

微通道内 TiN、TiO₂ 涂层的制备及抑焦效果研究

王 佳, 唐石云, 朱 权, 王健礼, 李象远

(四川大学, 四川 成都 610065)

摘 要: 为了缓解换热通道壁面金属催化结焦, 在温度为 800 °C, 时间为 2 h 条件下, 实现了内径为 2 mm, 长度 700 mm 的 304 不锈钢管道内表面 TiN 涂层的化学气相沉积(CVD); 进一步, 在 700 °C 的氧化气氛中, 将 TiN 涂层氧化得到 TiO₂ 涂层。采用扫描电子显微镜(SEM)、能量散射 X 射线谱(EDS)和 X 射线衍射(XRD)仪等分别检测了涂层的形貌、元素组成和晶型结构。检测结果表明, CVD 法制备的 TiN、TiO₂ 涂层表面均匀完整, 粒子结合紧密, 其组成基本符合化学计量比; 其中 TiN 为立方晶相结构, TiO₂ 为金红石相结构。以某种碳氢燃料 A 为原料采用自制的超临界裂解装置对 TiN、TiO₂ 涂层的抑制结焦效果进行了初步评价。结果表明, 与 304 空白管相比, TiN 涂层管和 TiO₂ 涂层管高温稳定运行时间明显延长, 其中 TiN 涂层管抑焦效果更加显著。

关键词: 化学气相沉积; TiN、TiO₂ 涂层; 超临界裂解; 结焦抑制

中图分类号: O643

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)07-1740-06

吸热型碳氢燃料是为满足飞行器高速飞行需求而提出的一种新型烃类燃料^[1,2]。该燃料在裂解成小分子产物的同时不可避免地发生结焦聚合反应, 而结焦积炭的形成会造成诸多不良影响^[3]。因此, 如何能有效地抑制燃料裂解结焦已经成为目前工程和科研研究的热点之一。

在烃类裂解过程中有 3 种结焦机理已被普遍认可, 分别是金属催化结焦、气相结焦和自由基结焦。目前对抑制结焦的研究主要集中在 2 个方面, 一方面在燃料中添加供氢剂, 释放出活性氢自由基, 将其有效地传递至热裂解产生的烷基自由基, 使之在缩合结焦之前稳定, 抑制自由基结焦, 如王贞等研究表明添加摩尔分数为 3% 的四氢萘/四氢萘酮对甲基环己烷的结焦抑制率可达 53.5%^[4]; Yoon 等发现浓度为 1% 的 1,2,3,4-四氢喹啉在裂解阶段供氢能力最好^[5]。另一方面, 通过改变换热通道内表面情况, 避免金属催化结焦, 达到抑焦效果, 如郭永胜等通过在碳氢燃料中添加亚磷酸酯、磷酸酯、有机磷类在高温下裂解产生含磷自由基与反应器表面形成一层保护膜达到抑制结焦目的^[6]; 郑景省^[7]、唐石云^[8]、C. H. Yang^[9]等采用化学气相沉积制备 Al₂O₃ 和 SiO₂ 等陶瓷涂层, 表现出较好的抗结焦能力, 但其热膨胀和导热系数与基体材料相差较大。

通常换热通道材质由 Ni、Fe、Cr 等金属组成, 在

高温条件下可能成为结焦反应的催化活性中心, 加大积炭在管壁的生成速率。研究表明, 金属对焦碳具有更好的浸润性^[10], 结焦积炭可以在金属表面均匀铺开。采用对管道表面涂层钝化处理, 一方面阻隔了燃料与管道表面金属的直接接触, 削弱管道表面催化能力, 减少了金属催化结焦的结焦量; 另一方面涂层钝化还可改善材料表面粗糙程度, 有效地防止结焦前驱体的黏附, 降低自由基和气相结焦影响, 避免结焦加深, 从而达到抑制结焦的目的。

金属材料中含有的 Al、Ti、Nb 等元素^[11]或是材料表面的惰性层^[12]可以抑制积炭沉积。化学气相沉积(CVD) TiN 涂层已广泛应用于硬质合金刀具, 而 TiO₂ 薄膜大多用作光催化材料, 它们用于不锈钢抗结焦性能的研究很少^[13]。TiN 和 TiO₂ 都具有优良的化学稳定性和热稳定性; 化学气相沉积的涂层均匀致密、覆盖完整, 传热性能良好, 与换热通道材质具有相近的热膨胀系数, 可能成为一种很好的表面抗结焦涂层。本研究采用化学气相沉积技术在细管道内壁沉积了 TiN 和 TiO₂ 涂层, 并研究了涂层对 304 不锈钢管换热通道本身金属催化结焦的抑制效果。

1 实 验

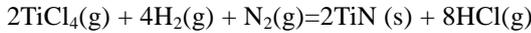
以 TiCl₄ (化学纯, 上海展云化工有限公司) 为前

收稿日期: 2014-07-20

基金项目: 国家自然科学基金(20903067); 四川大学优秀青年学者科研基金(2013SCU04A05); 留学回国人员科研启动基金(20111139-10-10)

作者简介: 王 佳, 男, 1990 年生, 硕士, 四川大学化学工程学院, 四川 成都 610065, E-mail: haishiwulai@163.com

驱体，采用自制的反应装置制备了 TiN 涂层。实验装置如图 1 所示，该装置主要有 4 个系统组成：气体供应系统、Ti 供应系统、气相沉积系统、尾气处理系统。实验中沉积的基体为 $\Phi 3 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$ ，700 mm 长的 304 不锈钢管，沉积温度为 800 °C，沉积时间为 2 h。制备 TiN 涂层的反应式如下：



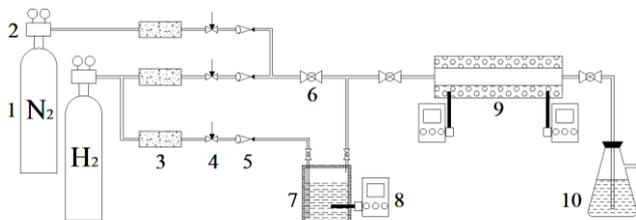
在适当的氧化性气氛下，将已经制备好的 TiN 涂层管在 700 °C 的空气气氛氧化 2 h，得到 TiO₂ 涂层管。

对 TiN、TiO₂ 涂层样品进行打磨，粘置于导电胶上，采用日本 Hitachi-S-4800 型扫描电镜 (SEM) 观察涂层内表面的微形貌特征，同时采用英国 Oxford-IE-250 型能量散射谱 (EDS) 仪对材料的微观区域的元素分布进行定性定量分析。

TiN、TiO₂ 涂层的晶相结构采用 DX-2500 旋转阳极 X 射线衍射仪 (XRD，中国丹东方圆仪器有限公司) 进行分析。采用 Cu K α 辐射，石墨单色器，Ni 滤波片，电压为 40 kV，管电流为 25 mA，扫描速率为 0.03° s⁻¹，扫描范围为 $2\theta = 10^\circ \sim 90^\circ$ 。

采用自制的超临界裂解装置 (如图 2) 评价涂层的抑制结焦效果，该装置主要由 4 个系统组成：进料系统、加热系统 (含温度测量系统)、冷却系统和分析系统。

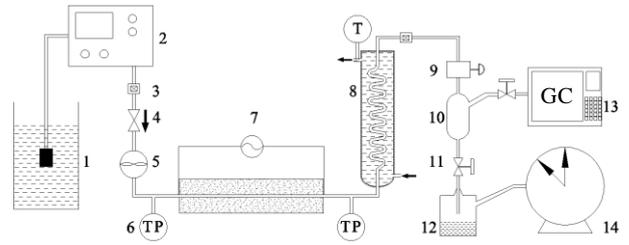
选用某种碳氢燃料 A (由 75.2% 的链烷烃和 24.8% 的环烷烃组成)，经高压液相恒流泵以质量流量 1.0 g/s 流入加热系统。实验采用程序升温法，利用两点式电加热系统将燃料从常温加热到设定的出口流体温度。系统压力设定为 3.5 MPa，反应管为 $\Phi 3 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$ ，700 mm 长的 304 不锈钢管及 CVD 实验制备的 TiN 和 TiO₂ 涂层管。燃料裂解后的高温气相产物经过水冷系统冷却后，进入气液分离器，分离为气相产物和液相产物。其中，裂解气相产物通过气相色谱仪 (GC-2000III 型，上海计算技术研究所) 进行在线的定性定量分析。选用 HP-AL/S 毛细管分离柱 (50 m \times 0.53 mm \times 15.0 μm ，



1-gas source; 2-pressure reducing valve; 3-drying tube; 4-needle valve; 5-gas flowmeter; 6-ball valve; 7-TiCl₄ evaporator; 8-temperature controller; 9-reaction chamber; 10-purification plant

图 1 CVD 装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of CVD apparatus



1-feed stock; 2-pump; 3-filter; 4-retaining valve; 5-mass flowmeter; 6-temperature and pressure monitor; 7-electrical heater; 8-condenser; 9-back pressure controller; 10-separator; 11-needle valve; 12-liquid collector; 13-GC; 14-wet gas flowmeter

图 2 超临界裂解反应装置图

Fig.2 Schematic diagram of super-critical pyrolysis

Agilent 公司) 和 FID 检测器检测有机小分子烃类；用实验室自己装配的 2 m 填充柱 (固定相，5A 分子筛) 和 TCD 检测器检测氢气等无机小分子。

2 结果与讨论

2.1 TiN、TiO₂ 涂层的 XRD 结果分析

图 3a、图 3b 分别为试样 TiN 和 TiO₂ 涂层的 XRD 图谱。从图 3a 可以看出 TiN 涂层的衍射谱峰峰形尖锐且强度较大，表明其晶相结构也比较完整，具有明显的晶体结构。在 2θ 为 36.5°、42.5°、61.5°、74.7°、77.5°

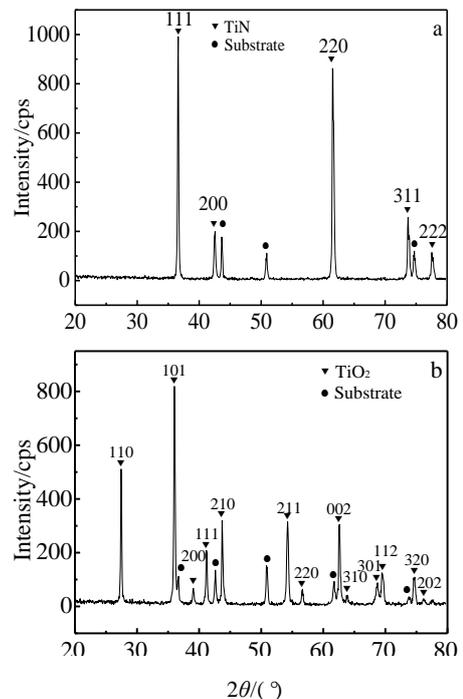


图 3 TiN、TiO₂ 涂层的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of TiN (a) and TiO₂ (b) coating samples

处有衍射谱峰出现，这些衍射峰都为立方晶相结构 TiN 的特征衍射峰，分别对应于典型的 B1 型 NaCl 面心立方 TiN 的(111)、(200)、(220)、(311)、(222)晶面。其中(111)与(220)晶面的衍射强度最强，表明实验所制备的 TiN 涂层具有明显的(111)、(220)晶面的择优取向。由于沉积温度、沉积基底及 TiCl₄ 分压等条件的不同，所制备涂层不同于陈二保等^[14]所得的(220)晶面择优生长。由图 3b 可知，TiO₂ 涂层也具有明显的晶体结构，其在 2θ 为 27.4°、36.0°、41.2°、43.7°、54.2°、62.6° 等处有衍射谱峰出现，为典型的金红石型二氧化钛的特征衍射峰。

CVD 法制备涂层是在较高沉积温度进行的，涂层中不可避免存在应力，如热应力和本征应力。由于涂层中的应力与涂层的牢固度有关，涂层应力可由 XRD 涂层晶格参数的变化粗略计算得出^[15]：

$$F = \frac{E}{2\nu} \cdot \frac{d_0 - d}{d} \quad (1)$$

式中，*E* 为杨氏模量；*ν* 为泊松比；*d*₀ 为晶面间距。

对于 TiN 涂层而言，*E*=450 GPa，*ν*≈0.22；对于 TiO₂ 涂层而言，*E*=230 GPa，*ν*≈0.27。根据实验制备 TiN 和 TiO₂ 涂层，分别选择(111)、(220)和(110)、(101)晶面进行涂层应力的计算，*F* 的正负分别对应张应力和压应力，计算结果如表 1 所示。

TiN 和 TiO₂ 涂层的涂层应力均为负值，表明 2 种涂层中的应力均为压应力，表面处于压应力状态，有利于提高涂层与基体的结合强度，涂层不易脱落^[15]，为涂层在高温高压下的结焦抑制效果提供保障。从表 1 中还可以看出，本实验制备的 TiN 涂层的 *F* 值明显小于 TiO₂ 涂层，表明 TiN 涂层的牢固度可能会优于 TiO₂ 涂层。

2.2 TiN、TiO₂ 的涂层形貌

图 4a~图 4d 给出 304 不锈钢空白管、TiN 涂层及对应表面积碳放大 5000 倍的 SEM 照片。由图 4a 可以看出 304 不锈钢空白管表面呈现不规则裂纹，并且散布着许多金属小颗粒，这些位置往往作为良好的催化结焦活性中心，引起大量丝状积碳的形成^[16]。与空白管相比，图 4c 中 TiN 涂层将空白管表面的裂缝和金属小颗粒完全覆盖，涂层均匀致密，呈现五角星形状晶体，并且晶体生长完整。

表 1 TiN、TiO₂ 的涂层应力

Table 1 Coating stress of TiN and TiO₂

Coating	Crystal plane	<i>d</i> ₀ /nm	<i>F</i> /GPa
TiN	(111)	0.24537	-0.3750
	(220)	0.15026	-2.1056
TiO ₂	(110)	0.32470	-0.1311
	(101)	0.24870	-0.8034

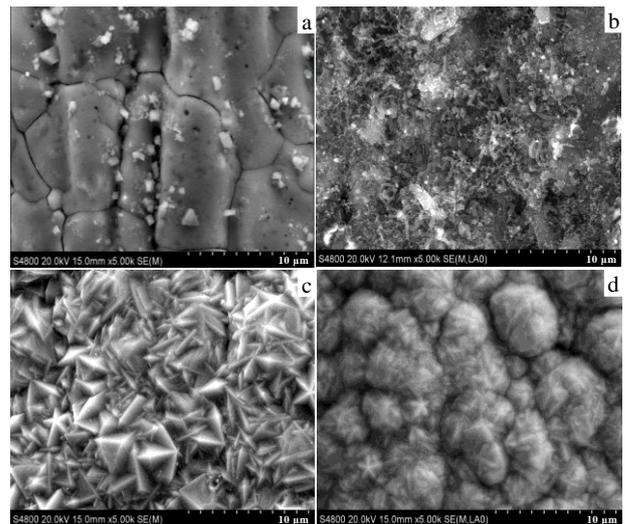


图 4 TiN 涂层和对应表面积碳的 SEM 照片

Fig.4 SEM images of the surface for 304 blank tube (a), 304 blank tube after pyrolysis (b), TiN coating (c), and TiN coated tube after pyrolysis (d)

图 5a、5b 给出了 304 管内 TiO₂ 涂层及对应表面积碳放大 5000 倍的 SEM 照片。由图可以看出由氮化钛氧化所得氧化钛呈现小颗粒状空间结构，部分位置仍有 TiN 晶体五角星的形状。总体来看，TiO₂ 涂层完全覆盖了基底的裂缝和金属小颗粒，晶体间非常致密，可以起到机械阻隔的作用。

TiN 和 TiO₂ 涂层的 EDS 成分分析见表 2。由表 2 可知，TiN 涂层只检测到 Ti 和 N 原子的信号峰，不存在其他杂质峰；氮化钛为非计量化合物，其组成为 TiN_{0.6}-TiN_{1.16}，表 2 中 TiN 涂层结果表明，本实验通过 CVD 法制备所得氮化钛原子比接近 1:1，化学组成为 TiN，与前面 XRD 所得结果一致。TiO₂ 涂层只检测到 Ti 原子和 O 原子的信号峰，无 N 原子信号峰，说明 TiN 已经完全氧化；表 2 中 TiO₂ 结果表明，由 TiN 氧

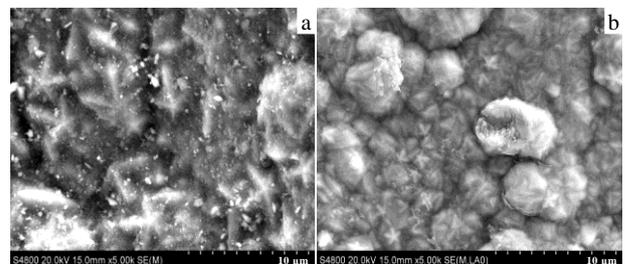


图 5 TiO₂ 涂层和积碳的 SEM 照片

Fig.5 SEM images of the surface for TiO₂ coated tube samples after the hydrocarbon fuels pyrolysis: (a) TiO₂ coating and (b) TiO₂ coated tube after pyrolysis

表 2 TiN、TiO₂ 涂层的元素组成
Table 2 Elements of TiN and TiO₂ coatings

Element	TiN coating		TiO ₂ coating	
	ω/%	at%	ω/%	at%
N	21.69	48.65	0	0
Ti	78.31	51.35	56.26	30.05
O	0	0	43.74	69.95

化所得的氧化钛涂层中 Ti 原子与 O 原子含量比接近化学计量比, 约为 1:2。EDS 未检测出基底所含的 Fe、Ni 等元素, 表明涂层不仅具有足够的覆盖度和致密性, 而且厚度不小于 1 μm。同时, 采用晶相显微镜测得换热通道中部涂层厚度约为 5 μm, 前端和尾端厚度偏差可控制在 2 μm 之内。

2.3 TiN、TiO₂ 涂层抑焦效果分析

根据加热反应管两端压差变化情况, 实时监测高温下燃料的结焦堵塞情况。在高温结焦过程中, 燃料在管道中产生结焦, 附着在管道涂层表面, 随着积碳量不断增加, 引起管道两端压差逐渐增大, 直至压差为 1 MPa 时停止实验, 并记录实验运行时间。因此加热段压差法可实时地反映反应管内的结焦程度。

TiN、TiO₂ 和基底 304 不锈钢管的热膨胀系数和导热系数见表 3。可见 TiN 导热系数高于基底, 不会对换热过程带来新的热阻; 而 TiO₂ 的略低于基底, 会形成微弱热阻。涂层热膨胀系数与基底相差约 1 倍, 实际应用中发现: 碳氢燃料高温裂解试验后涂层不会脱落; 初步分析原因为, XRD 结果表明涂层表面处于压应力状态, 可保证涂层在高温阶段的牢固度。Semih Eser 等认为金属表面组分决定其催化活性, 且金属表面的氧化层可以有效地阻止燃料与活性组分接触, 从而达到抑制结焦的目的^[11]。同时, TiN 和 TiO₂ 在高温条件下不会发生转化和分解, 其化学性质极其稳定。

图 6 为几个试验温度停留时间图。由图可以看出, 304 不锈钢空白管仅仅在 650 °C 下运行了 6 min 就达到了结焦预期; TiO₂ 涂层管在 750 °C 下运行了 7.67 min 达到结焦预期; 而 TiN 涂层管在 750 °C 下运行了 10 min 后, 在 780 °C 下继续运行了 26 min 才达到结焦预期。这表明, TiN 和 TiO₂ 涂层均能够改善 304 不锈钢管结焦情况, 且 TiN 涂层抑焦效果优于 TiO₂ 涂层。由图 4d、图 5b 可以看出, 涂层管反应生成的积碳全

表 3 TiN、TiO₂ 和 304 不锈钢的热膨胀和导热系数
Table 3 Thermal expansivity and conductivity of TiN, TiO₂ and 304

Coefficient	TiN	TiO ₂	304
Thermal expansivity/ $\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	9	9.35	18.97
Thermal conductivity/W (m K) ⁻¹	29.31	6.5	16

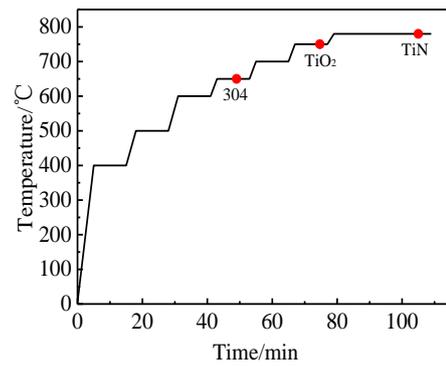


图 6 实验运行时间

Fig.6 Running time

部为球形积碳, 不存在由金属催化结焦所产生的丝状积碳(图 4b)。2 种涂层的样品管在高温下运行时间和温度远优于空白管, 一方面是由于钝化涂层表面致密, 起到了良好的机械阻隔作用, 直接阻碍了高温燃料与活性组分 Fe、Ni 等金属元素相接触, 同时避免了基体金属离子向外表面迁移, 减缓结焦前驱体的生成速率; 另一方面, 涂层已经形成了完整的 TiN、TiO₂ 晶体, 而晶化也是催化剂失活的最重要原因之一, 且其本身化学性质为惰性, 这样既没有催化结焦作用也不利于气相结焦的附着, 从而在最大程度上减弱了金属催化结焦的影响, 达到抑制结焦的效果^[17]。

2.4 TiN、TiO₂ 涂层对燃料裂解气相产物的影响

根据碳氢燃料的裂解产气率, 可以考察涂层对气相裂解反应的影响。燃料 A 的产气率定义为反应器进、出口液体的质量差与进口燃料 A 质量的比率, 一般按照下式计算:

$$X = [(G_{in} - G_{out}) / G_{in}] \times 100\% \quad (2)$$

式中, X 为燃料 A 的裂解产气率; G_{in} 为进入反应器的燃料 A 质量; G_{out} 为反应之后冷却的裂解残液质量。

图 7a、7b 给出了不同涂层类型、不同温度燃料 A 超临界裂解的产气率和烯烃产率。从图中可以看出燃料 A 裂解产气率随温度的升高而增大, 在 500 °C 之前基本不发生裂解反应, 从 500~600 °C 裂解产气率缓慢增大, 而 600 °C 之后裂解产气率急剧升高。在 600 °C 之前涂层管的产气率与 304 空白管的相差不多, 在 650 °C 时前者产气率要略高于后者, 说明虽然涂层阻隔了 Fe、Ni 等元素对吸热型碳氢燃料的催化作用, 但空白管在 650 °C 时管壁已被积碳覆盖, 同样也阻隔了基材对气相裂解反应的催化作用, 同时, 管壁积碳导致有效孔径变小, 造成燃料在反应段的停留时间缩短, 反应深度降低, 产气率下降, 甚至略低于涂层管。与空白 304 管相比, 涂层管在相同条件下产气率变化不

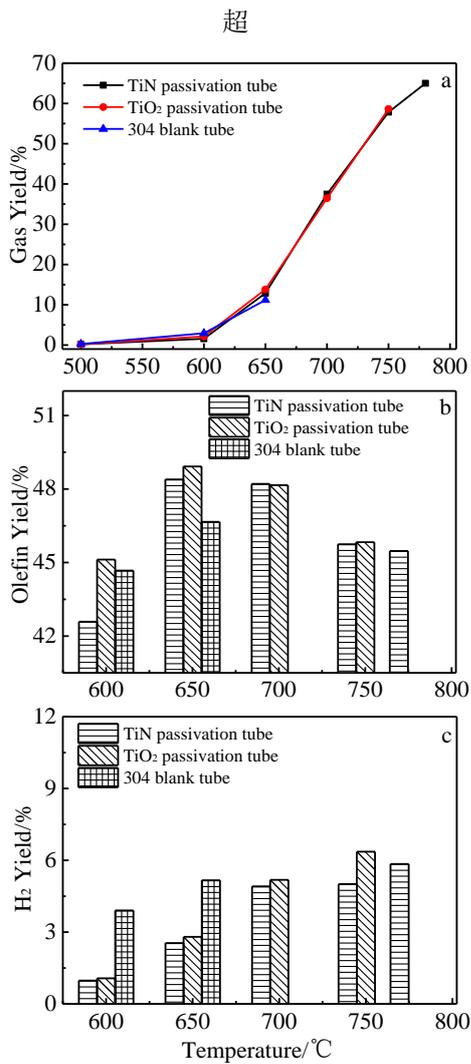


图 7 不同反应管中不同温度燃料 A 超临界裂解的产气率、烯烃收率和氢气收率

Fig.7 Gas yield (a), Olefin yield (b) and H₂ yield (c) of fuel A cracking in different reaction tubes at different temperatures

过 2%，基本不会改变气相裂解反应过程。

由图 7b、7c 可以看出，与 304 不锈钢空白管相比，TiN 涂层和 TiO₂ 涂层的裂解产物中烯烃收率变化不明显，650 °C 时烯烃收率略有提高，同时，氢气收率稍微降低，因为涂层的存在降低了壁面的催化脱氢反应。这说明所沉积涂层只是减少了燃料裂解过程中积碳形成，对裂解产物组成分布影响不大，从而对产物的进一步燃烧过程不产生负面影响。

3 结 论

1) 采用化学气相沉积法在 $\Phi 3 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$ ，700 mm 长的 304 型不锈钢管内表面沉积的 TiN 涂层及在适当条件下氧化得到的 TiO₂ 涂层均匀致密，极大地改善了换热通道表面情况。

2) 与 304 型不锈钢管相比，TiN、TiO₂ 涂层均有十分显著的钝化效果，结焦抑制作用明显。其中 TiN 涂层效果更佳。

3) TiN、TiO₂ 涂层在减少燃料裂解过程中积碳形成的同时，对产物组成分布影响不大，从而对产物的进一步燃烧过程不产生不利影响。

参考文献 References

[1] Edwards T. *J Propul Power*[J], 2003, 19(6): 1089

[2] Fu Quanjun(符全军), Yan Ke(燕珂), Du Zonggang(杜宗罡) et al. *Journal of Rocket Propulsion*(火箭推进)[J], 2005, 31(5): 32

[3] Xue Jinqiang(薛金强), Shang Bingkun(尚丙坤), Wang Wei(王伟) et al. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*(化学推进剂与高分子材料)[J], 2010, 8(3): 8

[4] Wang Zhen(王贞), He Fang(贺芳), Wei Hongyuan(卫宏远). *Chemical Propellants & Polymeric Materials*(化学推进剂与高分子材料)[J], 2011, 9(3): 73

[5] Yoon E M, Selvaraj L, Song C S et al. *Energy & Fuels*[J], 1996, 10: 806

[6] Guo Yongsheng(郭永胜), Fang Wenjun(方文军), Lin Ruisen(林瑞森). *Journal of Zhejiang University*(浙江大学学报)[J], 2005, 39(4): 538

[7] Jia Jingsheng(郑景省), Wang Shenxiang(王申祥), Wang Hongxia(王红霞) et al. *Ethylene Industry*(乙烯工业)[J], 2010, 22(3): 1

[8] Tang Shiyun(唐石云), Wang Jia(王佳), Zhu Quan(朱权) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(6): 1452

[9] Yang C H, Liu G Z, Wang X Q et al. *Ind Eng Chem Res*[J], 2012, 51: 1256

[10] Lahaye J, Badie P, Ducret J. *Carbon*[J], 1977, 15: 87

[11] Altin O, Eser S. *Ind Eng Chem Res*[J], 2000, 39: 642

[12] Eser S, Venkataraman R, Altin O. *Ind Eng Chem Res*[J], 2006, 45: 8946

[13] Tang Zhengjiao(唐正姣), Ouyang Yide(欧阳贻德), Chen Zhong(陈中) et al. *Electroplating & Finishing*(电镀与涂饰)[J], 2003, 22(1): 45

[14] Chen Erbao(陈二保), Guo Wanhua(郭万华). *Journal of East China Institute of Metallurgy*(华东冶金学院学报)[J], 1987, 4(4): 3

[15] Fong Aixin(冯爱新), Kong Dejun(孔德军), Zhang Yongkang(张永康) et al. *Tool Engineering*(工具技术)[J], 2006, 40(1): 20

[16] Li J, Eser S. *Carbon '95, Extended Abstracts, 22nd Biennial*

Conference on Carbon[C]. San Diego, CA: American Carbon Society, 1995: 314

[17] Jin Di(金 迪), Xu Guoqiang(徐国强), Wang Yingjie(王英杰) *et al. Aeroengine*(航空发动机)[J], 2010, 36(1): 34

Preparation and Anti-coking Effect of TiN, TiO₂ Coatings in Microchannels

Wang Jia, Tang Shiyun, Zhu Quan, Wang Jianli, Li Xiangyuan
(Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: In order to inhibit the metal catalytic coking, a TiN coating was deposited on the inner surface of stainless steel oil duct with the internal diameter of 2 mm and the length of 700 mm by chemical vapor deposition (CVD), in the process of which the deposition temperature was set as 800 °C for 2 h. Furthermore, the TiN coating turned into TiO₂ coating in oxidizing atmosphere at 700 °C. The coating's morphological features and textures were characterized by SEM, EDS and XRD. As shown in SEM, the surface of the TiN and TiO₂ coating prepared by CVD, is continuous, close-packed and homogeneous. According to the observation of EDS, both of them are stoichiometric. The results from XRD indicate that the TiN in the coating has cub phase and the TiO₂ has rutile phase. A supercritical cracking system was set up for preliminary evaluating of the coking inhibition characteristic of two kinds of inhibitors and with some hydrocarbon fuel A as feedstock. The results show that compared with the 304 blank tube, the duration time of fuel cracking at high temperature is enhanced obviously in TiN and TiO₂ coating tubes, and the anti-coking performance of TiN is more significant.

Key words: chemical vapor deposition; TiN, TiO₂ coating; super-critical cracking; anti-coking

Corresponding author: Zhu Quan, Ph. D., Associate Professor, College of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, P. R. China, Tel: 0086-28-85402951, E-mail: qzhu@scu.edu.cn