									

Notes: X_{CH₄} —Methane conversion; S/C—Steam-to-carbon ratio; GHSV—Gas hourly space velocity.

天然气混合时分离氢气的的能力, Pd 和 PdCu₅₃ 膜从混合物中分离氢气的最低浓度为 25%, 而 PdAg₂₄ 膜能有效分离浓度低至 15% 的氢。此外, 天然气中的乙烷和丙烷也能产生氢气, Anzelmo 等^[92] 将 Pd 与 Au 合金化, 与 SMR 相比, 天然气蒸汽重整中的甲烷转化率较低, 但其他碳氢化合物的转化率高: 乙烷 (93%)、丙烷 (92%)、丁烷 (83%), 氢气的产量更高。温度和 GHSV 是影响碳氢化合物转化率的重要因素, Anzelmo 等^[93] 研究发现随着温度的升高和 GHSV 的降低, 膜反应器的碳氢化合物转化率有所提高。在 450℃、GHSV=1 300 h⁻¹, 乙烷、丙烷和丁烷的转化率均超过 80%, 甲烷的转化率超过 40%。

6 总结与展望

自 Thomas Graham 发现钯的透氢性以来, 钯和钯合金复合膜的研究已有 150 多年的历史。伴随着对超纯氢气的强烈需求, 提高钯膜对氢的选择渗透性成为了研究重点。微观形貌、膜厚度与成分与钯膜的性能密切相关, 以下列出了钯复合膜存在的一些问题:

(1) 化学镀与真空、连续流结合可提高钯膜的致密和结合程度, 但对设备的要求较高。相比之下, 化学孔镀具有明显优势, 特别在减少钯的用量和简化设备等方面, 但会产生一定的氢渗透阻力。平衡好致密膜厚度与氢渗透阻力的关系是提高氢纯度与提纯效率的关键。

(2) 将钯膜负载在 VB 族金属、多孔陶瓷或不锈钢表面可显著降低膜厚度, 提高机械强度; 而引入改性层修饰多孔载体表面可改善钯膜的热稳定性和化学稳定性, 但无法解决多孔陶瓷密封性差的问题。难熔氧化物、沸石、天然矿物修饰层会不可避免地产生氢渗透阻力, 而聚合物可经热处理分解, 并消除改性层所产生的氢渗透阻力, 但钯膜与载体的结合强度会降低, 如何消除其影响是研究人员未来需要解决的问题。此外, 钯膜厚度的减小会带来透氢选择性降低的问题, 因此需要平衡好厚度的减少和透氢选择性之间的矛盾。

(3) 将钯与 Ag、Cu、Au 合金化可抑制钯的相变; Pd-Ag、Pd-Au 合金膜具有更高的透氢性; Pd-Cu、Pd-Au 合金膜表现出优异的抗硫性。相比之下, Pd-Ag-Au 三元合金在提高透氢性和抗硫性方面的潜力较大。然而, 目前仍缺乏将钯合金复合膜真正运用到含 H₂S 等杂质的天然气中的研究,

未来需要将 H₂S 等掺入其中并通过理论计算与实验相结合来深入探讨其毒化机制和天然气的真正转化率。

参考文献:

- [1] ZHOU Q, LUO S F, ZHANG M, et al. Selective and efficient hydrogen separation of Pd-Au-Ag ternary alloy membrane[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(26): 13054-13061.
- [2] 赵辰阳, 徐伟. 用于氢气纯化的负载型钯膜制备与性能研究[J]. *能源化工*, 2019, 40(5): 31-36.
ZHAO Chenyang, XU Wei. Research on preparation and properties of supported palladium membrane for hydrogen purification[J]. *Energy Chemical Industry*, 2019, 40(5): 31-36(in Chinese).
- [3] KIADEHI D A, TAGHIZADEH M. Fabrication, characterization, and application of palladium composite membrane on porous stainless steel substrate with NaY zeolite as an intermediate layer for hydrogen purification[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(5): 2889-2904.
- [4] SANZ-VILLANUEVA D, ALIQUIE D, VIZCAINO J A, et al. Pre-activation of SBA-15 intermediate barriers with Pd nuclei to increase thermal and mechanical resistances of pore-plated Pd-membranes[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(38): 20198-20212.
- [5] 林定标, 唐春华, 李慧, 等. 多通道型高效钯复合膜在超高纯氢气提纯的应用[J]. *低温与特气*, 2018, 36(2): 41-47.
LIN Dingbiao, TANG Chunhua, LI Hui, et al. The application of highly efficient multi-channel Pd composite membranes in ultra-pure hydrogen purification[J]. *Low Temperature and Specialty Gases*, 2018, 36(2): 41-47(in Chinese).
- [6] JI Y, SUN H F, WANG X B, et al. Vacuum-assisted continuous flow electroless plating approach for high performance Pd membrane deposition on ceramic hollow fiber lumen[J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, 645: 120207.
- [7] MARTINEZ-DIAZ D, SANZ R, CALLES A J, et al. H₂ permeation increase of electroless pore-plated Pd/PSS membranes with CeO₂ intermediate barriers[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 216: 16-24.
- [8] 马钰钰, 李慧. 钯银合金膜制备研究进展[J]. *天然气化工 (C1 化学与化工)*, 2020, 45(5): 115-120.
MA Yuyu, LI Hui. Recent research progress in preparation of palladium-silver alloy films[J]. *Natural Gas Chemical Industry*, 2020, 45(5): 115-120(in Chinese).
- [9] MELENDEZ J, NOOIJER D N, COENEN K, et al. Effect of Au addition on hydrogen permeation and the resistance to H₂S on Pd-Ag alloy membranes[J]. *Journal of Membrane*

- Science*, 2017, 542: 329-341.
- [10] ZHANG X L, XIONG G X, YANG W S. A modified electroless plating technique for thin dense palladium composite membranes with enhanced stability[J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 314(1-2): 226-237.
- [11] CALLES A J, SANZ R, ALIQUE D, et al. Influence of the selective layer morphology on the permeation properties for Pd-PSS composite membranes prepared by electroless pore-plating: Experimental and modeling study[J]. *Separation and Purification Technology*, 2018, 194: 10-18.
- [12] MARTINEZ-DIAZ D, ALIQUE D, CALLES A J, et al. Pd-thickness reduction in electroless pore-plated membranes by using doped-ceria as interlayer[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(12): 7278-7289.
- [13] MARTINEZ-DIAZ D, LEO P, SANZ R, et al. Life cycle assessment of H₂-selective Pd membranes fabricated by electroless pore-plating[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 316: 128229.
- [14] ALIQUE D, SANZ R, CALLES A J. 2-Pd membranes by electroless pore-plating: Synthesis and permeation behavior[M]//Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes. Amsterdam: Elsevier, 2020: 31-62.
- [15] LEE H Y, JANG Y, HAN H D, et al. Palladium-copper membrane prepared by electroless plating for hydrogen separation at low temperature[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(6): 106509.
- [16] MORREALE D B, CIOCCO V M, HOWARD H B, et al. Effect of hydrogen-sulfide on the hydrogen permeance of palladium-copper alloys at elevated temperatures[J]. *Journal of Membrane Science*, 2004, 241(2): 219-224.
- [17] HAN Z Z, XU K, LIAO N B, et al. Theoretical investigations of permeability and selectivity of Pd-Cu and Pd-Ni membranes for hydrogen separation [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(46): 23715-23722.
- [18] CHEN C H, MA Y H. The effect of H₂S on the performance of Pd and Pd/Au composite membrane[J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, 362(1-2): 535-544.
- [19] THOMAS G. Adsorption and separation of gases by colloid septa[J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1866, 156: 415-426.
- [20] KIM H D, KONG Y S, LEE G H, et al. Effect of PBI-HFA surface treatments on Pd/PBI-HFA composite gas separation membranes[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(36): 22915-22924.
- [21] MELENDEZ J, FERNANDEZ E, GALLUCCI F, et al. Preparation and characterization of ceramic supported ultra-thin (~1 μm) Pd-Ag membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 528: 12-23.
- [22] HABIB A M, HARALE A, PAGLIERI S, et al. Palladium-alloy membrane reactors for fuel reforming and hydrogen production: A review[J]. *Energy Fuels*, 2021, 35(7): 5558-5593.
- [23] LAURA BOSKO M, FONTANA D A, TARDITI A, et al. Advances in hydrogen selective membranes based on palladium ternary alloys[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(29): 15572-15594.
- [24] OKAZAKI J, IKEDA T, PACHECO TANAKA A D, et al. An investigation of thermal stability of thin palladium-silver alloy membranes for high temperature hydrogen separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 366(1-2): 212-219.
- [25] CHANDRASEKHAR N, SHOLL S D. Computational study of hydrogen induced lattice rearrangement and its influence on hydrogen permeance in Pd-Au alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 609: 244-252.
- [26] YUN S, TED OYAMA S. Correlations in palladium membranes for hydrogen separation: A review[J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 375(1-2): 28-45.
- [27] DOLAN D M. Non-Pd BCC alloy membranes for industrial hydrogen separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, 362(1-2): 12-28.
- [28] DOLAN D M, VIANO M D, LANGLEY J M, et al. Tubular vanadium membranes for hydrogen purification[J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 549: 306-311.
- [29] ORAKWE I, SHEHU H, GOBINA E. Preparation and characterization of palladium ceramic alumina membrane for hydrogen permeation[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(20): 9914-9921.
- [30] FERNANDEZ E, MEDRANO A J, MELENDEZ J, et al. Preparation and characterization of metallic supported thin Pd-Ag membranes for hydrogen separation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 305: 182-190.
- [31] WEI L, YU J, HU X J, et al. Fabrication of H₂-permeable palladium membranes based on pencil-coated porous stainless steel substrate[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(17): 13007-13012.
- [32] SANZ-VILLANUEVA D, ALIQUE D, VIZCAINO J A, et al. On the long-term stability of Pd-membranes with TiO₂ intermediate layers for H₂ purification[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(21): 11402-11416.
- [33] 孟野, 江鹏, 史晓斌, 等. 抗氢脆-高通量氢分离钯合金膜研究进展 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2021, 50(3): 1107-1112.
- MENG Ye, JIANG Peng, SHI Xiaobin, et al. Research progress on hydrogen separation vanadium alloy membranes with high flux and hydrogen embrittlement resistance[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2021, 50(3): 1107-1112(in Chinese).
- [34] 康海涛, 姚春艳, 吴展华, 等. 透氢钨基钯合金膜 [J]. *广东化工*, 2022, 49(18): 28-30.

- KANG Haitao, YAO Chunyan, WU Zhanhua, et al. Niobium-based palladium alloy membranes for hydrogen purification[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2022, 49(18): 28-30(in Chinese).
- [35] LI A W, GRACE R J, JIM LIM C. Preparation of thin Pd-based composite membrane on planar metallic substrate: Part I: Pre-treatment of porous stainless steel substrate[J]. *Journal of Membrane Science*, 2007, 298(1-2): 175-181.
- [36] 钟博扬, 李芳芳, 陈长安, 等. 钯膜制备及渗氢性能研究[J]. *材料导报*, 2016, 30(19): 63-69.
- ZHONG Boyang, LI Fangfang, CHEN Chang'an, et al. Fabrication and hydrogen permeability of palladium membranes[J]. *Materials Reports*, 2016, 30(19): 63-69(in Chinese).
- [37] JO S Y, LEE H C, KONG Y S, et al. Characterization of a Pd/Ta composite membrane and its application to a large scale high-purity hydrogen separation from mixed gas[J]. *Separation and Purification Technology*, 2018, 200: 221-229.
- [38] JO S Y, CHA J, LEE H C, et al. A viable membrane reactor option for sustainable hydrogen production from ammonia[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 400: 518-526.
- [39] KIM K, JUNG I. The permeability characteristics of non-porous membrane by $C_7H_5F_3/SiH_4$ plasma polymeric membrane[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2000, 17(2): 149-155.
- [40] ROA F, DOUGLAS WAY J, MCCORMICK L R, et al. Preparation and characterization of Pd-Cu composite membranes for hydrogen separation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2003, 93(1): 11-22.
- [41] NORDIO M, SORESI S, MANZOLINI G, et al. Effect of sweep gas on hydrogen permeation of supported Pd membranes: Experimental and modeling[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(8): 4228-4239.
- [42] KIADEHI D A, TAGHIZADEH M, RAMI D M. Preparation of Pd/SAPO-34/PSS composite membranes for hydrogen separation: Effect of crystallization time on the zeolite growth on PSS support[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2020, 81: 206-218.
- [43] 李梦珠, 李帅, 吕琴丽, 等. 多孔 316L 不锈钢管表面钯膜制备及性能表征[J]. *稀有金属*, 2022, 46(4): 471-479.
- LI Mengzhu, LI Shuai, LYU Qinli, et al. Preparation and characterization of Pd membranes on porous 316L stainless steel[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2022, 46(4): 471-479(in Chinese).
- [44] GIL G A, REIS M H M, CHADWICK D, et al. A highly permeable hollow fibre substrate for Pd/ Al_2O_3 composite membranes in hydrogen permeation[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40: 3249-3258.
- [45] 卢成壮, 张瑞云, 程健, 等. 用于燃料电池气体分离钯复合膜的制备与性能评价[J]. *应用化工*, 2020, 49(S2): 53-56.
- LU Chengzhuang, ZHANG Ruiyun, CHENG Jian, et al. Preparation and performance evaluation of palladium composite membrane used for fuel cell gas separation[J]. *Applied Chemical Industry*, 2020, 49(S2): 53-56(in Chinese).
- [46] WANG P W, THOMAS S, ZHANG L X, et al. H_2/N_2 gaseous mixture separation in dense Pd/ $\alpha-Al_2O_3$ hollow fiber membranes: Experimental and simulation studies[J]. *Separation and Purification Technology*, 2006, 52(1): 177-185.
- [47] LIM S, MAGNONE E, SHIN C M, et al. Simple scalable approach to advanced membrane module design and hydrogen separation performance using twelve replaceable palladium-coated Al_2O_3 hollow fibre membranes[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2022, 114: 391-401.
- [48] HU X J, HUANG Y, SHU S L, et al. Toward effective membranes for hydrogen separation: Multichannel composite palladium membranes[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 181(1): 135-139.
- [49] 刘金霞, 唐春华, 李慧, 等. 具有空隙结构的钯复合膜的制备与研究[J]. *天然气化工 (C1 化学与化工)*, 2019, 44(4): 1-5.
- LIU Jinxia, TANG Chunhua, LI Hui, et al. Fabrication and testing of Pd composite membranes with a novel gap structure[J]. *Natural Gas Chemical Industry*, 2019, 44(4): 1-5(in Chinese).
- [50] MOBARAKE D M, SAMIEE L. Preparation of palladium/NaX/PSS membrane for hydrogen separation[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(1): 79-86.
- [51] UEMIYA S, KUDE Y, SUGINO K, et al. A palladium/porous glass composite membrane for hydrogen separation[J]. *Chemistry Letters*, 1988, 17(10): 1687-1690.
- [52] MARDILOVICH P I, ENGWALL E, MA H Y. Dependence of hydrogen flux on the pore size and plating surface topology of asymmetric Pd-porous stainless steel membranes[J]. *Desalination*, 2002, 144(1-3): 85-89.
- [53] PEREIRA I A, PEREZ P, RODRIGUES C S, et al. Deposition of Pd-Ag thin film membranes on ceramic supports for hydrogen purification/separation[J]. *Materials Research Bulletin*, 2015, 61: 528-533.
- [54] MA Y H, AKIS B C, AYTURK M E, et al. Characterization of intermetallic diffusion barrier and alloy formation for Pd/Cu and Pd/Ag porous stainless steel composite membranes[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2004, 43(12): 2936-2945.
- [55] FURONES L, ALIQUE D. Interlayer properties of in-situ oxidized porous stainless steel for preparation of composite Pd membranes[J]. *ChemEngineering*, 2018, 2(1): 1.
- [56] HAN J Y, KIM C H, LIM H, et al. Diffusion barrier coating

- using a newly developed blowing coating method for a thermally stable Pd membrane deposited on porous stainless-steel support[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(17): 12310-12319.
- [57] MARTINEZ-DIAZ D, MARTINEZ DEL MONTE D, GARCIA-ROJAS E, et al. Comprehensive permeation analysis and mechanical resistance of electroless pore-plated Pd-membranes with ordered mesoporous ceria as intermediate layer[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 258: 118066.
- [58] CHI Y H, YEN P S, JENG M S, et al. Preparation of thin Pd membrane on porous stainless steel tubes modified by a two-step method[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(12): 6303-6310.
- [59] GESTEL V T, HAULER F, BRAM M, et al. Synthesis and characterization of hydrogen-selective sol-gel SiO₂ membranes supported on ceramic and stainless steel supports[J]. *Separation and Purification Technology*, 2014, 121: 20-29.
- [60] SU C, JIN T, KURAOKA K, et al. Thin palladium film supported on SiO₂-modified porous stainless steel for a high-hydrogen-flux membrane[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2005, 44(9): 3053-3058.
- [61] BROGLIA M, PINACCI P, RADAELLI M, et al. Synthesis and characterization of Pd membranes on alumina-modified porous stainless steel supports[J]. *Desalination*, 2009, 245(1-3): 508-515.
- [62] BOTTINO A, BROGLIA M, CAPANNELLI G, et al. Sol-gel synthesis of thin alumina layers on porous stainless steel supports for high temperature palladium membranes[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(9): 4717-4724.
- [63] ZHENG L, LI H, XU H Y. "Defect-free" interlayer with a smooth surface and controlled pore-mouth size for thin and thermally stable Pd composite membranes[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(2): 1002-1009.
- [64] ZHANG L, REN Y L, LUO Q, et al. A novel method to from well-adhered γ -Al₂O₃ coating in 316L stainless steel microchannels[J]. *Energy Procedia*, 2015, 75: 2044-2048.
- [65] MOBARAKE D M, JAFARI P, IRANI M. Preparation of Pd-based membranes on Pd/TiO₂ modified NaX/PSS substrate for hydrogen separation: Design and optimization[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016, 226: 369-377.
- [66] GUO Y, ZHANG X F, DENG H, et al. A novel approach for the preparation of highly stable Pd membrane on macro-porous α -Al₂O₃ tube[J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, 362(1-2): 241-248.
- [67] HUANG Y, LIU Q, JIN X X, et al. Coating the porous Al₂O₃ substrate with a natural mineral of Nontronite-15A for fabrication of hydrogen-permeable palladium membranes[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(12): 7412-7422.
- [68] TONG J H, SU L L, HARAYA K, et al. Thin Pd membrane on α -Al₂O₃ hollow fiber substrate without any interlayer by electroless plating combined with embedding Pd catalyst in polymer template[J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 310(1-2): 93-101.
- [69] JAMSHIDI S, BABALUO A A. Preparation and evaluation of Pd membrane on supports activated by PEG embedded Pd nanoparticles for ATR membrane reactor[J]. *Chemical Engineering and Processing—Process Intensification*, 2020, 147: 107736.
- [70] 郭宇, 吴红梅, 周立岱, 等. 聚乙烯醇修饰多孔氧化铝载体及其表面化学镀制备透氢钯膜 [J]. *电镀与涂饰*, 2017, 36(4): 194-197.
- GUO Yu, WU Hongmei, ZHOU Lidai, et al. Modification of porous alumina substrate by polyvinyl alcohol and preparation of palladium membrane on its surface by electroless plating[J]. *Electroplating & Finishing*, 2017, 36(4): 194-197(in Chinese).
- [71] OKAZAKI J, PACHECO TANAKA D A, ALOSA TANCO M A, et al. Hydrogen permeability study of the thin Pd-Ag alloy membranes in the temperature range across the α - β phase transition[J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, 282(1-2): 370-374.
- [72] IULIANELLI A, MANISCO M, BION N, et al. Sustainable H₂ generation via steam reforming of biogas in membrane reactors: H₂S effects on membrane performance and catalytic activity[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(57): 29183-29197.
- [73] KULPRATHIPANJA A, ALPTEKIN O G, FALCONER L J, et al. Pd and Pd-Cu membranes: Inhibition of H₂ permeation by H₂S[J]. *Journal of Membrane Science*, 2005, 254(1-2): 49-62.
- [74] ZHAO L F, GOLDBACH A, BAO C, et al. Sulfur inhibition of PdCu membranes in the presence of external mass flow resistance[J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 496: 301-309.
- [75] KAMAKOTI P, MORREALE B D, CIOCCO M V, et al. Prediction of hydrogen flux through sulfur-tolerant binary alloy membranes[J]. *Science*, 2005, 307(5709): 569-573.
- [76] DEEPTI, KUMAR H, TRIPATHI A, et al. Improved hydrogen sensing behaviour in ion-irradiated Pd-Au alloy thin films[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, 301: 127006.
- [77] MUNDSCHAU M V, XIE X, EVENSON C R, et al. Dense

- inorganic membranes for production of hydrogen from methane and coal with carbon dioxide sequestration[J]. *Catalysis Today*, 2006, 118(1-2): 12-23.
- [78] JAZANI O, BENNETT J, LIGUORI S. Carbon-low, renewable hydrogen production from methanol steam reforming in membrane reactors—A review[J]. *Chemical Engineering and Processing—Process Intensification*, 2023, 189: 109382.
- [79] WU W L, CHEN S A, NIU Z Y, et al. A high-productivity PSA process configuration for H₂ purification[J]. *Fuel*, 2024, 356: 129566.
- [80] NAQUASH A, QYYUM A M, CHANIAGO D Y, et al. Separation and purification of syngas-derived hydrogen: A comparative evaluation of membrane- and cryogenic-assisted approaches[J]. *Chemosphere*, 2023, 313: 137420.
- [81] SARI R, DEWI R, PARIDI, et al. Morphology of one-time coated palladium-alumina composite membrane prepared by sol-gel process and electroless plating technique[J]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2018, 334: 012084.
- [82] HABIB A M, HAQUE A M, HARALE A, et al. Palladium-alloy membrane reactors for fuel reforming and hydrogen production: Hydrogen production modeling[J]. *Case Studies in Thermal Engineering*, 2023, 49: 103359.
- [83] ARRATIBEL A, TANAKA P A, LASO I, et al. Development of Pd-based double-skinned membranes for hydrogen production in fluidized bed membrane reactors[J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 550: 536-544.
- [84] ANZELMO B, WILCOX J, LIGUORI S. Natural gas steam reforming reaction at low temperature and pressure conditions for hydrogen production via Pd/PSS membrane reactor[J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 522: 343-350.
- [85] IULIANELLI A, MANZOLINI G, DE FALCO M, et al. H₂ production by low pressure methane steam reforming in a Pd-Ag membrane reactor over a Ni-based catalyst: Experimental and modeling[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(20): 11514-11524.
- [86] SARIĆ M, VAN DELFT C Y, SUMBHARAJU R, et al. Steam reforming of methane in a bench-scale membrane reactor at realistic working conditions[J]. *Catalysis Today*, 2012, 193(1): 74-80.
- [87] KIM C H, HAN J Y, KIM S, et al. Hydrogen production by steam methane reforming in a membrane reactor equipped with a Pd composite membrane deposited on a porous stainless steel[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(15): 7684-7692.
- [88] KIM C H, HAN J Y, LIM H, et al. Methane steam reforming using a membrane reactor equipped with a Pd-based composite membrane for effective hydrogen production[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(11): 5863-5872.
- [89] UPADHYAY M, LEE H, KIM A, et al. CFD simulation of methane steam reforming in a membrane reactor: Performance characteristics over range of operating window [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(59): 30402-30411.
- [90] ABU EI HAWA W H, LUNDIN B S T, PATKI S N, et al. Steam methane reforming in a PdAu membrane reactor: Long-term assessment[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(24): 10193-10201.
- [91] NAYEBOSSADRI S, SPEIGHT D J, BOOK D. Hydrogen separation from blended natural gas and hydrogen by Pd-based membranes[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(55): 29092-29099.
- [92] ANZELMO B, WILCOX J, LIGUORI S. Hydrogen production via natural gas steam reforming in a Pd-Au membrane reactor. Comparison between methane and natural gas steam reforming reactions[J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 568: 113-120.
- [93] ANZELMO B, WILCOX J, LIGUORI S. Hydrogen production via natural gas steam reforming in a Pd-Au membrane reactor. Investigation of reaction temperature and GHSV effects and long-term stability[J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 565: 25-32.