

# 二维材料复合质子膜的制备及其 氘氚分离性能研究

周勋<sup>1,2</sup>, 柳伟平<sup>1\*</sup>, 丁文艺<sup>1</sup>, 李桃生<sup>1</sup>

(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:**采用溶液浇铸法分别制备了 Graphene-Nafion 和 hBN-Nafion 2 种二维纳米复合质子交换膜, 利用 XRD、ATR-FT-IR 和 SEM 对复合膜的结构及微观形貌进行表征, 并对复合膜的离子交换容量、质子电导率、机械性能和热稳定性进行测试, 结果表明, Graphene 和 hBN 纳米片均匀地分散于 Nafion 基体内部。相较于重铸 Nafion 膜(空白对照样品), 复合膜的离子交换容量、质子电导率以及机械性能均有不同程度的提升, 特别是在掺入质量分数为 0.50% 时, Graphene-Nafion 和 hBN-Nafion 复合膜的质子传导性能约为重铸 Nafion 膜的 1.25 倍和 1.14 倍。通过对比 Graphene-Nafion 和 hBN-Nafion 2 种复合膜的氘氚分离性能发现, 在初始氘水比活度为  $3.51 \times 10^7$  Bq/L 时, 持续电解超过 60 h, 2 种复合膜的氘氚分离系数分别为 5.73 和 8.46, 氘回收率分别为 78.53% 和 85.35%, 表明 hBN-Nafion 复合膜具有更好的氘氚分离性能。

**关键词:**二维材料; 复合质子交换膜; 氘氚分离系数

中图分类号: TL942

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)01-0177-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.01.032

## Preparation of two-dimensional material composite proton exchange membrane and its performance in protium-tritium separation

ZHOU Xun<sup>1,2</sup>, LIU Wei-ping<sup>1\*</sup>, DING Wen-yi<sup>1</sup>, LI Tao-sheng<sup>1</sup>

(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-Nafion and hBN-Nafion, two kinds of two-dimensional nanomaterial composite proton exchange membranes, are prepared via the solution casting method, and characterized by means of XRD, ATR-FTIR and SEM. The ion exchange capacity, proton conductivity, mechanical properties, and thermal stability of the composite membranes are tested. It is indicated by the results that graphene and hBN nanosheets uniformly disperse inside Nafion matrix. The ion exchange capacity, plasmonic conductivity, mechanical properties and thermal stability of the composite membranes are better than the recast Nafion membrane. In particular, the proton conduction properties of Graphene-Nafion and hBN-Nafion composite membranes both at a doping amount of 0.50 wt% are about 1.25 and 1.14 times those of recast Nafion membranes. Through comparing the protium-tritium separation performance of Graphene-Nafion and hBN-Nafion composite membranes, it is found that the protium-tritium separation coefficients of the two composite membranes are 5.73 and 8.46, respectively, and the tritium recoveries are 78.53% and 85.35%, respectively when the continuous electrolysis has been performed for over 60 h at an initial tritium water specific activity of  $3.51 \times 10^7$  Bq·L<sup>-1</sup>, indicating that hBN-Nafion composite membrane has better protium-tritium separation performance.

**Key words:** two-dimensional material; composite proton exchange membrane; protium-tritium separation coefficient

核能的健康有序发展离不开含氘废液的高效处理<sup>[1-2]</sup>, 目前主流的氢同位素分离工艺(如低温精馏、催化交换、联合电解催化交换和色谱分离技术等)普遍存在效率低、能耗高、工艺复杂等问题<sup>[3-4]</sup>。近年来, 随着人们对二维材料研究的进一步深入, 二维石墨烯(Graphene, G)和六方氮化硼(hBN)已被证明可用于筛分氢同位素, 这种筛分作用归因于质子、氘核和氚核零点振动能量的差异 $[ZPVE(H^+) > ZPVE(D^+) > ZPVE(T^+)]$ <sup>[5-7]</sup>。Lozada-Hidalgo 等<sup>[5]</sup>

的电导测量结果和质谱分析表明, H<sup>+</sup>和D<sup>+</sup>穿过单层 Graphene 或 hBN 时的传输速度具有较大的差距, 导致室温下 H/D 分离系数约为 10, 计算推导 H/T 的分离系数约为 30, 远高于传统氢同位素分离技术, 为含氘废水的工程化处理提供了新的理论依据。

目前, 对于 Graphene 和 hBN 筛分氢同位素的研究主要以理论计算为主, 获得了较高的分离系数<sup>[7-17]</sup>, 而实验报道均是以单层 Graphene 贴附质子交换膜的方法, 将 Graphene 引入电化学组件研究其

收稿日期: 2023-02-17; 修回日期: 2023-11-06

基金项目: 合肥市自然科学基金项目(2022030); 中科院合肥物质科学研究院院长基金项目(YZJJ202202-TS)

作者简介: 周勋(1999-), 男, 硕士生, 研究方向为氢同位素分离, zhoux0717@163.com; 柳伟平(1982-), 男, 硕士, 高级工程师, 研究方向为新型核材料研发、乏燃料后处理及放射性废物处理, 通讯联系人, weiping.liu@inest.cas.cn。

分离性能<sup>[6,18-21]</sup>。这种贴附方法由于涉及到单层 Graphene 的转移,操作要求严格,CVD 单层 Graphene 成本也较高,不适合大规模氢同位素的分离<sup>[18]</sup>,导致该技术仅限于实验室研发,限制了其工程化开发。简化复合膜的制备工艺是本文研究的出发点之一。2022 年刘玉昆等<sup>[21]</sup>利用热释胶转移-热压法制备了单层 Graphene 复合膜,在初始氚水比活度为  $3.51 \times 10^5$  Bq/L 时,分离系数达到了 10.45,但二维材料在较高放射性含氚废水中的分离性能还有待验证。

为了简化 Graphene 和 hBN 的引入工艺,笔者通过超声剥离制备了 Graphene 纳米片(Graphene nanosheets, GNSs)分散液和 hBN 纳米片(hBN nanosheets, hBNNSs)分散液。将两者分别与 Nafion 膜溶液混合浇铸,制备了不同纳米片含量的 Graphene-Nafion 复合膜和 hBN-Nafion 复合膜,并将其引入质子交换膜水电解(PEMWE)系统,研究其在高浓度氚水环境中的分离性能<sup>[22]</sup>。

## 1 实验部分

### 1.1 材料与试剂

石墨烯纳米片(片径:1~3  $\mu\text{m}$ ,厚度:1~5 nm)、氮化硼纳米片(纯度:98%,片径:0.1~0.4  $\mu\text{m}$ ),南京先丰纳米材料科技有限公司生产;Nafion 全氟磺酸(PFSA)型聚合物 5%分散液(D520),美国杜邦(DuPont)公司生产;*N,N*-二甲基乙酰胺(DMA),无水级,99.8%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产;铱基催化剂、Ir 黑-2001,安徽桥水新能源科技有限公司生产;铂碳催化剂,40% Pt,宁波中科科创新能源科技有限公司生产;异丙醇(分析纯)、浓硫酸(98%)、NaCl(分析纯)、酚酞(分析纯)和  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%),上海国药集团化学试剂有限公司生产;碳布,WOS1002 型,台湾碳能科技股份有限公司生产;钛纤维毡,孔隙率为 50%~70%,厚度为 0.25 mm,福而顺电子材料公司生产;氚水, $3.51 \times 10^{10}$  Bq/L,美国 PerkinElmer 公司生产;闪烁液,OPTIPHASE HISAFE 3 型,美国 PerkinElmer 公司生产。

### 1.2 Graphene-Nafion 及 hBN-Nafion 复合膜的制备

将适量 GNSs/hBNNSs 分散到 10 mL DMA 中,冰水浴超声剥离约 2 h,静置 24 h 后取上层稳定分散液制得 GNSs/hBNNSs 分散液。将适量 5% Nafion 分散液于 70℃烘干,加入 10 mL DMA 于 80℃水浴搅拌 2 h 制得 10%全氟磺酸(PFSA)型聚合物溶液,

向其中加入定量制得的 GNSs/hBNNSs 分散液形成铸膜液,室温搅拌 1 h 使铸膜液混合均匀。然后浇铸于自制玻璃模具中,于真空干燥箱中 80℃干燥 2 h 使溶剂蒸发,冷却至室温后加入适量超纯水使复合膜脱模。将制得的 Graphene/hBN-Nafion 复合膜用超纯水反复冲洗 3 次,然后依次放入 5%  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液、0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液、超纯水中,分别于 80℃水浴恒温热处理 1.5、1、1 h,中间取出用超纯水反复冲洗 3 次再放入下一溶液,预处理完成后将膜存于超纯水中备用。

采用上述方法分别制备了质量分数分别为 0.25%、0.50%、0.75%、1.00% 的 Graphene-Nafion 复合膜(下称 G-Nf 膜)和 hBN-Nafion 复合膜(下称 hBN-Nf 膜),另外,用同样方法制备了一个空白 Nafion 膜(下称重铸 Nf 膜)作为对照。

### 1.3 复合膜的表征

利用场发射扫描电子显微镜对复合膜的表面和截面微观形貌进行观察;利用衰减全反射傅里叶变换红外光谱对复合膜表面的物质结构进行定性分析;利用热重分析仪对复合膜的热稳定性进行表征,在氮气气氛下从 30℃升到 900℃,加热速率为 10℃/min;利用动态热机械分析仪对复合膜的抗拉强度进行表征。

离子交换容量(IEC)是评价复合膜质子传输性能的物理量。将所需测量的干膜试样在 5% NaCl 溶液中于 25℃恒温浸泡 18 h,用  $\text{Na}^+$  将  $\text{H}^+$  充分置换出来。置换后的溶液以酚酞为指示剂,用 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液进行滴定,通过记录消耗 NaOH 溶液的体积来确定复合膜中含有可交换  $\text{H}^+$  的数量。IEC 的计算式为:

$$IEC(\text{meq} \cdot \text{g}^{-1}) = (V_{\text{NaOH}} \times C_{\text{NaOH}}) / m_{\text{dry}} \quad (1)$$

式中: $V_{\text{NaOH}}$  为 NaOH 溶液体积, mL;  $C_{\text{NaOH}}$  为 NaOH 溶液浓度, mol/L;  $m_{\text{dry}}$  为干膜质量, g。

复合膜的质子电导率由电化学工作站(ZenniumE)及自制的测试夹具进行测量,采用四电极法在不同温度(20~80℃)下的超纯水中分别测试了复合膜的交流阻抗。复合膜的质子电导率( $\sigma$ )利用测得的交流阻抗进行计算:

$$\sigma(\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}) = L/RTW \quad (2)$$

式中: $L=1$  cm 为电极间距; $R$  为测量得到的复合膜的电阻( $\Omega$ ); $T$  和  $W$  分别为复合膜试样的厚度(cm)和宽度(cm)。

由于  $\ln \sigma$  与  $1000/T$  (绝对温度)之间服从 Arrhenius 方程,所以,质子交换膜的  $\text{H}^+$  迁移表观活

化能  $E_a$  (kJ/mol) 的计算式为:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E_a/RT} \quad (3)$$

其中:  $\sigma_0$  为指前因子;  $R$  为气体常数,  $R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ;  $T$  为绝对温度, K。

#### 1.4 复合膜电解浓缩氘水实验

##### 1.4.1 复合膜电极的制备

采用催化剂涂敷膜 (catalyst coated membrane, CCM) 工艺将催化剂浆料超声喷涂在质子交换膜两侧<sup>[25]</sup>, 然后将气体扩散层热压在膜两侧形成膜电极, 膜电极制备流程如图 1 所示。实验中所用阳极催化剂为 Ir 黑, 负载量为  $1.0 \text{ mg}/\text{cm}^2$ , 阴极催化剂为 40% Pt/C, 负载量为  $0.5 \text{ mg}/\text{cm}^2$ , 阳极、阴极扩散层分别为钛纤维毡和碳布。膜电极活性面积以及扩散层尺寸均为  $2.0 \text{ cm} \times 2.0 \text{ cm}$ , 质子膜尺寸为  $2.5 \text{ cm} \times 2.5 \text{ cm}$ 。

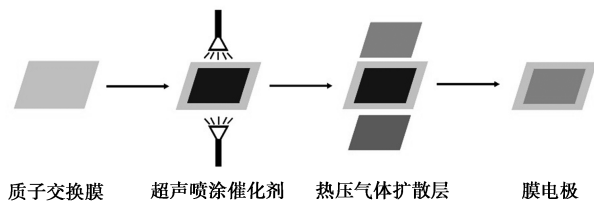


图 1 膜电极制备流程

##### 1.4.2 电解浓缩氘水实验

搭建的电解氘水实验装置如图 2 所示。

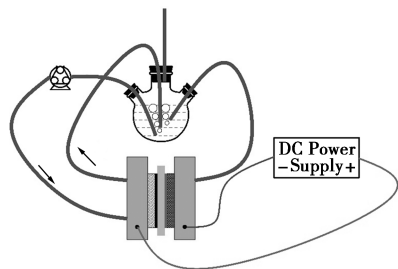


图 2 PEM 电解氘水实验装置示意图

整个电解过程均在手套箱中进行, 配备有氘气处理系统。氘水初始浓度为  $3.51 \times 10^7 \text{ Bq}/\text{L}$ , 目的是模拟压水堆含氘废液的电解浓缩处理<sup>[2]</sup>, 所有电解实验均设置为恒流 3 A, 初始氘水质量为 80.00 g, 目标电解 60.00 g, 浓缩倍数为 4 倍<sup>[21]</sup>。电解前后的氘水比活度使用液体闪烁计数仪 (Perkin Elmer, Tricarb-2910) 测量, 并分别计算电解氘水的氘回收率  $R$  和气氛分离系数  $\beta$ <sup>[21,23]</sup>:

$$R = [(T_f \times M_f)/(T_i \times M_i)] \times 100\% \quad (4)$$

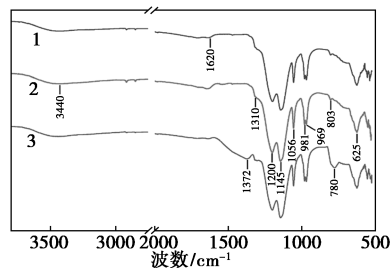
$$\beta = \ln(M_f/M_i)/\ln[(T_f M_f)/(T_i M_i)] \quad (5)$$

式中:  $M_i$ 、 $M_f$  分别为电解实验前后氘水质量;  $T_i$ 、 $T_f$  分别为电解前后氘水比活度,  $\text{Bq}/\text{L}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 复合膜结构表征

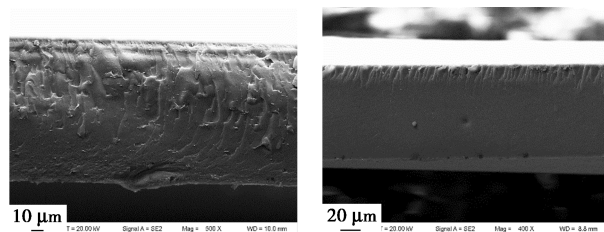
由溶液浇铸法制备的 G-Nf 膜、hBN-Nf 膜以及重铸 Nafion 膜的 ATR-FT-IR 图谱如图 3 所示。从图 3 中可以看出, 3 种膜的谱线中均显示出与 Nafion 膜相关的主要振动结构的吸收峰。除此之外, G-Nf 膜的红外谱线在  $1620 \text{ cm}^{-1}$  处出现了环状 C=C 的振动吸收峰, hBN-Nf 膜在  $780 \text{ cm}^{-1}$  和  $1372 \text{ cm}^{-1}$  处分别出现了 hBN 六元环面外振动吸收峰和面内环振动强吸收带, 表明 Graphene 纳米片和 hBN 纳米片均已掺入到 Nafion 基体内部, 而且纳米片的掺入没有对 Nafion 的结晶度结构产生影响, 因为 Nafion 基体的所有特征吸收峰在波数上都没有变化。这意味着 G-Nf 膜和 hBN-Nf 膜既保留了 Nafion 基体的结构以维持优良的质子交换能力, 又引入了 Graphene 和 hBN 的氢同位素选择透过性。



1—G-Nf 膜; 2—重铸 Nf 膜; 3—hBN-Nf 膜

图 3 G-Nf 膜、hBN-Nf 膜和重铸 Nf 膜的 ATR-FTIR 图谱分析

对 G-Nf 膜和 hBN-Nf 膜在液氮中进行冷脆, 得到的复合膜截面的 SEM 图如图 4 所示。从图 4(c)、图 4(d) 中可以看出, Graphene 和 hBN 纳米片垂直于质子迁移方向随机分布在膜内, 由于强烈的界面相互作用而紧紧地镶嵌在聚合物基体中, 并且在图 4(a) 和图 4(b) 中没有发现纳米片的大范围团聚。说明 Graphene 纳米片和 hBN 纳米片已均匀地分布在 Nafion 基体中, 并因为界面相互作用与 Nafion 基体紧密结合。



(a) G-Nf 膜放大 500 的截面形貌

(b) hBN-Nf 膜截面放大 400 的截面形貌

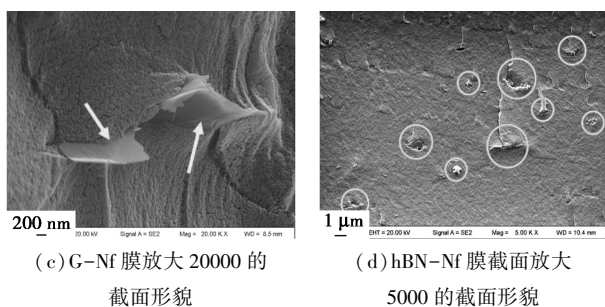
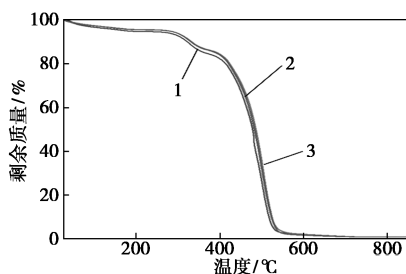


图 4 样品的 SEM 图

## 2.2 复合膜热稳定性及机械性能分析

1.00G-Nf 膜、1.00hBN-Nf 膜以及重铸 Nafion 膜的 TGA 曲线如图 5 所示。

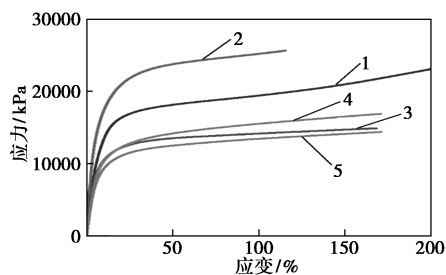


1—1.00G-Nf 膜;2—1.00hBN-Nf 膜;3—重铸 Nafion 膜

图 5 1.00G-Nf 膜、1.00hBN-Nf 膜和重铸 Nafion 膜的 TGA 曲线

从图 5 中可以看出,3 条曲线几乎重合,表明 Graphene 纳米片和 hBN 纳米片的掺入并没有明显改变复合膜的热稳定性,这是因为纳米片的添加量较少。复合膜的热分解温度(约 270°C)远大于工作温度(低于 100°C),说明复合膜的热稳定性满足应用需求。

复合膜的拉伸应力-应变曲线如图 6 所示。从图 6 中可以看出,随着纳米片填料质量分数的增加,复合膜的抗拉强度也在增大,说明纳米片填料与 Nafion 基体之间的强界面相互作用增强了复合膜的抗拉强度。

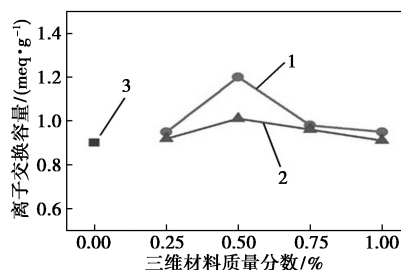


1—0.50G-Nf 膜;2—1.00G-Nf 膜;3—0.50hBN-Nf 膜;4—1.00hBN-Nf 膜;5—重铸 Nafion 膜

图 6 复合膜的拉伸应力-应变曲线

## 2.3 复合膜离子交换容量和质子电导率分析

离子交换容量(IEC)表征了复合膜中可交换  $H^+$  的含量,是衡量复合膜质子传导能力的重要物理量,不同纳米片质量分数的复合膜所对应的 IEC 值如图 7 所示。

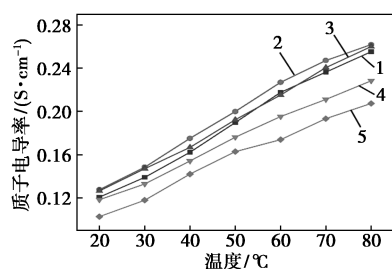


1—G-Nf 膜;2—hBN-Nf 膜;3—重铸 Nf 膜

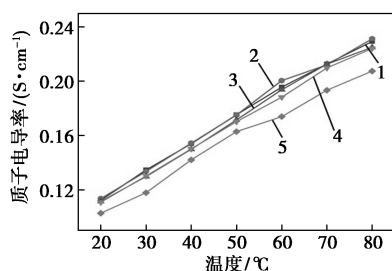
图 7 G-Nf 膜、hBN-Nf 膜和重铸 Nf 膜的 IEC 值随纳米片质量分数的变化情况

从图 7 中可以看出,G-Nf 膜和 hBN-Nf 膜的 IEC 值随纳米片质量分数的升高呈先上升后下降的趋势,在纳米片质量分数为 0.50% 时达到最高值。说明一定质量分数的 Graphene 纳米片和 hBN 纳米片的掺入可以提高复合膜的离子交换容量,这是因为纳米片的掺入使复合膜平面空间尺寸收缩,增加了水化膜内  $-SO_3H$  的数量密度。但当纳米片质量分数升高到一定值后,纳米片的疏水性占据主导地位,导致复合膜中部分  $-SO_3H$  因为无法与  $H_2O$  接触而不能解离出  $H^+$ ,因此,IEC 值下降。另外,复合膜的 IEC 值均大于重铸 Nafion 膜,表明纳米片的掺入在一定程度上提高了复合膜的质子交换能力。

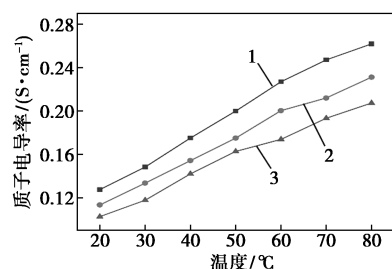
G-Nf 膜和 hBN-Nf 膜的质子电导率随温度的变化如图 8(a)和 8(b)所示。从图 8(a)和 8(b)中可以看出,复合膜的质子电导率表现出良好的温度依赖性,随着温度的升高其质子传输速率也相应增加。而在相同温度下,复合膜的质子电导率随纳米片质量分数的升高先上升后下降,并且在质量分数为 0.50% 时达到最大值,这与 IEC 值的变化趋势相同。由于质子在 Graphene 六元环和 hBN 六元环中的传输速度均高于在 Nafion 基体中的传输速度,所以 Graphene 和 hBN 与 Nafion 基体之间的质子传输路径相互连接,潜在地提高了复合膜的质子导电性<sup>[15]</sup>;但是复合膜中的纳米片质量分数升高到一定程度后会在膜内发生团聚从而阻挡了质子的传输,所以会导致质子电导率的下降。总的来说,Graphene 和 hBN 纳米片的掺入提高了复合膜的质子传输性能,且最佳掺入质量分数均为 0.50%。



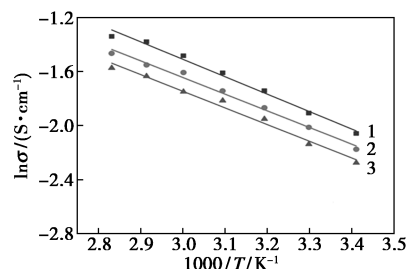
1—0.25G-Nf膜;2—0.50G-Nf膜;3—0.75G-Nf膜;  
4—1.00G-Nf膜;5—重铸 Nafion 膜  
(a) G-Nf膜的质子电导率随温度的变化情况



1—0.25hBN-Nf膜;2—0.50hBN-Nf膜;3—0.75hBN-Nf膜;  
4—1.00hBN-Nf膜;5—重铸 Nafion 膜  
(b) hBN-Nf膜的质子电导率随温度的变化情况



1—0.50G-Nf膜;2—0.50hBN-Nf膜;3—重铸 Nafion 膜  
(c) 0.50G-Nf膜、0.50hBN-Nf膜和重铸 Nafion 膜的  
质子电导率对比



1—0.50G-Nf膜;2—0.50hBN-Nf膜;3—重铸 Nafion 膜  
(d) 0.50G-Nf膜、0.50hBN-Nf膜和重铸 Nafion 膜的  
Arrhenius 曲线

图8 复合膜的质子电导率随温度的变化情况

最佳掺入质量分数下的 G-Nf 膜、hBN-Nf 膜和重铸 Nafion 膜的质子电导率如图 8(c) 所示。从图 8(c) 中可以看出,30℃时,0.50G-Nf 膜、0.50hBN-Nf 膜和重铸 Nafion 膜的质子电导率分别为 0.148、0.134 S/cm 和 0.118 S/cm,这与复合膜的 IEC 值有关。根据不同温度下膜的质子传导率计算了复合膜内质子传递的表观活化能,结果如图 8(d) 所示。从图 8(d) 中可以看出,0.50G-Nf 膜、0.50hBN-Nf 膜和重铸 Nafion 膜的活化能分别为 10.63、10.37 kJ/mol 和 10.21 kJ/mol,表明纳米片的掺入使质子传输能垒升高,证明 G-Nf 复合膜和 hBN-Nf 复合膜中质子的传输需要越过 Graphene 和 hBN 的能量势垒,并且 Graphene 的能量势垒高于 hBN<sup>[23]</sup>。

## 2.4 复合膜气氙分离性能

G-Nf 膜、hBN-Nf 膜和重铸 Nafion 膜的电解分离气氙结果如表 1 所示。

表1 复合膜气氙分离结果

质子膜	电解电流/A	初始氙水质量/g	终止氙水质量/g	初始氙水活度/(Bq·L <sup>-1</sup> )	终止氙水活度/(Bq·L <sup>-1</sup> )	氙回收率/%	气氙分离系数
0.25G-Nf	3	80.00	20.90	3.510×10 <sup>7</sup>	1.041×10 <sup>8</sup>	77.49	5.26
0.50G-Nf	3	80.00	20.01	3.510×10 <sup>7</sup>	1.102×10 <sup>8</sup>	78.53	5.73
0.75G-Nf	3	80.00	20.42	3.510×10 <sup>7</sup>	1.032×10 <sup>8</sup>	75.04	4.76
1.00G-Nf	3	80.00	20.88	3.510×10 <sup>7</sup>	1.033×10 <sup>8</sup>	76.83	5.10
0.25hBN-Nf	3	80.00	20.95	3.510×10 <sup>7</sup>	1.144×10 <sup>8</sup>	85.35	8.46
0.50hBN-Nf	3	80.00	20.29	3.510×10 <sup>7</sup>	1.141×10 <sup>8</sup>	82.46	7.11
0.75hBN-Nf	3	80.00	20.58	3.510×10 <sup>7</sup>	1.043×10 <sup>8</sup>	76.45	5.06
1.00hBN-Nf	3	80.00	20.51	3.510×10 <sup>7</sup>	1.041×10 <sup>8</sup>	76.06	4.97
重铸 Nafion	3	80.00	20.60	3.510×10 <sup>7</sup>	9.535×10 <sup>7</sup>	69.95	3.80

从表 1 中可以看出,G-Nf 膜和 hBN-Nf 膜的气氙分离系数均高于重铸 Nafion 膜,说明 Graphene 纳米片和 hBN 纳米片的掺入放大了 H<sup>+</sup> 和 T<sup>+</sup> 传输速率的差距,从而使气氙分离系数高于纯质子交换膜。

其中,G-Nf 膜在 Graphene 掺入质量分数为 0.50% 时获得氙回收率 78.53% 以及气氙分离系数

5.73,气氙分离系数约为重铸 Nafion 膜的 1.51 倍;而 0.25hBN-Nf 膜在所有参与测试的膜中获得了最高的氙回收率和气氙分离系数,分别为 85.35% 和 8.46,其气氙分离系数约为重铸 Nafion 膜的 2.22 倍。结果表明,低掺杂质量分数的 hBN-Nf 膜要比相同质量分数的 G-Nf 膜具有更优的气氙分离性

能,这首先是因为相较于质子只能穿过单层的 Graphene,单、双层 hBN 均可允许质子透过<sup>[24]</sup>;其次,Hu 等<sup>[24]</sup>的实验中,单层 Graphene、双层 hBN 和单层 hBN 分别产生了  $E$  为  $(0.78 \pm 0.03)$ 、 $(0.61 \pm 0.04)$  eV 和  $(0.3 \pm 0.02)$  eV 的质子传输势垒,说明相比于 Graphene 质子更容易穿过 hBN 进行传输。

Graphene 和 hBN 复合膜中质子与氚核之间传输速率差距的放大一定程度上提高了电解分离氘氚的分离系数,但仍与理论计算值有较大差距,表明氘氚分离系数的提高还需要后续工作进一步探索,比如电解温度、复合膜厚度以及催化剂载负方式等参数的调控。

### 3 结论

将二维 Graphene 纳米片和 hBN 纳米片分别添加到 Nafion 溶液中,通过浇铸法制备了复合质子交换膜,并对其结构、热稳定性、机械性能、质子电导率及氘氚分离性能进行了研究,具体结果如下:

(1) Graphene 纳米片和 hBN 纳米片因界面相互作用与 Nafion 基体紧密结合,并垂直于质子传输方向均匀分散于 Nafion 基体内。

(2) 纳米片的掺入并没有明显改变复合膜的热稳定性,但使复合膜的机械性能显著提高。

(3) 当 Graphene 纳米片和 hBN 纳米片质量分数均为 0.50% 时,复合膜在室温下获得最大 IEC 值和质子电导率,分别为 1.20 mol/kg、0.148 S/cm 和 1.01 mol/kg、0.134 S/cm,明显高于重铸 Nafion 膜的 0.90 mol/kg、0.118 S/cm。

(4) 当 hBN 纳米片质量分数为 0.25% 时,复合膜电解分离  $3.51 \times 10^7$  Bq/L 氘水约 60 h,获得了 85.35% 和 8.46 的氘回收率和氘氚分离系数。

### 参考文献

- [1] 马鸿宾.含氘废水浓缩技术[C]//中国核学会.中国核科学技术进展报告(第三卷)——中国核学会 2013 年学术年会论文集第 5 册(辐射防护分卷、核化工分卷).中国原子能出版社,2013:5.
- [2] 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.
- [3] 赵林杰,肖建成,龙兴贵,等.聚变能源中的氘化学与氘工艺研究进展及展望[J].核化学与放射化学,2019,41(1):40-59.
- [4] 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,2020,313(19):51-55.
- [5] Lozada-Hidalgo M, Hu S, Marshall O, et al. Sieving hydrogen isotopes through two-dimensional crystals[J]. Science, 2016, 351(6268):68-70.
- [6] 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, 8:15215.

- [7] Zhang Q, Ju M, Chen L, et al. Differential permeability of proton isotopes through graphene and graphene analogue monolayer[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2016, (7):3395-3400.
- [8] Seel M, Pandey R. Proton and hydrogen transport through two-dimensional monolayers[J]. 2D Materials, 2016, (3):025004.
- [9] Feng Y, Chen J, Fang W, et al. Hydrogenation facilitates proton transfer through two-dimensional honeycomb crystals[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2017, 8:6009-6014.
- [10] Shi L, Xu A, Chen G, et al. Theoretical understanding of mechanisms of proton exchange membranes made of 2D crystals with ultrahigh selectivity[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2017, (8):4354-4361.
- [11] Kroes J M H, Fasolino A, Katsnelson M I. Density functional based simulations of proton permeation of graphene and hexagonal boron nitride[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2017, (19):5813-5817.
- [12] Poltavsky I, Zheng L, Mortazavi M, et al. Quantum tunneling of thermal protons through pristine graphene[J]. The Journal of Chemical Physics, 2018, (148):204707.
- [13] An Y, Oliveira A F, Brumme T, et al. Stone-wales defects cause high proton permeability and isotope selectivity of single-layer graphene[J]. Advanced Materials, 2020, (32):2002442.
- [14] Fu W, Wang Y, Hu S, 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):4618-4624.
- [15] 卫飞,唐方东,刘佳煜,等.石墨烯优化固体聚合物电解质电渗析法分离氢同位素的模拟分析[J].核技术,2020,43(10):7.
- [16] Wei F, Xue X, Chu X, et al. Theoretical analysis of two-dimensional crystals on separation of hydrogen isotopes in solid polymer electrolyte (SPE) electrolysis[J]. Materials Today Communications, 2021, (29):102736.
- [17] Gul I, Yar M, Ahmed A, et al. Permeability of boron- and nitrogen-doped graphene nanoflakes for protium/deuterium ions[J]. RSC Advances, 2022, (12):3883-3891.
- [18] Xue X C, Chu X X, Deng K, et al. High hydrogen isotope separation efficiency: Graphene or catalyst? [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, (14):32360-32368.
- [19] Bukola S, Lang Y, Korzeniewski C, et al. Selective proton/deuteron transport through nafion | graphene | nafion sandwich structures at high density[J]. Journal of the American Chemical Society, 2018, (140):1743-1752.
- [20] Liu J M, Yu L W, Cai X K, et al. Sandwiching h-BN monolayer films between sulfonated poly(ether ether ketone) and nafion for proton exchange membranes with improved ion selectivity[J]. ACS Nano, 2019, (13):2094-2102.
- [21] 刘玉昆,黄群英,柳伟平,等.石墨烯复合膜制备工艺及其对氘氚的分离研究[J].现代化工,2022,42(11):189-193.
- [22] Soreefan A M, DeVol T A. Proportional counting of tritium gas generated by polymer electrolyte membrane (PEM) electrolysis[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2009, (282):517-521.
- [23] 刘佳煜,李华,秦来来,等.固体聚合物氘电解浓缩系统的性能研究[J].核技术,2018,41(4):040502.
- [24] Hu S, Lozada-Hidalgo M, Wang F, et al. Proton transport through one-atom-thick crystals[J]. Nature, 2014, (516):227-230.
- [25] 邢以晶,刘芳,张雅琳,等.质子交换膜燃料电池膜电极制备方法的研究进展[J].化工进展,2021,40(S1):281-290. ■