

金属氢化物法分离氢同位素研究进展

王伟伟, 周晓松, 龙兴贵

(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: 简要介绍了近 50 多年来金属氢化物法氢同位素分离研发进展和现状。基于金属氢化物法在化学吸附平衡上的差异, 各国发展了多种增强该吸附差异的氢同位素分离方法, 并对相关吸附材料进行了研究。本文主要介绍了金属氢化物分离氢同位素方法的产生、发展简史, 以及各国相关研究的特点和最新进展, 并对今后的氢同位素分离研究发展提出初步的想法。

关键词: 氢同位素; 金属氢化物; 分离; 研究进展

中图分类号: R817 文献标志码: A 文章编号: 1000-7512(2011)增刊-0015-06

Research Advancement on Hydrogen Isotope Separation Based on Metal Hydrides

WANG Wei-wei, ZHOU Xiao-song, LONG Xing-gui

(*Institute of Nuclear Physics and Chemistry,*

China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: Research development on hydrogen isotope separation based on metal hydrides in recent 50 years, was briefly introduced. Equilibrium hydrogen isotope effect on absorbing metals or alloys was emphasized. Based on this hydrogen isotope effects, several hydrogen isotope separation methods have been developed. A reasonable suggestion for future development of hydrogen isotope separation was proposed.

Key words: hydrogen isotope; metal hydrides; separation; research advancement

氢同位素分离的主要目的是获得高纯氘和高纯氚, 以满足核武器生产、研制及核电站生产、热核聚变实验研究的需要。氢同位素分离主要通过氢同位素各组分的物理性质的微小差异(如热扩散能力, 沸点等), 实现氘、氚、氚的分离。基于上述物理性质的差异, 研究人员研发出了热扩散^[1]、低温精馏^[2]等方法来强化氢同位素效应,

从分离效果及实际应用效果看, 低温精馏法的技术最成熟, 是目前唯一能进行大规模工业化生产的氢同位素分离技术。该方法的缺点是氘滞留量大, 建造成本、运行维护费用高, 存在较多的安全隐患。

目前, 金属氢化物法是实验室规模分离氢同位素比较成熟的技术。该方法利用了储氢金属

收稿日期: 2011-09-27; 修回日期: 2011-11-25

作者简介: 王伟伟(1982—), 男, 浙江奉化人, 实习研究员, 主要从事氢同位素效应研究

(主要钯及其合金)吸收氡同位素时表现出较明显的氡同位素效应。美国 SRS、LANL, 法国 CEA/Valduc, 俄罗斯核研究中心, 日本九州、富山大学, 中国工程物理研究院等许多研究单位对这一方法做了大量研究工作。研究内容包括分离材料的制备方法、分离方法和分离装置的设计、分离性能, 等。从 1957 年发表第一篇关于金属氢化物分离文章至今, 该方法有了长足的发展。从研究发展来看, 研究人员主要关注于如何强化氡与材料相互作用时的氡同位素效应, 研发高性能分离材料, 高效分离工艺。本文主要对相关研究进行介绍, 为今后的研究提供一个初步的建议。

1 金属氢化物法分离研究进展

1.1 金属氢化物法的发明(1957 年)

20 世纪 30 年代, Gillespie^[3] 及 Sieverts^[4] 等测定了金属钯的吸氢和吸氡等温曲线, 发现了两者吸附平衡压存在显著差异。直到 1957 年, Glueckauf^[5] 等开始利用钯的氡同位素效应进行氡同位素的分离。将金属钯(20 g)与载体材料(6 g 石棉等)混合后制成填充色谱柱, 并对预抽真空的色谱柱充入一定压力的氡气。利用氡气置换色谱柱内的 H-D 原料气, 由于金属钯优先吸附氡, 在气-固交换过程中, 氡将固相中的氡置换出来, 在色谱柱的前端形成高纯度氡分布区域。这一方法可以获得高浓度氡(大于 99.9%), 但一次置换并解析完全后会有痕量氡存在, 下一次置换时产品氡纯度不超过 99.5%。并且由于置换过程不充分, 常会有 1%~2% 的氡滞留在金属钯中。对此, 可以通过加热分离柱自身释放氡同位素气体作为置换气体, 而不需要额外引入置换气。将三个钯分离柱 A、B、C 串联连接, A 柱中吸附 H-D 气体。加热 A 柱释放 H-D 气体, 被 B 柱吸收; 加热 B 柱释放 H-D 气体, 被 C 柱吸收。最后加热 C 柱, C 柱末端可获高纯氡。含氡 40% 的原料气通过这一自置换方法可获得高纯氡, 浓度大于 99.15%, 产率大于 95%。含氡 2.76% 的原料气获得了氡浓度 23.77% 的产品气, 产率为 88.5%。

这一方法在之后的氡浓缩应用中显现出一些不足。Hoy 等^[6] 利用该方法浓缩水中的痕量氡, 分离度比较低(约为 90), 而且装置复杂, 金属钯的使用量大(约 1.4 kg)。Tistchenko 等^[7]

发现前沿色谱法(Frontal Chromatography)更适合于痕量氡的富集, 将钯负载在 α -Al₂O₃ (Pd 百分含量为 20%) 上作为吸附剂可有效减少钯的使用量。但 Pd/Al₂O₃ 的氡同位素交换能力比纯钯要差些^[8]。另一个明显不足是惰性气体(氡气)的使用。在置换前柱中充入氡气, 主要目的是避免在柱中出现压力梯度, 以及防止氡同位素气体出现明显的轴向扩散, 进而提高分离效率。充氡过程必然增加分离过程的操作步骤, 同时使后续氡同位素的分析操作增加了难度。分析设备热导检测器(TCD)在氡含量降为零后开始测量, 因此需要额外的测量设备来确定氡含量变为零的时刻^[6]。氡气会污染产品气, 干扰测试结果(如利用质谱分析); 由于与载气接触的是产品气中纯度最高的一部份, 为使产品气中不含氡气, 其代价是损失产品气总产量, 进而影响色谱分离度的测定。Andreev 等^[9] 发现, 降低温度可降低钯 α - β 相变的吸附平衡压, 进而在无氡气载带下减少吸附前端的压力梯度。降低温度还可提高 Pd 的分离因子及吸附容量, 进而减少 Pd 的使用量, 或缩小分离柱的尺寸。

1.2 金属氢化物法的研究及应用(20 世纪 60—80 年代)

尽管置换色谱法存在诸多不足, 首座利用 Pd-H₂ 体系进行色谱分离氡同位素的生产工号于 1973 年左右在法国建成^[10]。1988 年英国聚变能研究堆 JET 项目建设中, 考虑使用该方法建立一套氡同位素分离装置, 由 4 根容量为 5 L 的 Pd/氧化铝填充色谱柱组成, T₂ 与 D₂ 的设计产量分别为 5 和 15 mol/d^[11]。为了提高置换色谱方法的分离效率, 改变原有单批次生产模式, 此后又开发了多种半连续^[12~14]、连续生产模式^[15,16], 这些方法中均避免了额外氡置换气及氡气的使用。在半连续生产模式中, 以热循环吸附方法(Thermal Cycling Absorption Process, TCAP)最为有名。1980 年, Lee 等^[14] 首次提出这一分离方法。加热解吸分离柱前端的一部分氡同位素气体作为置换气, 对分离柱中部和末端的氡同位素进行置换, 由于温度引起 Pd 分离因子的变化, 使得一个置换过程后产生一定的分离效果, 经过多次循环置换后分离柱内形成一个浓度稳态分布, 末端可得到高纯氡, 尾气端获得高纯氡或氡。该方法的缺点是存在显著的混合效应(分离柱中部呈现连续的浓度分布), 而且工艺

控制要求高,操作不连续等。Andreev 等^[17]利用对流单元柱法(Counterflow Sectioned Column Separation, CSCS)连续生产模式较好地解决了这一问题。该分离装置由若干个相同分离柱(至少大于 3 个)单元组成。加热处于底部的分离柱单元,解吸出来的氢同位素气体向上流动,依次经过各分离柱单元到达最上端分离柱单元。底部解吸完毕的分离柱单元移到最高处,其余分离柱单元向下移动。按照上述过程循环多次,底部分离柱单元内可获得高纯氘或氚,顶部分离柱可获得高纯氦。

金属钯有优异的分离性能,但价格昂贵,为

了寻找更廉价的替代品,人们对其他过渡金属及合金(钒,钛合金,镧镍合金等)的氢同位素效应进行了研究,主要研究了温度、氢含量、同位素比例、材料颗粒度、晶胞参数、物相、电子结构等因素对材料的热力学、动力学同位素效应的影响^[18]。到目前为止,金属钯出色的分离性能使其它金属(合金)材料很难取代。

1.3 金属氢化物法的发展(20 世纪 90 年代至今)

在聚变能源研究及军事安全的需求牵引下,各国根据自身情况依托相关科研院所,发展了基于金属氢化物的氢同位素分离技术,其发展概况列于表 1。

表 1 各国金属氢化物分离氢同位素发展概况

实验室名称	国别	分离方法	分离材料成分	文献
联邦核研究中心	俄罗斯	CSCS 连续分离	钯粉颗粒	[19]
萨瓦纳河实验室	美国	TCAP 半连续分离	载钯硅藻土(Pd 质量含量 55%)	[20]
CEA/Valduc	法国	TCAP 半连续分离	载钯氧化铝(Pd 质量含量 27%)	[21]
富山大学	日本	自置换色谱分离	钯-铂合金(Pt 含量 4%)	[22]
中国工程物理研究院	中国	TCAP 半连续分离	载钯氧化铝小球(Pd 质量含量 45.3%)	[23]

俄罗斯联邦核研究中心发展了连续 CSCS 法,主要用于聚变能源研究,满足大规模生产的需要,以期替代低温精馏方法^[19]。分离装置由 12 个分离柱单元组成,其中 9 个单元组成分离生产区域,总填钯量为 175.5 g,产品氘浓度最高达到 96%,尾气中氘浓度约为 0.1%,气体处理量为 4.5 mol/d。

美国萨瓦纳河研究基地(SRS)发展半连续 TCAP 分离方法的主要目的是满足军事方面的需求。从 1980 年开始,经过 10 多年的发展,建立了第一套 TCAP 分离装置,由于系统体积小,因此可以放在手套箱内操作。1994 年具备了氘气分离的能力,实现了高纯氘的生产及尾气中少量氘的去除^[24]。美国 SRS 和 Sandia 实验室对 TCAP 方法进行了系统的实验研究和计算机模拟,包括分离材料的制备^[25]及氢同位素交换性能^[26,27]、分离柱的性能考核及影响因素^[28,29]、材料的老化^[30]和分离柱加热冷却方式^[24]等方面。2006 年,美国国家实验室 LANL 和 SRS 合作研制了一套中等规模的 TCAP 分离装置^[31],装置的导热介质由之前的氮气替换成液体来增加导热效率,加快了循环速度以提高分离效率,系统结构更为紧凑。

法国 CEA/Valduc 氘工厂于 1995 年开始对 TCAP 进行研究,并取得了显著的成绩。在分离柱冷却方面,采用液态水(约 10 °C)作为冷却剂以提高导热效率^[21]。采用载钯氧化铝作为分离材料,该材料应用于置换色谱研究已有 30 多年的历史^[32]。在相同分离柱载钯量的情况下,载钯氧化铝(Pd/Al₂O₃)的分离效率高于载钯硅藻土(Pd/k)^[29],可能与载体的比表面积、空隙率和平均孔径的差异有关^[33]。在开展实验研究的同时,他们还发展了一套应用于 TCAP 的模拟软件。该软件可以对复杂 TCAP 过程进行准确描述,并发现了一些实验中无法测量的影响因素,通过数值模拟还可以获得不同含量原料气分离工艺的优化参数^[34]。该软件还可以对 Pd 中氘衰变对分离性能的影响进行模拟,模拟结果显示,钯中氘含量大于 0.15 时才会对分离效果产生显著影响,由于分布于氧化铝上的 Pd 比表面积较大,有助于 3He 释放进而缓解氘衰变的影响^[35]。从实际应用效果来看,TCAP 比较适合于氘的浓缩,而低温(液氮温度)气相色谱法更适用于 H 与 D 中痕量氘的去除^[36]。

在核电站及聚变能源研究方面,日本依托本

九州大学研究重点在于分离方法,采用前沿色谱法浓缩了天然氢中的氘^[37],在前沿色谱法基础上发展了自置换色谱法^[38]、多柱级联色谱法^[39]、双柱逆流色谱法^[40]。双柱逆流法可以看作是 TCAP 方法的一个升级,将具有与金属钯相反氢同位素效应的低温分子筛填充柱作为回流柱 PFR,美国 SRS 实验室发现这一设计可有效提高 TCAP 的分离效率^[41]。富山大学偏重于分离材料的研究,重点开发 Pd-Pt 合金^[42-44]用于氢同位素的分离。Pd 中添加少量 Pt 后可降低氯化物的形成焓,使其分离平衡时间进一步缩短,更加适合于接近于室温下的操作。该材料应用于自置换色谱中,起到了一定的氘浓缩作用^[22]。

国内重点研究了金属钯的氢同位素置换,对 TCAP,双柱逆流法也有所研究。研究发现,在 Pd、LaNi₅ 和 ZrCo 等储氢材料中,Pd 具有最好的置换效果^[45]。在高流速条件下,Pd 依然能保持较好的置换效率,原因是气体压力增加使分子间碰撞几率增加^[46]。目前已建立了一套中等规模的 TCAP 装置,填充载钯氧化铝约 1.6 kg,柱长约 16 m。摩尔比为 1:1 的 H-D 混合气经过全回流 30 个循环后,柱底部氘丰度达到了 98.8%,顶部氘丰度达到了 98.4%,初步具备了氢同位素分离能力^[23]。利用 LaNiAl 合金填充柱替代低温分子筛色谱柱,减少了低温附属设备,并使双柱逆流法可以在室温附近操作^[47]。李梦^[48]等制备出具有自支撑特性的多孔钯,比表面积是松装钯粉的 5 倍多,孔隙率达到 87% 左右,氘排代交换率为 86.2%,为新型分离材料的研制提供了一种思路。

1.4 氢同位素分离方法展望

金属氢化物法分离氢同位素,可以较好地满足中小规模高纯氘的生产,不过在大规模工业化应用方面,由于 Pd 成本较高受到了很大的限制,可以考虑使用低温精馏方法;在低丰度氘的分离方面,低温气相色谱法也具有很大的优势。在实际应用中,可以根据应用情况选择合适的分离方法。

从金属氢化物法发明至今,基于 Pd-H₂ 体系化学平衡吸附的分离原理没有根本改变,使得通过气-固氢同位素交换实现氢同位素分离的方法未发生根本变化。可以看出,氢与材料相互作用过程中表现出的氢同位素效应,是该分离方法

的基础。虽然目前还很难寻找一种比 Pd 更好的分离材料,随着新型储氢金属(合金)材料的不断涌现,获得分离性能更为优异,价格更为低廉的分离材料是很有可能性的。

除了化学吸附平衡存在氢同位素效应外,氢在材料的吸附动力学性能如扩散性能方面也具有应用的潜质,如多孔无机材料 5A 分子筛在低温(液氮温度)下吸附氢同位素,具有明显的氘浓缩效果^[49]。低温下 3A 分子筛在一定温度下对氢同位素具有筛分效应,表现出较明显的氢同位素效应^[50,51]。因此,探索材料与氢同位素相互作用时存在的差异,是发展新型氢同位素分离方法的途径之一。

2 结束语

近 50 多年来,氢同位素分离研究集中于氢同位素与材料的相互作用,材料的性能在其中起到了关键的作用。新型材料的研究将是未来氢同位素分离研究发展的主要动力。随着高分离性能材料的出现,相应的强化分离效果的工艺技术也将随之出现。

参考文献:

- [1] Ichiro Yamamoto, Akira Kanagawa. Possibility of remarkable enhancement of separation factor by "cryogenic-wall" thermal diffusion column [J]. Journal of Nuclear Science and Technology, 1999, 27(3): 250-255.
- [2] Young JS, Sherman RH, Willms RS, et al. Steady-state computer modeling of a recent H-D-T cryogenic distillation experiment at TSTA[J]. Fusion Science and Technology, 2002, 41: 1 131-1 136.
- [3] Gillespie LJ, Downs WR. The palladium-deuterium equilibrium[J]. J Am Chem Soc, 1939, 61: 2 496-2 502.
- [4] Sieverts A, Danz W. The electrical resistance and magnetic susceptibility of palladium wire charged with deuterium. [J] Z Phys Chem, 1937, 38B: 46-61.
- [5] Glueckauf E, Kitt GP. Gas chromatographic separation of hydrogen isotopes [J]. 2008, 21 (1): 40-45.
- [6] Hoy JE. Tritium enrichment by gas-solid chromatography: technique for low-level analysis[J]. science, 1968, 161: 464-465.
- [7] Tistchenko S, Dirian G. Natural tritium enrich-

- ment for analyses by means of palladium frontal chromatography [J]. Bull Soc Chim France, 1970, 1: 16-18.
- [8] Andreev BM, Perevezentsev AN, Yassenkov VI. Russ J Phys Chem, 1981, 55: 232.
- [9] Andreev BM, Polevoi AS, Perevezentsev AN. Radiokhimiya, 1986, 28: 489.
- [10] Botter F, Leger D, Darras R. Separation and applications of stable isotopes [J]. Bull Inform Sci Technol(Paris), 1973, 183: 25-35.
- [11] Botter F, Gowman J, Hemmerich JL, et al. The gas chromatographic isotope separation on system for the JET active gas handling plant [J], Fus Technol, 1988, 14: 562-566.
- [12] Embury MC, Ellefson RE, Melke HB, et al. Efficient palladium isotope chromatograph for hydrogen (EPIC)[J]. Fus Technol, 1992, 21: 960-965.
- [13] Weaver K, Hamrin CE. Separation of hydrogen isotopes by heatless adsorption[J]. Chem Eng Sci, 1974, 29: 1 873-1 882.
- [14] Horen AS, Lee MW. Metal hydride based isotope separation[J]. Fus Technol, 1992, 21: 282-286.
- [15] Andreev BM, Polevoi AS. Dokl Akad Nauk Grus SSR, 1981, 7: 181.
- [16] Andreev BM, Polevoi AS. Zh Fiz Khim, 1982, 56: 349.
- [17] Andreev BM, Perevezentsev AN, Selivanenko IL. Separation of binary isotopic mixtures in counterflow separation column[J]. Atomic energy, 1998, 84(3): 186-189.
- [18] Andreev BM, Magomedbekov EP, Sicking GH. Interaction of hydrogen isotopes with transition metal and intermetallic compounds, Springer Tracts in modern physics volume 132[M]. Berlin, Germany: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1996.
- [19] Golubkov AN, Vedeneev AI, Tenyaev BN, et al. Counterflow hydrogen isotope separation facility-data on tritium activities[J]. Fusion Engineering and Design, 2000, (49-50): 825-829.
- [20] Scogin JH, Poore AS. Startup and operation of a metal hydride based isotope separation Process [J]. Fusion Technology, 1995, 28: 736-741.
- [21] Ducret D, Laquerbe C, Ballanger A, et al. Separation of hydrogen isotopes by thermal cycling absorption process: an experimental device[J]. Fusion science and technology, 2002, 41: 1 092-
- [22] Morimoto Y, Kojima S, Sasaki T, et al. Development of a tritium separation process using SDGC [J]. Fusion Engineering and Design, 2006, 81: 821-826.
- [23] 黄国强, 罗德礼, 雷强华, 等. 热循环吸附装置的初步氢同位素分离 [J]. 化学工程, 2010, 38: 215-218.
- [24] Heung LK, Sessions HT, Poore AS, et al. Next-generation TCAP hydrogen isotope separation process [J]. Fusion Science and Technology, 2008, 54: 399-402.
- [25] Rutherford WM, Ellis RE, Abell GC. Supported palladium materials for isotope separation [R]. MLM-3469. Mound; Monsanto research corporation, 1988.
- [26] Melius CF, Foltz GW. Modeling of temporal behavior of isotopic exchange between gaseous hydrogen and palladium hydride powder [R]. SAND86-8244. California: Sandia National Laboratories, 1987.
- [27] Foltz GW, Melius CF. Real-time experimental measurements of isotopic exchange between gaseous hydrogen and palladium hydride powder[R]. SAND86-8225. California: Sandia National Laboratories, 1987.
- [28] Staack GC. HT TCAP loading results for the tritium facility modernization and consolidation project (S-7726) [R]. Aiken, SC : Savannah River Site, 2002.
- [29] Heung LK, Staack GC, Klein JE. Tests of isotopic separation efficiency of palladium packed columns[J]. Fusion Science and Technology, 2008, 54: 391-394.
- [30] Shanahan KL, Holder JS, Werner JR. Tritium aging effects in palladium on kieselguhr[J]. Journal of Alloys and Compounds, 1999, 293-295: 62-66.
- [31] Arias AA, Schmierer EN, Donald Gettemy, et al. Thermal cycling absorption process (TCAP): Instrument and simulation development status at los alamos national laboratory[J]. Fusion Science and Technology, 2005, 48: 159-162.
- [32] Botter F, Menes J, Tistchenko S, et al. Chromatographies frontale et dedeplacement de dande des isotopes de l'hydrogene sur palladium [R]. Valduc: CEA, 1965.
- [33] Francoise Strzelczyk, Didier Leterq, Wilhelm AM, et al. Gas-solid chromatographic separation of

- hydrogen isotopes; a comparison between two palladium bearing materials—alumina and kieselguhr [J]. *Journal of Chromatography A*, 1998, 822: 326-331.
- [34] Laquerbe C, Ducret D, Ballanger A, et al. Optimization of a thermal cycling absorption process design by dynamic simulation[J]. *Fusion Science and Technology*, 2002, 41: 1 121-1 125.
- [35] Laquerbe C, Contreras S, Baudouin O, et al. Modelling aging effects on a thermal cycling absorption process column[J]. *Fusion Science and Technology*, 2008, 54: 403-406.
- [36] Laquerbe C, Contreras S, Demoment J. HDT mixtures treatment strategies by gas chromatography[J]. *Fusion Science and Technology*, 2008, 54: 395-398.
- [37] Satoshi Fukada, Hiroshi Fujiwara. Possibility of separation of deuterium from natural hydrogen by a palladium particle bed[J]. *Separation Science and Technology*, 1999, 34(11): 2 235-2 242.
- [38] Hiroshi Fujiwara, Satoshi Fukada, Samsun Baharin Bin Mohamad, et al. Hydrogen isotope separation by self-displacement chromatography using palladium particles[J]. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 2000, 37(8): 724-726.
- [39] Satoshi Fukada, Samsun Baharin Bin Mohamad, Hiroshi Fujiwara, et al. Hydrogen isotope enrichment using multi-column palladium bed[J]. *Fusion Science and Technology*, 2002, 41: 1 082-1 086.
- [40] Hiroshi Fujiwara, Satoshi Fukada, Yasuko Yamaguchi. Hydrogenating rates of twin columns packed with Pd and molecular sieve with an alternately counter-current flow for hydrogen isotope separation[J]. *International Journal of hydrogen energy*, 2000, 25: 127-132.
- [41] Heung LK, Sessions HT, Xiao S. TCAP hydrogen isotope separation using palladium and inverse columns[R]. SRNL-STI-2010-00033. Aiken, SC : Savannah River National Lab, 2002.
- [42] Kuniaki Watanabe, Masao Matsuyama, Tohru Kobayashi, et al. Gas chromatographic separation of H₂-D₂ mixtures by Pd-Pt alloy near room temperature [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1997, 257: 278-284.
- [43] Ueda S, Nanjou Y, Itoh T, et al. Development of advanced column material for hydrogen isotope separation at room temperature[J]. *Fusion Science and Technology*, 2002, 41: 1 146-1 150.
- [44] Hara M, Shima H, Akamaru S, et al. A new kind of column materials for gas chromatographic hydrogen isotope separation [J]. *Fusion Science and Technology*, 2005, 48: 144-147.
- [45] 陆光达, 蒋国强, 李赣, 等. 金属氢化物柱内氢同位素的快速排代[J]. *原子能科学技术*, 2003, 37(增刊): 176-180.
- [46] Li Gan, Lu Guangda, Jiang Guoqiang. The displacement of hydrogen-deuterium at high flow rate in palladium particle bed[J]. *Fusion Science and Technology*, 2002, 41: 1 112-1 115.
- [47] 新亮, 朱宏志, 李洁, 等. 双柱周期逆流法分离氢同位素[J]. *核化学与放射化学*, 2007, 29(2): 96-101.
- [48] 李梦, 刘颖, 陆光达, 等. 多孔钯的制备及其结构与性能[J]. *稀有金属材料与工程*, 2007, 36(2): 318-320.
- [49] Kotoh K, Tanaka M, Takashima S, et al. Verification of hydrogen isotope separation/enrichment by pressure swing adsorption process: successive enrichment of deuterium using SZ-5A column[J]. *Fusion Engineering and Design*, 2010, 85: 1 992-1 998.
- [50] Kotoh K, Kimura K, Nakamura Y, et al. Hydrogen-isotope separation using molecular sieve of synthetic zeolite 3A[J]. *Fusion Science and Technology*, 2008, 54: 419-422.
- [51] Kotoh K, Takashima S, Nakamura Y. Molecular-sieving effect of zeolite 3A on adsorption of H₂, HD and D₂[J]. *Fusion Engineering and Design*, 2009, 84: 1 108-1 112.