



Universiteit
Leiden
The Netherlands

Graphene transmembrane nanofluidic devices: fabrication strategies and ion transport

Kang, X.

Citation

Kang, X. (2025, November 20). *Graphene transmembrane nanofluidic devices: fabrication strategies and ion transport*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/4283179>

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/1887/4283179>

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

Samenvatting

Grafeen-nanofluidische transmembranaire apparaten:

fabricagebenaderingen en ionentransport

Deze scriptie onderzoekt de fabricage, stabilisatie en functionalisatie van een grafeen nanofluidisch apparaat voor ioneselectief transport. In vijf experimentele hoofdstukken behandelen we de belangrijkste uitdagingen bij het integreren van grafeen in praktische apparaten door strategieën te introduceren die de stabiliteit, schaalbaarheid en ionenselectiviteit verbeteren.

Fabricage-uitdagingen (Hoofdstuk 2): Deze studie evalueert systematisch mechanisch geëxfolieerd grafeen, bekend om zijn ongerepte kristalliniteit en het ontbreken van korrelgrensdefecten, voor gebruik in nanofluidische iontransportstudies die gericht zijn op het begrijpen van de fundamentele membraan eigenschappen van grafeen. Echter, het succespercentage bij fabricage en meting van deze apparaten is zeer laag. Dit onderzoek richt zich op het karakteriseren van verschillende faalverschijnselen, waaronder grafeenschade, slechte bevochtiging, contaminatie en delaminatie. Door statistische analyse van meer dan honderd apparaten identificeren we de factoren die tot falen leiden en stellen we geoptimaliseerde protocollen en oplossingen voor om de betrouwbaarheid en opbrengst te verbeteren, wat de weg vrijmaakt voor consistentere experimentele resultaten en robuustere datasets.

Stabilisatie van grafeen-nanofluidische apparaten (Hoofdstuk 3): Zoals besproken in hoofdstuk 2, ondervindt vrijstaand grafeen aanzienlijke stabiliteitsproblemen in waterige omgevingen, waarbij delaminatie de praktische toepassing in nanofluidica beperkt. Om dit probleem aan te pakken, is een pyreen-gebaseerde hechtlaag geïntroduceerd, die sterke π - π interacties met grafeen vormt en de hechting tussen grafeen en de chip aanzienlijk verbetert. Deze aanpak verhoogt het succespercentage van apparaten aanzienlijk, van slechts 4% tot 76.2%, en behoudt stabiliteit tot wel 11 dagen in elektrolyten. Deze studie benadrukt het belang van het voorkomen van delaminatie van het substraat, wat zorgt voor een langere operationele levensduur van grafeen nanofluidische apparaten voor toepassingen zoals sensoren, filtratie en moleculaire scheidingen.

Chemische functionalisatie voor selectief protonentransport (Hoofdstuk 4): Voortbouwend op hoofdstukken 2 en 3 hebben we stabiele grafeen-nanofluidische apparaten gerealiseerd. In dit hoofdstuk richten we ons op het gebruik van grafeen om ionenselectiviteit te bereiken. Van puur grafeen is echter bekend dat het slechts minimaal protontransport toelaat, voornamelijk via rimpels en plooiën. Om de

protongeleiding en-selectiviteit te verbeteren, hebben we grafeen covalent gefunctionaliseerd met 4-sulfonaatbenzeendiazonium. Dit functionalisatieproces creëerde nauwkeurig afgemeten poriën, sp^3 -gehybridiseerde ringen waaraan sulfonaatgroepen gebonden zijn, wat de lokale protonconcentraties verhoogde via elektrostatistische interacties en een Grotthuss-achtig hopmechanisme, terwijl sterische effecten de diffusie van kaliumionen beperkten. Hierdoor nam de protongeleiding toe van 0.08 S cm^{-2} in puur grafeen tot ongeveer 64 S cm^{-2} in het met sulfonaat-fenyl gefunctionaliseerde grafeen. Deze studie biedt een chemische functionalisatie voor het creëren van hoogselectieve en efficiënte protongeleidingsmembranen op basis van grafeen, wat kansen opent voor protonuitwisselingsmembranen en energietechnologieën.

Diazotisatie van poreus grafeen (Hoofdstuk 5): Zoals aangetoond in hoofdstuk 4 verbetert sulfonaat-fenyl-grafeen het protontransport. Omdat poreus grafeen, in vergelijking met puur grafeen, de ionenflux verder kan verhogen en de porieranden een hogere chemische reactiviteit vertonen, werd in deze studie poreus grafeen gemaakt via zuurstofplasmabehandeling, gevolgd door covalente functionalisatie met 4-SBD om de ionenflux en selectiviteit te verbeteren. Het resulterende gefunctionaliseerde poreus grafeen vertoonde selectiviteit voor monovalente ionen, met een H^+/K^+ selectiviteitsverhouding van 1.5 en een K^+/Cl^- selectiviteitsverhouding van ~ 76 onder een 10-voudige KCl-concentratie gradiënt. Deze grafeenmembranen presteren beter dan andere ion-selectieve membranen, zoals die gebaseerd op grafeenoxide en polymeren, zowel in ionenselectiviteit als in energieopwekkingsprestaties. Deze resultaten benadrukken het grote potentieel van grafeen voor toepassingen in energieopwekking en geavanceerde scheidingstechnologieën.

Grafeen nanoribbels via ultramicrotomie (Hoofdstuk 6): In dit hoofdstuk worden randgeoriënteerde, in breedte afstembare GNR's gefabriceerd via ultramicrotomie. Door monolaags grafeen in een polymeerhars in te bedden en de hoek van het mes tijdens het snijden aan te passen, realiseerden we nauwkeurige controle over de nanobandafmetingen (breedte en afstand tussen de randen). Deze opschaalbare techniek omzeilt de beperkingen van traditionele lithografie en biedt een platform om rand-specifieke chemie en kwantumbepaalde elektronische eigenschappen in grafeen nanobandsensoren te onderzoeken.

Vooruitzicht

Voortbouwend op de vooruitgang in dit proefschrift, komen er verschillende veelbelovende onderzoekslijnen naar voren voor de verdere ontwikkeling van technologieën gebaseerd op grafeen:

1. Invloed van hechtlagen: Hoewel pyreen-gebaseerde hechtlagen de stabiliteit

aanzienlijk verbeteren via π - π interacties, moet hun invloed op de in het vlak doping en transporteigenschappen van grafeen zorgvuldig worden geëvalueerd. Het door ons gebruikte pyreen-functionaliseringsproces dat wij hebben gebruikt, vormt meerdere lagen en kan daarbij ongewenste dopingeffect veroorzaken die de ladingsdragerconcentratie en mobiliteit in het grafeenmembraan beïnvloeden. Daarnaast moeten mogelijke geleidende paden door de pyreenlagen zelf worden gekarakteriseerd om hun impact op het transport door het membraan volledig te begrijpen. Systematisch onderzoek, met onder andere poort-afhankelijke elektrische metingen, dikte-gecontroleerde hechtlagen en metingen van het oppervlaktepotentiaal, is essentieel om de verbeterde stabiliteit los te koppelen van mogelijke elektronische modificaties.

2. Theoretische inzichten: Hoewel sulfofenyl-gefunctionaliseerd grafeen een opmerkelijke toename in protongeleiding vertoont (van 0.08 tot 64.2 S cm⁻²), vereisen de onderliggende mechanismen nader onderzoek. De verhoogde protongeleiding kan voortkomen uit meerdere synergetische fenomenen: verbeterde oppervlakkige hydrofiliteit, introductie van negatieve lading via sulfonaat-groepen, de vorming van sp³-gestructureerde defecten en mogelijke elektronische doping. Momenteel kunnen we niet precies vaststellen welke factor (of combinatie van factoren) het meest verantwoordelijk is voor de verbeterde geleiding. Toekomstig onderzoek moet zich richten op het zorgvuldig isoleren van deze individuele factoren, onder andere met behulp van geavanceerde theoretische simulaties om de mechanismen achter protonpermeatie beter te begrijpen.

3. Gedetailleerde karakterisering van gefunctionaliseerd grafeen: Hoewel Ramanspectroscopie de vorming van sp³-defecten bevestigt, ontbreekt nog gedetailleerde beeldvorming en inzicht op de structuur van gefunctionaliseerd grafeen. Belangrijke uitdagingen zijn het visualiseren van sp³-defecten op atomaire resolutie, het in kaart brengen van de verdeling van sulfofenylgroepen en het kwantificeren van de correlatie tussen grafdichtheid en ionentransport. Geavanceerde technieken zoals TEM op atomaire resolutie, FTIR-spectroscopie en tipversterkte Raman kunnen nanoschaal-inzichten bieden. Aanvullende oppervlakte-analyse en in-situ transportmetingen, gecombineerd met simulaties, zullen helpen om ontwerpprincipes te formuleren voor geoptimaliseerde membranen. Het overwinnen van deze karakteriseringsbeperkingen zal gerichte ontwikkeling van grafeenmembranen met nauwkeurig afgestemde ionselectiviteit en geleiding mogelijk maken.

4. Functionalisatiestrategieën: Het verkennen van verschillende chemische functionalisatiemethoden biedt aanzienlijke mogelijkheden om grafeenmembranen te ontwerpen met op maat gemaakte ionpermeabiliteit. Strategische modificatie van de oppervlaktechemie kan de ionselectiviteit verfijnen, met name voor scheidingen

van vergelijkbaar grote ionen (bijv. Na^+/K^+ of $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$). Zowel covalente (bijv. diazonium, aryl) als niet-covalente (bijv. π -gestapelde, elektrostatisch) modificatieroutes moeten systematisch worden geëvalueerd om structuureigenschapsrelaties vast te stellen. Daarnaast moet de correlatie tussen ionentransport en de mate van functionalisatie, inclusief reactietijd en kinetiek, verder worden onderzocht.

5. Fabricage-uitdagingen en optimalisatie van grafeennanobanden: Hoewel de nanoskiving-techniek veelbelovend is voor de opschaalbare productie van grafeennanobanden (GNR's), beperken huidige fabricageproblemen de productie van GNR's met breedtes onder 100 nm. Het verkleinen van de breedte tot onder 100 nm is cruciaal om de bandgap van grafeen te openen, wat toepassingen mogelijk maakt in elektronische apparaten, opto-elektronica en logische schakelingen. De harsmatrix die momenteel wordt gebruikt bij nanoskiving kan echter niet worden gesneden tot onder 100 nm zonder dat de film continu blijft. Bovendien resulteert de zwakke binding tussen hars en grafeen in slechte hechting, waardoor grafeen loskomt tijdens het snijden op deze dunne diktes. Het ontwikkelen van een hars met sterkere hechtingseigenschappen is daarom essentieel om het volledige potentieel van grafeennanobanden te benutten.