文章编号:0253-9950(2009)03-0134-06

基于 Pt/C/FN 疏水催化剂的 常温氢氧复合反应

胡 胜,杨 亮,熊亮萍,羊衍秋,杨通在,何玉晖

中国工程物理研究院核物理与化学研究所,四川 绵阳 621900

摘要:用高压微波加热法制备了 w(Pt) = 10%的 Pt/C 催化剂,得到 Pt 的粒径 $d = (2.1\pm0.7)$ nm,再将 Pt/C 催化剂与聚四氟乙烯(PTFE)一起负载于泡沫镍(FN),制备疏水催化剂 Pt/C/FN。用 Pt/C/FN 催化常温氢氧复 合反应,研究了温度和 H₂ 流速对 H₂ 转化率的影响。与商用亲水催化剂 Pt/Al₂O₃ 相比,Pt/C/FN 催化剂活性 明显更高。潮湿及干燥条件下测试了 Pt/C/FN 疏水催化剂的活性,潮湿条件下其活性仅有少量下降。富氧条 件下考察了 CO 对 Pt/C/FN 疏水催化剂活性的影响,CO 对 H₂ 转化率的影响较小。

关键词:氢氧复合;疏水催化剂;Pt/C/FN;常温

中图分类号:TQ032.41 文献标志码:A

Recombination of H_2 and O_2 Catalyzed by Hydrophobic Pt/C/FN Catalyst at Ambient Temperature

HU Sheng, YANG Liang, XIONG Liang-ping, YANG Yan-qiu, YANG Tong-zai, HE Yu-hui

Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China

Abstract: Pt/C (w(Pt) = 10%) catalyst was prepared by microwave heating method at high pressure, and the average size of Pt particles was (2.1 ± 0.7) nm. Then polytetrafluoroethylene (PTFE) and the Pt/C catalyst were supported on foamed nickel (FN) to obtain hydrophobic Pt/C/FN catalyst. The effects of reaction temperature and H₂ flow rate on the catalytic activity of the Pt/C/FN catalyst were determined for the recombination reaction of H₂-O₂ at ambient temperature. The catalytic activity of the hydrophobic Pt/C/FN catalyst is found to be remarkablely higher than that of the commercial hydrophilic Pt/Al₂O₃ catalyst. Its catalytic activity decreases little under moist environment, compared with dried condition. The influence of CO on its catalytic activity was examined under excess O₂. The H₂ conversion is influenced by CO slightly.

Key words: recombination of H_2 and O_2 ; hydrophobic catalyst; Pt/C/FN; ambient temperature

核反应堆、常规及核动力潜艇等装置由于反应堆失控、温度急剧上升,可能产生大量氢气^[1-3]。 基于安全考虑,需要设计一种复合装置,使 H₂ 在 开始形成时就与 O₂ 复合,避免危险的发生。聚 变实验研究[™]中,放射性气体氚容易泄露进入操 作环境,危害操作人员的身体健康,也会污染大

基金项目:中国工程物理研究院发展基金资助项目(2007B2007)

收稿日期:2008-01-18;修订日期:2008-03-20

作者简介:胡 胜(1974—),男,四川广安人,博士,副研究员,核燃料循环与材料专业

气。用氢氧复合装置将气态的氚转化为水是控制 氚污染大气的一条可靠途径。但在某些环境中, 如核反应堆失控,除存在大量氢气外,还会有 CO 产生。

氢氧复合反应可采取高温催化和常温催化 2 种方式,后者在室温或略高于室温下进行。它工 艺流程简单、能耗低、操作安全系数更高。常温氢 氧复合一般选择疏水催化剂催化。邵明昶等^[5]用 自制的 Pt/SDB(聚乙烯-二乙烯苯) 疏水催化剂, 研究了管式反应器中的常温氢氧化合过程: 但贵萍等^[4]分别用 Pt/SDB 和 Pt/PTFE(聚四氟 乙烯)2种疏水催化剂,于室温下研究了它们催化 含 HT 空气的氧化。由于氢氧复合为强放热反 应,热量在高分子载体 SDB, PTFE 上不容易散 失,Pt 在反应过程中容易因热迁移而发生团聚, SDB 载体在氧化条件下也容易因氧化而老化^[6], 使催化剂活性下降。Belapurkar 等^[7] 研究用于核 反应堆的氢氧复合装置时,将催化剂夹在带孔的 金属片之间,有利于催化剂散热,使催化剂保持在 相对恒温。den Hartog 等^[8]则将 Pt/C 催化剂与 PTFE 一起,负载于钢丝网,制备疏水催化剂,催 化常温氢氧复合,用于联合电解催化交换 (CECE)的重水提氚工艺,并已到工业示范阶段。 而目前富氢气氛条件下 CO 的选择氧化一般用亲 水催化剂催化^[9]。为提高对 CO 氧化的选择性, 反应温度一般较低,尽管如此,仍有相当量的氢气 被氧化。

泡沫镍由相互连接的网状通孔组成,具有表面粗糙、高比表面积、高传热系数等性质,因此 PTFE及 Pt/C 催化剂与泡沫镍结合力强,催化剂 内扩散效应更小,有极好的散热性。本工作拟以 泡沫镍(FN)作为惰性载体,制备疏水催化剂 Pt/ C/FN,并将它与商用亲水催化剂 Pt/Al₂O₃ 比 较,在水沸点以下考察其对氢气的复合效率,同时 研究了 CO 和水直接冷却对疏水催化剂活性的 影响。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

Vulcan XC-72R 炭黑,美国 Cabot 公司;乙二 醇,天津科密欧试剂公司;氯铂酸,贵研铂业股份 有限公司; Pt/Al₂O₃,上海摩力克分子筛有限公 司, $\phi=2\sim3$ mm, $w(Pt) \ge 1.5\%$ 。

ETHOS TC 型微波工作站, Milestone 公司;

JEM-3010 型透射电镜(TEM),日本 JEOL 公司; 6890N 型气相色谱仪,美国 Agilent 公司。

1.2 Pt/C 催化剂制备及物化性能表征

采用高压微波加热法^[10-12] 制备 Pt/C 催化 剂。称取 0.3 g 炭黑,加入 30 mL 乙二醇溶剂中, 再加入氯铂酸的乙二醇溶液,超声分散,调节 pH 值至碱性。利用微波加热,快速升温至 195 ℃以 上,维持 190 ℃反应 30 min。反应在微波工作站 上进行,压力 1~2 MPa。冷却,过滤,去离子水洗 涤,105 ℃干燥得 Pt/C 催化剂。

用 TEM 分析 Pt/C 上 Pt 粒径大小及分布, 加速电压 300 kV。随机选择 Pt/C 催化剂上 200 个以上 Pt 粒子,用 Photoshop CS 软件测量 Pt 粒 径大小。用下式计算 Pt 粒子平均直径。

$$\overline{d} = \frac{\sum_{i=1}^{n} d_i}{n}$$

标准偏差计算如下式:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (d_i - \overline{d})^2}{n-1}}$$

用 s 表征 Pt 粒子直径偏离平均值的程度,即 Pt 粒子分布范围的大小,其中 \overline{d} 表示 Pt 粒子平均大 小, d_i 表示单个 Pt 粒子直径,n 表示总 Pt 粒子 数,s 表示标准偏差。

1.3 Pt/C/FN 疏水催化剂的制备及常温氢氧复 合催化性能表征

1.3.1 疏水催化剂的制备 按文献[8]称取 0.2gPt/C催化剂,加入PTFE乳液中,PTFE与 Pt/C催化剂的质量之比为 1.2:1,经研磨、超声 分散,采用自然浸渍法将Pt/C与PTFE的悬浮 液负载于泡沫镍载体上,再干燥、程序升温处理后 得疏水催化剂。

1.3.2 常温氢氧复合催化活性测试 常温氢氧 复合反应工艺流程简图示于图 1。疏水催化剂的 常温氢氧复合催化性能测试在直径为 16 mm、高 为 450 mm 的带夹套玻璃柱内进行,反应通过夹 套内循环水加热。疏水催化剂和亲水的磷青铜 θ 环填料按体积比 1:1 混装,柱底装填磷青铜 θ 环 填料 作 为 气体 分 配 器,催 化 层 有 效 高 度 为 280 mm。作为对比,相同实验条件下测试亲水的 Pt/Al₂O₃的催化活性,2 种催化剂 Pt 装填量相 同。用压缩空气和 H₂/N₂(体积比为 3.5:96.5) 或 H₂/CO/N₂(体积比为 2.5:1:96.5)混合气 为原料气体,经气体缓冲罐后进入催化反应柱,在



图1 常温氢氧复合反应工艺流程简图

Fig. 1 Schematic flow diagram of the recombination of H₂-O₂ at ambient temperature
1----压缩空气(Compressed air),2----压缩原料气 (Compressed H₂/N₂ or H₂/CO/N₂ gas),
3---气体流量计(Gas flowmeter),4----气体缓冲罐 (Gas buffer),5----反应器(Reactor),6----气体出口 (Gas outlet),7---冷凝水入口(Cooling water inlet),
8----冷凝水出口(Cooling water outlet)

不同温度下测试催化剂的活性。在反应柱顶采集 气体样,用气相色谱仪分析其中的 H_2 或 H_2 与 CO 的含量。用式(1)或式(2)表示催化剂的催化 性能:

$$\eta = \frac{c(\mathrm{H}_2)_{\mathrm{out}}}{c(\mathrm{H}_2)_{\mathrm{in}}} \times 100\% \,. \tag{1}$$

$$S = \frac{c(H_2)_{in}}{c(H_2)_{out}} \times 100\% .$$
 (2)

式中, η , H₂转化率; S,反应前后 H₂浓度的比 值; $c(H_2)_{out}$, $c(H_2)_{in}$,分别为 H₂出入口处浓度。

2 结果和讨论

2.1 Pt/C 催化剂的物化性能表征

高压微波加热法制备的 Pt/C 催化剂的 TEM 及金属 Pt 粒子的粒径分布图示于图 2, w(Pt) = 10%。从图 2 可看出,由于 Pt, C 2 种元 素原子序数相差较大,因此它们的衬度也有较大 差异,黑色的 Pt 粒子分布在浅色的碳载体 XC-72R 上。Pt 粒子在碳黑载体表面分布基本均匀, 粒子没有明显团聚,粒径主要分布在 1.0~ 2.5 nm,而在 2.5~4.5 nm 粒径范围也有少量分 布。从不同 Pt/C 催化剂的 TEM 图中随机选择 200 个 Pt 粒子,测粒径大小,Pt 粒子的 $d = (2.1 \pm 0.7)$ nm,Pt 有较高分散度。

微波加热乙二醇还原工艺是以乙二醇为分散 溶剂和还原剂,目前已广泛用于碳负载催化 剂[13-17]制备。微波加热是在电磁场中由介电损 失而引起的体加热,液体物质在微波场中行为与 其自身极性有着密切关系[18]。对于高介电常数 的乙二醇(介电常数 38, 66)体系,在波辐射下容 易被快速加热, $[PtCl_6]^{2-}$ 被快速还原,快速产生 大量 Pt 的晶核,由于 Pt 的还原反应为自催化反 应,因此周围尚未反应的「PtCl。²⁻在初始晶核上 反应,快速被消耗,降低了大粒径 Pt 粒子生成的 几率,得到的 Pt 粒子尺寸较小。同时,乙二醇对 活性金属粒子有保护作用^[19],可抑制活性金属粒 子的进一步长大。与文献报道不同的是,本工作 在密闭带压体系下进行,反应压力最高可达1~ 2 MPa,反应温度更高,升温速度更快,因此反应 速度更快,制备的催化剂 Pt 粒径明显低于文献 [13,15]报道值。

2.2 Pt/C/FN 疏水催化剂活性的表征

采用自然浸渍法,将w(Pt) = 10%的 Pt/C催 化剂与 PTFE 一起,负载于泡沫镍,制备 Pt/C/ FN 疏水催化剂。所使用的泡沫镍载体具有很好 的散热性,将其在马福炉中 400 ℃加热1h 后取 出,置于室温环境中,数秒钟泡沫镍温度就可降至 40 ℃以下。

不同反应温度及 H₂ 流速条件下考察 Pt/C/ FN 疏水催化剂对常温氢氧复合反应的催化活 性,结果示于图 3,4。由图 3,4 可知,Pt/C/FN 疏水催化剂活性受反应温度影响较大,相同氢气 流速时,H₂转化率 η (H₂)随反应温度升高而增 加,而随着 H₂ 流速的增加,H₂的转化率下降。 反应温度为 95 °C时,不同的 H₂ 流速,H₂的转化 率均高于 99%。由于 Pt/C/FN 疏水催化剂在室 温以下仍保持较高活性,因此工业化运行时反应 物气体不需预热,以降低反应成本,起始阶段通过 控制反应物流速以使 H₂转化率达到要求。随着 反应进行,放出的反应热使反应温度升高,可逐步 增加反应物流速。

2.3 Pt/C/FN 疏水催化剂与 Pt/Al₂O₃ 的比较

作为对比,相同实验条件下测试商用 Pt/Al_2O_3 的催化活性, Pt 的总使用量与 Pt/C/FN 疏水催化剂相同,结果列入表 1,用反应前后氢气 的浓度比(S)表征氢气的反应效率。由表 1 可



图 2 Pt/C 催化剂的 TEM(a)和 Pt 粒子的粒径分布图(b) Fig. 2 TEM micrograph (a) and size distribution of Pt particles (b) of carbon-supported Pt catalyst



图 3 反应温度对 Pt/C/FN 疏水催化剂活性的影响 Fig. 3 Effect of reaction temperature on the catalytic activity of hydrophobic Pt/C/FN catalyst v(H₂), mL/min; ■----35, ●----105



知,相同 H₂ 流速下,Pt/C/FN 催化剂的除氢效果 明显优于 Pt/Al₂O₃ 催化剂。降低 H₂ 流速,Pt/ C/FN 催化剂的除氢效果更好,而 Pt/Al₂O₃ 变化 不明显。氢气与氧气在 Pt 表面氧化成水,由于反 应温度在水沸点以下,因此水主要以液态形式存 在。Zhang 等^[20]分别用 Pt/氟化碳/陶瓷和 Pt/ Al₂O₃ 催化剂催化苯的完全氧化,表明常温潮湿 环境下,疏水性的 Pt/氟化碳/陶瓷催化剂活性更 高;Wu 等^[21]分别用 Pt/SDB 疏水催化剂和 Pt/ AC(活性炭)常温催化甲苯的完全氧化,认为载体 的疏水性对催化剂活性影响较大,Pt/SDB 催化 活性明显更高。Pt/C/FN 催化剂中由于加入了 PTFE 呈疏水性,可以将产物水从催化剂的微孔 中赶出而保持反应通道畅通;与其不同,Al₂O₃ 载 体呈亲水性,尽管 N₂ 及反应物气体可将水部分 带出微孔,但 Pt 和 Al₂O₃ 表面仍会吸附水堵塞部 分反应通道,使催化剂活性下降。

2.4 Pt/C/FN 疏水催化剂的抗水中毒性

氢氧复合为强放热反应,需要及时带出反应 产生的大量热量,否则热量累计会导致反应温度 上升,加快反应速度,增加反应放热,最终导致反 应失控,烧毁催化剂。与冷却夹套等间接冷却方 式相比,用水直接冷却吸热量大,便于调节反应温 度。为了考察直接冷却水对疏水催化剂活性的影 响,于 75 ℃测试了 Pt/C/FN 疏水催化剂在干燥 和潮湿状态下的活性,结果列于表 2。由表 2 可 知,采用水直接冷却,疏水催化剂活性仅有少量降 低。由于催化剂的疏水性,冷却水无法进入催化 剂内部,堵塞反应物和产物的进出通道,也不会影 响催化剂内活性金属位点的状态,因此对氢氧复 合的速率影响较小。因此可采用水直接冷却带走 氢氧复合反应产生的热量。

2.5 CO 对催化剂活性的影响

核反应堆发生冷却水泄露后,产生的蒸汽与 锆和石墨反应,同时生成大量 H₂ 和 CO;火药爆 炸气体中,除含有 H₂ 外,还存在 CO 等气体。对 此,可采用催化氧化将 CO 转化为 CO₂ 将其除 去。而对氢水液相催化交换(LPCE)等反应,CO 容易使单一的 Pt 基催化剂中毒^[22],需要研究 CO 对 Pt/C/FN 催化常温氢氧复合反应活性的影响。

表 1 常温氢氧复合反应中 Pt/C/FN 和 Pt/Al₂O₃ 的催化活性比较

Table 1 Comparison between the catalytic activities of Pt/C/FN and Pt/Al_2O_3 catalysts

$v(H_2)/$	S		
$(mL \cdot min^{-1})$	Pt/C/FN	Pt/Al_2O_3	
17.5	1.6×10^{3}	6.1	
35	4.9×10 ²	6.1	
70	2.1×10 ²	6.0	

表 2 冷却方式对 Pt/C/FN 疏水催化剂活性的影响

Table 2 Effect of cooling means on

the activity of hydrophobic Pt/C/FN catalyst

v/	η (H ₂) / $\%$				
$(L \cdot min^{-1})$	干燥(Dried)	潮湿 (Wetted)			
1	99.93	99.86			
2	99.75	99.61			

分别用 H_2/N_2 (体积比为 3.5:96.5)和 $H_2/CO/N_2$ (体积比为 2.5:1:96.5)混合气为原料 气体,过量氧气条件下测试 Pt/C/FN 对 H_2 和 CO 常温氧化的催化活性,结果列入表 3。由表 3 可知,(1) 富氧条件下,CO 对 Pt 基催化剂催化氢 氧复合反应的活性影响较小,可直接用 Pt/C/FN 疏水催化剂催化 CO, H₂ 混合气体的常温氧化; H₂ 中加入 CO, 15 ℃时,H₂ 的转化率有所下降; 35 ℃以上 H₂ 转化率没有明显变化,75 ℃及以上 H₂ 转化率甚至略有升高;(2) 对 H₂/CO/N₂ 混 合气,相同温度下 H₂ 和 CO 转化率基本接近; 15 ℃时,CO 比 H₂ 转化率略低,55~75 ℃范围 内,CO 比 H₂ 更容易被氧化,继续升高反应温度 至 95 ℃,CO 和 H₂ 转化率基本接近;(3) 随反应 温度升高,H₂ 转化率逐渐增加;CO 转化率先随 温度升高而增加,至 75 ℃达最高值,95 ℃时转化 率反而有所下降。

对 LPCE 反应, CO 在 Pt 表面发生强吸附, 阻止氢气在 Pt 表面的解离吸附,氢气与水的氢同 位素交换反应无法在 Pt 表面继续进行,因此 CO 使 Pt 基疏水催化剂催化 LPCE 反应的活性下降。 而在富氧条件下,吸附在 Pt 表面的 CO 快速与 O₂ 反应,生成 CO₂ 脱附,因此 CO 对 Pt 基疏水催 化剂催化常温氢氧复合反应的活性没有明显 影响。

表 3 过氧条件下 CO 对 Pt/C/FN 催化常温氢氧复合活性的影响

Table 3 Effect of CO on the activity of hydrophobic Pt/C/FN catalyst for the recombination reaction in presence of excessive O₂

原料气体	反应气体	η / $\%$				
(Raw gas)	(Reaction gas)	15 °C	35 °C	55 °C	75 °C	95 °C
H_2/N_2	H_2	93.75	96.99	98.76	99.52	99.75
$H_2/CO/N_2$	H_2	86.55	96.84	99.40	99.67	99.85
	CO	84.55	98.61	99.87	99.94	99.86

3 结 论

(1) 常温下,高分散度的疏水催化剂 Pt/C/ FN 对氢氧复合反应有较高的催化活性。与商用 亲水催化剂 Pt/Al₂O₃ 相比,前者活性明显更高。

(2) 采用水直接冷却, Pt/C/FN 疏水催化剂 对常温氢氧复合反应的活性仅有少量下降。

(3) 富氧条件下,CO 对 Pt 基催化剂催化氢 氧复合反应活性影响较小;Pt/C/FN 疏水催化剂 可直接用于含 CO,H₂ 混合气体的常温氧化。

参考文献:

- Eckardt B, Hill A. Apparatus for the Recombination of Hydrogen in a Gas Mixture: US, 6356613[P]. 2002-03-12.
- [2] Eckardt B, Hill A. Catalyst System and Recombination Device for Recombining Hydrogen and Oxygen, in Particular for a Nuclear Power Station and Method for Operating a Catalyst System: US, 6054108[P]. 2000-04-25.
- [3] Heck R, Schwenk K H. Device for the Recombination of Hydrogen and Oxygen and Nuclear Power

139

Plant Using the Device: US, 5473646[P]. 1995-02-05.

- [4] 但贵萍,卢瑶章,邱永梅,等.大粒径疏水催化剂的 制备及氧化氚氢(HT)的性能研究[J].原子能科学 技术,1999,33(1):12-17.
- [5] 邵明昶,胡石林,吴全锋.常温催化氢氧化合过程研 究[J].核化学与放射化学,2002,24(3):129-133.
- [6] Hsieh C C, Lee J F, Liu Y R, et al. Structural Investigation of Catalyst Deactivation of Pt/SDB for Catalytic Oxidation of VOC-Containing Wastewater[J]. Waste Management, 2002, 22: 739-745.
- Belapurkar A D, Gupta N M. Development of a Hydrophobic Catalyst for Recombining Radiolytically Generated H₂ and O₂ in Nuclear Reactors[C]// In National Symposium on Water and Steam Chemistry in Power Plants and Industrial Units. India, Mumbai, 2000: 23-25.
- [8] den Hartog J, Butler J P, Molson F W R. Ordered Bed Packing Module: US, 4471014 [P]. 1982-03-29.
- [9] Marques P, Ribeiro N F P, Schmal M, et al. Selective CO Oxidation in the Presence of H₂ Over Pt and Pt-Sn Catalysts Supported on Niobia[J]. J Power Sources, 2006, 158: 504-508.
- [10] 胡 胜,朱祖良,罗顺忠,等.高分散度 Pt-Ir 疏水催 化剂制备及氢-水液相交换催化性能研究[J].无机 化学学报,2007,23(1):91-96.
- [11] 胡 胜,肖成建,朱祖良,等.氢水液相交换反应用 高分散度 Pt/C/FN 疏水催化剂制备及 Pt 粒径效应 研究[J].化学学报,2005,65(22):2515-2521.
- [12] 胡 胜,古 梅,肖成建,等.催化剂制备方法及高 温还原对 Pt/C/FN 疏水催化剂活性的影响[J].核 技术,2008,31(7):539-545.
- [13] Jiang L H, Sun G Q, Sun S G, et al. Structure and Chemical Composition of Supported Pt-Sn Electrocatalysts for Ethanol Oxidation[J]. Electrochim Ac-

ta, 2005, 50: 5 384-5 389.

- [14] Li W Z, Zhou W J, Li H Q, et al. Nano-Stuctured PtFe/C as Cathode Catalyst in Direct Methanol Fuel Cell[J]. Electrochim Acta, 2004, 49: 1 045-1 055.
- [15] Liang Y M, Zhang H M, Zhong H X, et al. Preparation and Characterization of Carbon-Supported PtRuIr Catalyst With Excellent CO-Tolerant Performance for Proton-Exchange Membrane Fuel Cell[J]. J Catal, 2006, 238: 468-476.
- [16] Li X, Chen W X, Zhao J, et al. Microwave Polyol Synthesis of Pt/CNT Catalysts: Effect of pH on Particle Size and Electrocatalytic Activity for Methanol Electrooxidization [J]. Carbon, 2005, 43: 2 168-2 174.
- [17] Liu Z L, Ling X Y, Su X D, et al. Carbon-Supported Pt and PtRu Nanoparticles as Catalysts for a Direct Methanol Fuel Cell[J]. J Phys Chem B, 2004, 108: 8 234-8 240.
- [18] 金钦汉. 微波化学[M]. 北京:科学出版社, 1999: 14-17.
- [19] Yang J, Deivaraj T C, Too H P, et al. Acetate Stabilization of Metal Nanoparticles and Its Role in the Preparation of Metal Nanoparticles in Ethylene Glycol[J]. Langmuir, 2004 (20): 4 241-4 245.
- [20] Zhang M Q, Zhou B, Chuang K T. Catalytic Deep Oxidation of Volatile Organic Compounds Over Fluorinated Carbon Supported Platinum Catalysts at Low Temperatures[J]. Appl Catal B: Environmental, 1997, 13: 123-130.
- [21] Wu J C S, Lin Z A, Tsai F M, et al. Low-Temperature Complete Oxidation of BTX on Pt/Activated Carbon Catalysts [J]. Catal Today, 2000, 63: 419-426.
- [22] 但贵萍,杜 阳,杨 勇,等. Pt-SDB 疏水催化剂抗 毒稳定性研究[C]//第七届全国核化学与放射化学 学术研讨会.北京,2005,171.