

# 石墨烯类二维材料的质子输运特性\*

王奉超 吴恒安<sup>†</sup>

(中国科学技术大学近代力学系 中国科学院材料力学行为和设计重点实验室 合肥 230026)

2015 - 05 - 01 收到

<sup>†</sup> email: wuha@ustc.edu.cn

DOI: 10.7693/wl20150705

石墨烯作为一种最典型的二维材料,自2004年问世以来在各个领域均得到了广泛的关注,很快地成为科学研究的焦点<sup>[1,2]</sup>。跟石墨烯类似的二维材料还包括氮化硼(hexagonal boron nitride, hBN)及二硫化钼(molybdenum disulphide, MoS<sub>2</sub>)等等。它们的共同点是,原子在二维平面内按照六角形网状结构排布,垂直于该平面方向上只有一个原子层的厚度(单层二硫化钼是三层原子的厚度)。近期研究发现,氧化石墨烯薄膜不仅具有隔气透水的特殊性能<sup>[3]</sup>,而且在离子过滤及输运方面,表现出灵敏的尺寸选择性和超级快速的特点<sup>[4]</sup>。另一方面,实验研究表明,完美的石墨烯片可以阻止包括最小的单原子气体分子——氢气在内的所有气体穿过<sup>[5]</sup>。之前的理论计算表明,质子要穿过完美石墨烯需要克服较大的能垒,或者说,需要非常长的时间<sup>[6]</sup>。然而最近的研究成果表明,石墨烯等二维材料可以作为良好的质子传导膜<sup>[7]</sup>。这些新发现不仅在基础科学研究方面展现出独特的创新意义,而且将在工业应用层面上引领新的技术革命浪潮。

中国科学技术大学吴恒安课题组同英国曼彻

斯特大学安德烈·海姆课题组合作,研究了石墨烯等二维材料的质子输运特性。实验结果发现,质子可以通过单层的石墨烯和氮化硼。常温下,单位面积石墨烯的质子传导率约为5 mS/cm<sup>2</sup>,而单层氮化硼的质子传导率约为100 mS/cm<sup>2</sup>。双层或三层的氮化硼薄膜也可以允许质子通过,但是传导率会随着层数的增加而降低。对于单层二硫化钼、双层的石墨烯或者更厚的氮化硼薄膜,质子均无法通过。在研究质子通过二维纳米材料之前,已经通过一系列的实验排除了这些二维纳米材料存在缺陷的可能。

质子能否通过不同的二维纳米材料,可以通过其电子云密度分布来解释。如图1所示,我们采用密度泛函理论分别计算了单层的石墨烯、氮化硼及二硫化钼的电子云密度分布。在石墨烯中,碳原子以 $sp^2$ 杂化轨道组成六角形晶格,外层电子也主要呈六角形网状分布。而对于单层的氮化硼,虽然硼、氮原子排布也是六角型晶格,但是由于硼氮键的极化,会在氮原子周围出现局部的电子分布增强。从图1中可以看出,在单层的石墨烯以及氮化硼中,存在电子云密度较低的

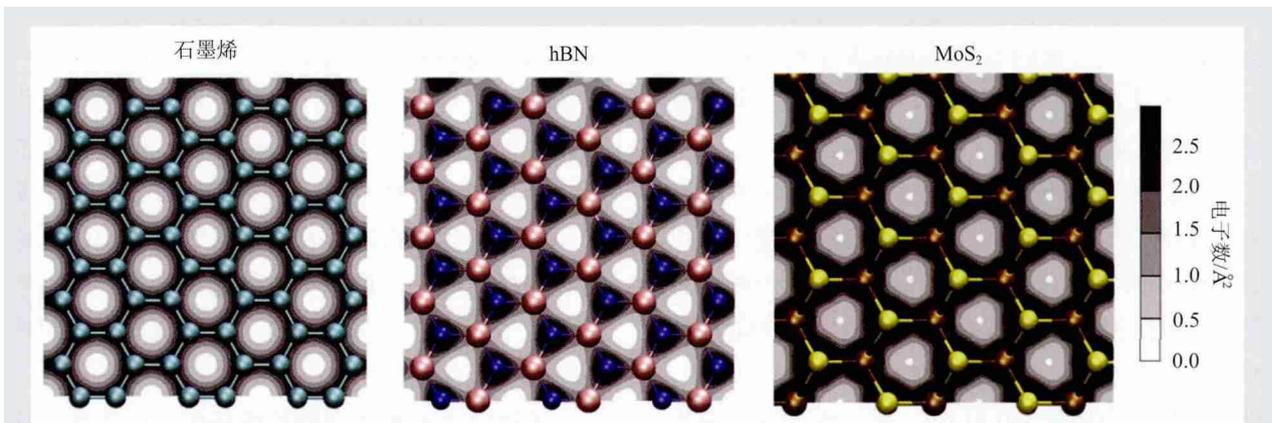


图1 典型的二维材料结构示意图及其电子云密度分布

\* 国家自然科学基金(批准号: 11172289)资助项目

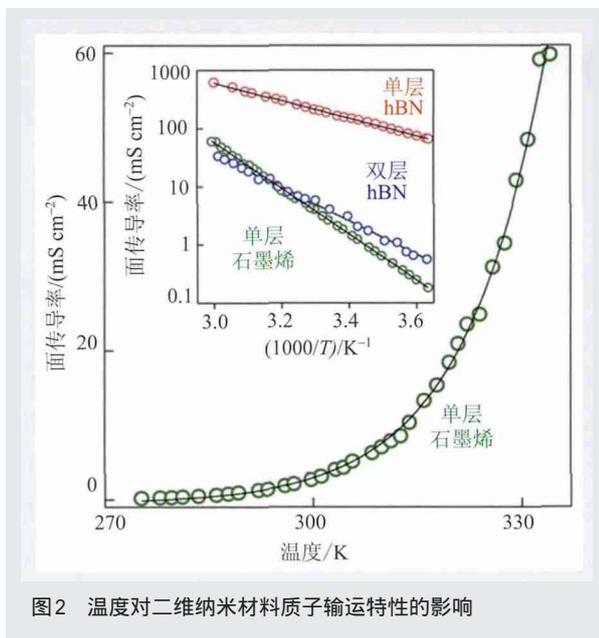


图2 温度对二维纳米材料质子运输特性的影响

“孔洞”。而且，二维氮化硼中的电子云密度分布要比石墨烯更加“稀疏”。所以在实验中同样的偏压下，质子通过二维氮化硼所得到的电流更大，即氮化硼的质子传导率更高。对于单层的二硫化钼来说，实际上硫原子和钼原子分别分布在三个原子层中。其原子比较大，而且外层电子数多，这样导致单层二硫化钼的电子云分布更加致密，不利于质子的穿透。双层或三层的氮化硼薄膜是以AA堆垛结构存在的，中间孔隙在垂直方向上是对齐的，因此为质子穿透提供了通道。而多层的石墨烯是AB堆垛形式，即上一层石墨烯六元环的中心对准的是下一层石墨烯的碳原子。这样的话，一层石墨烯中电子云密度分布较低的孔洞就被临近一层的石墨烯的碳原子所阻挡，所以质子无法穿过双层石墨烯，而可以通过双层或三层的氮化硼。

我们进一步研究了温度对质子运输特性的影响，发现二维材料的质子传导率随温度变化呈现出Arrhenius指数函数关系，如图2所示。对于石墨烯，根据实验结果可以估算出质子穿越的能垒是0.78 eV。而对于单层的氮化硼，其能垒是0.30 eV，双层氮化硼的能垒为0.61 eV。第一性原理计算也给出了类似的趋势，但是在数值上有所差异。可能的原因是，实验环境中的Nafion膜和水将对质

子的运动产生影响，而计算机模拟是针对真空环境中的质子穿透二维材料进行的。从图2中的插图还可以看出，二维纳米材料单位面积的质子传导率与温度的倒数成反比，即温度越高，其质子传导率越高。单层石墨烯比单层氮化硼对温度影响更加敏感。众所周知，石墨烯在400℃高温环境中也是稳定的。而按照图2插图可以推算出，在250℃时，单层石墨烯的质子传导率高达1000 mS/cm<sup>2</sup>。

研究还发现，如果在氮化硼和石墨烯等二维材料表面溅射少量的铂等金属作为催化剂，质子传导率有显著提升。特别的对于单层氮化硼来说，添加铂之后，其质子传导率达到3000 mS/cm<sup>2</sup>。这跟该单层氮化硼薄膜不存在时测得的质子传导率很接近，意味着此时单层的氮化硼薄膜对质子没有明显的阻碍效应。

二维纳米材料的质子运输特性得到了学术界的极大关注。笔者注意到，近期美国西北大学的Geiger团队研究了含有缺陷的石墨烯的质子运输<sup>[8]</sup>。在水溶液中，不加偏压的情况下，含缺陷的石墨烯允许大量的质子通过。而且，缺陷处不同的分子基团对质子通过有选择性。

氮化硼和石墨烯等二维纳米材料优异的质子运输特性，表明它们在燃料电池领域具有广阔的应用前景。质子传导膜是质子交换膜燃料电池的核心部件。质子交换膜燃料电池以含氢燃料(氢气、甲醇等)与空气作用，将化学能转化成电能。因其具有能量转换率高、绿色环保等优点，已在航天飞机、太空飞船、潜艇等方面得到了重要应用，未来也将有望成为电动汽车、智能手机等产品的电力供给装置。质子交换膜燃料电池在工作过程中，首先氢分子在阳极端催化剂的作用下被氧化为质子，并释放电子。然后质子通过质子交换膜被输送到阴极端。释放出来的电子也经电路达到阴极，这一过程产生电流提供电力。最后质子、电子、加上由阴极端输送来的氧气，经阴极催化而生成水。

通过以上对质子交换膜燃料电池的工作原理的介绍可以看出，实际应用中要求质子传导膜不仅具有较高的质子传导率，而且还能对燃料和产

物进行有效的屏蔽，即只允许质子通过而阻止水及甲醇等物质的渗透。同时，还需要具有较高的化学稳定性、热稳定性和足够的机械强度。目前来说，燃料电池中最常用的质子传导膜是杜邦公司生产的Nafion膜。而其面临的一个主要瓶颈就是存在燃料渗透问题，这会降低燃料电池发电效率和使用的持久性。为了减少燃料渗透，不得不增加质子传导膜的厚度，但是质子传导率也随之下降。基于本文介绍的研究成果，石墨烯和氮化硼具有质子传导性高、化学稳定性及热稳定性好等优势，而且能有效隔断氢气、甲醇和水等物质

的运输，可以作为燃料电池中的质子传导膜。从而使得燃料电池中的质子传导膜更轻薄、更高效，而且解决了燃料渗透这一难题。这将极大地增强燃料电池的竞争力和拓展燃料电池的应用前景。

该研究成果发表在 *Nature* 杂志上<sup>[7]</sup>。同期的 *Nature* 新闻视点栏目也对该成果进行了重点评论和展望<sup>[9]</sup>。麻省理工学院的 Rohit Karnik 教授在评论中指出，质子传导膜是质子交换膜燃料电池的核心所在，本项研究取得的突破性进展在理论上已经达到美国能源部设定的2020年质子交换膜输运性能目标。

### 参考文献

- [1] Novoselov K S ,Geim A K ,Morozov S V *et al.* *Science* ,2004 , 306 :666  
 [2] Geim A K ,Novoselov K S. *Nature Materials* ,2007 ,6 :183  
 [3] Nair R R ,Wu H A ,Jayaram P N *et al.* *Science* ,2012 ,335 :442  
 [4] Joshi R K ,Carbone P ,Wang F C *et al.* *Science* ,2014 ,343 :752  
 [5] Bunch J S ,Verbridge S S ,Alden J S *et al.* *Nano Letters* ,2008 ,8 :

- 2458  
 [6] Miao M ,Nardelli M B ,Wang Q *et al.* *Physical Chemistry Chemical Physics* ,2013 ,15 :16132  
 [7] Hu S ,Lozada-Hidalgo M ,Wang F C *et al.* *Nature* ,2014 ,516 :227  
 [8] Achtyl J L *et al.* *Nature Communications* ,2015 ,6 :539  
 [9] Karnik R N. *Nature* ,2014 ,516:173

## 胶子解救质子自旋危机

四分之一世纪以来，物理学家一直面临着关于质子和中子自旋的困扰：组成它们的夸克(组分夸克)的自旋只占它们总自旋的一小部分。阿根廷和德国的物理学家分析了相对论重离子对撞机产生的数据，提出所丢失的自旋可能来自将夸克束缚在一起的胶子。

自旋是质子和中子(统称核子)的一种性质。在上世纪80年代之前，物理学家一直认为质子和中子的自旋(都等于1/2)是它们的自旋为1/2的三个组分夸克的自旋之和。其中2个夸克自旋的方向与第3个夸克的自旋方向相反。但是一系列实验却发现，夸克的自旋贡献只占核子自旋的一小部分，这就是所谓的自旋危机。实验中用自旋极化的电子束或 $\mu$ 子束轰击含有自旋极化的核子的靶。其物理思想是比较束中的粒子自旋轴与靶中核子的自旋轴方向在相同与方向相反的两种条件下，束中粒子被偏转的情况。这些散射实验的结果显示，核子自旋中来自组分夸克的贡献不超过25%，这意味着物理学家们不能确定质子和中子是从哪里获得自旋的。

一种可能性是来自使夸克结合在一起的胶子。胶子是在夸克之间交换强力相互作用的粒子。由于胶子

### 物理新闻和动态

不参与电磁相互作用，研究夸克自旋的实验不能测量胶子的性质，为此研究人员转向Brookhaven国家实验室的相对论重离子对撞机RHIC。在RHIC上，使两束质子对撞，一个质子中的胶子可以通过强力与另一个质子中的夸克相互作用。

在最近的一项工作中，一个阿根廷的理论小组分析了RHIC上的STAR和PHENIX实验几年来所积累的数据。并与他们提出的理论模型行了比较。该模型可预言携带有一部分质子碰撞中的动量的胶子的自旋方向。

研究人员在5年前对少量数据分析没有得到任何结果。而这次的分析结果却发现，胶子自旋的确与质子自旋方向相同，而不是相反。实际上，他们估计胶子可以为质子提供一半的自旋。这是首次获得关于胶子对质子自旋有很大贡献的证据。研究者认为，还需要对更高能量的质子—质子对撞实验数据进行分析。在新一代的非常高能量的电子—质子对撞机上的实验可能使物理学家们能够研究另一种质子自旋的来源，即夸克与胶子轨道角动量对质子自旋的贡献。有关论文发表在 *Phys. Rev. Lett.* , 2014 , 113 : 012001 上。

(周书华 编译自 *Physics World News* , 11 July , 2014)