

二维材料中的氢隧穿研究进展

辛延波 胡琪 牛栋华 郑晓虎 时洪亮 王玫 肖志松 黄安平 Zhang Zhi-Bin

Research progress of hydrogen tunneling in two-dimensional materials

Xin Yan-Bo Hu Qi Niu Dong-Hua Zheng Xiao-Hu Shi Hong-Liang Wang Mei Xiao Zhi-Song  
Huang An-Ping Zhang Zhi-Bin

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 66, 056601 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.056601

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.056601>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I5>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

悬浮二维晶体材料反射光谱和光致发光光谱的周期性振荡现象

Periodic oscillation in the reflection and photoluminescence spectra of suspended two-dimensional crystal flakes

物理学报.2016, 65(13): 136801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.136801>

金属纳米薄膜在石墨基底表面的动力学演化

Dynamical evolution study of metal nanofilms on graphite substrates

物理学报.2016, 65(3): 036804 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.036804>

石墨烯等离激元的光学性质及其应用前景

Optical properties of graphene plasmons and their potential applications

物理学报.2015, 64(10): 106801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.106801>

硅晶体表面石墨烯褶皱形貌的分子动力学模拟研究

Molecular dynamics study of ripples in graphene monolayer on silicon surface

物理学报.2015, 64(1): 016804 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.016804>

## 综 述

## 二维材料中的氢隧穿研究进展\*

辛延波<sup>1)</sup> 胡琪<sup>1)</sup> 牛栋华<sup>1)</sup> 郑晓虎<sup>2)</sup> 时洪亮<sup>1)</sup> 王玫<sup>1)</sup> 肖志松<sup>1)</sup>  
黄安平<sup>1)†</sup> Zhang Zhi-Bin<sup>3)</sup>

1) (北京航空航天大学物理科学与核能工程学院, 北京 100191)

2) (北京大学物理学院, 量子材料科学中心, 北京 100871)

3) (Department of Engineering Sciences, Uppsala University, SE-75121, Uppsala, Sweden)

(2016年10月29日收到; 2016年12月7日收到修改稿)

石墨烯、石墨烯衍生物以及类石墨烯材料通常具有致密的网状晶格结构, 研究表明这类材料对分子、原子和离子具有很强的阻挡性. 然而对于不同形态的氢粒子(原子、离子、氢气分子)是否能够隧穿二维材料仍然存在很多科学争议, 并已成为目前科学研究的一个热点. 本文综述了氢隧穿二维材料的研究进展, 介绍了不同结构氢粒子隧穿二维材料体系的特点, 阐述了氢粒子隧穿不同质量石墨烯和类石墨烯材料时所需要逾越的势垒高度, 并对比了其跃迁的难度. 讨论了从二维材料本身出发, 降低氢隧穿势垒大小和改变环境对氢隧穿过程的影响, 实现氢粒子隧穿二维材料. 最后展望了氢隧穿二维材料在实际应用中可能存在的问题及未来的研究方向.

**关键词:** 二维材料, 氢隧穿, 量子微扰

**PACS:** 66.35.+a, 68.65.Pq, 88.30.pd

**DOI:** 10.7498/aps.66.056601

## 1 引 言

作为自然界最小的元素, 氢具有很强的穿透性, 几乎可以穿过所有材料, 这一方面为氢能源利用提供了方便<sup>[1,2]</sup>, 但是同时也为材料的稳定性带来了困扰<sup>[3]</sup>. 以石墨烯为代表的二维材料家族一般具有质量轻、化学以及热稳定性高、机械强度大等优点, 近年来在各个领域得到了广泛研究. 目前可以通过微机械分离和化学气相沉积等方法, 得到大面积高质量的石墨烯<sup>[4,5]</sup>和二硫化钼等<sup>[6]</sup>二维材料, 这为实现大规模工业应用提供了可能. 在二维平面内这些二维材料的原子按照六角形网状结构排布, 垂直方向上只有一个原子层的厚度(单层二硫化钼是三个原子层厚度). 此外, 石墨烯衍生物如氧化石墨烯(GO)和黄酸化的氧化石墨烯(SGO),

在石墨烯碳原子上附着有羟基、羧基和环氧基等含氧基团能够调控材料的亲水性和疏水性<sup>[7]</sup>. 这些材料均具有网状晶格结构, 能够阻碍包括分子、原子和离子在内的所有微观粒子隧穿<sup>[8]</sup>. 研究表明, 完整的石墨烯结构能够阻挡包括氢分子在内所有的气体分子隧穿<sup>[9-11]</sup>. 氧化石墨烯具有隔气透水的功能<sup>[12]</sup>, 对离子具有灵敏的选择透过性<sup>[13]</sup>. 理论计算得出, 完整的二维材料对氢原子和质子具有很强的阻挡作用<sup>[14]</sup>. 然而最近实验发现质子可以轻松穿越石墨烯等二维材料<sup>[15-17]</sup>, 而且通过对这些二维材料进行处理(化学修饰、缺陷诱导等), 能够调控其对原子或者分子的选择透过性<sup>[1,8-18]</sup>.

这些研究表明二维材料作为选择性透过薄膜或者钝化材料, 具有较高的应用价值. 因此氢等小直径粒子在准二维、类二维材料中隧穿特性的研究,

\* 国家自然科学基金(批准号: 51372008, 11574017, 11574021, 11604007)和北京市科学技术委员会专项计划(批准号: Z16110000216149)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: aphuang@buaa.edu.cn

也自2004年二维材料陆续问世以来迅速成为科学研究热点<sup>[19]</sup>. 例如, 质子传导膜是燃料电池的核心部件, 需要较高的质子传导性, 同时还要阻挡燃料渗透. 现在应用比较多的是商用Nafion膜<sup>[20]</sup>, 这种膜结构存在燃料泄漏问题, 需要通过增加膜的厚度减少燃料泄漏, 但是膜厚度增加又会降低质子传导率, 影响燃料电池的性能. 二维材料有望改良质子传导膜, 同时实现较高的质子传导率和较低的燃料泄漏. 另外, 较高的氢渗透率又会引起金属氢脆现象, 在金属表面增加阻氢涂层能对金属起到一定的保护作用, 但是传统的氧化物和铝化物随温度增加阻氢效果严重减弱, 随着时间推移容易产生气泡, 薄膜破坏严重<sup>[21]</sup>. 不同二维材料对氢具有不同的阻挡作用, 质子可以隧穿石墨烯和六方氮化硼材料, 却无法隧穿二硫化钼. 为了更好地了解氢隧穿二维材料的过程, 实现氢与二维材料的相互作用等方面的应用, 本文综述了氢隧穿不同二维材料的理论和实验研究进展, 并对不同的隧穿条件进行比较和分析, 提出了降低氢隧穿二维材料势垒高度的方法.

## 2 氢隧穿二维材料模型的演变

自石墨烯被发现后的十年中, 研究发现石墨烯对分子、原子和离子具有很强的阻挡作用, 即使是氢气和最小的原子氢也难以隧穿单层石墨烯. 理论预测室温条件下即使氢花费上亿年时间, 也无法隧穿石墨烯和其他类似的二维晶体材料, 二维晶体是一种不可穿透性膜<sup>[14]</sup>. 然而, 最近Hu等<sup>[15]</sup>通过实验证明在室温条件下, 氢原子可以隧穿完整结构的单层石墨烯和单层六方氮化硼. Achtyl等<sup>[7]</sup>通过实验证明, 水溶液中二维材料允许质子隧穿其原子级缺陷, 缺陷有效地降低了氢隧穿石墨烯的势垒高度.

最近的实验研究表明, 室温条件下石墨烯和六方氮化硼具有良好的质子传导性, 颠覆了之前理论计算得到的结论. 理论和实验结果的差异也许不应该感觉到意外. 第一原理计算是在真空条件下, 认为质子是经典粒子, 不具有波动性. 然而, 氢实际隧穿过程中环境因素很复杂, 氢隧穿过程中与晶体原子距离很近、作用力很强, 量子效应表现将更为明显<sup>[22]</sup>. 氢隧穿二维材料的研究过程, 由理论计算到实验验证, 再对理论计算进行修正是一个认识逐步深入和转变的过程.

## 3 氢隧穿二维材料

在固体物质中氢通常以分子、原子和离子三种形式存在, 三种物相状态可以相互转化. 由于氢气分子体积较大, 不利于在二维材料等物质中迁移. 氢倾向于以氢原子和质子的形式在材料中迁移. 石墨烯是导体, 二硫化钼和六方氮化硼是半导体, 这类二维材料含有自由电子, 自由电子能够使得氢原子和质子相互转化. 氢在隧穿二维材料的过程中, 氢原子和质子往往同时存在. 本文对比分析了不同的二维单晶材料对氢隧穿的阻挡作用, 讨论了引入不同含氧官能团之后对二维材料的氢隧穿特性的影响, 并总结了影响氢隧穿二维材料过程的因素.

### 3.1 氢隧穿石墨烯和类石墨烯材料

包括六方氮化硼、硅烯和锗烯在内, 类石墨烯材料种类非常丰富, 不同二维单晶材料对氢隧穿的阻挡作用相差较大. 二维单晶材料的六元环固有结构、层数和完整度是决定氢隧穿的势垒高度的重要影响因素.

#### 3.1.1 氢隧穿石墨烯和类石墨烯的特性

石墨烯碳原子为 $sp^2$ 杂化, 并贡献剩余一个 $p$ 轨道上的电子形成大 $\pi$ 键, 这使得石墨烯具有大量碳悬键, 对氢具有很强的吸附作用<sup>[23,24]</sup>. 计算得出氢只需要大约为0.18 eV<sup>[25]</sup>的能量, 就可以与碳原子形成键能很强的C—H键, 从而吸附在石墨烯表面, 还有少量氢在碳六元环中间物理隧穿石墨烯<sup>[26]</sup>. 质子和氢原子无法通过化学过程穿越石墨烯, 物理隧穿石墨烯难度也很大<sup>[26]</sup>.

完整结构的石墨烯和类石墨烯对氢具有一定的阻挡作用, 利用第一原理计算可知, 氢以自由粒子状态物理隧穿某些类石墨烯需要逾越较高势垒, 如表1所示<sup>[26]</sup>, 氢隧穿石墨烯、六方氮化硼和二硫化钼的势垒较高. 利用质子隧穿势垒的近似求解隧穿概率公式<sup>[8]</sup>

$$p = \exp \left( -2x \sqrt{(2m(V-E))/\hbar} \right), \quad (1)$$

计算分析得出质子和氢原子几乎不能隧穿这三种二维晶体材料, 其中 $p$ 表示离子隧穿概率,  $x$ 表示势垒的宽度,  $V$ 表示势垒的高度,  $E$ 表示粒子的能量. 质子和氢原子隧穿磷烯和硅烯需要逾越的势垒高度相对较低, 相对容易穿过.

表1 理论计算隧穿不同二维材料的势垒高度(二硫化钼是指势垒深度)<sup>[26]</sup>Table 1. Tunneling barriers through open site as calculated from the differential height of the energy profiles near the surface (depth for MoS<sub>2</sub>)<sup>[26]</sup>.

	Graphene	h-BN	Blue phosphorene	Phosphorene	Silicone	MoS <sub>2</sub>
质子/eV	1.56	0.91	0.64	0.48	0.12	1.56
氢原子/eV	4.61	6.38	0.86	0.60	0.20	1.50
晶格参数/Å	1.42	1.45	2.15	2.15 <sup>a</sup>	2.28	1.84

注: <sup>a</sup> 中心离最近磷原子的距离.

Hu 等<sup>[15]</sup> 研究发现, 质子可以在电场作用下挤进单原子层六元环. 如表 2 所列<sup>[15]</sup>, 在没有石墨烯和类石墨烯薄膜材料时, Nafion 膜具有较高的质子传导性, 单位面积质子传导率达到 5000 mS/cm<sup>2</sup>. Nafion 膜增加了一层二维材料之后, 质子的传导率有了一定的降低, 表现出了阻挡作用. 完整结构的单层六方氮化硼和石墨烯, 使得膜结构的质子传导率分别降低了 50 和 1000 倍, 200 nm 金属膜和二硫化钼完全阻挡住了质子的隧穿.

表2 不同薄膜单位面积质子传导率<sup>[15]</sup>Table 2. Areal proton conductivity of different thin membranes<sup>[15]</sup>.

薄膜类型	无	h-BN	Graphene	MoS <sub>2</sub>	Metal
质子传导率/ mS·cm <sup>-2</sup>	5000	100	5	< 10 <sup>-8</sup>	< 10 <sup>-8</sup>

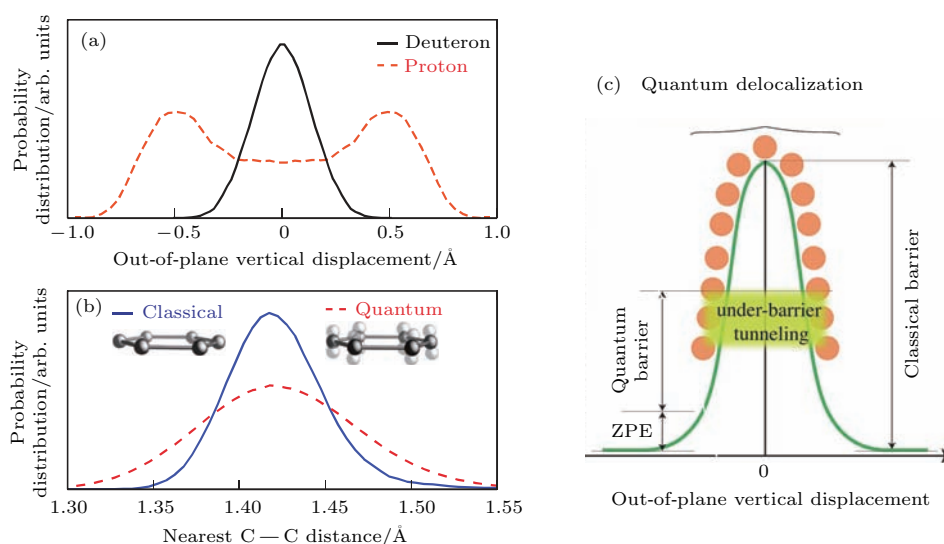
实验中观测到了六方氮化硼和石墨烯对氢具有阻挡作用, 同时也发现了较为明显的质子传导现

象, 这与理论预测的质子不能隧穿石墨烯等二维材料的结论相矛盾. 利用单位面积质子传导率与质子隧穿势垒高度的转换关系

$$\sigma \sim \exp \frac{2E}{k_B T}, \quad (2)$$

得到实验过程质子隧穿石墨烯需要逾越的势垒高度, 其中  $\sigma$  表示单位面积质子传导率. 质子隧穿传导率为 5 mS/cm<sup>2</sup> 的石墨烯, 需要逾越的势垒高度为  $(0.78 \pm 0.03)$  eV, 这与理论计算的势垒高度 1.41 eV—2.20 eV 相差较大<sup>[15]</sup>.

理论计算质子不能隧穿石墨烯, 而实验观测到了质子能够轻松隧穿完整结构的石墨烯, 这形成了十分尖锐的矛盾. 传统的第一原理计算过程中, 在研究核子和核外电子过程中利用了 Born-Oppenheimer 近似, 认为质子隧穿石墨烯过程中核子只有粒子性, 而没有考虑它的量子效应. 作为自然界最小的核子, 质子在与其他核子距离较近、

图1 过渡态隧穿过程 (a) 质子(氘核)在垂直六元环方向上的概率分布; (b) 相邻两个碳原子距离; (c) 量子隧穿机理<sup>[22]</sup>Fig. 1. Transition state: (a) Probability distributions in arbitrary units to find a proton (deuteron); (b) distance between two nearest carbon atoms in a pristine graphene; (c) quantum tunneling mechanism<sup>[22]</sup>.



相互作用较强时,能够表现出较为明显的量子效应.量子二阶微扰粒子自由能为<sup>[27]</sup>:

$$E = E_c + \frac{\hbar^2 \beta^2}{24} \sum \frac{\langle f_i^2 \rangle}{m_i} + (\hbar^3), \quad (3)$$

其中 $E_c$ 表示粒子经典自由能, $m_i$ 表示第 $i$ 个粒子质量, $f_i$ 表示第 $i$ 个粒子对核子的分力, $\beta$ 表示温度的倒数, $\langle f_i^2 \rangle$ 表示平均热动力.这就是Wigner-Landau-Lifshitz公式,考虑到核子的量子微扰项.将含有微扰项的哈密顿量作用于核子,得到了量子化的核子.如图1(a)和图1(b)所示<sup>[22]</sup>,质子和氦核在过渡态时的核子按概率分布,受到量子微扰作用C—C键键长具有波动性,相比较经典的隧穿势垒高度,质子更容易隧穿单层完整结构石墨烯.如图1(c)所示<sup>[22]</sup>,考虑到质子的量子扰动现象,其隧穿势垒高度要远低于经典质子隧穿势垒高度.另外,考虑到实验过程的实际环境,要比理论计算的真空条件复杂,这也是引起理论计算相比实验结果有偏差的原因.

### 3.1.2 决定氢隧穿特性的因素

原子层的六元环电子云是阻挡氢隧穿石墨烯的重要因素,不同二维晶体材料电子云密集分布情况决定了其对氢隧穿的不同阻挡作用,二维晶体材料层数以及二维晶体材料的完整度等是影响质子隧穿势垒高度的重要因素.

#### a) 六元环的电子云密度

如图2所示,石墨烯和六方氮化硼在二维平面内,形成致密的原子层,原子周围的电子云密度分布对氢物理隧穿过程起到了阻挡作用,氢可以从电

子云密度较疏的“孔洞”穿过.质子隧穿单层六方氮化硼比隧穿单层石墨烯要容易,这是由于六方氮化硼比石墨烯的晶格常数大1.14%,其六元环比较大<sup>[17]</sup>.另外,C—C键属于共价键,B—N键存在极性,氮原子周围电子分布增强,六方氮化硼电子云分布低的“孔洞”增大,从而更容易让质子隧穿.单层二硫化钼是由三个原子层组成,其电子云密度更密集,质子无法隧穿.

#### b) 二维材料层数

在电场作用下质子可以轻松隧穿单层的石墨烯和六方氮化硼,随着层数增加质子传导率降低.如表3所示,双层石墨烯和三层以上六方氮化硼即使在电场作用下也不允许质子隧穿.相邻两层二维材料的叠加方式,也影响了多层膜的质子隧穿特性,石墨烯相邻两层是AB形式堆垛的,一层六元环空隙正对相邻一层的一个碳原子,相邻两层相互阻挡住彼此的质子传输通道.因而,AB结构不利于多层石墨烯对质子的传输.六方氮化硼相邻的两层是以AA形式堆垛存在,两层中间空隙是正对的,因而这种结构有利于多层六方氮化硼对质子的传输.

表3 不同层数的二维材料质子电导率<sup>[15]</sup>

Table 3. Proton conductivity in two-dimensional materials with different layers<sup>[15]</sup>.

二维材料类型	单层	双层	三层	少层
石墨烯/ $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-2}$	5	$\sim 0$	$\sim 0$	$\sim 0$
六方氮化硼/ $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-2}$	100	6	$\sim 0$	$\sim 0$

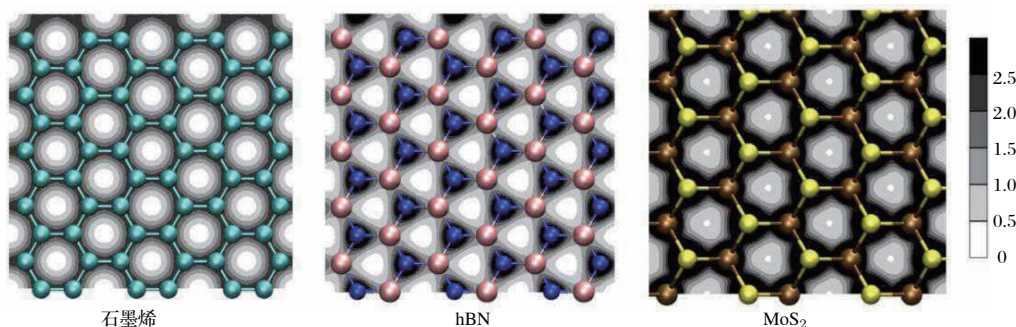


图2 二维材料电子云密度分布图<sup>[15]</sup>

Fig. 2. Electron density distribution in two-dimensional materials<sup>[15]</sup>.

对于多层石墨烯或六方氮化硼膜结构,氢不能够直接隧穿所有层结构,而是倾向于在层间进行转移,最终实现隧穿膜结构.如图3所示,多层膜结构

组成的纳米粒子通道,通过调节面宽度 $L$ 、层间距 $d$ 和相邻两个薄片距离 $\Delta$ ,可以实现气体分子和某些离子隧穿膜结构<sup>[28]</sup>.

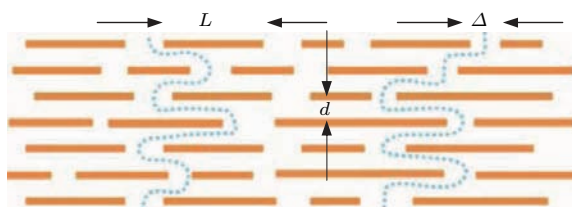


图3 粒子隧穿多层二维膜结构示意图 [28]

Fig. 3. Schematic for possible tunneling through the multilayer of two dimensional membranes [28].

### c) 二维材料的完整性

含原子级缺陷的二维材料, 其电子云“孔洞”增大, 质子隧穿势垒降低, 有利于质子隧穿 [29–31]. 如表 4 所列, 随着石墨烯原子缺陷增大, 质子隧穿势垒降低, 缺陷增大到四个碳原子时, 质子隧穿势垒降低到接近自由粒子平均平动动能  $3k_B T/2$ , 在水溶液中质子可轻松隧穿含四个碳原子缺陷的单层石墨烯. 二维材料的缺陷增大到几纳米甚至几十纳米时, 缺陷处对质子起到阻挡作用将不那么明显, 可以允许较小的气体分子隧穿, 多孔石墨烯可以用来氢气的分离和纯化.

此外, 二维晶体材料缺陷的形状和分布以及缺陷边缘形貌对氢隧穿势垒也有一定的影响.

表 4 氢隧穿含不同程度缺陷的石墨烯势垒高度 [7]

Table 4. Hydrogen tunneling barrier height through defect sites of graphene [7].

石墨烯完整性 (含缺陷数)	模拟条件	隧穿势垒高度/eV
0	水溶液	3.9
1	水溶液	>2.0
2–3	水溶液	1.5
4	水溶液	0.25

## 3.2 氢隧穿石墨烯衍生物材料

氧化石墨烯和黄酸化的氧化石墨烯是重要石墨烯衍生材料, 具有两亲性能. 研究发现, 氢可以隧穿氧化石墨烯膜结构, 六元环碳原子上附着的某

些含氧基团能够促进氢隧穿二维材料, 氧化石墨烯的氧化程度和含氧基团的性质等因素决定了氢隧穿石墨烯衍生物的特性.

### 3.2.1 氢隧穿石墨烯衍生物的特性

质子可以在氧化石墨烯平面内移动也可以沿垂直方向隧穿碳原子层, 质子在氧化石墨烯平面内的迁移速率比垂直方向内迁移速率高两个数量级 [32,33], 在氧化石墨烯平面内的迁移有助于质子找到碳缺陷的位置, 从而隧穿碳原子层. 如图 4(a) 所示 [34], 氢沿垂直方向遇到氧化石墨烯受到一定的阻挡, 氢倾向于在氧化石墨烯面内转移, 绕过障碍在两片氧化石墨烯衔接处或者氧化石墨烯缺陷处隧穿膜材料, 如图 4(b) 所示为氢在纳米通道内沿着氢键网络通道转移过程.

如表 5 所示, 致密的碳原子层对氢有一定的阻挡作用, 在湿度较高时, 氧化石墨烯具有很强的质子传导性, 进一步黄酸化、臭氧氧化膜以及和其他有机膜材料组成的复合膜, 均发现较强的质子传导性 [23,34,35]. 其中 GO-MPS 代表氧化石墨烯和氨基丙基三甲氧基硅烷的复合膜材料, PGO 代表氧化石墨烯与有机聚合物复合膜,  $\sigma'$  表示单位厚度质子传导率.

表 5 不同厚度膜结构的质子传导率

Table 5. Proton conductivity of different thickness membrane structures (100%RH).

薄膜类型	GO	Sulfonated GO	Ozonated GO	GO-MPS	PGO
质子传导率 $\sigma'/\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$	3.48 [34]	40 [35]	~ 2.25 [23]	2.09 [34]	71 [34]

### 3.2.2 决定氢隧穿特性的因素

二维材料的基本结构决定了氢隧穿特性, 六元环表面附着的含氧官能团对氢隧穿特性具有很重要的影响, 石墨烯不同的氧化程度影响其表面附着含氧官能团的数量, 决定着氢隧穿特性.

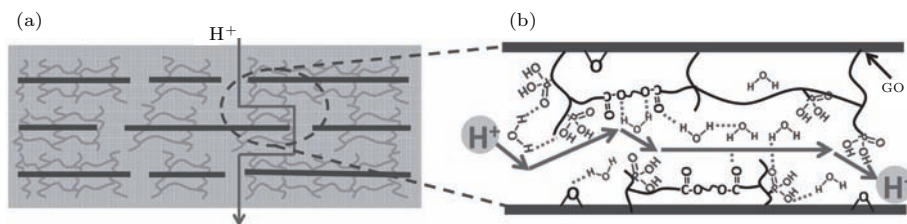


图 4 氢穿越多层氧化石墨烯示意图 [34]

Fig. 4. Schematic view for possible tunneling path through the GO membranes for hydrogen [34].

## a) 氧化石墨烯的氧化程度

氧化石墨烯可以利用氢碘酸(HI)、维生素C和热还原分别得到氢碘酸还原的氧化石墨烯(HI-RGO)、维生素C还原的氧化石墨烯(VC-RGO)以及热还原的氧化石墨烯(T-RGO), 氧化石墨烯的含氧官能团被还原. 如图5(a)所示<sup>[30]</sup>, 对比分析得到氢碘酸还原的氧化石墨烯, 离子隧穿能力远低于未还原的氧化石墨烯. 同时, 氧化石墨烯一般是由强酸氧化石墨粉, 再进行剥离或者喷涂在不同基底上, 得到氧化石墨烯片. 氧化石墨烯可以利用臭氧进一步氧化, 得到过氧化石墨烯(OGO), 具有更多的含氧官能团. 如图5(b)所示<sup>[23]</sup>, 臭氧进一步氧化后能够增强质子传导性.

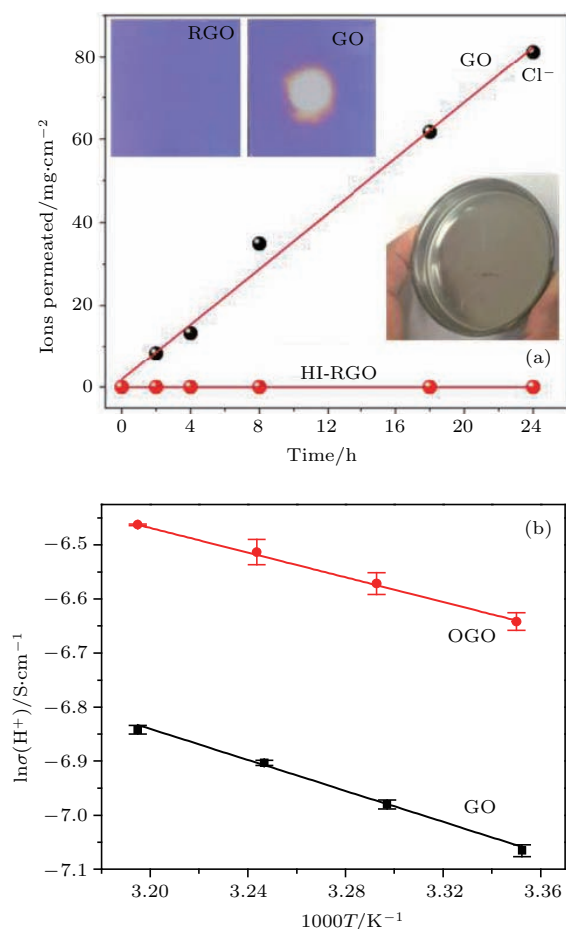


图5 (a) 氧化石墨烯和氢碘酸还原的氧化石墨烯离子隧穿能力对比<sup>[30]</sup>; (b) 氧化石墨烯和臭氧进一步氧化的氧化石墨烯质子隧穿能力对比<sup>[23]</sup>

Fig. 5. (a) Measurements of  $\text{Cl}^-$  ion permeation through GO and HI-RGO membranes<sup>[30]</sup>; (b) temperature dependence of protonic conductivity in GO and OGO membranes<sup>[23]</sup>.

## b) 含氧基团对水的亲疏性质

质子在水溶液中以水合氢离子( $\text{H}_3\text{O}^+$ )形式存在, 基团的亲水性能直接影响二维材料平面和

水合氢离子之间的距离. 理论计算疏水性环氧基( $-\text{O}-$ )使得水分子和石墨烯薄片之间有0.34 nm的间隙<sup>[7]</sup>, 这个间隙阻止了水质子与石墨烯接触, 从而阻止了水质子隧穿石墨烯. 如图6(a)—图6(d)所示, 同样的碳原子缺陷, 缺陷处分别由六个羟基过渡到三个环氧基团, 其势垒高度从0.7 eV增加到1.9 eV<sup>[7]</sup>, 质子隧穿通道逐渐变窄最终消失. 亲水基团羟基( $-\text{OH}$ )、羧基( $-\text{COOH}$ )以及磺酸基( $-\text{SO}_3\text{H}$ )能够促进水合氢离子吸附到碳六元环, 从而促进质子隧穿过程.

此外, 氧化石墨烯的含氧官能团的分布以及缺陷边缘形貌对氢隧穿势垒也有一定的影响.

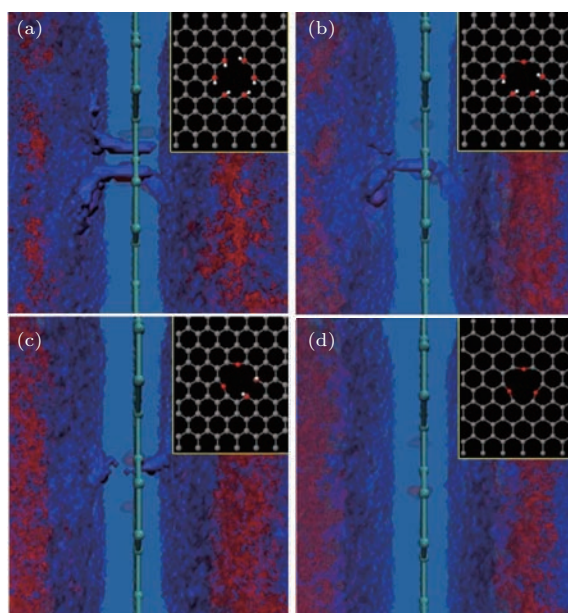


图6 水质子隧穿通道示意图 (a) 六个羟基; (b) 四个羟基一个环氧基; (c) 两个羟基两个环氧基; (d) 三个环氧基<sup>[7]</sup>

Fig. 6. Proton channel formation of water-mediated proton transfer through atomic defects terminated in (a) six OH groups; (b) four OH groups and one oxygen atom; (c) two OH groups and two oxygen atoms; and (d) three oxygen atoms<sup>[7]</sup>.

## 3.3 氢隧穿二维材料过程的影响因素

除了材料本身结构特性对于氢隧穿势垒高度的影响以外, 隧穿过程受到所处环境的影响. 一般提高环境温度和湿度能够促进氢隧穿二维材料过程, 某些过渡金属, 如铂能够对氢隧穿过程起到催化作用. 氢在隧穿二维材料前的存在状态, 影响氢的初始能量, 也会对隧穿过程产生影响.

## 3.3.1 环境温度升高促进氢隧穿

石墨烯和六方氮化硼热稳定性好, 在700 K高温条件下始终能保持其特有的六元环结构. 温度



升高, 自由粒子平均平动动能增加, 而不改变氢隧穿二维材料的势垒高度, 因而质子隧穿二维材料的概率增加. 如图 7 所示<sup>[15]</sup>, 随着温度升高, 单层石墨烯、单层六方氮化硼以及双层六方氮化硼的质子传导率随温度变化呈现出 Arrhenius 指数函数增加关系.

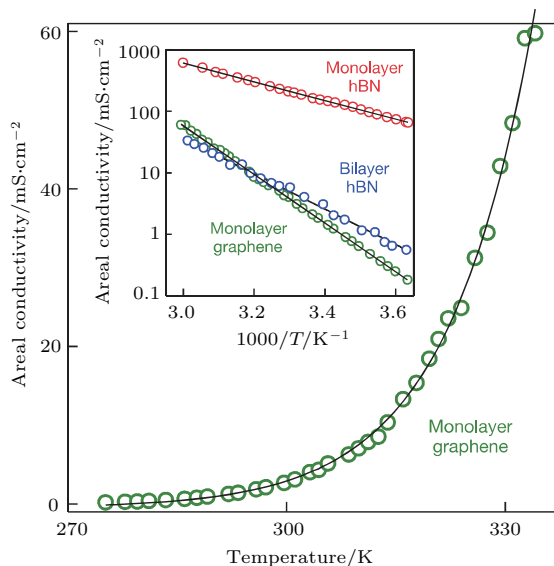


图 7 二维材料的质子电导率随温度变化<sup>[15]</sup>

Fig. 7. Temperature dependence of proton conductivity in 2D materials<sup>[15]</sup>.

### 3.3.2 环境湿度增大促进氢隧穿

氧化石墨烯富含含氧官能团, 环境湿度增大能够促进质子以水合氢离子 ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) 形式与氧化石墨烯的亲水性含氧官能团结合, 质子可隧穿含氧官能团在氧化石墨烯平面内转移, 从而有利于质子在薄膜缺陷处隧穿单层碳结构<sup>[2,8,36–38]</sup>. 如图 8(a) 所示<sup>[2]</sup>, 在不同温度条件下, 随湿度的增加质子隧穿引起的电导率增加, 湿度增加促进质子隧穿氧化石墨烯. 含有不同数量含氧官能团的氧化石墨烯, 随湿度增加质子电导率增大的过程, 如图 8(b) 所示<sup>[2]</sup>. 结果显示官能团较多的过氧化氧化石墨烯的质子电导率对湿度增加更为敏感, 湿度增加能促进质子隧穿单层碳结构.

### 3.3.3 金属催化促进氢隧穿

一些过渡性金属元素如镍、铂和铅等, 对氢隧穿过程有一定的催化作用, 这些金属元素能够催化原子氢或质子产生氢气, 在二维材料的氢输出侧溅射一定量的催化剂, 能够快速将转移过来的氢转移走, 从而促进质子的动态流动, 实现对氢隧穿二维材料的活化作用. 如表 6 所示<sup>[15–17]</sup>, 单层六方氮

化硼和石墨烯层溅射铂后, 质子隧穿过程得到了很大程度的增强, 尤其是活化的单层六方氮化硼, 单位面积质子传导率达到  $3000 \text{ mS/cm}^2$ , 势垒高度约为  $3k_B T/2$ , 即接近自由粒子的平均平动动能, 基本失去了对质子的阻碍作用.

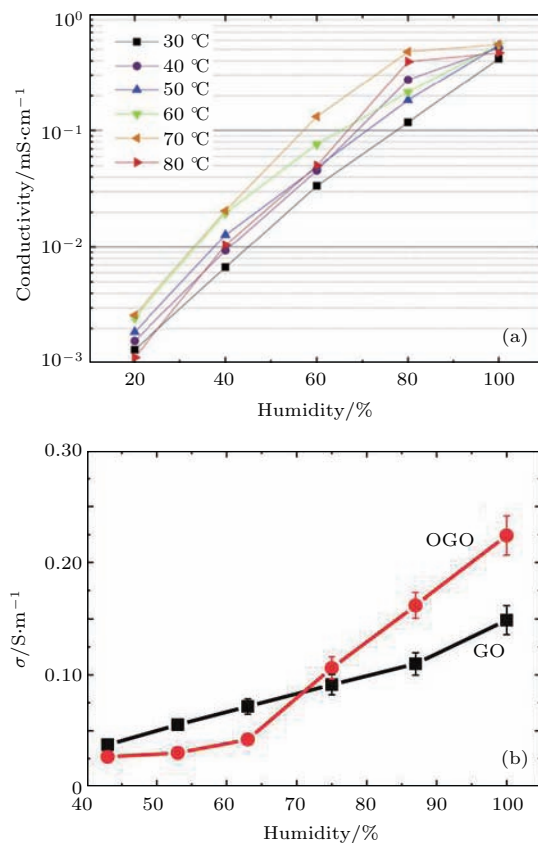


图 8 质子电导率随环境湿度变化而变化<sup>[2,23]</sup>

Fig. 8. Humidity dependence of proton conductivity in 2D materials<sup>[2,23]</sup>.

表 6 粒子催化修饰的二维材料单位面积质子传导性<sup>[15–17]</sup>

Table 6. Areal proton conductivity of 2D crystals decorated with catalytic nanoparticles<sup>[15–17]</sup>.

二维材料	质子传导率/ $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-2}$		传导率换算势垒高度/eV	
	无活化	铂金活化	金活化	铂金活化
石墨烯	5	90	0.78	0.24
双层六方氮化硼	6	100	0.61	0.24
单层六方氮化硼	100	3000	0.30	约 $3k_B T/2$

### 3.3.4 初态影响氢隧穿概率

氢在隧穿二维材料前的存在形式也影响了隧穿势垒. Lozada 等<sup>[16]</sup>发现氢在含水 Nafion 膜中, 与亚硫酸根和水分子结合形成不稳定的氢氧键, 不



稳定的氢氧键引起粒子零点能的波动,降低了氢隧穿二维材料的势垒. 这类不稳定的氢氧键和氧氧键键能为0.20和0.14 eV,这也引起了质子和氧核隧穿二维材料势垒分别降低0.20和0.14 eV<sup>[39]</sup>.

氢隧穿二维材料的属性由二维材料的结构决定,对二维材料结构进行调整能实现氢隧穿势垒高度变化,改变隧穿属性. 同时,大量氢的平均平动动能比较稳定,但是单个氢粒子能量容易受到环境因素影响,因此隧穿过程受到环境影响较大.

## 4 应用和潜在应用

二维材料一般具有质量轻、化学和热稳定性高、机械强度大等优点. 通过合理地选择二维材料,从二维材料本身出发调整其自身结构,结合设置不同的外界条件,可以得到不同的氢隧穿势垒高度,得到不同的氢的隧穿性能. 二维材料对分子、原子和离子输运方面具有非常广泛的应用.

### 4.1 应用

目前粒子隧穿二维材料的应用主要集中在分子的分离和净化、燃料电池和二维储氢等方面.

#### 4.1.1 分子的分离和净化

2009年, Jiang等<sup>[40]</sup>提出利用纳米孔石墨烯分离气体,并利用第一原理计算得出纳米孔石墨烯对氢气和甲烷的混合气体具有很高的选择透过性. Koenig等<sup>[11]</sup>在2012年利用多孔石墨片密封微米级二氧化硅腔室实验验证了Jiang等的预测<sup>[40]</sup>,比较了不同气体( $H_2$ ,  $CO_2$ , Ar,  $N_2$ ,  $CH_4$ ,  $SF_6$ )的渗透速率,能够在混合气体中实现氢气的分离. Celebi等<sup>[29]</sup>在2014年利用多层纳米孔石墨烯,实现了毫米级的气体分离膜,这也使得大规模工业应用多孔石墨烯分离氢气变为可能. Radha等<sup>[41]</sup>利用超薄的石墨烯搭建的纳米尺寸水传输通道,进一步加强了石墨烯等二维材料在过滤、筛选、海水淡化及气体分离等方面的应用.

#### 4.1.2 燃料电池

目前,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,往往选择增加质子传导膜的厚度,但是质子传导率也随之下降. Hu等<sup>[15]</sup>在2014年发现了质子能够隧穿单层

石墨烯和单层六方氮化硼,在铂金催化下质子能够轻松隧穿单层六方氮化硼. Achtyl等<sup>[7]</sup>在2014年研究了含有缺陷的石墨烯的质子输运. 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隧穿. 石墨烯和六方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,而且可以有效隔断氢气、甲醇和水等物质的输运,目前已经成为燃料电池质子交换膜方面的热点研究材料.

#### 4.1.3 储氢材料

多孔石墨烯结构能够阻隔大分子气体,隧穿的同时允许小分子氢隧穿,这种筛选机理能够实现石墨烯储氢过程. 石墨烯具有极高的比表面积和丰富的碳悬键,储氢潜力巨大<sup>[42]</sup>. 类石墨烯结构同样具有极大比表面积,第一原理计算得出二维 $Li+BC_3$ <sup>[43]</sup>和 $Li+hBN$ <sup>[44]</sup>结构具有很好的储氢效果. 二维薄膜材料作为储氢材料能够实现纳米级别的封装储氢结构,能够实现较高效率的脱氢过程,从而提高高能储氢的效率.

### 4.2 潜在应用

二维材料对粒子独特的阻挡和分离作用,在金属涉氢系统的防氢渗透功能膜材料、锂离子电池电极材料和低能离子运输等具有潜在应用.

#### 4.2.1 防氢渗透功能薄膜材料

在聚变堆氦增殖包层、第一壁及偏滤器等部件的涉氦系统中,不锈钢材料长期在临氦环境下工作,使得大量的氦渗透进入钢材料中,严重影响了聚变反应堆的氦自持和氦安全防护,这也成为制约聚变反应发展的一个重要技术难题<sup>[45]</sup>. 常见的阻氦涂层主要以氧化物和钛基陶瓷以及它们的复合涂层为主,  $FeAl/Al_2O_3$  复合涂层具有较高的阻氦因子和较小的失配比<sup>[46]</sup>,受到了人们的青睐. 石墨烯的碳原子为 $sp^2$ 杂化,具有大量的碳悬键,能够吸收氦,同时对氦的隧穿具有很好的阻挡作用,而且石墨烯热稳定性好、抗热冲击性强,能够在复杂的环境中工作. 用石墨烯作为储氦层夹杂在器壁材料和传统的阻氦层之间,阻氦层对环境中的氦起到阻挡作用,少量隧穿的氦又会被石墨烯这层储氦层吸收,从而起到了更好的阻氦作用. 石墨烯储氦层和传统的阻氦层结合,有望能够提高涂层的阻氦效果,保护聚变反应堆的氦自持,提高氦的安全防护性能.

### 4.2.2 锂离子电池电极材料

石墨烯和某些类石墨烯能够实现锂离子嵌入和脱嵌循环过程,同时具有良好的导电特性,其多层膜结构层间距为锂离子的迁移空间,能够很好地缓解电池结构的膨胀问题,提高锂离子嵌入和脱嵌的循环稳定性. Wang等<sup>[47]</sup>在2013年研究发现二硫化钼和石墨烯单层复合结构,作为锂离子电池的电极能够实现锂离子的嵌入和脱嵌的稳定循环,同时降低电极电阻. Chen等<sup>[48]</sup>利用还原的氧化石墨烯与电极材料相结合,得到超高的电子导电性和高容量锂离子电池,证实可以利用二维材料做电极弥补传统氧化物电极材料导电率低的缺陷.

### 4.2.3 纳米通道离子的低能传输

纳米尺度的低能离子输运涉及到离子的低能扩散和转移通道,是当今理论和实验的研究焦点之一,当传输通道在某一个维度上达到纳米级别时离子传输表现出明显的纳米尺寸效应. Lozada等<sup>[16]</sup>发现单层二维材料具有对同位素筛选功能,不同核素在二维材料中的隧穿速率不同. Radha等<sup>[41]</sup>构筑出精度为埃数量级的二维材料纳米通道,这为纳米尺度的离子运输提供了新的思路.

另外,二维材料与粒子相互作用,在半导体工艺、摩擦学领域的界面修饰等<sup>[49]</sup>方面表现出很好的性质,相信在不久的将来能够在半导体工艺方面得到广泛应用.

## 5 结论与展望

不同二维材料对氢隧穿表现出了不同的阻挡作用,氢隧穿不同二维材料需要逾越一定的势垒高度.氢可以通过化学和物理两种途径隧穿二维材料,化学过程往往伴随原子与氢形成较为稳定的化学键,隧穿难度较大,氢一般由物理过程隧穿二维材料.不同二维材料的六元环固有结构、层数和完整度是决定氢物理隧穿的势垒高度的重要影响因素.同时,环境的温度、湿度以及是否有催化剂等因素影响了氢物理隧穿过程.

为了满足实际应用需求,有必要对氢隧穿势垒进行调节,以增强氢隧穿二维材料.有以下两种实现途径:从二维材料本身出发,降低氢隧穿二维材料的势垒高度;控制好环境对氢隧穿过程的影响.改变二维材料的结构,达到降低氢隧穿势垒的目的,是对材料属性的调整.在一定范围内控制好环

境对隧穿过程的影响,能够起到很好的调节作用,更好地实现对隧穿过程的控制.降低二维材料本身的势垒高度,可以通过在材料上引入一定量的缺陷,根据需要利用高能氢原子轰击,从而确定合适的缺陷尺寸和浓度;合理控制二维材料层数,调整二维材料层间距,构建二维材料纳米通道;引入某些含氧基团,得到二维材料的衍生物,结构丰富多变的二维材料衍生物,往往能够增强氢在二维材料间的传导性.对氢隧穿二维材料过程影响比较大的环境因素有温度、湿度、离子加速、电场、催化剂和不稳定的氢氧键引起的零点能波动等因素.这些可调节的环境因素,可以结合二维材料的固有属性,对隧穿特性进行有效的调节,以满足不同情况下的应用需求.

虽然目前氢隧穿二维材料在理论和实验方面进行了较为深入的研究,但是很多机理认识却得不到统一的共识.同时,由于很难实现对二维材料的大面积微观缺陷的精密控制,材料可复现性较低,而且材料长期使用的可重复性面临挑战.进一步提高为纳米加工的精度和实现大规模精密加工,并找出二维材料可重复性较低的根源,找到合适的二维膜结构以满足不同的实际需要是今后的研究方向.相信不久的将来,二维材料将会在更广阔的领域得到充分的应用.

## 参考文献

- [1] Li H, Song Z N, Zhang X J, Huang Y, Li S G, Mao Y T, Ploehn H J, Bao Y, Yu M 2013 *Science* **342** 95
- [2] Bayer T, Bishop S R, Nishihara M, Sasaki K, Lyth S M 2014 *J. Power Sources* **272** 239
- [3] Forero A B, Ponciano J A C, Bott I S 2014 *Mater. Corros.* **65** 531
- [4] Wang B, Feng Y H, Wang Q S, Zhang W, Zhang L N, Ma J W, Zhang H R, Yu G H, Wang G Q 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 098101 (in Chinese) [王彬, 冯雅辉, 王秋实, 张伟, 张丽娜, 马晋文, 张浩然, 于广辉, 王桂强 2016 物理学报 **65** 098101]
- [5] Li X S, Colombo L, Ruoff R S 2016 *Adv. Mater.* **28** 6247
- [6] Dong Y F, He D W, Wang Y S, Xu H T, Gong Z 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 128101 (in Chinese) [董艳芳, 何大伟, 王永生, 许海腾, 巩哲 2016 物理学报 **65** 128101]
- [7] Achtyl J L, Unocic R R, Xu L, Cai Y, Raju M, Zhang W, Sacci R L, Vlassiuk I V, Fulvio P F, Ganesh P, Wesolowski D J, Dai S, Van D A C, Neurock M, Geiger F M 2015 *Nat. Commun.* **6** 6539
- [8] Bunch J S, Verbridge S S, Alden J S, van der Zande A M, Parpia J M, Craighead H G, McEuen P L 2008 *Nano Lett.* **8** 2458

- [9] Leenaerts O, Partoens B, Peeters F M 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 193107
- [10] Wang W L, Kaxiras E 2010 *New J. Phys.* **12** 125012
- [11] Koenig S P, Wang L, Pellegrino J, Bunch J S 2012 *Nature Nanotechnol.* **7** 728
- [12] Paul D R 2012 *Science* **335** 413
- [13] Joshi R K, Carbone P, Wang F C, Kravets V G, Su Y, Grigorieva I V, Wu H A, Geim A K, Nair R R 2014 *Science* **343** 752
- [14] Miao M, Nardelli M B, Wang Q, Liu Y H 2013 *PCCP* **15** 16132
- [15] Hu S, Lozada-Hidalgo M, Wang F C, Mishchenko A, Schedin F, Nair R R, Hill E W, Boukhvalov D W, Katsnelson M I, Dryfe R A W, Grigorieva I V, Wu H A, Geim A K 2014 *Nature* **516** 227
- [16] Lozada-Hidalgo M, Hu S, Marshall O, Mishchenko A, Grigorenko A N, Dryfe R A W, Radha B, Grigorieva I V, Geim A K 2016 *Science* **351** 68
- [17] Hu S 2014 *Ph. D. Dissertation* (City of Manchester: The University of Manchester)
- [18] Du H L, Li J Y, Zhang J, Su G, Li X Y, Zhao Y L 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 23261
- [19] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [20] Mauritz K A, Moore R B 2004 *Chem. Rev.* **104** 4535
- [21] Xie D G, Wang Z J, Sun J, Li J, Ma E, Shan Z W 2015 *Nature Mater.* **14** 899
- [22] Poltavsky I, Zheng L M, Mortazavi M, Tkatchenko A <https://arxiv.org/abs/1605.06341> [2016-10-28]
- [23] Gao W, Wu G, Janicke M T, Cullen D A, Mukundan R, Baldwin J K, Brosha E L, Galande C, Ajayan P M, More K L, Dattelbaum A M, Zelenay P 2014 *Angew. Chem. Int. Ed.* **53** 3588
- [24] Huang X Q, Lin C F, Yin X L, Zhao R G, Wang E G, Hu Z H 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 197301 (in Chinese) [黄向前, 林陈昉, 尹秀丽, 赵汝光, 王恩哥, 胡宗海 2014 物理学报 **63** 197301]
- [25] Miura Y, Kasai H, Diño W A, Nakanishi H, Sugimoto T 2003 *J. Phys. Soc. Jpn.* **72** 995
- [26] Seel M, Pandey R 2016 *2D Materials* **3** 025004
- [27] Poltavsky I, Tkatchenko A 2016 *Chem. Sci.* **7** 1368
- [28] Nair R R, Wu H A, Jayaram P N, Grigorieva I V, Geim A K 2012 *Science* **335** 442
- [29] Celebi K, Buchheim J, Wyss R M, Droudian A, Gasser P, Shorubalko I, Kye J I, Lee C, Park H G 2014 *Science* **344** 289
- [30] Su Y, Kravets V G, Wong S L, Waters J, Geim A K, Nair R R 2014 *Nat. Commun.* **5** 4843
- [31] O'Hern S C, Jang D, Bose S, Idrobo J C, Song Y, Laoui T, Kong J, Karnik R 2015 *Nano Lett.* **15** 3254
- [32] Hatakeyama K, Karim M R, Ogata C, Tateishi H, Funatsu A, Taniguchi T, Koinuma M, Hayami S, Matsumoto Y 2014 *Angew. Chem. Int. Ed.* **126** 7117
- [33] Hatakeyama K, Tateishi H, Taniguchi T, Koinuma M, Kida T, Hayami S, Yokoi H, Matsumoto Y 2014 *Chem. Mater.* **26** 5598
- [34] He G W, Chang C Y, Xu M Z, Hu S, Li L Q, Zhao J, Li Z, Li Z Y, Yin Y H, Gang M Y, Wu H, Yang X L, Griver M D, Jiang Z Y 2015 *Adv. Funct. Mater.* **25** 7502
- [35] Ravikumar, Scott K 2012 *Chem. Commun.* **48** 5584
- [36] Shao J J, Raidongia K, Koltonow A R, Huang J X 2015 *Nat. Commun.* **6** 7602
- [37] Hatakeyama K, Karim M R, Ogata C, Tateishi H, Taniguchi T, Koinuma M, Hayami S, Matsumoto Y 2014 *Chem. Commun.* **50** 14527
- [38] Tahat A, Martí J 2014 *Phys. Rev. E* **89** 052130
- [39] Kenneth B, Wiberg 1955 *Chem. Rev.* **55** 713
- [40] Jiang D E, Cooper V R, Dai S 2009 *Nano Lett.* **9** 4019
- [41] Radha B, Esfandiari A, Wang F C, Rooney A P, Gopinadhan K, Keerthi A, Mishchenko A, Janardanan A, Blake P, Fumagalli L, Lozada-hidalgo M, Gara S, Haigh S J, Grigorieva I V, Geim A K 2016 *Nature* **538** 222
- [42] Pan R, Fan X L, Luo Z F, An Y R 2016 *Comput. Mater. Sci.* **124** 106
- [43] Zhao Y C, Dai Z H, Sui P F, Zhang X L 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 137301 (in Chinese) [赵银昌, 戴振宏, 隋鹏飞, 张晓玲 2013 物理学报 **62** 137301]
- [44] Banerjee P, Pathak B, Ahuja R, Das G P 2016 *Int. J. Hydrogen Energy* **41** 14437
- [45] Tanabe T 2013 *J. Nucl. Mater.* **438** S19
- [46] Krauss W, Konys J, Holstein N, Zimmermann H 2011 *J. Nucl. Mater.* **417** 1233
- [47] Wang Z, Chen T, Chen W, Chang K, Ma L, Huang G, Chen D, Lee J 2013 *J. Mater. Chem. A* **1** 2202
- [48] Chen Y N, Fu K, Zhu S, Luo W, Wang Y B, Li Y J, Hitz E M, Yao Y G, Dai J Q, Wan J D, Danner V A, Li T, Hu L 2016 *Nano Lett.* **16** 3616
- [49] Zheng X H, Gao L, Yao Q Z, Li Q Y, Zhang M, Xie X M, Qiao S, Wang G, Ma T B, Di Z F, Luo J B, Wang X 2016 *Nat. Commun.* **7** 13204



## REVIEW

## Research progress of hydrogen tunneling in two-dimensional materials\*

Xin Yan-Bo<sup>1)</sup> Hu Qi<sup>1)</sup> Niu Dong-Hua<sup>1)</sup> Zheng Xiao-Hu<sup>2)</sup> Shi Hong-Liang<sup>1)</sup> Wang Mei<sup>1)</sup>  
 Xiao Zhi-Song<sup>1)</sup> Huang An-Ping<sup>1)†</sup> Zhang Zhi-Bin<sup>3)</sup>

1) (School of Physics and Nuclear Energy Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China)

2) (International Center for Quantum Materials, School of Physics, Peking University, Beijing 100871, China)

3) (Department of Engineering Sciences, Uppsala University, SE-75121, Uppsala, Sweden)

( Received 29 October 2016; revised manuscript received 7 December 2016 )

## Abstract

One-atom-thick material such as graphene, graphene derivatives and graphene-like materials, usually has a dense network lattice structure and therefore dense distribution of electronic clouds in the atomic plane. This unique structure makes it have great significance in both basic research and practical applications. Studies have shown that molecules, atoms and ions are very difficult to permeate through these above-mentioned two-dimensional materials. Theoretical investigations demonstrate that even hydrogen, the smallest in atoms, is expected to take billions of years to penetrate through the dense electronic cloud of graphene. Therefore, it is generally considered that one-atom-thin materials is impermeable for hydrogen. However, recent experimental results have shown that the hydrogen atoms can tunnel through graphene and monolayer hexagonal boron nitride at room temperature. The existence of defects in one-atom-thin material can also effectively reduce the barrier height of the hydrogen tunneling through graphene. Controversy exists about whether hydrogen particles such as atoms, ions or hydrogen molecules can tunnel through two-dimensional materials, and it has been one of the popular topics in the fields of two-dimensional materials. In this paper, the recent research progress of hydrogen tunneling through two-dimensional materials is reviewed. The characteristics of hydrogen isotopes tunneling through different two-dimensional materials are introduced. Barrier heights of hydrogen tunneling through different graphene and graphene-like materials are discussed and the difficulties in its transition are compared. Hydrogen cannot tunnel through the monolayer molybdenum disulfide, only a little small number of hydrogen atoms can tunnel through graphene and hexagonal boron nitride, while hydrogen is relatively easy to tunnel through silicene and phosphorene. The introduction of atomic defects or some oxygen-containing functional groups into the two-dimensional material is discussed, which can effectively reduce the barrier height of the hydrogen tunneling barrier. By adding the catalyst and adjusting the temperature and humidity of the tunneling environment, the hydrogen tunneling ability can be enhanced and the hydrogen particles tunneling through the two-dimensional material can be realized. Finally, the applications of hydrogen tunneling through two-dimensional materials in ion-separation membranes, fuel cells and hydrogen storage materials are summarized. The potential applications of hydrogen permeable functional thin film materials, lithium ion battery electrode materials and nano-channel ions in low energy transmission are prospected. The

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51372008, 11574017, 11574021, 11604007) and the Special Foundation of Beijing Municipal Science & Technology Commission, China (Grant No. Z161100000216149).

† Corresponding author. E-mail: [aphuang@buaa.edu.cn](mailto:aphuang@buaa.edu.cn)

exact mechanism of hydrogen tunneling through two-dimensional material is yet to be unravelled. In order to promote these applications and to realize large-scale production and precision machining of these two-dimensional materials, an in-depth understanding of the fundamental questions of the hydrogen tunneling mechanism is needed. Further studies are needed to predict the tunneling process quantitatively and to understand the effects of catalyst and the influences of chemical environments.

**Keywords:** 2D materials, hydrogen tunneling, quantum perturbation

**PACS:** 66.35.+a, 68.65.Pq, 88.30.pd

**DOI:** [10.7498/aps.66.056601](https://doi.org/10.7498/aps.66.056601)