

石墨烯复合膜制备工艺及其对氕氚的分离研究

刘玉昆^{1,2}, 黄群英^{1*}, 柳伟平¹, 周 勋^{1,2}

(1. 中国科学院合肥物质科学研究院核能安全技术研究所, 安徽 合肥 230031;
2. 中国科学技术大学, 安徽 合肥 230026)

摘要:采用真空热压和热释胶转移-热压法 2 种工艺制备了石墨烯复合膜,同时利用其开展了氕水富集的实验研究。结果表明,真空热压工艺热压温度过高将导致复合膜的质子传导性能衰减,且大面积石墨烯转移成功率低;而热释胶转移-热压法工艺可灵活制备不同尺寸的复合膜,且复合膜性能较为稳定。在此基础上,利用热释胶转移-热压法成功制备了反应面积为 2 cm×2 cm 的石墨烯复合膜,利用复合膜对比活度为 3.51×10⁵ Bq/L 的氕水进行电解富集实验,氕氚分离系数可达 10.45。

关键词:石墨烯;亚原子选择性;氕氚分离;固体电解池

中图分类号:TL942

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)11-0189-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.11.035

Preparation process of graphene composite membrane and its application in separation of protium-tritium

LIU Yu-kun^{1,2}, HUANG Qun-ying^{1*}, LIU Wei-ping¹, ZHOU Xun^{1,2}

(1. Institute of Nuclear Energy Safety Technology, Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China; 2. University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: Graphene has a subatomic selectivity and can be used to construct solid electrolytic cells for tritium-containing wastewater treatment. Graphene composite film is prepared respectively by vacuum hot press process and hot release glue transfer-hot press process, and used to study on the enrichment of tritium in tritium-containing water. Results show that over-high temperature in vacuum hot press process leads to the attenuation of proton conductivity of the composite membrane accompanying the low efficiency of large-area graphene transfer. The hot release glue transfer-hot press process can flexibly prepare the composite membrane with different sizes and stable performance. On this basis, a graphene composite membrane with a reaction area of 2×2 cm² is prepared by hot release glue transfer-hot press method, and used for the electrolytic enrichment experiments of tritium-containing water with a contrast activity of 3.51×10⁵ Bq·L⁻¹. The results show that the separation coefficient of protium-tritium reaches 10.45.

Key words: graphene; subatomic selectivity; separation of protium-tritium; solid electrolytic cell

随着核电的发展,含氕废水处理需求日益凸显^[1-2],而传统的氢同位素分离工艺(如低温精馏、双温交换以及水电解等^[3-5])效率较低,无法满足未来大量含氕废水处理需求,因此亟需开发更为先进高效的氢同位素分离工艺。2014 年 Hu 等^[6]实验研究发现石墨烯具有质子透过性,这为开发先进高效氢同位素分离工艺提供了新思路。Lozada-Hidalgo 等^[7-9]以氢气为氢同位素源开展试验研究,结果表明石墨烯具有氢离子选择透过性,且单层石墨烯对“氕-氚”的分离系数约为 10。研究人员也通过理论计算研究石墨烯筛分氢同位素的物理化学过程,发现石墨烯对氢同位素具有良好的选择性和极高的筛分效率^[7-8,10-14]。

虽然石墨烯表现出极高的氢同位素分离效率,但与氢气环境不同^[7-9],针对含氕废水开展氢同位素分离研究,将面临复杂的水电解电化学反应,石墨烯能否在此环境中表现出优良的氢同位素筛分能力尚未可知^[15]。笔者依托固体聚合物(SPE)电解池为石墨烯提供氢同位素源^[15-17],开展石墨烯在真实氕水环境中的氕氚分离性能研究,其中石墨烯在 SPE 电解池中的载附质量及面积对实验研究影响较大,因而侧重于石墨烯在 SPE 电解池中的载附工艺研究。

1 材料与设备

制备石墨烯复合膜及氕分离研究的主要材料和

收稿日期:2021-12-26;修回日期:2022-08-28

作者简介:刘玉昆(1996-),男,硕士研究生,研究方向为氢同位素分离,liuyukun@mail.ustc.edu.cn;黄群英(1964-),女,博士,研究员,研究方向为先进反应堆设计、反应堆材料及堆关键技术研发、反应堆先进计算方法与软件的开发等,通讯联系人,qunying.huang@inest.cas.cn。

设备分别如表 1、表 2 所示。其中, Nafion212 膜在使用前需进行预处理, 具体流程为: 将一定尺寸的 Nafion212 膜浸入 5% H_2O_2 溶液中 80℃ 水浴 1 h; 将 Nafion212 膜浸入 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中 80℃ 水浴 1 h; 将 Nafion212 膜浸入超纯水中水浴 1.5 h; 每步完成后 Nafion 膜需用纯水冲洗 3 次, 处理后的 Nafion212 膜存于超纯水中备用。

表 1 石墨烯复合膜制备及氙水中氙富集实验材料

材料名称	规格	材料名称	规格
碳布	WOS1002	$(NH_4)_2S_2O_8$	分析纯
质子交换膜	Nafion212	NaCl	分析纯
热释放胶带	90~100℃	硫酸	98%
Pt 黑	99.9%	酚酞	分析纯
Pt 碳	40%	双氧水	30%
异丙醇	分析纯	聚四氟乙烯膜	0.3 mm(厚度)
氙水	3.51×10^5 Bq/L	乙醇	分析纯

表 2 石墨烯复合膜制备及氙水中氙富集实验设备

设备名称	型号
真空压膜机	Y002
显微共聚焦拉曼光谱仪	Renishaw in Via Raman Microscope
超低本底液闪仪	Quantulus 1220
紫外分光光度计	UV-3600
电化学工作站	ZenniumE
纯水机	Kertone Lab VIP

2 实验方法

2.1 石墨烯复合膜制备方法

采用真空热压法和热释胶转移-热压法 2 种工艺制备石墨烯复合膜电极, 如图 1 所示。制备高质量的石墨烯复合膜电极需严格控制工艺条件, 因而有必要通过实验研究 2 种工艺制备石墨烯复合膜各自具有的优势与不同。

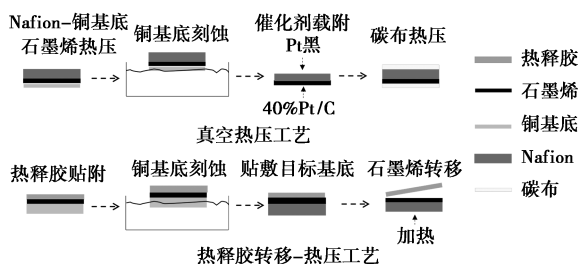


图 1 真空热压及热释胶转移-热压工艺

真空热压工艺转移石墨烯主要包括碳布与 Nafion 膜热压、铜基底石墨烯热压刻蚀转移和催化

剂载附三个过程^[17-19]。该工艺影响石墨烯转移质量的主要因素为热压温度和热压时间, 因而, 将探究不同热压温度(120、130、140、150、160、170℃)和不同热压时间(5、10、20、40、60 min)对石墨烯转移质量以及复合膜的质子传导性能的影响。

热压工艺过程较为简单^[20], 主要分为铜基底石墨烯在热释胶上的刻蚀转移、载带石墨烯的热释胶向目标基底的加热转移以及最后的催化剂载附。该工艺过程简单, 仅热释胶加热去除过程会有少量热释胶残留, 其影响需加以确定。

本实验中使用的 Nafion212 膜、碳布及石墨烯(或 Cu 箔)尺寸除特别说明外, 分别为: 2.5 cm × 2.5 cm、2 cm × 2 cm、2.2 cm × 2.2 cm。石墨烯复合膜制备过程中会出现 Nafion 与碳布、Nafion 与铜箔、Nafion 与石墨烯等复合膜, 除特别说明外其分别简称为 N-C、N-Cu、N-G。

2.2 氙水中氙分离实验

氙分离实验原理图如图 2 所示。由图 2 中可以看出, 氙水在阳极侧析氧反应后形成 H^+ , H^+ 以水和氢离子的形式通过 Nafion212 膜, 在阴极侧经石墨烯的筛分作用, 大部分 H^+ 可通过而 T^+ 被阻滞, 从而实现氙分离。固体电解池包括铝合金、纯钛板、钛纤维毡及聚四氟乙烯膜, 分别为电解池外壳、双极板、气体扩散层和密封圈。

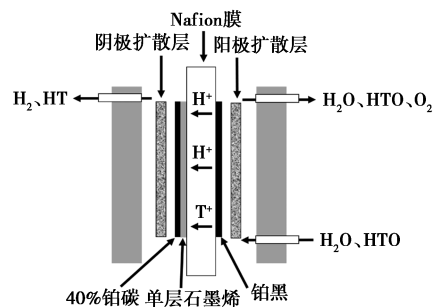


图 2 氙水电解池原理图

采用比活度为 3.51×10^5 Bq/kg 的氙水开展氙分离研究。实验条件为: 氙水质量为 20 g, 氙水浓缩倍数为 2, 膜电极反应面积为 2 cm × 2 cm, 分别以 0.5、1 A 进行恒电流条件下的氙富集实验。

氙分离系数 α 计算式为^[16,21]:

$$\alpha = \ln(M_b/M_a) / \ln(M_b T_b / M_a T_a) \quad (1)$$

式中: M_a 、 M_b 分别为实验前后氙水质量, g; T_a 、 T_b 分别为实验前后氙水比活度, Bq/L。

2.3 测试方法

2.3.1 离子交换容量

离子交换容量(IEC)是表征 Nafion212 膜磺酸

基团含量的参数,是 Nafion212 膜质子传导性能的重要指标。 IEC 测试大致流程为:先将一定质量的 Nafion 膜浸入 NaCl 溶液中水浴 18 h 以上,将膜内 H^+ 置换出来,而后经 NaOH 溶液滴定水浴溶液, IEC 的计算式为^[22]:

$$IEC = (C_{NaOH} \times V_{NaOH}) / m \quad (2)$$

式中: C_{NaOH} 为 NaOH 溶液浓度, mol/L; m 为 Nafion212 膜干重质量, g; V_{NaOH} 为消耗的 NaOH 体积, L。

2.3.2 质子电导率 σ

采用四电极体系测量 Nafion 复合膜阻抗,并计算其质子电导率^[23]:

$$\sigma = L / (dRW) \quad (3)$$

其中: σ 为质子电导率; L 为电极间距; d 、 R 、 W 分别为 Nafion 膜厚度、Nafion 膜电阻及宽度。

其中,电极间距为 1 cm,测试样品热压前尺寸为 1 cm×4 cm。

2.3.3 石墨烯转移质量表征

通过拉曼光谱和透光率 2 种方法对石墨烯转移质量进行表征^[24-26]。采用的显微共聚焦拉曼光谱仪(Renishaw in Via Reflex 型)的测试条件为:波长为 532 nm、曝光时间为 10 s、能量利用效率为 10%。透光率测试要求样品为透明膜,因而样品不载附碳布及催化层,测试仪器为 UV-3600 紫外-可见分光光度计,测试激光波长范围为 250~800 nm,激光光束直径约为 8 mm。

2.3.4 氙水比活度测量

氙水完成电解分离后,取澄清水样及液闪液各 10 mL 混合摇匀,避光放置 24 h 后用超低本底液闪仪测量 2 h。

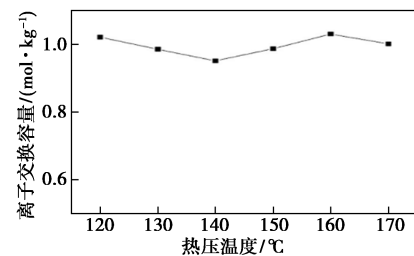
3 结果与讨论

3.1 热压工艺热压温度确定

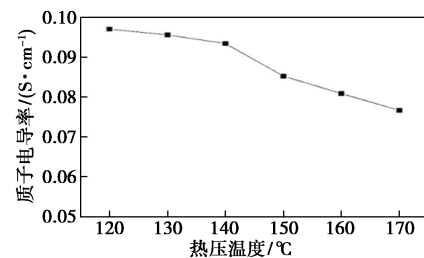
N-C 热压用于保证碳布与 Nafion 膜有足够的粘结力以降低界面电阻;N-Cu 热压用于先期探究热压温度对 Nafion 膜与铜箔粘结力的影响,以防铜箔因 Nafion 膜吸水膨胀在刻蚀期间脱落,进而导致石墨烯转移失败^[27]。研究了 N-C 和 N-Cu 在 120、130、140、150℃ 下的热压结果(热压压力为 5 MPa、热压时间为 20 min)。结果表明,当热压温度在 140℃ 及以上时,N-C 粘结紧密不易被镊子剥落;N-Cu 在化学刻蚀期间,铜箔被完整刻蚀未因 Nafion 膜膨胀而脱落。因而,为保证石墨烯复合膜有较低的界面电阻和石墨烯的完整转移,应保证热压温度在 140℃ 或以上。

3.2 制备工艺对复合膜质子传导性能影响

Nafion212 膜的 IEC 和质子电导率质量标准分别为 0.95~1.05 mol/kg、0.094 S/cm。实验测得未热压 Nafion212 膜 IEC 和质子电导率分别为 0.96 mol/kg、0.094 S/cm。热压温度在 120~170℃ 范围内时 Nafion 膜 IEC 值和质子电导率的变化情况如图 3 所示。由图 3(a)可知,Nafion212 膜的 IEC 值在 0.95~1.05 mol/kg 范围内波动,其 IEC 值未出现明显衰减;由图 3(b)可知,Nafion212 膜的质子电导率随热压温度的升高呈衰减趋势,其中当热压温度高于 140℃ 时其质子电导率开始明显低于质量标准的 0.094 S/cm。



(a) 离子交换容量



(b) 质量电导率

图 3 不同热压温度下 Nafion 膜性能变化

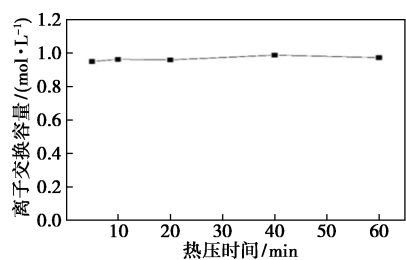
不同热压温度热压后 Nafion 膜(质子电导率试样)厚度和宽度的变化情况如表 3 所示。由表 3 中可以看出,热压温度越高,热压后 Nafion 膜越薄、越宽且变化趋势与质子电导率变化趋势吻合。因此,Nafion 膜离子交换容量基本不变而质子电导率出现衰减,其原因主要是热压后 Nafion 膜磺酸基团分布发生变化,导致 Nafion 膜质子电导率减小。

表 3 不同热压温度对 Nafion 膜厚度及宽度的影响

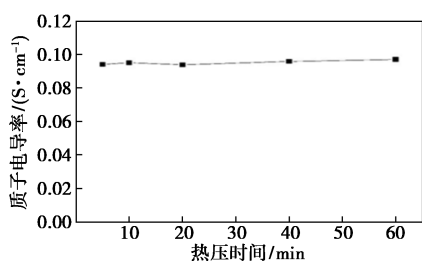
热压温度/℃	120	130	140	150	160	170
厚度/ μm	59.10	59.80	58.66	55.23	52.33	48.53
宽度/cm	1.10	1.08	1.10	1.15	1.15	1.18

热压温度为 140℃、热压压力为 5 MPa、单次热压时间分别为 5、10、20、40、60 min 时,Nafion 膜的 IEC 值和质子电导率变化情况如图 4 所示。由图 4

中可以看出,当热压时长在 1 h 以内时,Nafion 膜 IEC 值及质子电导率无明显变化。综合不同热压温度实验结果,当真空热压单次热压工艺参数为 5 MPa、热压温度为 140℃、热压时间为 20 min 时,适于 N-C 热压与石墨烯转移。而石墨烯转移质量仍有待拉曼光谱等方法进一步表征确定。



(a) 离子交换容量



(b) 质子电导率

图 4 140℃ 下热压时间对 Nafion 膜性能影响

热释胶转移-热压工艺热释胶处理前后 Nafion 膜 IEC 值及质子电导率的变化情况如表 4 所示。由表 4 中可以看出,经热释胶工艺处理后,Nafion 膜 IEC 值及质子电导率无明显衰减,即热释胶残留对复合膜质子传导性能影响可忽略不计。

表 4 热释胶转移工艺对质子传导性能影响

膜样	离子交换容量/ (mol·kg ⁻¹)	质子电导率/ (S·cm ⁻¹)
未经工艺处理	0.971	0.091
工艺处理后	0.963	0.094

3.3 制备工艺对石墨烯转移质量的影响

采用热释胶转移法将单层石墨烯从铜基底转移至硅基底以检测其质量,结果如图 5 所示。从图 5 (a)中可以看出,在 1 580 cm⁻¹和 2 690 cm⁻¹附近观察到石墨烯的特征峰:G 峰和 2D 峰,其中 G 峰与 2D 峰的峰强比 I_G/I_{2D} ≈ 0.4 < 1,且 2D 峰具有良好的单洛伦兹峰类型,说明使用的铜基底石墨烯为单层石墨烯^[24-25]。在 1 350 cm⁻¹附近,未发现石墨烯缺陷程度的 D 峰,表明单层石墨烯质量高且热释胶转移并未引入缺陷。从图 5(b)中可以看出,Nafion212

在 215~1 400 cm⁻¹ 范围内可观察到 Nafion 膜的特征峰。

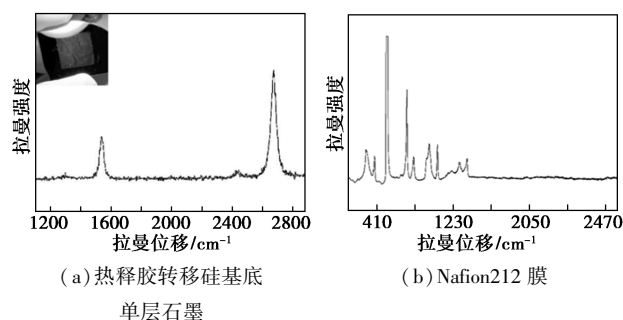


图 5 热释胶转移硅基底单层石墨及 Nafion212 膜的拉曼光谱

通过真空热压工艺制备 N-G 膜的拉曼光谱如图 6 所示。从图 6(a)中可以看出,在 1 580 cm⁻¹和 2 690 cm⁻¹附近可观察到典型单层石墨烯的 G 峰和 2D 峰,表明该工艺实现了单层石墨烯的转移;在 1 350 cm⁻¹附近 Nafion 膜的缺陷峰与石墨烯的缺陷特征峰重叠。由图 6(b)可知,在 1 350 cm⁻¹附近出现 D 峰,且 D 峰与 G 峰的峰强比 I_D/I_G 约为 0.26,表明真空热压工艺过程引入较少缺陷。

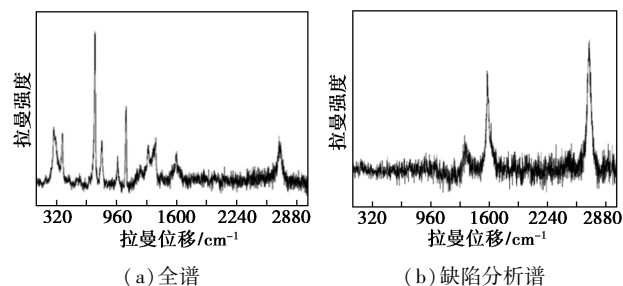


图 6 真空热压转移石墨烯拉曼光谱

利用热释胶转移制备 N-G 膜的拉曼光谱如图 7 所示。由图 7(a)中可以看出,1 580 cm⁻¹和 2 690 cm⁻¹附近观察到典型的单层石墨烯拉曼光谱峰,表明 Nafion 膜上转移有单层石墨烯。由图 7(b)中可以看出,在 1 350 cm⁻¹附近未观察到 D 峰,表明石墨烯转移未引入明显缺陷质量较高。

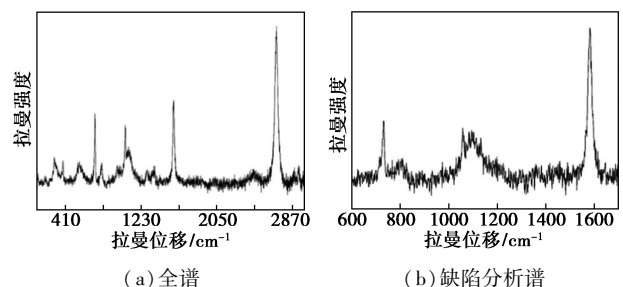
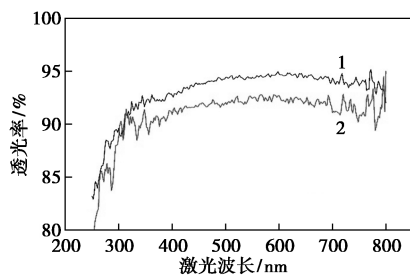


图 7 热释胶转移石墨烯拉曼光谱

综上所述,真空热压工艺制备的 N-G 膜较热释胶转移-热压工艺石墨烯转移质量较低、工艺相对复杂。因而采用热释胶转移-热压工艺制备用于氘富集研究的 N-G 膜。

为进一步探究热释胶转移工艺转移大面积石墨烯的可行性,用热释胶将面积为 $3\text{ cm} \times 3\text{ cm}$ 的单层石墨烯转移至 Nafion 膜上,其透光率测试结果如图 8 所示。由图 8 中可以看出,在激光波长 542 nm 处 N-G 膜透光率为 Nafion 膜的 97.69% ,透光率差为 2.31% ,与单层石墨烯吸光率 2.3% 相吻合,结果表明热释胶成功转移了较大面积的单层石墨烯。



1—Nafion212;2—单层石墨烯-Nafion

图 8 Nafion-石墨烯复合膜透光率

3.4 石墨烯复合膜氘气分离性能分析

采用热释胶转移-热压工艺制备反应面积为 $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ N-G 膜电极及 Nafion 膜电极(简称 N 膜电极),以 Pt 黑为析氧催化剂载附量约 0.5 mg/cm^2 ,以 40% 铂碳为析氢催化剂载附量为 1 mg/cm^2 。氘富集实验结果如表 5 所示。由表 5 中可以看出,当电解电流为 0.5 A 时,N-G 膜电极氘气分离系数为 10.45 ,约为同条件下 N 膜电极氘气分离系数的 2 倍,但与文献[7-8,10-14]中所述的高达 30 的氘气分离系数的理论计算结果仍有较大距离。当电流升至 1 A 时,N-G 膜氘气分离系数衰减,仅略大于相同条件下 N 膜的结果。结果表明,水电解化学环境中存在影响石墨烯氘气分离性能的不利因素,但具体原因仍需进一步实验研究确定。

表 5 氘水电解分离结果

膜样	恒电流/ A	氘水质量/g		氘水比活度/ ($10^5\text{ Bq} \cdot \text{L}^{-1}$)		氘-氘 分离系数
		分离前	分离后	分离前	分离后	
N	0.5	20.00	10.17	3.51	6.03	5.04
	1.0	20.00	10.01	3.51	6.10	4.98
N-G	0.5	20.00	10.13	3.51	6.49	10.45
	1.0	20.00	10.30	3.51	6.03	5.47

4 结论

优化了真空热压和热释胶转移-热压 2 种工艺制备石墨烯复合膜膜电极的工艺参数,并通过氘分离实验分析获得了石墨烯复合膜膜电极氘气分离系数。研究表明,热释胶转移工艺转移石墨烯质量更高、过程简单,更适用于石墨烯的转移;真实氘水环境中石墨烯氘气分离研究显示石墨烯可实现对氘气的筛分,氘气分离系数可达 10.45 。氘气分离实验结果表明,石墨烯氘气分离性能会因电解电流的增大而衰减,未来有必要进一步开展水电解化学环境中石墨烯稳定性及其对氘气筛分性能影响的深入研究。

参考文献

- [1] 高飞,杨林君,潘跃龙.压水堆核电站含氘废水产生与排放[J].核化学与放射化学,2016,38(1):52-56.
- [2] 顾叶剑.压水堆核电厂含氘废水的产生与排放分析[J].科技视界,2020(19):51-55.
- [3] 郑振宏.氢同位素的低温分离和重水的工业生产[J].原子能科学技术,1962,(4):272-276.
- [4] 金忆农,张儒杰.水-硫化氢双温交换法制取重水[J].低温与特气,1998,(3):30-35.
- [5] Dragica L J Stojic, Scepan S Miljanic, Tomislav D Grozdic, et al. Electrochemical H/D isotope separation efficiencies on Ti-Ni intermetallic phases and alloys in relation to their hydridic and catalytic properties[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2000, 25(9):819-823.
- [6] Hu S, Lozada-Hidalgo M, Wang F C, et al. Proton transport through one atom thick crystals[J]. Nature, 2014, 516(7530):227-230.
- [7] Lozada-Hidalgo M, Hu S, Marshall O, et al. Sieving hydrogen isotopes through two-dimensional crystals[J]. Science, 2016, 351(6268):68-70.
- [8] Lozada-Hidalgo M, Zhang S, Hu S, et al. Scalable and efficient separation of hydrogen isotopes using graphene-based electrochemical pumping[J]. Nature Communications, 2017, 8(1):1-5.
- [9] Saheed Bukola, Ying Liang, Carol Korzeniewski, et al. Selective proton/deuteron transport through nafion | graphene | nafion sandwich structures at high current density [J]. Journal of the American Chemical Society, 2018, 140(5):1743-1752.
- [10] Fu Wenbo, Wang Yinglou, Hu Shuanglin, et al. Hydrogen isotope separation via ion penetration through Group-IV monolayer materials in electrochemical environment [J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2019, 10(16):4618-4624.
- [11] James W Mazza, Nathaniel K Haut. Theoretical description of quantum mechanical permeation of graphene membranes by charged hydrogen isotopes [J]. Journal of Chemical Physics, 2018, 148(22):224301.

(下转第 200 页)

- and Fenton process[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2019, 16(8): 4483-4492.
- [17] 李亚男, 王乐心, 杨帆, 等. Fe(VI)/Fenton 联合体系氧化降解菲的路径及机理[J]. *环境科学学报*, 2021, 41(8): 3175-3184.
- [18] Brillas E, Garcia-Segura S. Benchmarking recent advances and innovative technology approaches of Fenton, photo-Fenton, electro-Fenton, and related processes: A review on the relevance of phenol as model molecule[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 237: 116337.
- [19] 张静, 李亚男, 王乐心, 等. 高铁酸钾氧化降解间甲酚的动力学分析[J]. *工业水处理*, 2020, 40(3): 73-77.
- [20] 吕来, 胡春. 多相芬顿催化水处理技术与原理[J]. *化学进展*, 2017, 29(9): 981-999.
- [21] Pi Y, Feng J, Song M, *et al.* Degradation potential of ofloxacin and its resulting transformation products during Fenton oxidation process[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2014, 59(21): 2618-2624.
- [22] Benitez F J, Acero J L, Real F J, *et al.* The role of hydroxyl radicals for the decomposition of p-hydroxy phenylacetic acid in aqueous solutions[J]. *Water Research*, 2001, 35(5): 1338-1343.
- [23] Ahmadzadeh S, Dolatabadi M. Removal of acetaminophen from hospital wastewater using electro-Fenton process[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2018, 77(2): 1-11.
- [24] Guan W, Zhang B, Tian S, *et al.* The synergism between electro-Fenton and electrocoagulation process to remove Cu-EDTA[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 227: 252-257.
- [25] 陈传好, 谢波, 任源, 等. Fenton 试剂处理废水中各影响因子的作用机制[J]. *环境科学*, 2000, (3): 93-96.
- [26] 肖鹏飞, 孙丽军, 李玉文. Fenton 试剂氧化去除土壤洗脱液中 DDTs 的研究[J]. *环境科学与技术*, 2016, 39(10): 9-13, 9.
- [27] Zhang P, Zhang G, Dong J, *et al.* Bisphenol A oxidative removal by ferrate (Fe(VI)) under a weak acidic condition[J]. *Separation and Purification Technology*, 2011, 84: 46-51.
- [28] Velo-Gala I, López-Peñalver J J, Sánchez-Polo M, *et al.* Comparative study of oxidative degradation of sodium diatrizoate in aqueous solution by H_2O_2/Fe^{2+} , H_2O_2/Fe^{3+} , Fe(VI) and UV, H_2O_2/UV , $K_2S_2O_8/UV$ [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 241: 504-512.
- [29] Zhang M H, Dong H, Zhao L, *et al.* A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 670: 110-121.
- [30] Kavitha V, Palanivelu K. Destruction of cresols by Fenton oxidation process[J]. *Water Research*, 2005, 39(13): 3062-3072.
- [31] 王森, 于杨, 卫皇墨, 等. Fe-Mn/AC 催化湿式过氧化氢氧化间甲酚[J]. *环境化学*, 2015, 34(4): 678-684.
- [32] K S V, Radek Z, S V R. Ferrates: greener oxidants with multimodal action in water treatment technologies[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2015, 48(2): 182-191.
- [33] 石忠涛, 吴昌永, 张欣, 等. Fenton 氧化处理酚类废水及其动力学研究[J]. *工业水处理*, 2012, 32(7): 25-28.
- [34] Cheng S A, Fung W K, Chan K Y, *et al.* Optimizing electron spin resonance detection of hydroxyl radical in water[J]. *Chemosphere*, 2003, 52(10): 1797-1805.
- [35] 王艺霏. 高铁酸盐-Fenton 联合氧化法对焦化废水的处理研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2017. ■
- (上接第 193 页)
- [12] Zhang Qiuju, Ju Minggang, Chen Liang, *et al.* Differential permeability of proton isotopes through graphene and graphene analogue monolayer[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2016, 7(17): 3395.
- [13] Niranjani Thilini Ekanayake, Jingsong Huang, Jacek Jakowski, *et al.* Relevance of the nuclear quantum effects on the proton/deuteron transmission through hexagonal boron nitride and graphene monolayers[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(43): 24335-24344.
- [14] 付文博. 二维材料分离氢同位素的第一性原理研究[D]. 北京: 中国工程物理研究院, 2020.
- [15] Yun Wang, Ken S Chen, Jeffrey Mishler, *et al.* A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research[J]. *Applied Energy*, 2011, 88(4): 981-1007.
- [16] 刘佳煜, 李华, 秦来来, 等. 固体聚合物电解质浓缩系统的性能研究[J]. *核技术*, 2018, 41(4): 59-64.
- [17] 王盼. PEM 水电解研究[D]. 天津: 天津大学, 2013.
- [18] 邹浩斌. 固体聚合物电解质水电解池及其膜电极的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2016.
- [19] 魏一聪. 高效的电解水制氢技术实验研究[D]. 北京: 北京建筑大学, 2019.
- [20] Sukang Bae, Hyeonkeun Kim, Youngkin Lee, *et al.* Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes[J]. *Nature Nanotechnology*, 2010, 5(8): 574-578.
- [21] Saito M. Enrichment reliability of solid polymer electrolysis for tritium water analysis[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2008, 275(2): 407-410.
- [22] 张妮, 刘惠玲, 李君敬, 等. 用于燃料电池的磺化聚芳醚磺质子交换膜材料的直接合成与性能研究[J]. *高分子学报*, 2009, (4): 375-380.
- [23] 丁亮. 强化氢氧根传递的碱性燃料电池阴离子交换膜的设计和制备[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2019.
- [24] Hao Yufeng, Wang Yingying, Wang Lei, *et al.* Probing layer number and stacking order of few-layer graphene by Raman spectroscopy[J]. *Small*, 2010, 6(2): 195-200.
- [25] 吴娟霞, 徐华, 张锦. 拉曼光谱在石墨烯结构表征中的应用[J]. *化学学报*, 2014, 72(3): 301-318.
- [26] Nair R R, Blake P, Grigorenko A N, *et al.* Fine structure constant defines visual transparency of graphene[J]. *Science*, 2008, 320(5881): 1308-1308.
- [27] 周远鹏, 汪称意, 陶正旺, 等. 一类低溶胀率磺化聚芳醚磺质子交换膜材料的制备及性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2019, 35(12): 22-29. ■