

Diss. ETH No. 27315

Synthesis of Nanoporous Graphene Membranes for Separation

A dissertation submitted to
ETH ZÜRICH

for the degree
DOCTOR OF SCIENCES

presented by

Karl-Philipp Schlichting

MSc. Mechanical Engineering ETH Zürich

born February 9, 1990
citizen of Germany

Doctoral Committee

Prof. Dr. Dimos Poulikakos, examiner

Prof. Dr. Patrick Jenny, co-examiner

Prof. Dr. Aleksandra Radenovic, co-examiner

2021

Abstract

Separation of fluid mixtures with the help of membranes occurs ubiquitously in nature and technology. However, the membranes typically limit processes due to inefficient transport, and improving transport efficiency is conventionally targeted by reducing membrane thickness. By this rationale, the ideal membrane thickness is only a single atomic layer thin. Graphene, the single atomic layer thin material, thus, together with its high stability and flexibility, promises to be the ultimate membrane material.

Since pristine graphene is practically impermeable to all species down to a single molecular size, pores in the crystal are required to transform the barrier into a membrane. Early research has focused on finding methods to perforate graphene and study the transport properties; however, no available process has proven to meet all demands for practical applications, and various questions regarding the transport physics remain unsolved. The limited understanding and fabrication methods prevent the application of graphene membrane outside research-based environments, such that graphene membranes could not yet live up to their promises.

This Thesis aims to solve some of the standing issues to understand transport at the fundamental level better and move graphene membranes closer to applications.

First, the thickness paradigm that aims for ever-thinner membranes irrespective of application is challenged. Double-layer graphene membranes containing pores with diameters from ≈ 6 to 1000 nm are synthesized to investigate liquid permeation over a wide range of viscosities and pressures. Pressure driven flow across these atomically thin membranes follows the prediction of Sampson's formula, with permeation being independent of membrane thickness, due to viscous dissipation-limited permeation at the pore entrance. Atomic layer deposition (ALD) is utilized to increase the membrane thickness, and it is found that membranes with aspect ratios up to above one transport similarly efficient as atomically thin membranes, since up to these aspect ratios, the entrance resistance still dominates. Furthermore, ALD coating reduces membrane fouling and thus increases membrane lifetime. The permeation limitation is universal for porous materials and sets an upper bound to viscous transport. The results imply that membranes with near-ultimate permeation should feature rationally selected thicknesses based on the target solute size and introduce a proper perspective to the pursuit of ever-thinner membranes.

On the problem of membrane manufacturing, this Thesis proposes a novel approach to overcome limitations of state-of-the-art graphene membrane fabrication processes: a dry, facile, and scalable process introduces atomic defects by design, followed by selective etching of graphene edge atoms allows to controllably expand the nanopore dimensions from sub-nm to 5 nm. The attainable average pore sizes at 10^{15} m^{-2} pore density promise applicability to various separation applications.

This fabrication process allowed investigating the gas permeation and separation mechanisms of graphene nanopores. It is found that these membranes display molecular sieving at high membrane permeance for the smallest pores (H_2/CH_4 separation factor = 9.3; H_2 permeance = 3370 gas permeation units (GPU)) and smoothly transition to effusion at unprecedented permeance (H_2/CH_4 separation factor =

3.7; H_2 permeance = 10^7 GPU), when expanding the pore sizes from sub-nm to 5 nm.

Single gas, mixture gas, and pressure studies reveal the presence of interweaved transport phenomena of pore chemistry, surface flow, and gas molecule momentum transfer. The scalable graphene membrane fabrication approach in combination with sub-5 nm pores opens a new route employing 2D membranes to study gas transport and effectively paving the way to industrial applications.

Last, the developed pore synthesis approach is adapted to be compatible with low-cost and scalable graphene membrane supports and overall feasibility for roll-to-roll integration. It is demonstrated that up to 5 cm²-sized graphene membranes can be fabricated on porous polymeric support, with the etching-free transfer of the graphene from its growth catalyst. Reducing partially oxidized copper surfaces is key for successful electrochemical delamination, and the reduction of membrane defects was achieved by an optimized fabrication protocol and creating double-layer graphene membranes. Analytical flow modeling is utilized, predicting the large-scale membrane to be promising for nanofiltration applications when pores are introduced. Oxygen plasma exposure was identified as a promising approach to nucleate nanoscale defects in graphene for subsequent pore expansion, and additionally, proof-of-concept, controlled growth of graphene nanopores on its synthesis substrate is achieved.

Zusammenfassung

Die Trennung von fluiden Mixturen mithilfe von Membranen passiert allgegenwärtig in Natur und Technologie. Membranen sind jedoch typischerweise der limitierende Prozessschritt, da Transport durch Membranen ineffizient ist, und daher ist es da üblicherweise Ziel den Transport durch Membranen zu verbessern, indem die Membrandicke verringert wird. Dieser Überlegung folgend, bestünde die ideale Membran lediglich aus einem eine Atomlage dünnen Material. Graphen, das eine Atomlage dünne Material, ist daher, gemeinsam mit seiner Stabilität und Flexibilität, möglicherweise das ultimative Membranmaterial. Perfektes Graphen ist jedoch praktisch undurchlässig für jedwedes Moleküle inklusive einzelner Moleküle; daher sind Poren im Graphen notwendig, um die perfekte Barriere in eine Membran umzuwandeln. Frühe Studien haben sich darauf fokussiert Methoden zu entwickeln, um Graphen zu durchlöchern und anschliessend die Transporteigenschaften zu untersuchen. Allerdings hat bisher kein Prozess gezeigt alle Bedingungen für die praktische Anwendung zu erfüllen und diverse Fragen bezüglich der Transportphysik verbleiben unbeantwortet. Das limitierte Verständnis und Herstellungsmethoden verhindern die Anwendung von Graphen ausserhalb zu Forschungszwecken, sodass Graphenmembranen bisher ihren Erwartungen nicht gerecht werden konnten.

Diese Dissertation zielt darauf ab einige der bestehenden Probleme zu lösen und die Transport auf fundamentaler Eben besser zu verstehen sowie Graphenmembranen näher in Richtung Anwendung zu bewegen.

Zuerst wird das Paradigma der immer dünneren Membranen, unabhängig der Anwendung, herausgefordert. Doppelschichtgraphenmembranen mit Porendurchmessern beim Bereich von ≈ 6 bis 1000 nm werden hergestellt um Flüssigkeitstransport über einen weiten Bereich von Viskositäten und Drücken zu untersuchen. Druckgetriebene Strömungen durch diese atomar dünnen Membranen folgt den Vorhersagen von Sampson's Modell, mit einer Permeation die Unabhängig von der Membrandicke ist, da der Transport durch viskose Dissipation vor der Pore limitiert ist. Atomlagenabscheidung (ALD) wird benutzt um die Membrandicke zu erhöhen und es zeigt sich, dass Membranen über zu einem Längenverhältnis von eins weiterhin vom Eintrittswiderstand limitiert sind. Desweiteren wird gezeigt, dass ALD die Membranverschmutzung reduziert und somit die Lebensdauer der Membranen erhöhen kann. Die Permeationslimitierung ist universell und gilt fuer jedwedem Material und setzt ein oberes Limit für die Permeation von viskosem Transport. Die Ergebnisse implizieren, dass Membranen mit nahezu ultimativer Permeation eine rational gewählte Dicke besitzen sollten, basierend auf der Grösse des Filtrats und geben damit dem Streben nach immer dünneren Membranen eine korrekte Perspektive.

Seitens der Herausforderungen der Membranherstellung, stellt diese Forschungsarbeit einen neuen Prozess der Membranherstellung vor, welcher die Limitierungen der bisherigen Technologies überwindet: ein trockener, simpler, und skalierbarer Prozess fügt atomar kleine Defekte in das Graphen, welche nachfolgend mithilfe selektivem Ätzens von Graphenrandatomen kontrollierbar die Nanoporengrössen von sub-nm bis auf 5 nm Durchmesser erweitert. Die erreichten durchschnittlichen Porengrössen zusammen mit Porendichten von $1 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ sind vielversprechen für den Einsatz in verschiedenen Separationsanwendun-

gen.

Der Herstellungsprozess erlaubt es ausserdem die Mechanismen der Gaspermeation und - Trennung von den Graphennanoporen zu untersuchen. Es wird gezeigt, dass die Membranen als Molekularsieb mit hoher Permeation fungieren (H_2/CH_4 Separationsfaktor = 9.3; H_2 Permeation = 3370 Gaspermeationseinheiten (GPU)) und stufenlos zur Effusion übergehen mit bisher unerreichter Permeation (H_2/CH_4 Separationsfaktor = 3.7; H_2 Permeation = 10^7 GPU), wenn sich die Porengrösse von sub-nm auf 5 nm ausweitet.

Einzelgas-, Mischgas-, und Druckstudien zeigen das verwobene Zusammenspiel von Porenchemie, Oberflächenströmung, und Impulsaustausch der Gasmoleküle. Der skalierbare Graphenmembranherstellungsprozess eröffnet einen neuen Weg 2D Membranen für Gastransportstudien anzuwenden und legt den Grundstein für industrielle Anwendungen.

Zuletzt wird der entwickelte Porensyntheseprozess angepasst, damit er mit günstigen und skalierbaren Graphenunterstützungsmembranen kompatibel ist und um die Möglichkeit für Rolle-zu-Rolle-Verfahren zu eröffnen. Es wird gezeigt, dass Membranflächen von bis zu 5 cm^2 auf einer porösen Polymerunterlage hergestellt werden können, die mit Hilfe eines ätzfreien Prozesses von Wachstumskatalyst entfernt werden können. Die Reduktion von partiell oxidiertem Kupfer ist kritisch für eine erfolgreiche elektrochemische Ablösung und die Verringerung von Membrandefekten wurde mit Hilfe einer Herstellungsoptimierung erreicht und mit Hilfe von Doppelschichtgraphenmembranen. Analytische Strömungsmodellierung wird genutzt und es wird vorausgesagt, dass die grossflächigen Membranen vielversprechend für Nanofiltrationsanwendungen sind, sobald die Poren haben. Das Aussetzen der Membrane von Sauerstoffplasma wird als Methode identifiziert um kleine Defekte in die Membranen einzufügen, um diese anschliessend auszuweiten. Des Weiteren wird per Proof-of-Concept gezeigt, dass es möglich ist Graphenporen auch kontrolliert auf dem Wachstumskata-