



Universiteit
Leiden
The Netherlands

Functionalizing monolayer graphene as a proton-selective membrane for direct methanol fuel cells

Zhang, W.

Citation

Zhang, W. (2023, December 6). *Functionalizing monolayer graphene as a proton-selective membrane for direct methanol fuel cells*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/3665978>

Version: Publisher's Version

License: [Licence agreement concerning inclusion of doctoral thesis in the Institutional Repository of the University of Leiden](#)

Downloaded from: <https://hdl.handle.net/1887/3665978>

Note: To cite this publication please use the final published version (if applicable).

总结

"膜"一词指的是一种具有小孔的薄膜,用于调节跨膜传输的特定功能。回顾膜的历史演变,直到20世纪80年代,膜才开始大规模使用,也就是在18世纪提出这一概念的三个多世纪后。一个关键时刻是成功控制孔径大小,从而实现有效的分离。目前,为了进一步提高膜的性能,我们正在寻找在更薄的膜中减小孔径的方法。在电化学系统中,优化能源使用/输出效率至关重要。然而,平衡选择性和电导率之间的关系是一个挑战,这妨碍了质子交换膜的发展。低维材料(LDMs),由于其在纳米甚至亚纳米尺度上的可控性,符合对更薄的膜和更窄的孔径的需求。

LDMs的进展揭示了一种新时代,人工膜可以以原子精度调节离子传输(第1章)。在直接甲醇燃料电池(DMFCs)背景下,一个允许选择性质子传输的大尺寸膜对于连接两个半反应至关重要。因此,DMFC是一个非常具有挑战性的设备,对膜提出了很高的要求。使用LDMs制作具有高质子选择性并保持高导度的现代质子选择性膜具有挑战性。传统的LDMs通常以纳米片或管状形式制备,当它们与聚合物基体组装成膜时,会引入额外的传输阻力,妨碍能源效率。为了解决这个问题,膜的厚度需要被最小化,理想情况下达到原子薄。石墨烯通过化学气相沉积(CVD)制备可达厘米尺度,因此被选择作为潜在的解决方案。然而,尽管石墨烯表现出出色的质子选择性,但其完美的单层晶体在DMFCs中的质子导度不足。因此,研究石墨烯中的缺陷生成以调整其质子导度和综合性能成为关键焦点。

等离子曝光作为一种简单的方法,可以蚀刻石墨烯晶格中的碳,形成空位缺陷(第2章)。通过研究不同等离子源(如氮和氩)的影响,以及不同的曝光条件,比如时间和功率,阐明了石墨烯性质的变化。有趣的是,这种方法使得可以分离出空位缺陷和掺杂剂,这为基于碳基催化剂的氧还原反应(ORR)催化剂的长期争论增添了新的证据。我们发现空位缺陷提高了ORR活性,无论氮掺杂剂是否存在,都可以降低过电位。氮掺杂剂在负电压下还改善了ORR电流。然而,在没有空位缺陷的情况下,氮掺杂剂增加了过电位。此外,氮掺杂剂增强了2电子通路的选择性,导致过氧化物的增加。这些发现不仅有助于更好地控制石墨烯中的缺陷生成,还为基于碳的ORR催化剂提供了有价值的见解。

为了制备一个使用最小离子聚合物含量的厘米级石墨烯膜,我们开发了一种涉及多孔支撑和少量离子聚合物以保护的方法(第3章)。在不同石墨烯样品之间观察到的质子/甲醇选择性和质子导度的变化突显了在获得最佳膜性能方面控制固有缺陷的重要性。此外,我们设计引入缺陷,以增加质子电导率同时保持质子选择性。这对于使石墨烯膜达到甚至超越聚合物膜的性能至关重要。

石墨烯的质量和引入缺陷对DMFC性能的影响,我们通过使用两种典型的石墨烯样品进行了进一步的研究,其中一种有多层补丁而另一种没有(第4章)。在低温下,单晶石墨烯(SCG)显示出比多晶石墨烯(PCG)更高的质子导度。然而,在高温下,SCG表现出更高的甲醇泄漏,表明其对操作条件的容忍性较低。在PCG上的多层补丁被发现可以稳定膜,有助于提高温度耐受性。引入缺陷的等离子体处理增加了SCG和PCG的质子导度。然而,有缺陷的SCG膜经历了更高的甲醇穿越,而有缺陷的PCG膜显示出较低的甲醇渗透和更高的功率输出。这些发

现突显了多层补丁在稳定石墨烯膜、提高温度耐受性和提供更高的质子/甲醇选择性方面的重要作用。在 DMFC 中通过控制 CVD 生长引入的多层补丁使膜具有更高的稳定性和质子选择性。

虽然等离子体诱导的石墨烯缺陷没有超过目前聚合物质子交换膜的质子导电度，我们进一步研究了一种磺酰基自由基处理石墨烯的方法（第 5 章）。结果显示，在室温下具有高度选择性的质子导电性（ $\sim 50 \text{ S cm}^{-2}$ ），并且在 DMFC 中的应用使其功率密度超过 Nafion 对照组的两倍（在 60 摄氏度下单位面积输出功率为 127 mW cm^{-2} ）。这些发现需要对在功能化石墨烯中负责这种高导度的反应和机制有进一步的了解。需要理论上的尝试来了解上述研究中通过 sp^3 扭曲的石墨烯进行质子传输的机制调整，以及功能性畸变几何和极性的重要性。极化二维膜也可能在控制离子迁移传输方面发挥至关重要的作用，包括更复杂的二维聚合物体系。

展望未来，以 LDMS 制成的膜的发展具有有希望的前景。尽管石墨烯和石墨烯类似的碳膜已经展示了它们在发展到厘米尺度方面的潜力，但需要探索新的二维膜，如最近报道的非晶碳膜。为这些膜设计基础结构将允许从最初阶段开始精确控制膜的性质。此外，涉及将分子共轭为较大膜的二维聚合物的进展为研究提供了一种令人期待的方向。