

Orthogonal Design of the Hydrophobic Catalyst Carrier SDB

Han Cui

China Institute for Radiation Protection, Taiyuan Shanxi
Email: hljddycyj@163.com, 949559912@qq.com

Received: July 2nd, 2019; accepted: July 17th, 2019; published: July 24th, 2019

Abstract

Through linear experiments and orthogonal experiment, the influence of three factors on the pore size, specific surface and hardness of hydrophobic catalyst carrier SDB was discussed, including the amount of crosslinking agent, porogen and the type of porogen. Based on the hysteresis loop of N₂ isothermal adsorption-desorption curve and surface morphology, the pore structure of the catalyst support was analyzed. The result shows that the higher crosslinking agent amount is beneficial to obtain uniform pore structure and higher mechanical strength, but the pore size is smaller. The influence of the type and amount of the porogen on the hydrophobicity of the carrier is greater than that of the crosslinking agent, which indicates that the microstructure has a more direct influence on the hydrophobicity of the carrier. The pore size of the partial carrier surface is smaller than that of the interior, indicating the presence of bottleneck structures.

Keywords

SDB Hydrophobic Carrier, Hysteresis Loop, Pore Structure

疏水载体SDB制备方法的正交优化设计

崔 晗

中国辐射防护研究院, 山西 太原
Email: hljddycyj@163.com, 949559912@qq.com

收稿日期: 2019年7月2日; 录用日期: 2019年7月17日; 发布日期: 2019年7月24日

摘 要

通过线性实验与正交实验探讨了交联剂用量、致孔剂用量及致孔剂种类三个因素对疏水催化剂载体SDB的孔径、比表面积及硬度的影响。结合氮气等温吸脱附曲线的迟滞回线与SEM形貌结果分析了SDB载体的孔结构。结果表明,使用非良溶剂作为致孔剂时,随致孔剂分子量而增加,SDB的孔径同步增大而硬度明显降低;高DVB用量有利于获得均匀的孔结构及较高的机械强度,但孔径偏小。致孔剂类型与用量

对SDB的疏水性的影响大于交联剂用量对其的影响, 这表明微观结构对SDB的疏水性有着更为直接的影响。部分SDB表层的孔径小于内部, 存在着瓶颈结构。

关键词

SDB疏水载体, 迟滞回线, 孔结构

Copyright © 2019 by author and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

含氚废水处理、氟化重水除氚以及聚变堆燃料循环的核心都是氢同位素的分离, 化学交换法一直是氢同位素分离的重要手段之一[1]。相较早期的硫化氢-水交换[2]与蒸汽相催化交换(VPCE)过程, 使用疏水催化剂的液相催化交换(LPCE)具有更高的分离因子与更温和的操作条件, 作为一种更具吸引力的分离手段被各国广泛研究[3] [4] [5] [6] [7]。显然, 疏水催化剂的性能直接影响了LPCE的分离效果。从疏水性来源上, 除了部分使用金属氧化物做疏水载体的催化剂[8]外, 目前研究的热点主要是使用聚四氟乙烯(PTFE)作为疏水剂及粘连剂与铂碳粉混合成型的疏水催化剂[2] [9] [10] [11]及使用苯乙烯-二乙烯基苯共聚物(SDB)载体的疏水催化剂[12] [13] [14]。而在使用PTFE作粘连剂固定铂碳粉时, 必然会有部分铂被PTFE所包覆, 无法与反应物接触而降低铂的使用率[15]。相较PTFE系催化剂, 使用SDB做载体的催化剂往往有更高的比表面积, 能获得更高的铂分散度。

Pt/SDB载体在使用中可能会有较大的压力降[16], 需要更大的粒径以降低压力降, 同时更大的粒径也便于催化剂的装卸。然而由Soon Hwan SOHN等人的研究[12]可知SDB有较大的内扩散阻力, 在这种情况下直径更大的催化剂需要更大的孔径以保证催化效率。而载体的硬度往往随载体孔径的增加而减小, 因而在增大载体孔径时也需要保证载体基本的硬度需求[17]。

SDB本质上是一种白色或浅黄色的多孔树脂。球形SDB采用悬浮聚合法, 将溶有引发剂的单体(苯乙烯(St)与二乙烯基苯(DVB))及致孔剂以液滴状在分散剂保护下悬浮在水中共聚制成[18]。悬浮聚合法制备的多孔树脂时影响最大的是交联剂在单体中占比、致孔剂用量以及致孔剂的种类这三个因素[19]。同类文献中都是从一个因素上分析其对载体性质的影响。本文创新点在于对这三个因素进行线性实验, 选定合适的范围后进行了正交实验。SDB载体的制备周期长, 操作复杂。正交试验的设计在大幅度减少实验次数的同时并不会降低实验可信度。结合线性实验与正交实验的结果, 分析了三个因素对孔径、比表面积、硬度、孔结构的影响。

2. 实验部分

2.1. 实验药品及仪器

聚乙烯醇(PVA) (聚合度 1700, 醇解度 88%): 上海臣启化工科技有限公司; 氯化钠(分析纯): 天津风船化学试剂科技有限公司; 次甲基蓝(分析纯): 天津市恒兴化学试剂制造有限公司; 苯乙烯(St): 天津市福晨化学试剂厂; 偶氮二异丁腈(AIBN) (分析纯)、二乙烯基苯(DVB) (化学纯): 不少于 55%, 天津光复精细化工研究所; 过氧化苯甲酰(BPO) (分析纯): 天津市致远化学试剂有限公司; 甲苯(化学纯)、正庚烷(分析纯): 天津富宇精细化工有限公司; 2-乙基己醇(化学纯): 国药集团化学试剂有限公司; 液体石蜡(化学

纯): 天津天力化学试剂有限公司。

彼奥德 SSA-6000 孔径比表面分析仪; 日立高新 S-4800 冷场发射扫描电子显微镜; FTA200 动态接触角分析仪; 颗粒强度测定仪。

2.2. 载体 SDB 制备方法

在制备 SDB 时油相包含溶有引发剂的聚合单体(St、DVB)及不参与反应的惰性溶剂(致孔剂)。水相中除了需要加入分散剂、无机盐以及微量的次甲基蓝。其中分散剂使反应中油相分散成均一的油珠并避免聚合过程中发生黏连; 无机盐的加入可以降低分散相的表面张力使球粒更为均匀并减少单体在水中的溶解; 加入微量次甲基蓝可以去除水中溶解的氧使分散体系更为稳定[19]。试验中引发剂选择偶氮二异丁腈(AIBN)及过氧化苯甲酰(BPO); 分散剂为 0.5% 的 PVA、无机盐为 1% 的氯化钠。

按照配料比例配制 100 ml 水与 15 ml 的油相加入 250 ml 三孔烧瓶中, 放入水浴锅, 连接回流冷凝管与搅拌器, 开始进行悬浮聚合。反应中根据桨叶大小与形状适当调整转速, 使油相在搅拌及分散剂作用下在水相中分散成所需粒径的油滴。控制反应温度从 40℃ 匀速升温至 80℃, 然后保持 80℃ 10 小时完成载体的熟化。制得的载体用水和乙醇冲洗三次后放入索氏提取器中用丙酮索提 24 h, 以去除致孔剂, 干燥后即制得 SDB 载体。

2.3. 载体 SDB 的表征

用彼奥德 SSA-6000 孔径比表面分析仪, 采取 BET 氮吸附容量法测定比表面积、孔径及孔容, 获得氮气等温吸附-脱附曲线。将样品切断, 并挑选断面整齐样品, 用日立高新 S-4800 冷场发射扫描电子显微镜分析 SDB 的表面及断面形貌。将样品碾碎为粉末后均匀黏附在有双面胶的载玻片上, 使用 FTA200 动态接触角分析仪测定样品接触角, 测定 3 次取平均值。使用颗粒强度测定仪测定压碎强度, 选取 20 粒测定压碎强度并取平均值, 以压碎强度标准测定载体机械强度。

3. 实验结果与讨论

3.1. 线性实验设计

3.1.1. 致孔剂用量的影响

如表 1 所示, SDB 的孔径随致孔剂用量的增加而增加, 而硬度则随致孔剂用量的增加而减少, 这是由于致孔剂体积比增加而使得载体的孔隙变大导致的。比表面积则在单体: 致孔剂为 1:0.5 附近达到峰值。无论致孔剂过多或过少都不利于获得高比表面积。而接触角也在单体: 致孔剂为 1:0.5 附近达到峰值。结合一般高分子材料的疏水机理, 我们推测这是由于疏水材料形成粗糙形貌时, 相同范围内载体的表面积变大、浸润相同范围所需的表面能大幅增加所致[20]。实验中溶剂比例均为体积比。

Table 1. Effect of the dosage of porogen on the pore size and hardness of SDB when toluene:n-heptane = 1:4; St:DVB = 0:1
表 1. St:DVB = 0:1; 甲苯:正庚烷 = 1:4 时致孔剂用量对 SDB 孔径、硬度的影响

名称	单体:致孔剂	比表面积(m ² /g)	孔径(Å)	硬度(N)	接触角(°)
A1	1:1	266	69.20	12.6	153.65
A2	1:0.83	404	34.10	25.8	154.46
A3	1:0.67	475	28.30	16.0	154.10
A4	1:0.50	434	21.00	20.0	156.28
A5	1:0.40	453	17.00	33.6	151.84
A6	1:0.30	297	15.60	40.8	146.38

3.1.2. 致孔剂种类的影响

甲苯和正庚烷是常用的 SDB 致孔剂[21] [22] [23]。如表 2 所示, 为正庚烷甲苯体系的一系列实验。除 A8 外, 随甲苯占比增加, 孔径明显降低。这是因为甲苯是 SDB 的良溶剂, 正庚烷则是非良溶剂[24], 聚合反应前期产生的线性聚苯乙烯分子链在良溶剂体系中分子链舒展, 而在非良溶剂体系中沉淀。试验中随着良溶剂占比增多, 制得的载体孔径较小。这是因为在抽离致孔剂后, 使用良溶剂作致孔剂的载体由于苯乙烯分子链收缩, 在载体结构上发生孔缩。此外, 试验中随良溶剂占比增加, 接触角降低, 这同样表明载体的微观结构影响了对载体的疏水性。但在该组试验中比表面积并未随良溶剂非良溶剂比例变化而有明显变化, 载体硬度与良溶剂与非良溶剂比例没有明显规律, 这可能是因为所用交联剂用量较高而致孔剂用量较低, 削弱了致孔剂性质对载体骨架结构的影响。

Table 2. Effect of toluene to n-heptane ratio on specific surface area, pore diameter and hardness of carrier when monomer:pore-forming agent = 1:0.5; St:DVB = 0:1

表 2. St:DVB = 0:1; 单体:致孔剂 = 1:0.5 时不同甲苯对正庚烷比例对载体比表面积、孔径和硬度影响

名称	甲苯:正庚烷	比表面积(m ² /g)	孔径(Å)	硬度(N)	接触角(°)
A7	0:1	371	28.40	34.6	162.36
A4	1:4	434	21.00	33.2	156.28
A8	1:3	391	22.60	36.6	156.22
A9	1:2	397	19.20	16.4	150.65
A10	1:1	429	17.70	20.6	148.30

非良溶剂作致孔剂可能会增大聚合物颗粒而降低载体的比表面积, 但非良溶剂提高孔径; 且在低交联剂水平时, 使用非良溶剂作致孔剂时, 由于聚合产生的线性分子链在反应器前期便开始在溶剂中沉淀, 往往聚合颗粒更大, 增强了载体的强度[19]。因而在之后的正交实验中选择了三种不同的非良溶剂作为致孔剂进行实验以考察致孔剂种类对载体性质的影响。

3.1.3. 交联剂用量的影响

表 3 为不同交联剂用量的一系列实验。A11~A13 比表面积近乎 0, 硬度偏大, 宏观上也是近乎透明而不是白色, 这表明 A11~A13 近乎为实心的载体。A11~A15 结构上巨大的区别也导致了接触角、孔径与交联剂用量并未表现出明显规律。这是由于低交联剂用量下, 含有一定良溶剂且致孔剂用量相对较小时, 载体在抽出致孔剂后强烈收缩所致。导致这种情况的原因还在于所使用 DVB 由于生产工艺的限制而含有一定的乙基苯乙烯[25]。在 SDB 制备中烷基苯乙烯会替代苯乙烯的功能[13] [26], 使得实验中实际交联剂占比低于实验设计。基于这一因素, 在正交实验中交联剂的用量选择范围选定在 St:DVB = 1:3 到 St:DVB = 0:1。

Table 3. Effect of the dosage of crosslinking agent on the specific surface area, pore size and hardness of the carrier when toluene:n-heptane = 1:1; Pore-forming agent = 1:0.5

表 3. 甲苯: 正庚烷 = 1:1; 单体:致孔剂 = 1:0.5 时, 交联剂用量对载体比表面积、孔径和硬度影响

名称	St:DVB	比表面积(m ² /g)	孔径(Å)	硬度(N)	接触角(°)
A11	2:1	1	51.3	47.6	148.54
A12	1:1	1	79.9	49.8	158.36
A13	1:2	4	73.3	28.4	150.97
A14	1:4	295	18.8	31.4	161.36
A15	0:1	429	17.7	2.0	148.30

3.2. 制备条件的正交设计研究

基于线性实验结果设计正交实验时, 控制较高的 DVB 用量, 较低的致孔剂用量, 并考察三种不同的非良溶剂致孔剂的影响。正交实验的设计及实验结果如表 4 所示。

Table 4. Design of second orthogonal experiments and analysis of result

表 4. 第二次正交实验设计及结果分析表

名称	St:DVB	单体:致孔剂	非良溶剂类型	比表面积 (m ² /g)	BJH 吸附最可 几孔径(Å)	单点孔容 (cc/g)	平均硬度 (N)	接触角 (°)
C1	1 1:3	1 1:5/6	3 液体石蜡	6	146.0	0.05	4.9	152.34
C2	2 1:6	1 1:5/6	1 正庚烷	292	56.7	0.83	15.4	139.88
C3	3 0:1	1 1:5/6	2 异辛醇	240	52.5	0.63	11.4	145.03
C4	1 1:3	2 1:2/3	2 异辛醇	196	68.1	0.67	18.3	154.51
C5	2 1:6	2 1:2/3	3 液体石蜡	92	83.6	0.39	10.2	149.24
C6	3 0:1	2 1:2/3	1 正庚烷	265	29.5	0.39	26.2	142.05
C7	1 1:3	3 1:1/2	1 正庚烷	270	31.5	0.43	37.8	152.79
C8	2 1:6	3 1:1/2	2 异辛醇	236	39.0	0.46	39.0	155.71
C9	3 0:1	3 1:1/2	3 液体石蜡	183	54.8	0.50	24.2	152.02
比表面积	T ₁	472.51	538.06	826.97				
	T ₂	620.04	552.95	672.21				
	T ₃	687.80	689.34	281.17				
	标准差	110.08	83.37	281.29				
孔径	T ₁	245.60	255.20	117.70				
	T ₂	179.30	181.20	159.60				
	T ₃	136.80	125.30	284.40				
	标准差	54.83	65.16	86.72				
孔容	T ₁	1.14	1.50	1.64				
	T ₂	1.67	1.44	1.76				
	T ₃	1.52	1.39	0.93				
	标准差	0.28	0.06	0.45				
硬度	T ₁	6.10	3.17	7.94				
	T ₂	6.46	5.47	6.87				
	T ₃	6.18	10.10	3.93				
	标准差	0.19	3.53	2.07				
接触角	T ₁	459.64	437.25	434.72				
	T ₂	444.83	445.80	455.25				
	T ₃	439.10	460.53	453.60				
	标准差	10.60	11.78	11.41				

如表 4 所示, 在所选范围内, 致孔剂用量对载体比表面积及孔容的影响的标准差是最小的, 但对载体硬度影响的标准差则是最大的。在为增大孔径而增加致孔剂用量时, 将明显削弱载体的机械强度。致孔剂类型对孔径、孔容、比表面积影响的标准差均是三因素中最大的, 对载体硬度影响的标准差也仅次于致孔剂用量, 可见更换致孔剂的种类是改进 SDB 载体最有效的方式。由于交联剂用量的选择范围相对较小, 致孔剂用量对各指标的标准差影响都不高。值得注意的是, 在所选的非良溶剂中, 正庚烷分子量 100, 异辛醇 130, 液体石蜡平均分子量 150~250。可以认为在仅以非良溶剂为致孔剂时, 非良溶剂分子量越大分子尺寸越大时, SDB 载体的孔径越大, 比表面积与硬度越小。

致孔剂用量以及致孔剂种类对接触角的标准差略大于交联剂用量对接触角的标准差, 表明在试验所涉及范围内, 载体表面的形貌对疏水性的影响要大于悬挂双键的影响。在制备疏水高分子材料时往往采用微米级别的粗糙结构[27]。值得注意的是, 在正交实验中 DVB 用量的增加使得疏水性有所下降, 与侯可贞[23]等的结论不同, 这可能是由于高 DVB 用量下, 载体表面结构更加致密, 聚合物颗粒过小所致。

3.3. 等温吸附 - 脱附曲线分析

图 1 为 A1 至 A6 的等温吸附 - 脱附曲线。从图中可以看出 A6、A5 的吸附曲线有较长的平台区域, 为标准的 IV 型等温线[28] [29], 属于介孔结构; A4 介于 II 型和 IV 型等温线之间而 A1 至 A3 为明显的 II 型等温线, 属于大孔结构, 与 BET 数据吻合。A5、A6 的迟滞回线有较长的平台区域, 均为标准的 H2 型迟滞回线, 这表明其孔结构为壶口型结构, 外部孔径小于内部孔径。脱附曲线平台区域是由于孔结构外部小孔径瓶颈产生的, 瓶颈处液氮脱附后孔结构内部液氮骤然溢出而出现了转折, 这种现象表明外部孔径小于内部孔径, 这是在低致孔剂用量高单体占比时在小球表面发生的孔缩导致的。当平台长度越长, 表示载体瓶颈的深度越大, 即内部微孔隙结构占比越多, 这使得尽管内部比表面积较高, 但由于载体表面的孔结构过小而不利于反应物到内部的传质。A2、A3、A4 介于 H1 与 H2 型迟滞回线之间, A1 则为明显的 H1 型迟滞回线。值得注意的是, H2 曲线多出现在小孔径的载体上。这可能是由于氮气等温吸附时的机理所致, 大孔径载体上尽管是 H1 型曲线但不意味着不存在着类似的结构。

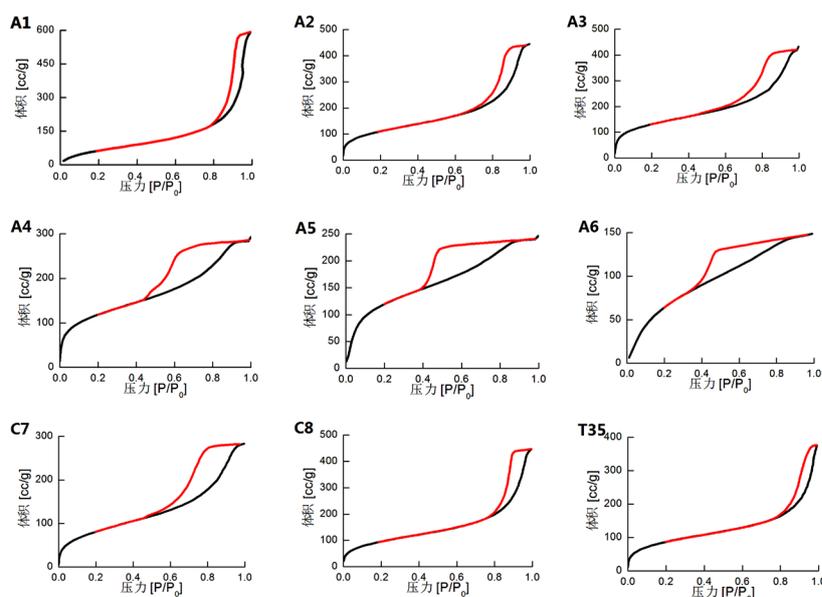


Figure 1. Isothermal adsorption-desorption curves of A1 to A6 and C7, C8 and T35 (below is the adsorption curve, above is the desorption curve)

图 1. A1 至 A6 及 C7、C8 和 T35 的等温吸附 - 脱附曲线(下方为吸附曲线, 上方为脱附曲线)

尽管瓶颈结构多在载体孔径偏小时出现，但这不等于瓶颈结构与载体孔径及比表面积有必然关系。我们选择了三个比表面积与孔径相近的样品，制备参数与孔数据如表 5 所示。

Table 5. Oil Phase Composition and BET Analysis of C7, C8 and T35
表 5. C7、C8 和 T35 的油相组成及 BET 分析结果

名称	St:DVB	单体: 致孔剂	致孔剂组成	比表面积(m ² /g)	BJH 吸附最可几孔径(Å)	单点孔容(cc/g)
C7	1:3	1:1/2	正庚烷	270	31.5	0.43
C8	1:6	1:1/2	异辛醇	236	39.0	0.46
T35	0:1	1:1/2	甲苯: 石蜡 = 1:4	324	36.1	0.59

孔径均在 30~40Å 左右，而吸脱附等温线的迟滞回线却表明三者的孔结构并不相同。C7 为 H1 型，C8 介于两者之间、而后者为 H2 型迟滞回线。C7 较长的脱附曲线平台表明其瓶颈深度较大，C8 则有较短的瓶颈结构，T35 则为均一的孔结构。不同的孔结构可能是因为交联剂用量对聚合物颗粒强度影响的表现。这一结果表明仅用孔径及比表面积评价 SDB 性能存在着局限性。

3.4. 表面形貌分析

图 2(a)与图 2(b)分别为 A1 与 A6 的断面 SEM 图片。从断面可以看到 SDB 载体由一层层聚合物颗粒构成[30]。由于致孔剂用量的增加，A1 的聚合物颗粒相较 A6 更大，堆积相对疏松，而 A6 的堆积则十分致密，这与 BET 孔径分析数据符合。A1 上疏松堆积的聚合物颗粒提供了粗糙的表面，增强载体疏水性[20]。

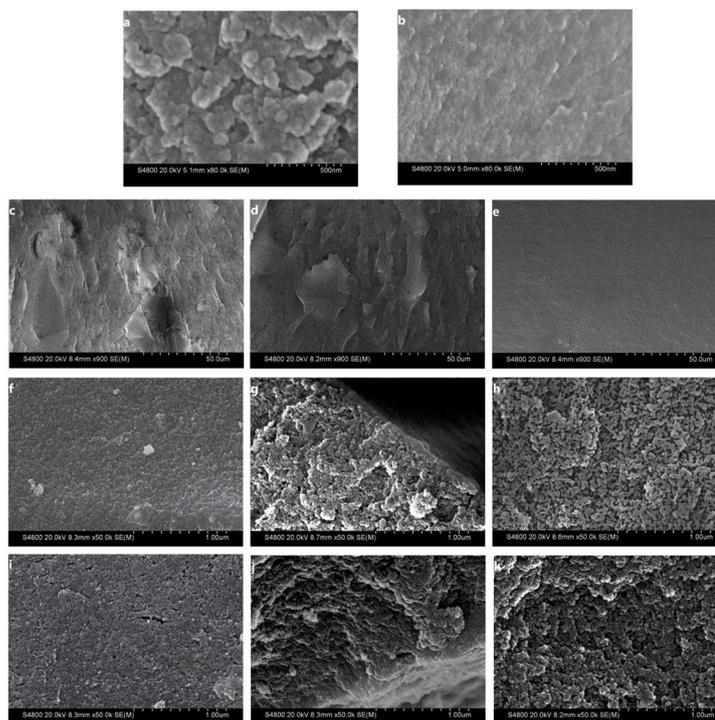


Figure 2. Surface and cross-section morphologies of carriers (a, b are cross-section of A1 and A6; c, d, e are morphology at the center of section of C7, C8 and T35; f, g, h and i, j, k are the morphologies of C7 and C8 surfaces, the edges of sections and the centers of sections respectively)

图 2. 载体的表面及断面形貌(a、b 分别为 A1 与 A6 的断面形貌; c、d、e 分别为 C7、C8 和 T35 断面中心处形貌, f 为 C7 表面, g 为 C7 断面靠边缘处, h 为 C7 断面中心处, i 为 C8 表面, j 为 C8 断面靠边缘处, k 为 C8 断面中心处)

图 2(c)~(e)分别为 C7、C8、T35 断面中心处的 SEM 图片。C7、C8 中心处因为中心疏松的结构而有不规则的断裂形貌，T35 则均匀而平整。图 2(f)与图 2(i)为 C7 与 C8 载体表面的形貌，图 2(g)与图 2(j)为 C7 与 C8 载体断面边缘处的形貌，图 2(h)与图 2(k)为 C7 与 C8 载体断面中心处的形貌。从断面可以看到交联结构固化后，抽离致孔剂得到的海绵状结构。图 2(h)中，从断面可以看到 C7 交联结构固化后，抽离致孔剂得到的聚合物颗粒与孔隙双连通结构的疏松结构。载体表面由聚合物颗粒组成的形貌，相对断面而言更加紧密，表面的孔洞比断面处的间隙要小得多。两种载体中心处结构相较外层更加疏松，与迟滞回线分析基本吻合。

SDB 载体上进行负载时采用浸渍法，需要使用可以浸润载体的溶剂。有瓶颈结构的载体，靠近表层的孔结构更为致密。这可能增加浸渍时的传质阻力使得铂留在表面；也有可能浸渍时由于毛细现象，而更为迅速的将溶剂吸入内部，并由于瓶颈结构而使得大部分铂停留于内部而使得铂在载体中形成均匀型或蛋黄型的分布，降低铂的使用率。

4. 结论

我们通过一系列线性实验与正交实验，考察了单体中交联剂占比、单体与致孔剂的比例、致孔剂的组成三个因素对载体孔结构、硬度及疏水性的影响。在一定范围内可实现 SDB 载体的孔结构与比表面积的控制制备。实验结果表明，使用非良溶剂作致孔剂时，SDB 载体的孔径与非良溶剂分子量正相关，比表面积和硬度与致孔剂分子量呈负相关的关系。相对于交联剂的用量，致孔剂类型与用量对 SDB 疏水性的影响更为显著，这表明微观结构对载体的疏水性有着更为直接的影响。从对迟滞回线与扫面电镜形貌的分析发现相近孔径与比表面积的载体孔结构有所不同，这表明仅用孔结构数据评价 SDB 性能存在着局限性。部分载体存在着瓶颈结构，这可能由低交联剂用量时聚合物颗粒强度低导致的。这种瓶颈结构可能不利于铂的利用与催化反应中的传质。孔径、比表面积和孔结构几项性质在制备催化剂时，哪一项对催化效率影响更大仍有待进一步的实验。

致 谢

感谢国家科技部国际合作项目(编号：2015DFR60380)所给予资金上的支持。

参考文献

- [1] 马尔科夫. 深冷法分离重氢[M]. 北京: 中国工业出版社, 1964.
- [2] Butler, J.P. (1980) Hydrogen Isotope Separation by Catalyzed Exchange between Hydrogen and Liquid Water. *Separation Science & Technology*, **15**, 371-396. <https://doi.org/10.1080/01496398008068488>
- [3] Asakura, Y., Kikuchi, M. and Yusa, H. (1982) New Method for the Hydrogen Isotope Exchange Reaction in a Hydrophobic Catalyst Bed [McCabe-Thiele Diagram]. *Nuclear Science and Engineering (United States)*, **80**, 184-189. <https://doi.org/10.13182/NSE82-A21415>
- [4] Choi, H.J., Han, S.L., Ahn, D.H., et al. (2005) Deactivation of Hydrophobic Catalysts for a Hydrogen Isotope Exchange: Application of the Time-on-Stream Theory. *Annals of Nuclear Energy*, **32**, 1337-1347. <https://doi.org/10.1016/j.anucene.2005.03.012>
- [5] Iwai, Y., Edao, Y., Asahara, H., et al. (2016) Development of Hydrophobic Platinum Catalyst for Oxidation of Tritium in JAEA. *Nuclear Materials & Energy*, **9**, 267-272. <https://doi.org/10.1016/j.nme.2016.08.018>
- [6] Perevezentsev, A., Andreev, B.M., Magomedbekov, E.P., et al. (2002) Difference in HETP and HTU for Isotopic Mixtures of Protium-Tritium and Protium-Deuterium in Isotopic Exchange between Water and Hydrogen on Hydrophobic Catalyst. *Fusion Science & Technology*, **41**, 1107-1111. <https://doi.org/10.13182/FST02-A22755>
- [7] Paek, S., Ahn, D.H., Kim, K.R., et al. (2007) Evaluation of the Effective Diffusivities of HD and HDO in a Pt/SDBC Catalyst Pellet. *Journal of Industrial & Engineering Chemistry*, **13**, 121-126.
- [8] Popescu, I., Ionita, G., Stefanescu, I., et al. (2005) A New Hydrophobic Catalyst for Tritium Separation from Nuclear

- Effluents. *Fusion Science & Technology*, **48**, 108-111. <https://doi.org/10.13182/FST05-41>
- [9] Hu, S., Hou, J., Xiong, L., *et al.* (2011) Hydrophobic Pt Catalysts with Different Carbon Substrates for the Interphase Hydrogen Isotope Separation. *Separation & Purification Technology*, **77**, 214-219. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.12.008>
- [10] Popescu, I., Ionita, G., Stefanescu, I., *et al.* (2008) Improved Characteristics of Hydrophobic Polytetrafluoroethylene-Platinum Catalysts for Tritium Recovery from Tritiated Water. *Fusion Engineering & Design*, **83**, 1392-1394. <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2008.05.026>
- [11] Ye, L., Luo, D., Wan, Y., *et al.* (2014) Preparation and Characterization of Hydrophobic Carbon-Supported Pt 3 M (M = Fe, Co, Ni and Cr) Bimetals for H/D Isotope Separation between Hydrogen and Water. *International Journal of Hydrogen Energy*, **39**, 13793-13799. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.04.029>
- [12] Sohn, S.H. and Lee, K.J. (2006) Deactivation of Hydrophobic Pt/SDBC Catalyst in the WTRF LPCE Column for Tritium Separation. *Journal of Nuclear Science & Technology*, **43**, 874-883. <https://doi.org/10.1080/18811248.2006.9711172>
- [13] Iwai, Y., Sato, K. and Yamanishi, T. (2010) Development of Pt/ASDBC Catalyst Applicable for Hydrogen Oxidation in the Presence of Saturated Water Vapor at Room Temperature. *Journal of Plasma and Fusion Research Series*, **9**, 332-337.
- [14] Kawakami, K., Isobe, M., Horiki, K., *et al.* (1988) Kinetic Study of Isotopic Exchange Reaction between Hydrogen and Water Vapor over a Pt/SDBC Hydrophobic Catalyst Sheet. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, **66**, 338-342. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450660225>
- [15] 缙可贞. 大粒径 SDB 疏水催化剂载体的合成及性能研究[D]: [硕士学位论文]. 绵阳: 西南科技大学, 2014.
- [16] Shimizu, R., Nibe, A., Sawada, K., *et al.* (2008) Preparation of Hydrophobic Platinum Catalysts Using a Water-in-CO₂ Microemulsion. *Journal of Supercritical Fluids*, **44**, 109-114. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2007.07.024>
- [17] 许越. 催化剂设计与制备工艺[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [18] 潘祖仁. 悬浮聚合[M]. 北京: 化学工业出版社, 1997.
- [19] 钱庭宝, 等. 吸附树脂及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 1990.
- [20] 江雷. 从自然到仿生的超疏水纳米界面材料[J]. 化工进展, 2003, 22(12): 1258-1264.
- [21] 胡友根, 周志平, 盛维琛. 多孔苯乙烯-二乙烯基苯共聚物的制备与孔结构[J]. 高分子材料科学与工程, 2010, 26(11): 71-74.
- [22] Chung, H., Kang, H.S., Paek, S.W., *et al.* (1998) Development of a Polymer Catalyst for HANARO Detritiation.
- [23] 缙可贞, 刘才林, 杨海君, 等. DVB 用量对 SDB 结构和 Pt/SDB 催化性能影响研究[J]. 原子能科学技术, 2015(1): 13-18.
- [24] 张东方, 信颖. 中药现代分离技术[M]. 沈阳: 辽宁大学出版社, 2006: 23-25.
- [25] Zeynali, M.E. (2011) Investigation of the Effect of Diffusion Process in the Catalyst Pellet on Overall Reaction Rate of Dehydrogenation of Diethylbenzene to Divinylbenzene. *Defect and Diffusion Forum*, **312-315**, 7-12. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.312-315.7>
- [26] Iwai, Y., Sato, K. and Yamanishi, T. (2011) Development of Pt/ASDBC Catalyst for Room Temperature Recombiner of Atmosphere Detritiation System. *Fusion Engineering & Design*, **86**, 2164-2167. <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2011.04.028>
- [27] 陈安伏, 黄汉雄, 关伟盛. 超疏水高分子材料表面的微结构设计及其可调的黏附性[J]. 高分子学报, 2015(3): 245-251.
- [28] Sing, K.S.W. (1985) Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity (Recommendations 1984). *Pure & Applied Chemistry*, **57**, 603-619. <https://doi.org/10.1351/pac198557040603>
- [29] Avnir, D., Everett, D.H., Fairbridge, C., *et al.* (1994) Characterization of Porous Solids III. *Pure & Applied Chemistry*, **66**, 1739-1758. <https://doi.org/10.1351/pac199466081739>
- [30] And, F.S.M. and Sherrington, D.C. (2004) Control of Porous Morphology in Suspension Polymerized Poly(divinylbenzene) Resins Using Oligomeric Porogens. *Macromolecules*, **37**, 7628-7636. <https://doi.org/10.1021/ma0491053>

知网检索的两种方式：

1. 打开知网首页：<http://cnki.net/>，点击页面中“外文资源总库 CNKI SCHOLAR”，跳转至：<http://scholar.cnki.net/new>，搜索框内直接输入文章标题，即可查询；
或点击“高级检索”，下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2332-7111，即可查询。
2. 通过知网首页 <http://cnki.net/>顶部“旧版入口”进入知网旧版：<http://www.cnki.net/old/>，左侧选择“国际文献总库”进入，搜索框直接输入文章标题，即可查询。

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：nst@hanspub.org